

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

**NOVOS CALCOGENOLATOS DE PALÁDIO(II)  
CONTENDO NÚCLEO  $[Pd_2(\mu-ER)_2]$ : SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Camila Nunes Cechin**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2016**

**NOVOS CALCOGENOLATOS DE PALÁDIO(II) CONTENDO  
NÚCLEO  $[Pd_2(\mu-ER)_2]$ : SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL**

**Camila Nunes Cechin**

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

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

**Santa Maria, RS, Brasil  
2016**

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

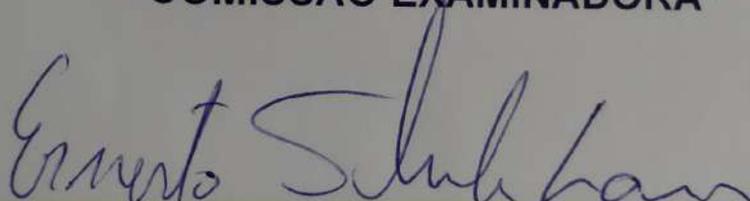
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

NOVOS CALCOGENOLATOS DE PALÁDIO(II)  
CONTENDO NÚCLEO  $[Pd_2(\mu-ER)_2]$ : SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

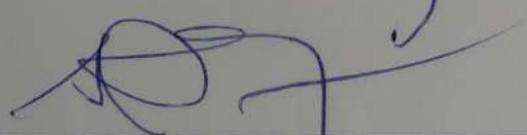
Elaborada por  
**Camila Nunes Cechin**

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

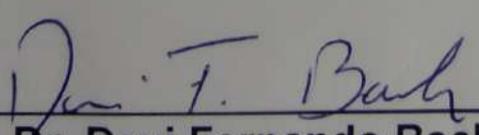
COMISSÃO EXAMINADORA



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



Prof. Dr. José Ribeiro Gregório – UFRGS



Prof. Dr. Davi Fernando Back – UFSM

Santa Maria, 26 de fevereiro de 2016.

À minha família, em especial aos meus pais Sérgio e Viviane, fonte de amor incondicional e dedicação.  
Obrigada pelos ensinamentos transmitidos com tanto carinho!

Aos meus irmãos Lucas, Rafaela e Igor. Aprendi que os dias  
são ainda mais brilhantes com este amor verdadeiro.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos órgãos de fomento CAPES (pela bolsa concedida), CNPq, FAPERGS e Universidade Federal de Santa Maria – UFSM pelas oportunidades e auxílios fornecidos;

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang pela orientação como aluna de iniciação científica e mestrado, além da oportunidade de trabalhar no grupo Laboratório de Materiais Inorgânicos - LMI. Obrigada pelos ensinamentos transmitidos, suporte profissional e pela amizade.

À Prof. Dr. Bárbara Tirloni, pela coorientação e amizade. É indispensável salientar sua dedicação em cada ajuda/contribuição desde a graduação até a finalização do mestrado. Obrigada pela aprendizagem tanto profissional quanto pessoal.

Aos membros da banca examinadora e do exame de qualificação, Prof. Dr. Davi Fernando Back, Prof. Dr. José Ribeiro Gregório e Prof. Dr. Manfredo Hörner pelas valiosas contribuições e sugestões.

Ao meu aluno de iniciação científica Alisson Paz, pela eficiente contribuição neste trabalho. É importante evidenciar que sua competência irá refletir no seu brilhante futuro profissional.

Aos amigos e ex-colegas mais antigos do LMI, que hoje são profissionais de competência, Bárbara, Daiane, Eliando, Melina, Roberta, Sailer, Rafael Stieler e Vânia. Obrigada pelos valiosos ensinamentos, contribuição neste trabalho e também pela amizade.

Aos queridos amigos/colegas Bruno, Thomaz e Fabrício, que me acompanharam no laboratório desde o início da minha graduação, sempre ajudando no laboratório e também na finalização deste trabalho.

Aos meus queridos amigos/colegas Jéssica e Felipe (aprendemos e crescemos juntos no laboratório), Cássia, Dani, Giovanny, Alisson, Alice, Kelly e Cláudia. O dia a dia no laboratório não seria o mesmo sem vocês. Obrigada pelo carinho, alegria, ajuda e companheirismo.

Por fim, agradeço de forma especial ao Rafael Homrich, pelo carinho, compreensão e apoio/incentivo profissional e pessoal. Com amor, quero também dedicar este trabalho a você!

# RESUMO

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

## NOVOS CALCÓGENOLATOS DE PALÁDIO(II) CONTENDO NÚCLEO [Pd<sub>2</sub>(μ-ER)<sub>2</sub>]: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Autora: Camila Nunes Cechin  
Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang  
Santa Maria, 26 de fevereiro de 2016.

Este trabalho descreve a síntese e caracterização estrutural de seis novos compostos derivados de calcogenolatos de paládio(II) contendo núcleo [Pd<sub>2</sub>(μ-ER)<sub>2</sub>]. Os seis compostos obtidos foram caracterizados por análise de difração de raios X em monocristal, além de outros métodos de caracterização. Planejou-se a síntese racional destes compostos, a partir de reações de adição oxidativa de paládio(II) a dicalcogenetos orgânicos e reações de substituição de ligantes, com a finalidade de obter interações intermoleculares Pd...Pd. Para isto, investigou-se a utilização de calcogenolatos de mercúrio [Hg(ER)<sub>2</sub>] e dicalcogenetos orgânicos [(ER)<sub>2</sub>], onde E = Se, Te e R = aril, frente à haletos de paládio(II) e ligantes fosfina, bipyridina ou fenantrolina. As reações de substituição de ligantes utilizando Hg{Te((2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, haletos de paládio(II) e ligantes fosfina, bipyridina ou fenantrolina levaram à formação dos compostos **1**, **3** e **4**. A adição oxidativa de {Te((2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} à PdI<sub>2</sub>, utilizando PCy<sub>3</sub>, levou à formação do composto **2**, e as reações de substituição de ligantes utilizando Hg(SePh)<sub>2</sub>, haletos de paládio(II) e bipyridina ou fenantrolina levaram à formação dos compostos **5** e **6**. Observou-se que ligantes estericamente impedidos impossibilitaram a obtenção de interações intermoleculares Pd...Pd (compostos **1-4**) e ligantes estericamente desimpedidos possibilitaram essas interações (compostos **5** e **6**). Calculou-se o *band gap* óptico dos compostos **1-6**, visando à elucidação das propriedades ópticas e possíveis aplicações no ramo da ciência dos materiais.

Palavras-chave: calcogenolatos de paládio(II); adição oxidativa; interações Pd...Pd; difração de raios X; *band gap*.

## ABSTRACT

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

### NEW PALLADIUM(II) CHALCOGENOLATES CONTAINING [Pd<sub>2</sub>(μ-ER)<sub>2</sub>] CORE: SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION

Author: Camila Nunes Cechin

Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Place and date: Santa Maria, February 26<sup>th</sup>, 2016.

This work describes the synthesis and structural characterization of six new palladium(II) chalcogenolates derivatives containing [Pd<sub>2</sub>(μ-ER)<sub>2</sub>] core. These six compounds were characterized by single crystal X-ray diffraction and complementary methods as well. In order to get intermolecular Pd...Pd interactions, it was planned the rational synthesis of these compounds by oxidative addition reactions of palladium(II) with organic dichalcogenides; and ligands substitution reactions. For this reason, it was explored the use of mercury chalcogenolates [Hg(ER)<sub>2</sub>] and organic dichalcogenides [(ER)<sub>2</sub>], where E = Se, Te and R = aryl, with palladium(II) halides and phosphine, bipyridine or phenanthroline ligands. The ligands substitution reactions using Hg{Te((2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, palladium(II) halides and phosphine, bipyridine or phenanthroline ligands led to compounds **1**, **3** and **4**. The oxidative addition reaction of PdI<sub>2</sub> by {Te((2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, using PCy<sub>3</sub>, led to the formation of compound **2**, and compounds **5** and **6** were formed by the ligands substitution reactions using Hg(SePh)<sub>2</sub>, palladium(II) halides and phosphine, bipyridine or phenanthroline ligands. It was observed that sterically hindered ligands avoided intermolecular Pd...Pd interactions (compounds **1-4**) while sterically unhindered ligands led to these contacts (compounds **5** and **6**). The optical band gap of compounds **1-6** was calculated, in order to evaluate the optical properties and possible applications on the field of material science.

Keywords: palladium(II) chalcogenolates; oxidative addition; Pd...Pd interactions; X-ray diffraction ; band gap.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>AE</b>	análise elementar
<b>IV</b>	espectroscopia no infravermelho
<b>UV-Vis</b>	espectroscopia no ultravioleta-visível
<b>ME</b>	calcogeneto metálico
<b>MER</b>	calcogenolato metálico
<b>Pd-ER</b>	calcogenolato de paládio
<b>P.F.</b>	ponto de fusão
<b>E<sub>g</sub></b>	energia do <i>band gap</i> óptico
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>COD</b>	1,5-ciclooctadieno
<b>dmpz</b>	dimetilpirazol
<b>DMF</b>	dimetilformamida
<b>DMB</b>	2,6-dimetoxibenzeno
<b>py</b>	piridina
<b>dppp</b>	<i>bis</i> (difenilfosfina)propano
<b>phen</b>	1,10-fenantrolina
<b>pic</b>	picolinil
<b>2,2'-bipy</b>	2,2'-bipiridina
<b>E-C</b>	ligação calcogênio-carbono
$\sum rc$	soma dos raios covalentes
$\sum rvdw$	soma dos raios de van der Waals
<b>ca</b>	centroide a
<b>cb</b>	centroide b
<b>cc</b>	centroide c
<b>cd</b>	centroide d
<b>ce</b>	centroide e
<b>cf</b>	centroide f

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 - Introdução</b> .....	<b>12</b>
<b>Capítulo 2 – Objetivos</b> .....	<b>14</b>
2.1. Objetivo principal .....	14
2.2. Objetivos específicos .....	14
<b>Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>15</b>
<b>Capítulo 4 – Parte Experimental</b> .....	<b>29</b>
4.1. Materiais e métodos.....	29
4.1.1. Solventes e reagentes .....	29
4.1.2. Métodos de caracterização dos produtos .....	29
4.1.2.1. Análise elementar.....	29
4.1.2.2. Difração de raios X em monocristal.....	30
4.1.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	30
4.1.2.4. Medida dos pontos de fusão .....	30
4.1.4. Determinação da energia do <i>band gap</i> óptico .....	30
4.2. Procedimentos Experimentais .....	32
4.2.1. Síntese dos materiais de partida .....	32
4.2.1.1. Disseleneto de difenila – (SePh) <sub>2</sub> .....	32
4.2.1.2. <i>Bis</i> (fenilselenolato) de mercúrio – Hg(SePh) <sub>2</sub> .....	33
4.2.1.3. Ditelureto de <i>bis</i> (2,6-dimetoxibenzeno) – {Te(2,6-OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	33
4.2.1.4. <i>Bis</i> (2,6-dimetoxibenzenotelurolato) de mercúrio – Hg{Te(2,6-OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	34
4.2.2. Síntese dos compostos <b>1 – 6</b> .....	35
4.2.2.1. Composto <b>1</b> - [Pd <sub>2</sub> l <sub>2</sub> {Te((2,6-OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }].....	35
4.2.2.2. Composto <b>2</b> – [Pd <sub>2</sub> l <sub>2</sub> {Te((2,6-OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (PR <sub>2</sub> R') <sub>2</sub> }]·2MeCN – R = <i>terc</i> -butil; R' = 4- <i>N,N</i> -dimetilanilina.....	35
4.2.2.3. Composto <b>3</b> – [Pd <sub>2</sub> {Te((2,6-OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> }[{HgBr <sub>3</sub> (phen)} <sub>2</sub> ] ..	36
4.2.2.4. Composto <b>4</b> – [Pd <sub>2</sub> {Te((2,6-OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> }[Hg <sub>2</sub> l <sub>6</sub> ][Hg((2,6-OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	36
4.2.2.5. Composto <b>5</b> – [Pd <sub>2</sub> (SePh) <sub>2</sub> (2,2'-bipy) <sub>2</sub> ][HgBr <sub>4</sub> ]·4,5DMF.....	37
4.2.2.6. Composto <b>6</b> – [Pd <sub>2</sub> (SePh) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> ][Hgl <sub>4</sub> ]·3H <sub>2</sub> O.....	38

<b>Capítulo 5 – Apresentação e Discussão dos Resultados .....</b>	<b>42</b>
5.1. Metodologia .....	42
5.2. Apresentação e discussão dos compostos 1 a 6 .....	43
5.2.1. Composto $[Pd_2I_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2C_6H_3)\}_2(PCy_3)_2]$ ( <b>1</b> ).....	43
5.2.2. Composto $[Pd_2I_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2C_6H_3)\}_2(PR_2R')_2]\cdot 2MeCN$ – R = <i>terc</i> -butil; R' = 4- <i>N,N</i> -dimetilanilina ( <b>2</b> ).....	49
5.2.3. Composto $[Pd_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2C_6H_3)\}_2(phen)_2][\{HgBr_3(phen)\}_2]$ ( <b>3</b> ).....	56
5.2.4. Composto $[Pd_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2C_6H_3)\}_2(phen)_2][Hg_2I_6][Hg((2,6\text{-OCH}_3)_2C_6H_3)_2]$ ( <b>4</b> ) .....	63
5.2.5. Composto $[Pd_2(\mu\text{-SePh})_2(2,2'\text{-bipy})_2][HgBr_4]\cdot 2,3DMF$ ( <b>5</b> ) .....	72
5.2.6. Composto $[Pd_2(\mu\text{-SePh})_2(phen)_2][HgI_4]\cdot 3H_2O$ ( <b>6</b> ) .....	79
5.3. Aspectos estruturais e de composição relacionados aos valores de <i>band gap</i> estimados para os compostos 1-6 .....	88
<b>Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>91</b>
6.1 Conclusões .....	91
6.2 Perspectivas .....	92
<b>Capítulo 7 – Referências Bibliográficas .....</b>	<b>94</b>

## Capítulo 1 - Introdução

O paládio, um metal de transição situado no grupo 10 da tabela periódica, de configuração eletrônica  $[\text{Kr}]4d^{10}$  em seu estado fundamental, foi descoberto em 1803 por W. H. Wollaston na Inglaterra. O paládio é um metal branco prateado, maleável, resistente a produtos químicos, utilizado em ligas de ouro para a produção de jóias.<sup>1</sup> Este metal é encontrado mais comumente no estado de oxidação (II), podendo atingir o estado de oxidação (IV), mais raro.<sup>2</sup> No estado de oxidação (II), o átomo de paládio possui configuração eletrônica  $[\text{Kr}]4d^8$ , induzindo à geometria de coordenação quadrática, a qual possui o eixo axial livre para possíveis e atrativas interações metalofílicas. Este tipo de interações constituem fracas aproximações entre metais, as quais se encontram entre a soma dos raios covalentes e a soma dos raios de van der Waals. Estas interações  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  são mais raras, porém já relatadas na literatura.<sup>3</sup>

Por ser considerado um ácido de Lewis macio, o paládio(II) possui maior afinidade por bases de Lewis macias, de maior raio atômico, de acordo com a Teoria de Pearson.<sup>4</sup> Considerando esta teoria, ácidos macios, como  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , possuem maior afinidade por bases macias como  $\text{RS}^-$ ,  $\text{RSe}^-$ ,  $\text{RTe}^-$ , quando comparadas com bases duras como, por exemplo, óxidos. Os elementos Se e Te possuem a característica de se combinar com metais, formando compostos denominados calcogenetos metálicos (ME) e também podem se combinar com grupamentos orgânicos e metais, formando compostos denominados calcogenolatos metálicos (MER)<sup>5</sup>.

A química de coordenação de compostos derivados de calcogenolatos de metais de transição do grupo 10, principalmente o paládio, tem atraído grande interesse em uma gama de aplicações, principalmente na química organometálica como catalisadores em reações de acoplamento C-C.<sup>6</sup> Além disso, compostos derivados de calcogenolatos de paládio (PdER) podem servir como precursores na preparação de selenetos e teluretos de paládio binários através de tratamentos térmicos<sup>7</sup>, os quais encontram aplicações como semicondutores no ramo da ciência dos materiais. Neste ramo, alguns exemplos incluem a produção de materiais semicondutores e células solares, filmes/placas litográficas com alta resolução, filmes de gravação de discos ópticos, etc.<sup>8</sup>

Um dos processos básicos da química de calcogenolatos consiste na utilização de reações de adição oxidativa de metais de transição de baixa valência, como Pd<sup>II</sup>, a ligações calcogênio-calcogênio (E-E), proporcionando uma maneira simples de sintetizar compostos derivados de calcogenolatos de paládio *via* clivagem da ligação E-E. Entretanto, em alguns casos, esta ligação permanece intacta e pode resultar na clivagem da ligação E-C, quando se utiliza (RTe)<sub>2</sub>. Outra maneira de obter compostos derivados de calcogenolatos de paládio(II) consiste no emprego de reações de substituição de ligantes partindo de uma fonte de calcogenolato diferente de (ER)<sub>2</sub> como, por exemplo, calcogenolatos metálicos combinados com sais de paládio(II) ou complexos de paládio(II), com ou sem a utilização de ligantes que possam estabilizar a esfera de coordenação do átomo de paládio.

Deste modo, o foco deste trabalho engloba a síntese e caracterização de novos compostos derivados de calcogenolatos de paládio(II) a partir de bis(organocalcogenolatos) de mercúrio ou bis(organocalcogenetos), sais de paládio e ligantes do tipo fosfina, bipyridina ou fenantrolina em reações de adição oxidativa e de substituição de ligantes, visando obter interações intermoleculares Pd...Pd nestes novos compostos. Serão discutidos os resultados da análise estrutural por difração de raios X em monocristal, análise das propriedades ópticas, além de outras análises complementares para a caracterização destes compostos.

## Capítulo 2 – Objetivos

### 2.1. Objetivo principal

O objetivo principal deste trabalho está baseado na síntese e caracterização estrutural de novos calcogenolatos de paládio contendo núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ER})_2]$ , onde E = Se, Te e R = aril, visando obter interações intermoleculares Pd...Pd em suas estruturas.

### 2.2. Objetivos específicos

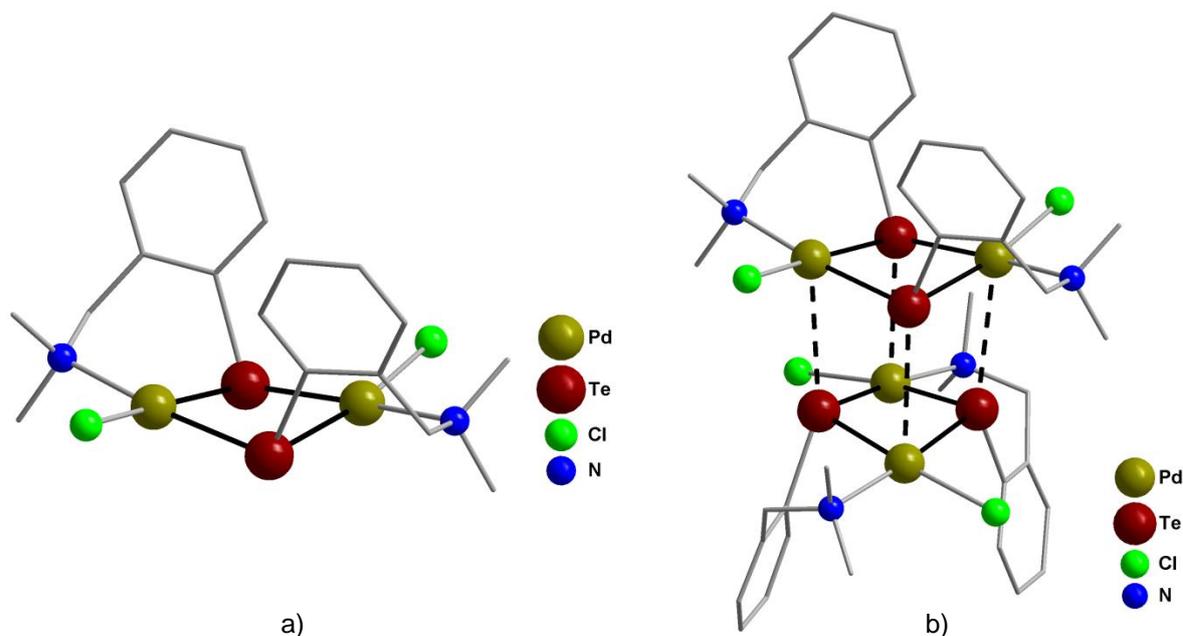
- ✓ Sintetizar novos calcogenolatos de paládio contendo núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ER})_2]$ ;
- ✓ Caracterizar estruturalmente os compostos obtidos por difração de raios X em monocristal, além de outros métodos de análise como análise elementar (AE) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV);
- ✓ Avaliar a influência de diferentes tipos de ligantes no que diz respeito à planaridade e impedimento estérico dos mesmos, com o intuito de obter compostos com interações metalofílicas intermoleculares;
- ✓ Estimar o *band gap* óptico no estado sólido dos compostos sintetizados através da espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), com a finalidade de direcionar esses compostos para uma possível aplicação tecnológica;

### Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

Compostos envolvendo a ligação Pd-ER (E = Se, Te; R = aril) podem ser obtidos a partir de dicalcogenetos orgânicos, calcogenolatos metálicos e calcogenoéteres com sais de paládio(II), complexos de paládio(II) e complexos de paládio(0). As principais metodologias utilizadas para a obtenção destes compostos são as reações de adição oxidativa e as reações de substituição de ligantes.

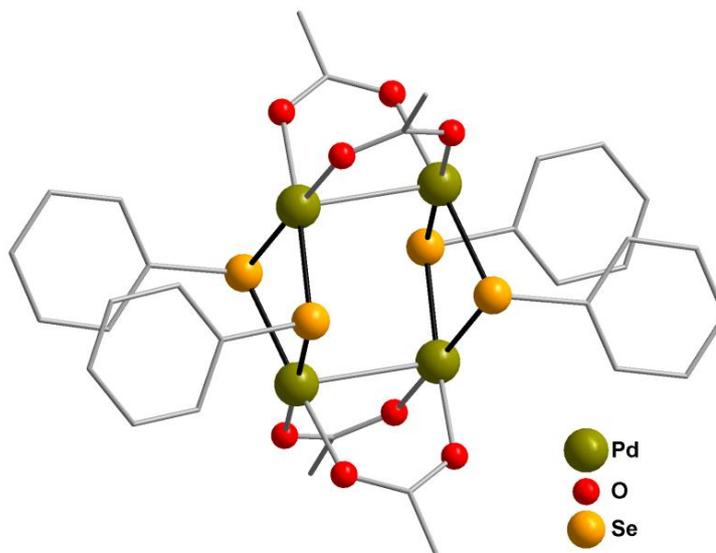
A geometria quadrática do paládio(II) permite a formação de estruturas mononucleares, dinucleares, polinucleares e, até mesmo, metalociclos.<sup>9</sup> Essa classe de compostos contendo o fragmento Pd-ER vem sendo explorada devido a sua vasta gama de aplicações, principalmente como catalisadores<sup>10</sup> e semicondutores<sup>8</sup>, além da capacidade do átomo de paládio possuir interessantes interações metalofílicas<sup>3</sup> em suas estruturas. Assim, esta revisão tratará de exemplos reportados atualmente na literatura mutuamente com as respectivas metodologias que são empregadas neste trabalho para a obtenção de compostos derivados de Pd-ER.

Singh e colaboradores<sup>6</sup>, em 2009, descreveram a síntese do composto  $[\text{PdCl}(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  a partir da reação de clivagem do  $(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)_2$  por  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ . Este composto dinuclear é constituído por dois átomos de paládio(II) conectados por pontes do tipo  $(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)^-$ . Cada átomo de paládio(II), de geometria quadrática, tem coordenado a ele um ligante telurolato atuando como quelato através dos átomos de telúrio e nitrogênio, outro ligante telurolato atuando como ligante monodentado através do átomo de telúrio e um ligante clorido ( $\text{Cl}^-$ ). O comprimento de ligação Pd-Te *trans* ao  $\text{Cl}^-$  é menor (2,5323(6) Å) que o comprimento de ligação Pd-Te *trans* ao N (2,5464(6) Å) devido ao grupamento amino ter influência *trans* mais acentuada que o ligante  $\text{Cl}^-$ . Ocorrem fracas interações Pd...Te (3,5 Å) entre moléculas independentes na rede cristalina deste composto ( $\sum r_c = 2,77$  Å e  $\sum r_{vdw} \text{ Pd}\cdots\text{Te} = 4,15$  Å)<sup>11</sup>. A Figura 1 representa a projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{PdCl}(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  e as interações Pd...Te existentes entre moléculas independentes na rede cristalina.



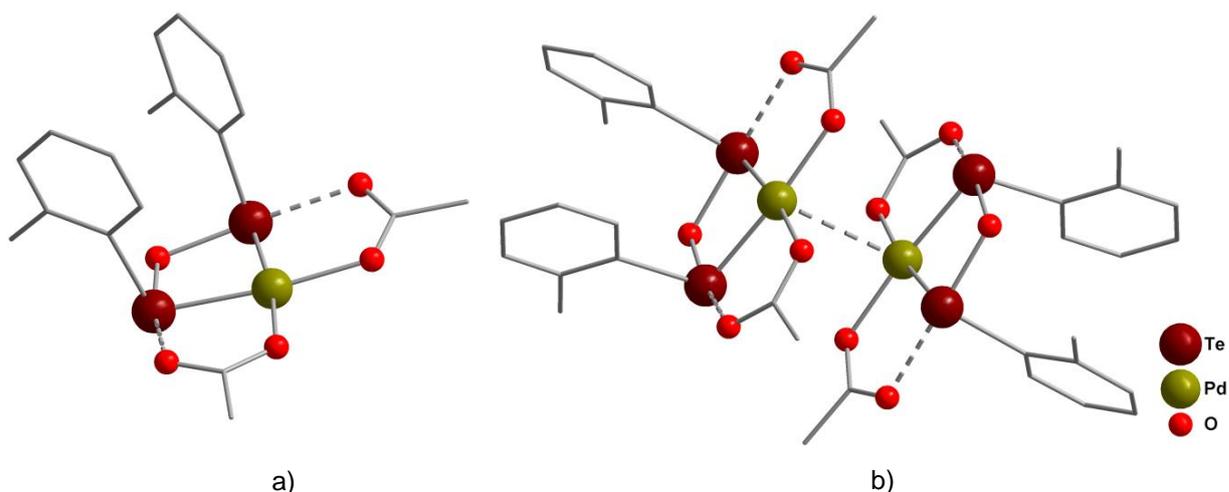
**Figura 1.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{PdCl}(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (a) e as interações  $\text{Pd}\cdots\text{Te}$  existentes entre moléculas independentes na rede cristalina deste composto (b). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>6</sup>

Em 2009, Dehnen e colaboradores<sup>12</sup> descreveram a síntese do composto tetranuclear de paládio  $[\text{Pd}(\text{SePh})(\text{CH}_3\text{COO})]_4$  (Figura 2) a partir da reação entre  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e  $(\text{SePh})_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_4\text{Sn}(\text{SePh})_3$  em diclorometano. Neste composto, observa-se que o ligante selenolato atua como ponte ( $\mu\text{-SePh}$ )<sup>-</sup> conectando os átomos de paládio. A esfera de coordenação dos átomos de paládio é constituída por dois ligantes em ponte ( $\mu\text{-SePh}$ )<sup>-</sup> e duas unidades acetato, conferindo uma geometria de coordenação quadrática para os átomos envolvidos. O composto possui duas unidades  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2+}$ , onde o comprimento de ligação Pd-Pd é de 2,864(18) Å, forçada pelos grupamentos acetato que atuam como ponte entre os átomos de paládio. Os comprimentos de ligação Pd-Se se encontram em torno de 2,37 a 2,42 Å.



**Figura 2.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}(\text{SePh})(\text{CH}_3\text{COO})]_4$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>12</sup>

Singh e colaboradores,<sup>13</sup> em 2011, sintetizaram o composto  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-toluil-Te})_2\text{O}]$  utilizando  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  e  $(2\text{-toluil-Te})_2$  como materiais de partida. Observa-se que o ditelureto de bis(2-toluil) sofre decomposição devido ao eventual contato com umidade atmosférica, gerando o ligante  $(2\text{-toluil-Te})_2\text{O}$ . Este ligante bidentado coordena-se ao átomo de paládio através dos dois átomos de telúrio. Os outros dois sítios de coordenação do átomo de paládio são preenchidos por dois átomos de oxigênio provenientes de duas unidades acetato. Os comprimentos de ligação Pd-Te encontram-se em torno de 2,47 Å. Ocorrem interações entre os átomos de telúrio e os átomos de oxigênio provenientes dos grupamentos acetato da ordem de 2,40 Å. Além disso, esta unidade molecular  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-toluil-Te})_2\text{O}]$  quase planar é conectada de forma antiparalela a outra unidade  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-toluil-Te})_2\text{O}]$  por interações Pd...Pd da ordem de 3,19 Å ( $\sum r_c = 2,78$  Å e  $\sum r_{vdw}$  Pd...Pd = 4,10 Å)<sup>11</sup>. A Figura 3 representa a projeção da estrutura molecular deste composto e as interações Pd...Pd existentes entre unidades moleculares independentes.



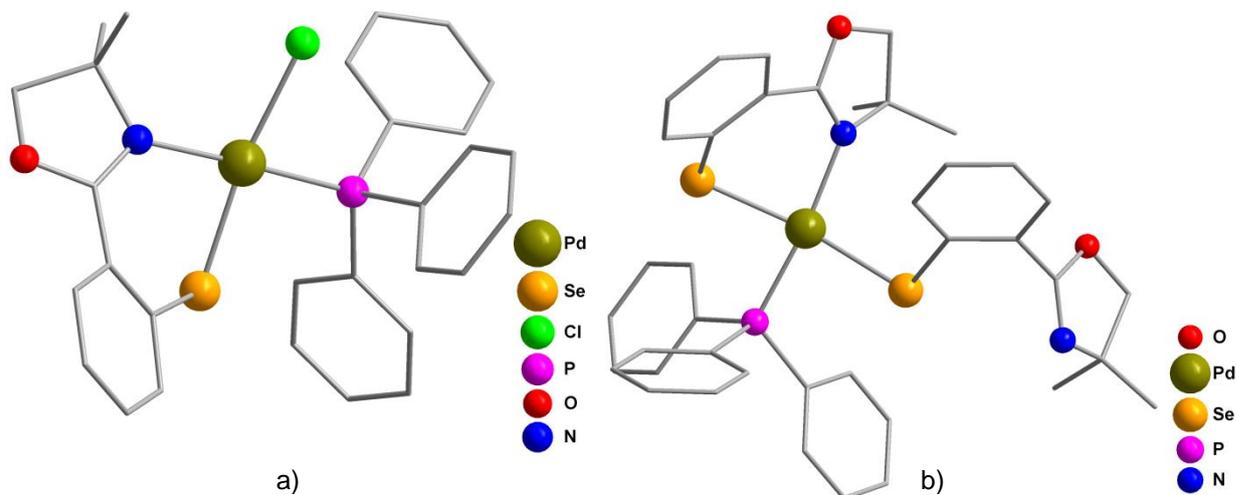
**Figura 3.** (a) Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{-toluidil-Te})_2\text{O}]$  e (b) Interação  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  existente entre suas unidades moleculares.<sup>13</sup>

Reações de adição oxidativa de complexos de paládio(0) a ligantes dicalcogeneto de *bis*(arila) são conhecidas por originarem compostos dinucleares de paládio(II). Entretanto, a utilização de ligantes dicalcogeneto de *bis*(arila), funcionalizados e atuando como ligantes quelato, pode originar compostos mononucleares além de compostos dinucleares de paládio.<sup>14</sup>

Neste mesmo ano, Singh e colaboradores<sup>14b</sup> descreveram a síntese de dois compostos mononucleares de paládio(II) através da adição oxidativa de  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  ao ligante disseleneto de bis(2-(4,4-dimetil-2-oxazolinil)fenil). Esta reação em diclorometano originou o composto  $[\text{Pd}(\text{Se}\curvearrowright\text{N}^*)(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  e em tolueno o composto  $[\text{Pd}(\text{Se}\curvearrowright\text{N}^*)(\text{Se}\curvearrowright\text{N})(\text{PPh}_3)]$ , onde  $\text{Se}\curvearrowright\text{N} = 2\text{-(4,4-dimetil-2-oxazolinil)fenilselenolato}$  e  $\text{Se}\curvearrowright\text{N}^*$  atua como ligante quelato.

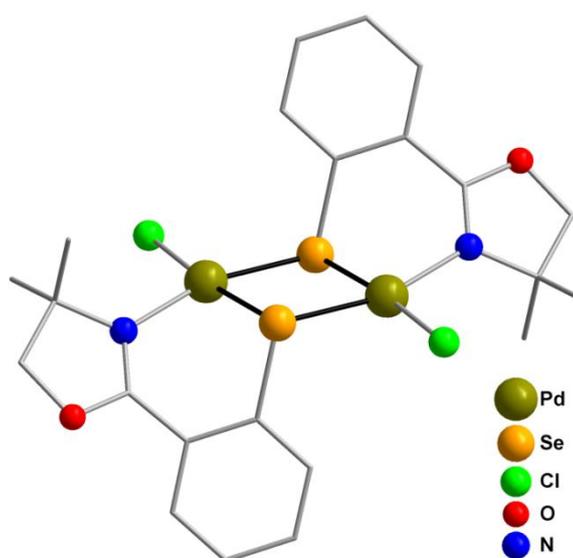
No composto  $\text{Pd}(\text{Se}\curvearrowright\text{N}^*)(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  (Figura 4a), o ligante quelato  $\text{Se}\curvearrowright\text{N}^*$  coordenado ao paládio forma um anel de seis membros em uma conformação de “barco”. O comprimento de ligação Pd-Se é de 2,3896 (6) Å.

O composto  $\text{Pd}(\text{Se}\curvearrowright\text{N}^*)(\text{Se}\curvearrowright\text{N})(\text{PPh}_3)$  (Figura 4b) difere do anterior pela presença de um ligante selenolato atuando como ligante monodentado ao invés do ligante  $\text{Cl}^-$ , o qual é proveniente do diclorometano utilizado na reação, segundo os autores. A Figura 4 representa a projeção da estrutura molecular dos compostos  $\text{Pd}(\text{Se}\curvearrowright\text{N}^*)(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  e  $\text{Pd}(\text{Se}\curvearrowright\text{N}^*)(\text{Se}\curvearrowright\text{N})(\text{PPh}_3)$ .



**Figura 4.** Projeção da estrutura molecular dos compostos  $\text{Pd}(\text{Se}\cap\text{N}^*)(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  (a) e  $\text{Pd}(\text{Se}\cap\text{N}^*)(\text{Se}\cap\text{N})(\text{PPh}_3)$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>14b</sup>

Nesta mesma publicação, os autores reportaram a síntese do composto  $[\text{PdCl}(\text{Se}\cap\text{N}^*)]_2$ , Figura 5, através da reação de clivagem do disseleneto de *bis*(2-(4,4-dimetil-2-oxazolinil)fenil) por  $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ . O ambiente de coordenação para cada átomo de paládio é definido por dois átomos de selênio provenientes de dois ligantes  $\text{Se}\cap\text{N}^*$ , um átomo de N proveniente de um ligante  $\text{Se}\cap\text{N}^*$  e um ligante Cl em uma geometria quadrática. Os comprimentos de ligação Pd-Se que compõem os anéis de seis membros são um pouco menores (2,3777(2) Å) que os comprimentos de ligação Pd-Se que não compõem estes anéis (2,4017(2) Å).

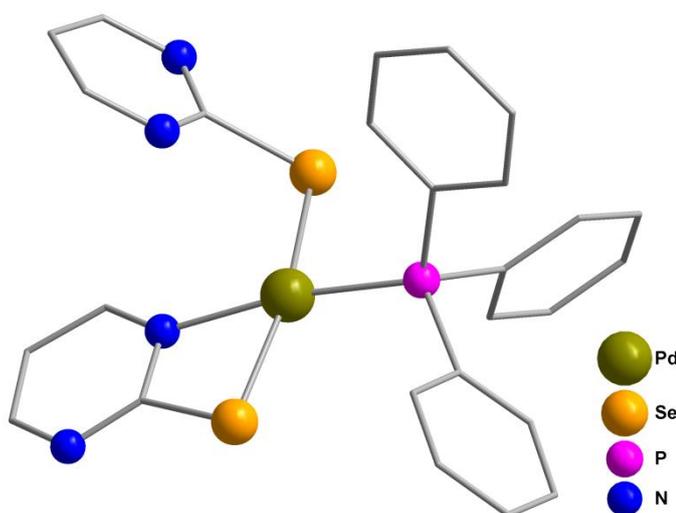


**Figura 5.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{PdCl}(\text{Se}\cap\text{N}^*)]_2$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.<sup>14b</sup>

Kedarnath, Jain e colaboradores<sup>14a</sup> reportaram a síntese do composto  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-SeC}_4\text{H}_3\text{N}_2)(\text{SeC}_4\text{H}_3\text{N}_2)(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , em 2012, o qual foi obtido através da reação de adição oxidativa do complexo *tetrakis*(trifenilfosfina) paládio(0) ao ligante disseleneto de *bis*(pirimidil) em benzeno.

Este composto possui um átomo de paládio(II) central coordenado a um ligante  $(\text{SeC}_4\text{H}_3\text{N}_2)^-$ , outro ligante  $(\text{SeC}_4\text{H}_3\text{N}_2)^-$  atuando como quelato através dos átomos de selênio e nitrogênio, e uma  $\text{PPh}_3$  em uma geometria de coordenação quadrática. Um dos ligantes selenolato forma um anel quelato de quatro membros Pd-Se-C-N quase planar. Os comprimentos de ligação Pd-Se se encontram na faixa de 2,43 Å.

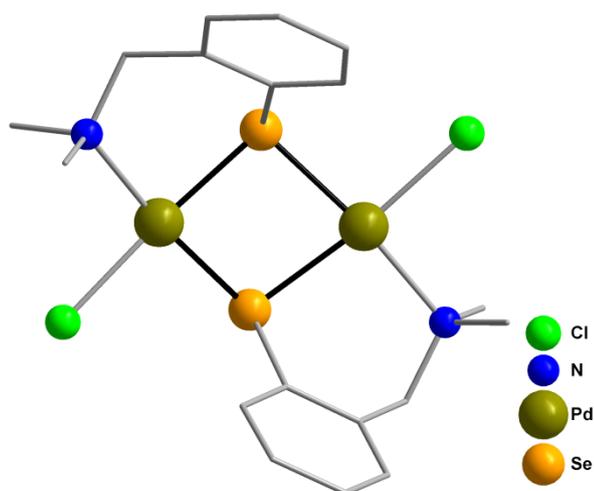
A Figura 6 representa a projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-SeC}_4\text{H}_3\text{N}_2)(\text{SeC}_4\text{H}_3\text{N}_2)(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Figura 6.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-SeC}_4\text{H}_3\text{N}_2)(\text{SeC}_4\text{H}_3\text{N}_2)(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Os átomos de hidrogênio e o solvato foram omitidos para maior clareza.<sup>14a</sup>

Em 2013, Silvestru e colaboradores<sup>15</sup> reportaram a síntese do composto  $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SePdCl}]_2$  a partir da reação de clivagem do selenoéter  $[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][(\text{3,5-dmpz})\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{Se}$  por  $\text{PdCl}_2$  em diclorometano. Este composto é constituído por dois átomos de paládio(II) conectados por pontes do tipo  $\mu\text{-Se}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4^-$  em configuração *syn*, formando um núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeR})_2]$ , onde  $\text{R} = 2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ . O ambiente de coordenação dos átomos de paládio(II) é

formado por um ligante quelato  $\text{Se}(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4^-$ , um ligante  $\text{Se}(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4^-$  conectado somente pelo átomo de selênio, e um ligante  $\text{Cl}^-$  em uma geometria de coordenação quadrática. Além disso, o ligante quelato  $\text{Se}(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4^-$  forma um anel de seis membros, onde o comprimento de ligação Pd-Se é em torno de 2,38 Å e o comprimento de ligação Pd-Se fora do anel é em torno de 2,40 Å. A Figura 7 representa a projeção da estrutura molecular deste composto.

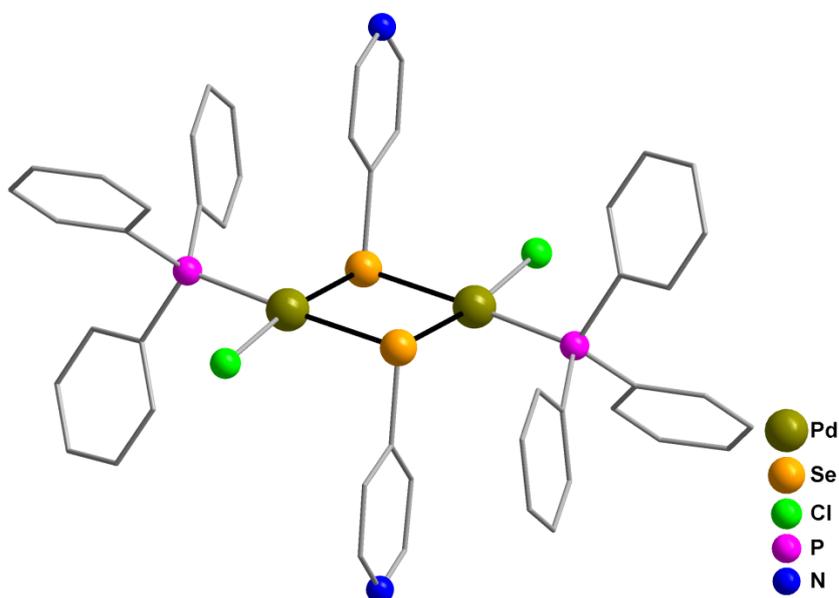


**Figura 7.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SePdCl}]_2$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.<sup>15</sup>

Ainda em 2013, Dey, Jain e colaboradores<sup>10b</sup>, descreveram a síntese do composto  $[\text{PdCl}(4\text{-SeC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)]_2$ , Figura 8, que foi obtido utilizando-se o disseleneto de *bis*(4-piridina) e um complexo de Pd<sup>II</sup> como materiais de partida. Primeiramente reduziu-se o  $(4\text{-SeC}_5\text{H}_4\text{N}_2)_2$  com  $\text{NaBH}_4$ , em metanol, gerando  $(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Se}^-$  que foi complexado com  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_2]$  solubilizado em diclorometano. Pode-se verificar que ocorreu a substituição de dois ligantes  $\mu\text{-Cl}^-$  por dois ligantes  $(\mu\text{-Se-4-C}_5\text{H}_4\text{N})^-$  na esfera de coordenação dos átomos de paládio.

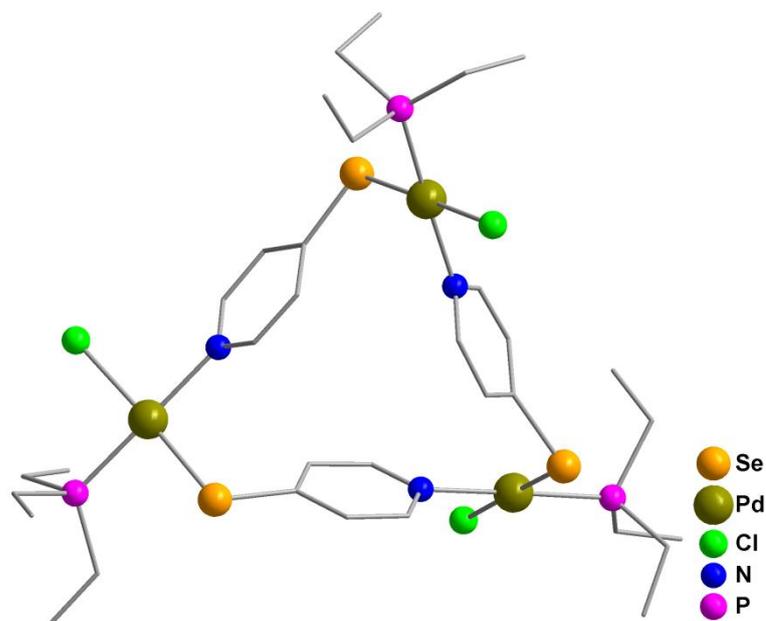
Neste composto, os átomos de paládio são conectados por ligantes em ponte  $(\mu\text{-Se-4-C}_5\text{H}_4\text{N})^-$ , os quais adotam uma configuração *anti*. Cada átomo de paládio(II) tem coordenado a ele dois ligantes  $(\text{Se-4-C}_5\text{H}_4\text{N})^-$ , um ligante  $\text{Cl}^-$  e um ligante  $\text{PPh}_3$ , satisfazendo a geometria quadrática. Os comprimentos de ligação Pd-Se são levemente diferentes, onde a ligação Pd-Se *trans* à fosfina tem comprimento em

torno de 2,47 Å e a ligação Pd-Se *trans* ao Cl<sup>-</sup> tem comprimento em torno de 2,40 Å, evidenciando a acentuada influência *trans* da fosfina.



**Figura 8.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{PdCl}(4\text{-SeC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PPh}_3)]_2$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>10b</sup>

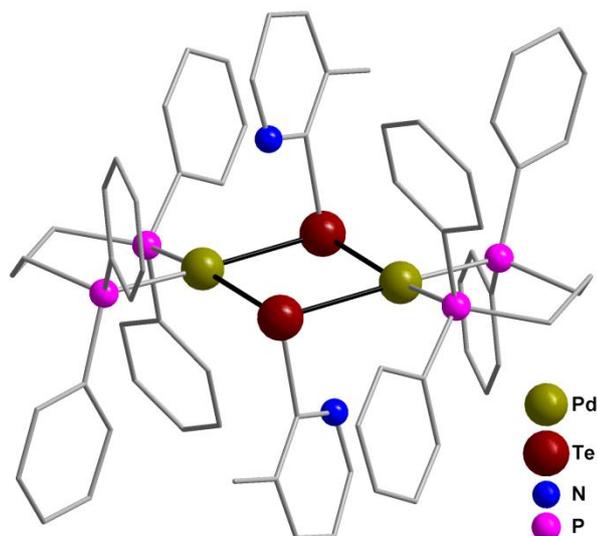
Os mesmos autores<sup>10b</sup> também descreveram a síntese do composto  $[\text{PdCl}(4\text{-SeC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PEt}_3)]_3$ , Figura 9, utilizando os mesmos materiais de partida e procedimentos experimentais que o composto relatado anteriormente, porém usando trietilfosfina ( $\text{PEt}_3$ ) ao invés de trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ). Obteve-se um composto trinuclear, onde os átomos de nitrogênio do ligante  $(4\text{-SeC}_5\text{H}_4\text{N}_2)_2$  também coordenam-se aos átomos de Pd<sup>II</sup>, ao invés de um composto dinuclear de paládio. Os comprimentos de ligação Pd-Se se encontram na faixa de 2,3921(17) a 2,4043(18) Å.



**Figura 9.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{PdCl}(4\text{-SeC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{PEt}_3)]_3$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.<sup>10b</sup>

Reações de clivagem redutiva de dicalcogenetos de diarila são muito conhecidas quando se utilizam fosfinas de paládio(0). Estas são as chamadas reações de adição oxidativa, na qual a reatividade do paládio, no estado de oxidação zero, é seletiva na clivagem da ligação E-E, originando comumente espécies binucleares de paládio(II) contendo núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ER})_2]$ . Entretanto, reações de substituição de ligantes utilizando complexos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  e calcogenolatos metálicos também podem levar à formação de espécies dinucleares de paládio(II) contendo este mesmo núcleo.

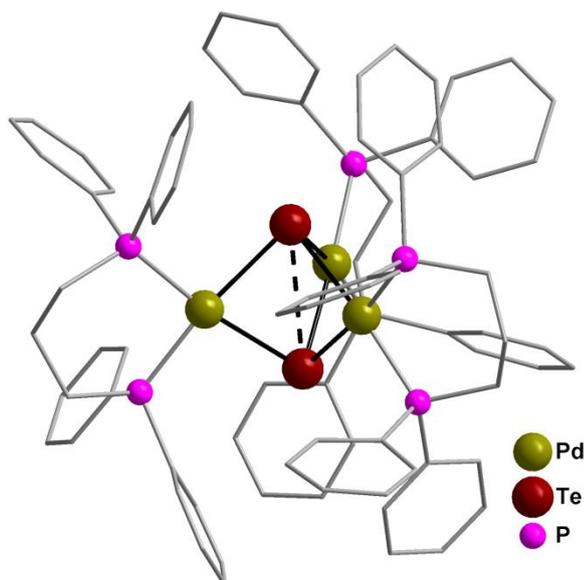
Kedarnath, Jain e colaboradores<sup>16</sup>, também em 2013, descreveram a síntese do composto  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-}2\text{-TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}_2(\text{dppp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , que foi obtido a partir da reação entre  $\text{Pb}\{\text{TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}_2$  e  $[\text{PdCl}_2(\text{dppp})]$  em benzeno. Pode-se observar que os ligantes  $\text{Cl}^-$  foram substituídos pelos ligantes telurolato na esfera de coordenação dos átomos de paládio, gerando, provavelmente  $\text{PbCl}_2$ . Neste composto, os ligantes telurolato conectam os átomos de paládio por pontes do tipo  $(\mu\text{-}2\text{-TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N})^-$  adotando uma configuração *anti*, com comprimentos de ligação Pd-Te em torno de 2,62 Å. A Figura 10 representa a projeção da estrutura molecular deste composto



**Figura 10.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-}2\text{-TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}_2(\text{dppp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio, os contra-íons e as moléculas de solvato.<sup>16</sup>

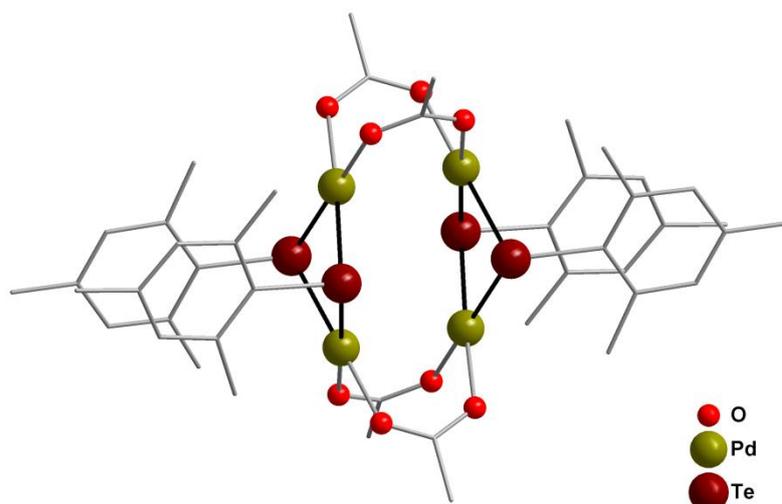
Espécies trinucleares de paládio(II) contendo ligantes teluretos ( $\text{Te}^{2-}$ ) também podem ser obtidos a partir de reações de adição oxidativa de fosfinas de paládio(0) a dicalcogenetos de diarila. A reação de diteluretos de diarila com paládio(0) pode resultar na clivagem da ligação Te-C, gerando os ligantes  $\text{Te}^{2-}$ . O fornecimento de pequena quantidade de energia é suficiente para o rompimento desta ligação, o qual é facilitado devido ao tamanho do núcleo do telúrio.

Nesta mesma publicação, foi reportado o composto  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-Te})_2(\text{dppp})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{CHCl}_3$ , Figura 11. Este foi obtido através da reação entre  $[\text{Pd}(\text{dppp})_2]$  e  $(2\text{-TeC}_5\text{H}_4\text{N})_2$  em tolueno, resultando em um pó laranja que foi recristalizado em diclorometano. O composto consiste de três fragmentos “[Pd(dppp)]” compartilhando dois ligantes em ponte ( $\mu_3\text{-Te}$ )<sup>2-</sup>, os quais os conectam através de átomos de paládio quadráticos. O núcleo central  $\text{Pd}_3\text{Te}_2$  adota uma configuração bipiramidal trigonal, incluindo uma aproximação  $\text{Te} \cdots \text{Te}$  de aproximadamente 3,326 Å e comprimentos de ligação Pd-Te em torno de 2,60 Å.



**Figura 11.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-Te})_2(\text{dppp})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{CHCl}_3$ . Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvatos foram omitidos para maior clareza.<sup>16</sup>

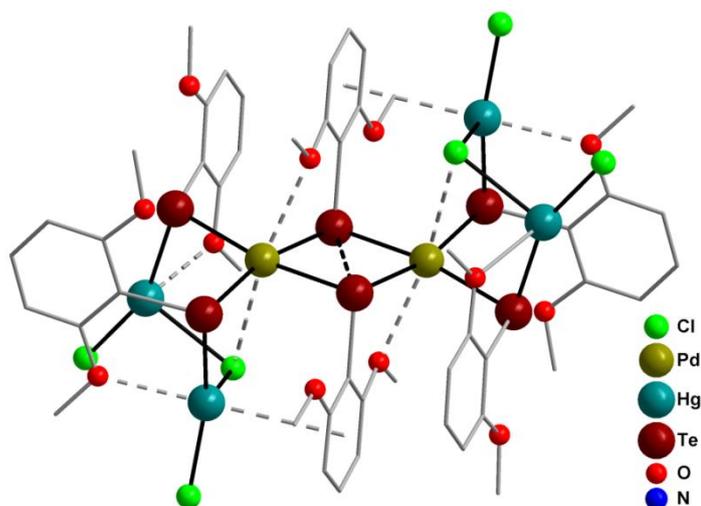
Em 2014, Jain e colaboradores<sup>17</sup> reportaram a síntese do composto  $[\text{Pd}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\mu\text{-TeMes})]_4$ , similar ao composto da Figura 2, que foi obtido através da reação entre  $(\text{Mes})_2\text{Te}$  e  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  em tolueno. Observa-se que o ligante telurolato atua como ponte  $(\mu\text{-TeMes})^-$  conectando os átomos de paládio. O ambiente de coordenação de cada átomo de paládio é definido por dois átomos de oxigênio de dois diferentes grupamentos acetato e dois ligantes telurolato em uma geometria quadrática. O composto possui duas unidades  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{2+}$ , onde a distância de ligação Pd-Pd é de 2,947 Å, forçada pelos grupamentos acetato que atuam como ponte entre os átomos de paládio. Os comprimentos de ligação Pd-Te variam de 2,5404(7) a 2,5448(6) Å. A projeção da estrutura molecular deste composto está representada na Figura 12.



**Figura 12.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\mu\text{-TeMes})]_4$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>17</sup>

Tirloni e colaboradores<sup>18</sup>, em 2014, descreveram a síntese do composto  $[\text{Pd}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_6\{\text{Te}(\text{DMB})\}_6] \cdot 2\text{DMF}$  utilizando  $\text{Hg}\{\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$  e  $\text{PdCl}_2$  em DMF como materiais de partida. Este complexo é considerado um composto ternário  $\{\text{HgTePd}\}$  contendo um núcleo formado por quatro átomos de mercúrio, dois átomos de paládio e seis átomos de telúrio.

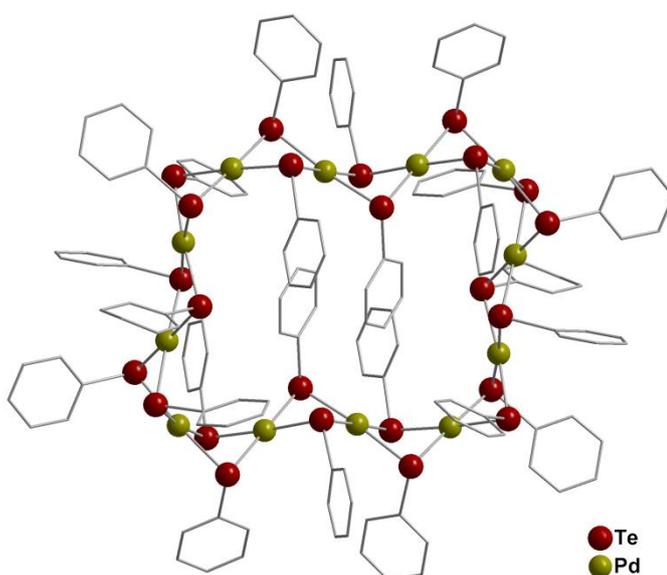
As ligações Pd-Te-Pd representam dois sistemas 3c-4e em que os átomos de telúrio atuam como ligantes em ponte. Além do mais, ocorre uma interação  $\text{Te} \cdots \text{Te}$  de  $3,2851(6) \text{ \AA}$  ( $\sum \text{rvdw Te} \cdots \text{Te} = 4,2 \text{ \AA}$ )<sup>11a</sup>. A Figura 13 representa a projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_6\{\text{Te}(\text{DMB})\}_6] \cdot 2\text{DMF}$ .



**Figura 13.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_6\{\text{Te}(\text{DMB})\}_6] \cdot 2\text{DMF}$ . Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato foram omitidos para maior clareza.<sup>18</sup>

Nesta mesma publicação, foi descrita a síntese do composto macrocíclico  $[\text{Pd}_{12}(\text{TePh})_{24}] \cdot 2\text{DMF}$ , o qual foi obtido através da reação entre  $\text{Hg}(\text{TePh})_2$  e  $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$  em DMF.

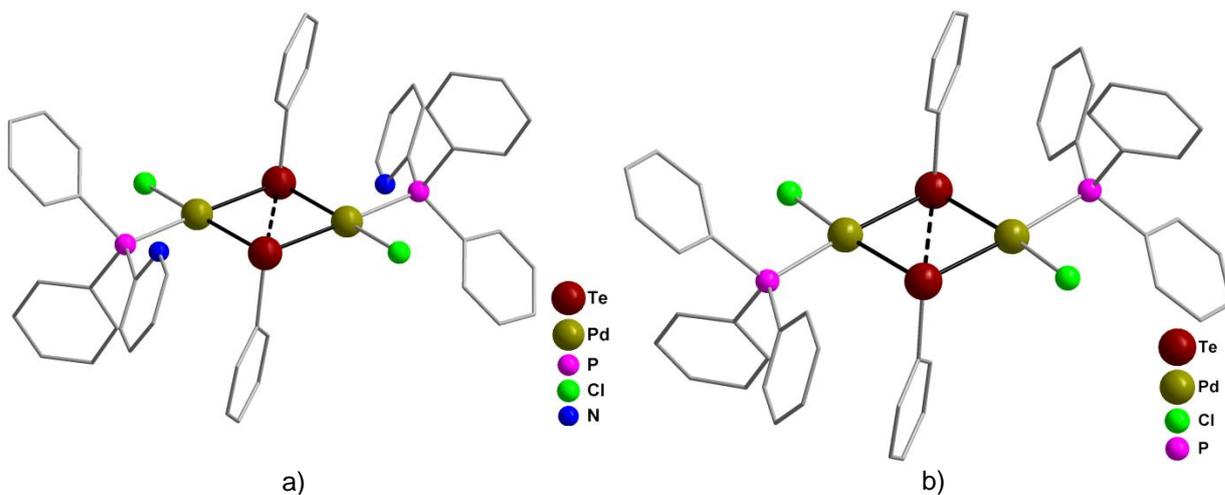
Este macrociclo é constituído por 12 átomos de paládio, em uma geometria quadrática, conectados por 24 ligantes do tipo  $(\mu\text{-TePh})^-$ . Os comprimentos de ligação Pd-Te variam de 2,5847(15) a 2,6085(16) Å. A Figura 14 representa a projeção da estrutura molecular deste composto macrocíclico.



**Figura 14.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_{12}(\text{TePh})_{24}] \cdot 2\text{DMF}$ . Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato foram omitidos para maior clareza.<sup>18</sup>

Em 2015, Back e colaboradores<sup>19</sup> descreveram a síntese de dois compostos isoestruturais  $[\text{PdCl}(\mu\text{-TePh})\text{PPh}_2\text{Py}]_2$  (a) e  $[\text{PdCl}(\mu\text{-TePh})\text{PPh}_3]_2$  (b). Os compostos foram obtidos através da reação entre  $\text{Hg}(\text{TePh})_2$  e  $[(\text{PPh}_2\text{R})_2\text{PdCl}_2]$ , R = 2-piridil (a) e R = Ph (b). Em cada um destes compostos, os átomos de paládio são conectados por dois ligantes em ponte  $(\mu\text{-TePh})^-$  adotando uma configuração *anti*. Os comprimentos de ligação Pd-Te *trans* aos ligantes  $\text{Cl}^-$  variam de 2,5564(5) em (a) a 2,5588(5) Å em (b) e os comprimentos de ligação Pd-Te *trans* às fosfinas variam de 2,5979(5) em (a) a 2,5994(5) Å em (b), evidenciando a acentuada influência *trans* das fosfinas. Além disso, existem interações  $\text{Te} \cdots \text{Te}$  para os dois compostos, da ordem de 3,35 Å para o composto (a) e 3,33 Å para o composto (b).

A Figura 15 representa a projeção das estruturas moleculares dos compostos  $[\text{PdCl}(\mu\text{-TePh})\text{PPh}_2\text{Py}]_2$  (a) e  $[\text{PdCl}(\mu\text{-TePh})\text{PPh}_3]_2$  (b).



**Figura 15.** Projeção da estrutura molecular dos compostos  $[\text{PdCl}(\mu\text{-TePh})\text{PPh}_2\text{Py}]_2$  (a) e  $[\text{PdCl}(\mu\text{-TePh})\text{PPh}_3]_2$  (b). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.<sup>19</sup>

Pode-se perceber o crescente interesse na química de compostos derivados de calcogenolatos de paládio nos últimos anos. Este fato pode ser explicado devido às suas aplicações, principalmente na química orgânica, como catalisadores; e na ciência dos materiais. Entretanto, pouco se tem explorado com relação à síntese racional de compostos que possuem interessantes interações intermoleculares<sup>3a, 3c, 3d</sup> Pd...Pd em suas estruturas, as quais permitem obter compostos de grande importância na química de coordenação do paládio.

## Capítulo 4 – Parte Experimental

### 4.1. Materiais e métodos

#### 4.1.1. Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.<sup>20</sup> Os compostos sintetizados foram purificados por recristalização em solventes adequados. A garantia de pureza dos materiais de partida sintetizados foi realizada através da determinação do ponto de fusão e análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho; e posterior comparação com os valores descritos na literatura.

#### 4.1.2. Métodos de caracterização dos produtos

Os compostos **1** a **6** foram caracterizados através de análise elementar, difração de raios X em monocristal e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, e de forma complementar, foi determinado o ponto de fusão destes compostos. Além disso, foi elucidado o valor do *band gap* óptico dos seis compostos através da espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) no estado sólido.

##### 4.1.2.1. Análise elementar

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

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

As coletas de dados referentes aos monocristais dos compostos **1** a **6** foram realizadas no difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD, pertencente ao departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-2013<sup>21</sup>. Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas SHELXL-2013<sup>22</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 dos programas DIAMOND<sup>23</sup> e ORTEP<sup>24</sup>.

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

Os dados espectrais na região do infravermelho dos compostos **1** – **6** foram obtidos em um equipamento Bruker Tensor 27, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria, utilizando pastilhas de KBr (Aldrich), na janela espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.1.2.4. Medida dos pontos de fusão

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

#### 4.1.4. Determinação da energia do *band gap* óptico

A energia do *band gap* óptico foi determinada através da análise de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) no estado sólido para os compostos **1** a **6**, 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 dos compostos 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>18</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:

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

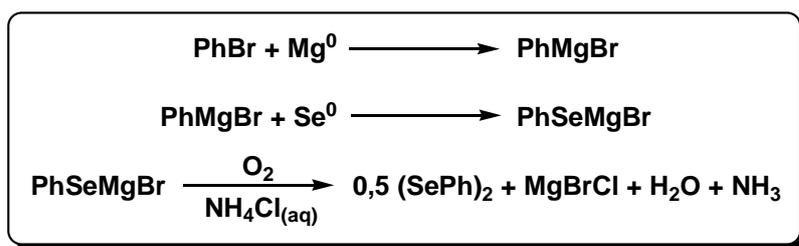
Esta expressão pode ser aplicada a amostras sólidas, uma vez que a camada formada a partir do pó se comporta como um meio infinito e, assim, o coeficiente de absorção pode ser relacionado com a reflectância difusa da amostra. Logo, o *band gap* óptico pode ser determinado transformando-se, primeiramente, 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), esta sendo considerada como a energia do *band gap* óptico de cada composto.

## 4.2. Procedimentos Experimentais

### 4.2.1. Síntese dos materiais de partida

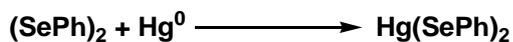
#### 4.2.1.1. Disseleneto de difenila – (SePh)<sub>2</sub>



Em um balão de três bocas previamente flambado, com capacidade de 500 mL, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de Argônio, adicionou-se 4,62 g (190 mmols) de magnésio metálico em raspas, previamente ativado; 250 mL de éter etílico anidro e alguns cristais de iodo elementar. Então, adicionou-se, gota-a-gota, *via* funil de adição de líquidos, 29,83 g (190 mmols) de bromobenzeno e o sistema foi aquecido ( $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ) até se dar o início da reação. Após o consumo do magnésio (a solução tornou-se gradualmente marrom-acinzentada), acrescentou-se 15 g (190 mmols) de selênio elementar em pequenas porções, utilizando funil de adição de sólidos. Após a adição total do selênio, o sistema foi mantido sob agitação e refluxo por 3 horas. Em seguida, resfriou-se o sistema e o meio reacional foi neutralizado com solução saturada de cloreto de amônio. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera ambiente para oxidação durante 3 horas. Extraiu-se a mistura com éter etílico e o solvente foi removido em um rotaevaporador. Recristalizou-se o produto bruto em etanol e os cristais amarelos de (SePh)<sub>2</sub> obtidos foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Se<sub>2</sub> (312,13 g·mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 83% (24,66 g), baseado no Se. Ponto de fusão: 61 – 63 °C.

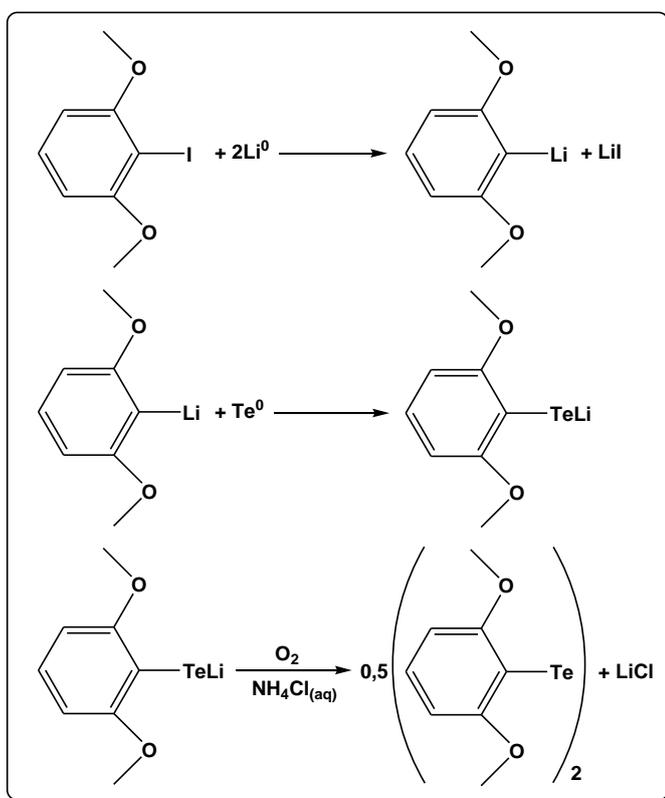
#### 4.2.1.2. Bis(fenilselenolato) de mercúrio – Hg(SePh)<sub>2</sub>



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

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarelo-esverdeada, estável ao ar; C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Se<sub>2</sub>Hg (512,70 g·mol<sup>-1</sup>); Rendimento: 92% (7,56 g), baseado no mercúrio utilizado. Ponto de fusão: 144 – 146 °C.

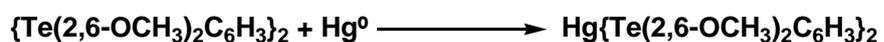
#### 4.2.1.3 Ditelureto de bis(2,6-dimetoxibenzeno) – {Te(2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>



Em um balão de 3 bocas, com capacidade para 250 mL, utilizando condensador de refluxo, adicionou-se 5 g (18,93 mmol) de 1-iodo-2,6-dimetoxibenzeno e 65 mL de tetrahidrofurano anidro sob agitação magnética e atmosfera de argônio. Após, acrescentou-se 0,262 g (37,87 mmol) de lítio metálico e 2,41 g (18,93 mmol) de telúrio elementar (em uma única porção). O sistema permaneceu sob agitação por 18 horas à temperatura de 35 °C. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio da reação. Posteriormente, o sistema foi mantido sob agitação em atmosfera aberta para oxidação durante 3 horas. Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em um rotaevaporador. O produto bruto foi cristalizado em uma mistura de éter etílico e diclorometano (3:1) a 0 °C. Os cristais vermelhos de ditelureto de 2,6-dimetoxibenzeno obtidos foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração vermelha, estável ao ar;  $C_{16}H_{18}O_4Te_2$  (529,51  $g \cdot mol^{-1}$ ); Rendimento: 85% (4,26 g) baseado no 1-iodo-2,6-dimetoxibenzeno utilizado; Ponto de fusão: 131 – 132 °C.

#### 4.2.1.4 *Bis*(2,6-dimetoxibenzenotelurolato) de mercúrio – $Hg\{Te(2,6-OCH_3)_2C_6H_3\}_2$



Em um balão de 100 mL, adicionou-se 5 g (9,44 mmol) de ditelureto de *bis*(2,6-dimetoxibenzeno) e 50 mL de tolueno. Em seguida, acrescentou-se 1,89 g (9,44 mmol) de mercúrio elementar. O meio reacional foi mantido sob agitação durante 12 horas. O sólido amarelo-esverdeado de  $Hg\{Te(2,6-OCH_3)_2C_6H_3\}_2$  obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância amorfa de coloração amarelo-esverdeada, estável ao ar;  $C_{16}H_{18}O_4Te_2Hg$  (730,10  $g \cdot mol^{-1}$ ); Rendimento: 91% (6,27 g) baseado no mercúrio utilizado; Ponto de fusão: 170 – 173 °C.

## 4.2.2 Síntese dos compostos 1 – 6

### 4.2.2.1. Composto 1 - $[\text{Pd}_2\text{I}_2\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}(\text{PCy}_3)_2]$

Em um balão de 50 mL com duas bocas e sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,073 g (0,1 mmol) de  $\text{Hg}\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2$  em 5 mL de piridina e manteve-se sob agitação magnética até a total solubilização. Após, adicionou-se 0,072 g (0,2 mmol) de  $\text{PdI}_2$  e deixou-se reagir por 2 horas. Por fim, foi adicionado 0,056 g (0,2 mmol) do ligante triciclohexilfosfina ( $\text{PCy}_3$ ) e o meio de reação foi mantido sob agitação magnética por mais 3 horas. Após este período, obteve-se uma mistura de coloração avermelhada, a qual foi filtrada sob celite. Observou-se a formação de cristais de coloração laranja na solução mãe. Os cristais foram submetidos à análise por difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{I}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Te}_2$  (1556,92 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento 29%, baseado no  $\text{PdI}_2$  utilizado. Ponto de Fusão: 206 – 208 °C. Análise elementar: Teórico: C = 40,11%, H = 5,44%, Experimental: C = 40,04%, H = 5,41%.

### 4.2.2.2. Composto 2 – $[\text{Pd}_2\text{I}_2\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{PR}_2\text{R}')_2\}]\cdot 2\text{MeCN}$ – R = *terc*-butil; R' = 4-*N,N*-dimetilaminilina

Em um balão de 50 mL com duas bocas e sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,053 g (0,1 mmol) de  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2$  em 5 mL de MeCN e manteve-se sob agitação magnética até a total solubilização do ligante. Após, adicionou-se 0,036 g (0,1 mmol) de  $\text{PdI}_2$  e deixou-se reagir por 2,5 horas. Por fim, foi adicionado 0,053 g (0,2 mmol) do ligante (4-(*N,N*-dimetilamino)fenil)diterc-butil fosfina e o meio de reação foi mantido sob agitação magnética por mais 2,5 horas. Após este período, obteve-se uma mistura de coloração marrom. Esta foi filtrada sob celite. Observou-se a formação de cristais de coloração preto avermelhado na solução mãe. Os cristais foram submetidos à análise por difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina vermelho escuro, estável ao ar.  $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Te}_2$  (1590,79 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento 45%, baseado no  $\text{PdI}_2$

utilizado. Ponto de Fusão: 187 – 189 °C. Análise elementar: Teórico: C = 39,26%, H = 3,93%, N = 3,52%, Experimental: C = 37,52%, H = 4,96%, N: 1,89%. Acredita-se que houve perda do solvato durante a secagem dos cristais sob vácuo e, ao ser enviado para a análise elementar, o composto absorveu umidade do ar. Portanto, a porcentagem de C, H e N teórico provém da fórmula  $C_{48}H_{60}I_2N_2O_6P_2Pd_2Te_2$ , a qual contém duas moléculas de  $H_2O$  ao invés de duas moléculas do solvato MeCN, cujos valores teóricos são C = 37,32%, H = 3,91%, N = 1,81%.

#### 4.2.2.3. Composto 3 – $[Pd_2\{Te((2,6-OCH_3)_2C_6H_3)\}_2(phen)_2][\{HgBr_3(phen)\}_2]$

Em um balão de 50 mL com duas bocas e sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,073 g (0,1 mmol) de  $Hg\{Te((2,6-OCH_3)_2C_6H_3)\}_2$  em 5 mL de dimetilformamida e manteve-se sob agitação magnética até a total solubilização. Após, adicionou-se 0,026 g (0,1 mmol) de  $PdBr_2$  e deixou-se reagir por 2 horas. Por fim, foi adicionado 0,036 g (0,2 mmol) do ligante phen e o meio de reação foi mantido sob agitação magnética por mais 3 horas e 10 minutos. Após este período, obteve-se uma mistura de coloração marrom caramelo. Esta foi filtrada sob celite. Nesta solução, fez interface com 3 mL de isopropanol. Observou-se a formação de cristais de coloração laranja na solução-mãe, os quais foram submetidos à análise por difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $C_{64}H_{50}Br_6Hg_2N_8O_4Pd_2Te_2$  (2343,78 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento 10%, baseado no  $PdBr_2$  utilizado. Ponto de Fusão: 173 – 175 °C. Análise elementar: Teórico: C = 32,80%, H = 2,15%, N = 4,78%; Experimental: C = 30,94%, H = 2,57%, N: 4,23%.

#### 4.2.2.4. Composto 4 – $[Pd_2\{Te((2,6-OCH_3)_2C_6H_3)\}_2(phen)_2][Hg_2I_6][Hg((2,6-OCH_3)_2C_6H_3)_2]$

Em um balão de 50 mL com duas bocas e sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,073 g (0,1 mmol) de  $Hg\{Te((2,6-OCH_3)_2C_6H_3)\}_2$  em 5 mL de dimetilformamida e manteve-se sob agitação magnética até a total solubilização. Após, adicionou-se 0,036 g (0,1 mmol) de  $PdI_2$  e deixou-se reagir por 2 horas. Por fim, foi adicionado 0,036 g (0,2 mmol) do ligante phen e o meio de reação foi

mantido sob agitação magnética por mais 3 horas e 10 minutos. Após este período, obteve-se uma mistura de coloração marrom avermelhado. Esta foi filtrada em papel filtro e a solução mãe foi filtrada sob celite. Observou-se a formação de cristais de coloração laranja na solução mãe e um resíduo de telúrio elementar no papel filtro. Os cristais foram submetidos à análise por difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $C_{56}H_{52}Hg_3I_6N_4O_8Pd_2Te_2$  (2740,18 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento 27%, baseado no PdI<sub>2</sub> utilizado. O produto decompõe em 205 °C. Análise elementar: Teórico: C = 24,55%, H = 1,91%, N = 2,04%; Experimental: C = 24,42%, H = 1,95%, N = 2,31%.

#### 4.2.2.5. Composto 5 – [Pd<sub>2</sub>(SePh)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)<sub>2</sub>][HgBr<sub>4</sub>]·4,5DMF

Em um balão de 50 mL com duas bocas e sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,051 g (0,1 mmol) de Hg(SePh)<sub>2</sub> em 5 mL de dimetilformamida e manteve-se sob agitação magnética até a total solubilização. Após, adicionou-se 0,026 g (0,1 mmol) de PdBr<sub>2</sub> e deixou-se reagir por mais 10 minutos. Por fim, foi adicionado 0,031 g (0,2 mmol) do ligante 2,2'-bipy e o meio de reação foi mantido sob agitação magnética por mais 4 horas. Após este período, obteve-se uma mistura de coloração laranja. Esta foi filtrada sob celite. Observou-se a formação de cristais de coloração laranja na solução mãe. Os cristais foram submetidos à análise por difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $C_{32}H_{26}Br_4HgN_4Pd_2Se_2$  (1357,54 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento 7%, baseado no PdBr<sub>2</sub> utilizado. O produto decompõe na faixa de 238 – 255 °C Análise elementar: Teórico: C = 28,31%, H = 1,93%, N = 4,13%; Experimental: C = 29,12%, H = 2,58%, N: 4,72%. Acredita-se que houve perda de moléculas de solvato durante a secagem dos cristais sob vácuo. Portanto, a porcentagem de C, H e N teórico provém da fórmula  $C_{35}H_{33}Br_4HgN_5OPd_2Se_2$ , a qual contém apenas uma molécula de DMF, cujos valores teóricos são C = 29,38%, H = 2,32%, N = 4,90%.

#### 4.2.2.6. Composto 6 – $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_2(\text{phen})_2][\text{Hgl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Em um balão de 50 mL com duas bocas e sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,051 g (0,1 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SePh})_2$  em 5 mL de dimetilformamida e manteve-se sob agitação magnética até a total solubilização. Após, adicionou-se 0,036 g (0,1 mmol) de  $\text{PdI}_2$  e deixou-se reagir por 3 horas. Por fim, foi adicionado 0,036 g (0,2 mmol) do ligante phen e o meio de reação foi mantido sob agitação magnética por mais 3 horas. Após este período, obteve-se uma mistura de coloração marrom claro. Esta foi filtrada sob celite. Observou-se a formação de cristais de coloração laranja na solução mãe. Os cristais foram submetidos à análise por difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{I}_4\text{HgO}_3\text{N}_4\text{Pd}_2\text{Se}_2$  ( $1647,56 \text{ g mol}^{-1}$ ). Rendimento 6%, baseado no  $\text{PdI}_2$  utilizado. O produto decompõe na faixa de 290 – 292 °C. Análise elementar: Teórico: C = 26,24%, H = 1,96%, N = 3,40%; Experimental: C = 25,49%, H = 1,66%, N: 3,80%.

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

	<b>1</b>	<b>2</b>
Fórmula molecular	C <sub>52</sub> H <sub>84</sub> I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>62</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>
Massa molar	1556,92	1590,79
Temperatura (K)	293(2)	296(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$	Monoclínico, $P2_1/c$
Dimensões da cela unitária		
$a$ (Å)	15,2397(4)	12,367(2)
$b$ (Å)	10,4778(3)	9,8842(17)
$c$ (Å)	18,9333(5)	25,285(4)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	106,8860(10)	91,917(8)
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2892,89(14)	3089,2(9)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	2; 1,787	2; 1,710
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	2,772	2,600
$F(000)$	1550	1532
Tamanho do cristal (mm)	0,397 x 0,129 x 0,064	0,506 x 0,221 x 0,176
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,396 a 30,535	1,612 a 27,526
Região de varredura dos índices	-21 $\leq h \leq$ 21 -14 $\leq k \leq$ 14 -19 $\leq l \leq$ 27	-16 $\leq h \leq$ 16 -12 $\leq k \leq$ 12 -32 $\leq l \leq$ 32
Número de reflexos coletados	50463	72228
Número de reflexos independentes [R(int)]	8803 [0,0256]	7103 [0,0284]
Integralidade da medida	99,9 %	100,0 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,50367 e 0,87672	0,4545 e 0,9861
Dados/restrições/parâmetros	8803/0/290	7103/0/315
Goodness-of-fit em $F^2$	1,102	1,215
Índices $R$ finais [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0275$ $wR_2 = 0,0637$	$R_1 = 0,0302$ $wR_2 = 0,0866$
Índices $R$ (todos os dados)*	$R_1 = 0,0438$ $wR_2 = 0,0756$	$R_1 = 0,0430$ $wR_2 = 0,1033$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,216 e -0,874	1,031 e -1,037

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

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

	<b>3</b>	<b>4</b>
Fórmula molecular	C <sub>64</sub> H <sub>50</sub> Br <sub>6</sub> Hg <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>52</sub> Hg <sub>3</sub> I <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>
Massa molar	2343,78	2740,18
Temperatura (K)	100(2)	296(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$	Monoclínico, $C2/c$
Dimensões da cela unitária		
$a$ (Å)	11,1359(4)	20,4454(5)
$b$ (Å)	19,3937(8)	11,4200(3)
$c$ (Å)	15,1334(6)	28,9207(6)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	102,020(2)	93,4310(10)
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3196,6(2)	6727,3(3)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	2; 2,435	4; 2,706
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	10,041	11,002
$F(000)$	2176	4936
Tamanho do cristal (mm)	0,494 x 0,269 x 0,170	0,719 x 0,434 x 0,312
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,731 a 28,751	2,044 a 28,326
Região de varredura dos índices	-15 $\leq h \leq$ 15 -25 $\leq k \leq$ 26 -20 $\leq l \leq$ 20	-27 $\leq h \leq$ 27 -15 $\leq k \leq$ 14 -38 $\leq l \leq$ 38
Número de reflexos coletados	85270	73919
Número de reflexos independentes [R(int)]	8296 [0,0231]	8394 [0,0296]
Integralidade da medida	100,0 %	100,0 %
Correção de absorção	Gaussiana	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,3827 e 0,1460	0,4595 e 0,7457
Dados/restrições/parâmetros	8296/0/399	8394/0/366
Goodness-of-fit em $F^2$	1,088	1,095
Índices $R$ finais [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0362$ $wR_2 = 0,1048$	$R_1 = 0,0461$ $wR_2 = 0,1122$
Índices $R$ (todos os dados)*	$R_1 = 0,0398$ $wR_2 = 0,1095$	$R_1 = 0,0540$ $wR_2 = 0,1163$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	2,317 e -4,781	7,512 e -2,608

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

**Tabela 3.** Dados 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>32</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>4</sub> HgN <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> HgI <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
Massa molar	1357,54	1701,61
Temperatura (K)	293(2)	296(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>C2/m</i>	Ortorrômico, <i>Cmca</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	22,3300(7)	19,5855(7)
<i>b</i> (Å)	18,7400(6)	21,4455(7)
<i>c</i> (Å)	13,0141(4)	23,5162(7)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	123,663(2)	90
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	4532,7(3)	9877,3(6)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	4; 2,110	8; 2,289
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	9,328	7,838
<i>F</i> (000)	2684	6256
Tamanho do cristal (mm)	0,112 x 0,112 x 0,111	0,249 x 0,193 x 0,098
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,880 a 28,382	1,653 a 28,390
Região de varredura dos índices	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Número de reflexos coletados	47556	57980
Número de reflexos independentes [ <i>R</i> (int)]	5841 [0,0514]	6342 [0,0619]
Integralidade da medida	100,0 %	99,9 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,6214 e 0,7457	0,7574 e 1,0000
Dados/restrições/parâmetros	5841/0/223	6342/60/298
Goodness-of-fit em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,048	1,090
Índices <i>R</i> finais [ $>2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0421 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1037	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0696 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2059
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0741 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1122	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1495 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2511
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,499 e -1,431	1,859 e -2,340

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

## Capítulo 5 – Apresentação e Discussão dos Resultados

### 5.1. Metodologia

Compostos envolvendo calcogenolatos de paládio(II) podem ser obtidos através de reações de adição oxidativa de derivados de paládio(0) e paládio(II) à ligantes dicalcogenetos ou calcogenoéteres, bem como através de reações de substituição de ligantes.

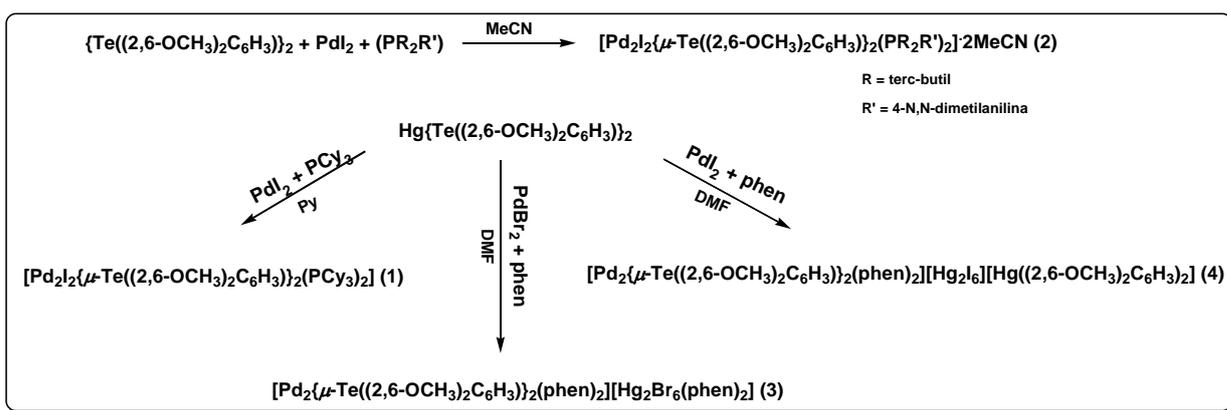
Neste trabalho, planejou-se a síntese de calcogenolatos de paládio(II) contendo interações metalofílicas intermoleculares, a partir de reações de adição oxidativa de paládio(II) a dicalcogenetos e também através de reações de substituição de ligantes. Os compostos de paládio contendo núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ER})_2]$  foram obtidos pela reação entre calcogenolatos de mercúrio, paládio(II) e ligantes fosfina, bipyridina ou fenantrolina gerando os composto **1**, **3**, **4**, **5** e **6**; e pela reação entre dicalcogeneto, paládio(II) e fosfina gerando o composto **2**.

Buscou-se avaliar o comportamento dos grupamentos orgânicos pertencentes aos calcogenolatos de mercúrio, com relação à obtenção de interações intermoleculares  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  entre unidades moleculares na rede cristalina. A planaridade do núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ER})_2]$  é de fundamental importância na busca destas interações metalofílicas intermoleculares, sendo que, quanto menor o impedimento estérico dos grupamentos arila, dificultando a distorção da geometria quadrática, maior será a planaridade do núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ER})_2]$  formado. Assim, os átomos de paládio apresentarão as posições de coordenação axiais livres de impedimento estérico, facilitando a aproximação das unidades moleculares na rede cristalina.

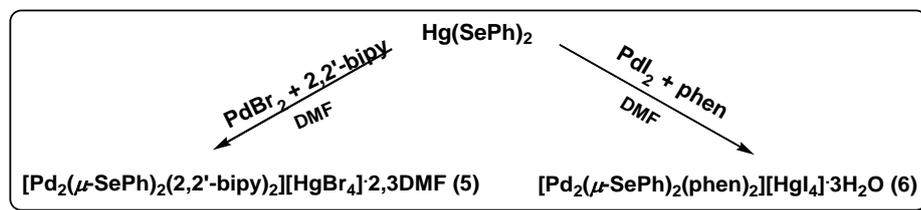
Simultaneamente, investigou-se o comportamento de ligantes do tipo fosfina, bipyridina e fenantrolina com a mesma finalidade da primeira etapa: diminuir o impedimento estérico dos ligantes em torno das posições de coordenação axiais dos átomos de paládio em busca de interações metalofílicas intermoleculares.

Além disso, acredita-se que o efeito eletrônico desses ligantes tenha influência direta na obtenção de interações intermoleculares  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ , porém nada pode ser concluído sem a finalização dos cálculos de DFT (Density Functional

Theory), os quais estão em andamento neste trabalho. Os Esquemas 1 e 2 apresentam as reações de obtenção dos compostos 1 a 6. Além do mais, foram feitas inúmeras reações utilizando as combinações entre calcogenolatos de mercúrio, sais de paládio,  $\text{PdX}_2$ , (onde  $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ), fosfinas, bipyridina e fenantrolina. Porém, nem todas estas reações cristalizaram, somente as reações de obtenção dos compostos 1-6.



**Esquema 1.** Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 1 a 4.



**Esquema 2.** Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 5 e 6.

## 5.2. Apresentação e discussão dos compostos 1 a 6

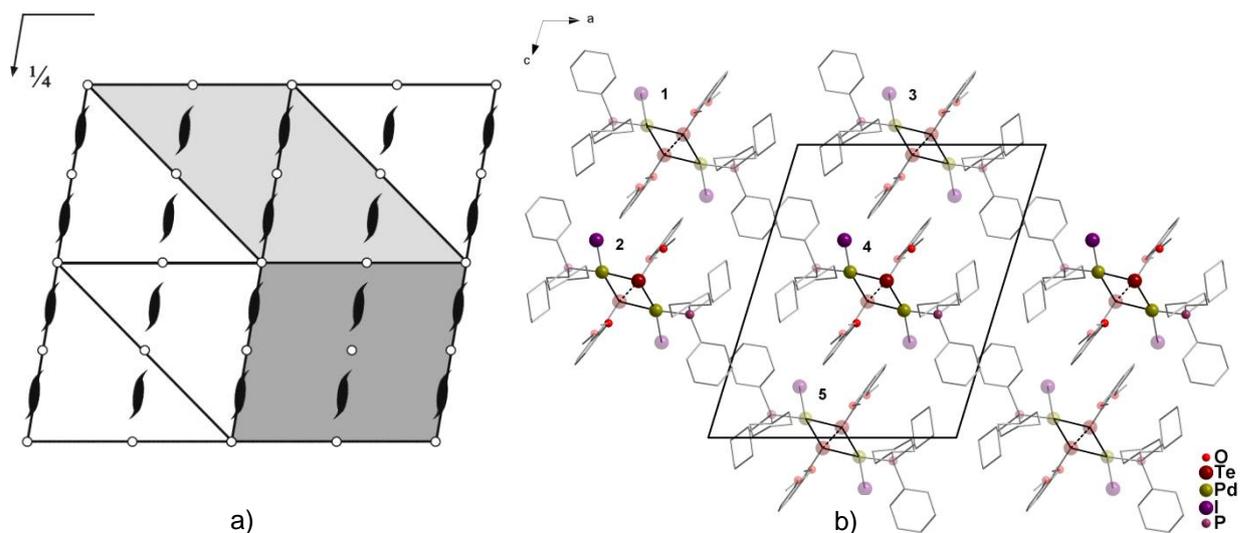
### 5.2.1. Composto $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{PCy}_3)_2\}]_2$ (1)

O composto 1 foi obtido através da reação entre o bis(2,6-dimetoxibenzeno)telurolato de mercúrio e iodeto de paládio, utilizando-se  $\text{PCy}_3$  como ligante, conforme descrito na seção 4.2.2.1.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto 1 cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$  (número 14 na

*International Tables for Crystallography*<sup>25</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2013<sup>21</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2013<sup>22</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de duas moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local  $\bar{1}$  pertencente ao mesmo.

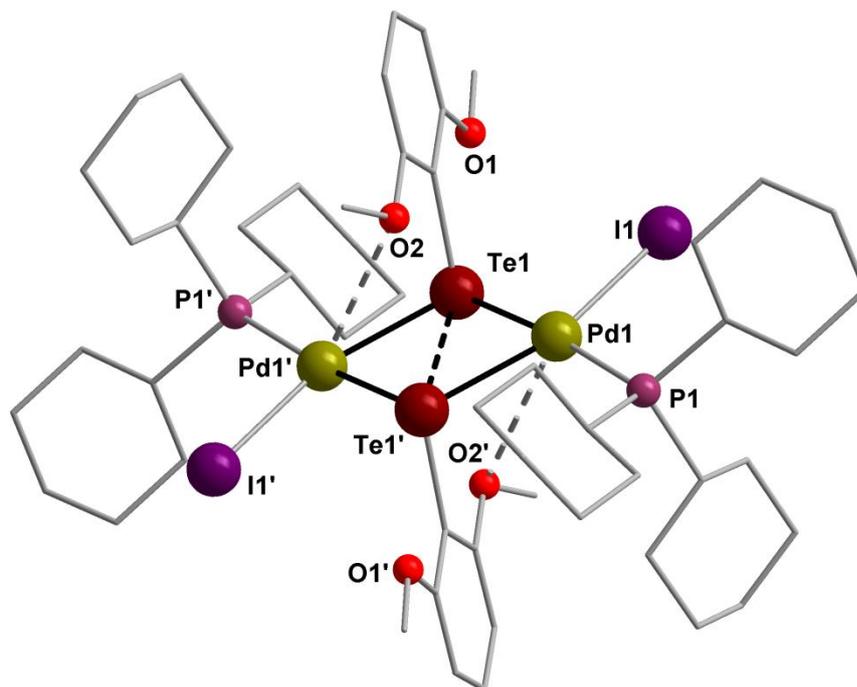
Na Figura 16a, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/c$ . e, na Figura 16b, tem-se a projeção da cela unitária do composto **1** na direção cristalográfica [010]. Pode-se observar que a molécula 1, em tons claros, está relacionada com a molécula 4, em tons escuros, através de um eixo de rotação-translação  $2_1$ . Isto significa que a molécula 1, a  $\frac{1}{2}$  abaixo do plano  $ac$ , é operada por uma rotação de ordem 2 seguida de uma translação na direção [010] originando a molécula 4, a qual está no plano  $ac$  (o centro da molécula 4 está exatamente no plano  $ac$ , por isso metade da molécula apresenta tons claros e a outra metade, tons escuros). Da mesma forma, as moléculas 2 e 5 estão relacionadas entre si. Ainda, a molécula 4 está relacionada com a molécula 3 através de um plano de espelhamento-deslizamento em  $c$ . Isto significa que a molécula 4 é operada por um plano de espelhamento, situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ , seguido de um deslizamento na direção [001] gerando a molécula 3, a qual encontra-se à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$ . Além disso, a molécula 4 está relacionada com a molécula 2 por um centro de inversão, o qual pode ser verificado pelos átomos de iodo destas moléculas.



**Figura 16.** (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/c$  (cinza escuro) extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> e (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **1** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto podem ser encontradas na Tabela 1 (Capítulo 4 – Parte Experimental).

Através da análise por difração de raios X em monocristal, pode-se inferir que o composto apresenta fórmula molecular  $[Pd_2]_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{PCy}_3)_2$ , conforme representado na Figura 17.



**Figura 17.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\text{I}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{PCy}_3)_2]$  (1). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operação de simetria utilizada: ( ' ) = 1-x, 1-y, -z.

A estrutura molecular deste composto é constituída por dois ligantes  $\{\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}^-$ , dois átomos de paládio, dois ligantes  $\text{PCy}_3$  e dois ligantes iodeto ( $\text{I}^-$ ) terminais. Os átomos de paládio são conectados através de pontes do tipo  $\{\mu\text{-Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}^-$ , os quais estão dispostos em uma configuração *anti*. Cada átomo de paládio tem coordenado a ele dois ligantes  $\{\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}^-$ , um ligante  $\text{I}^-$  terminal e um ligante  $\text{PCy}_3$ , conferindo uma geometria de coordenação quadrática. Os comprimentos de ligação Pd-Te são suavemente diferentes, onde a ligação Pd-Te *trans* à fosfina tem comprimento de 2,6070(3) Å e a ligação Pd-Te *trans* ao  $\text{I}^-$  tem comprimento de 2,5882(2) Å, evidenciando a acentuada influência *trans* da fosfina. A distância entre os átomos de telúrio é de 3,2191(3) Å, podendo ser considerado como uma interação  $\text{Te}\cdots\text{Te}$ , pois este valor encontra-se entre a soma dos raios covalentes<sup>11b</sup> e a soma dos raios de van der Waals<sup>11a</sup> para este átomo ( $\Sigma\text{rvdw Te}\cdots\text{Te} = 4,2$  Å). Ocorre, também, a interação entre  $\text{Pd}(1)\cdots\text{O}(2)'$  de 3,4461(1) Å<sup>11</sup> ( $\Sigma\text{rc} = 2,05$  Å e  $\Sigma\text{rvdw Pd}\cdots\text{O} = 3,6$  Å). Os ângulos de ligação que compõe a esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 76,575(7)° a 99,972(17)°. Outros comprimentos e ângulos de ligação deste composto estão

representados na Tabela 4. A projeção ORTEP<sup>24</sup> do composto **1** pode ser observada na Figura A.1 do Anexo A.

**Tabela 4.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [Pd<sub>2</sub>I<sub>2</sub>{μ-Te((2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**1**). O desvio padrão está representado entre parênteses.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)	
Te(1)-Pd(1)	2,6070(3)	Te(1)'-Pd(1)-Te(1)	76,575(7)
Te(1)-Pd(1)'	2,5882(2)	P(1)-Pd(1)-Te(1)'	99,972(17)
Pd(1)-Te(1)'	2,5883(2)	P(1)-Pd(1)-Te(1)	173,895(17)
Te(1)-Te(1)'	3,2191(3)	Te(1)-Pd(1)-I(1)	87,670(8)
Pd(1)-P(1)	2,3585(7)	Te(1)'-Pd(1)-I(1)	163,078(11)
Pd(1)-I(1)	2,6640(2)	P(1)-Pd(1)-I(1)	96,252(17)
C(19)-Te(1)	2,115(2)	C(19)-Te(1)-Pd(1)	99,31(7)
Pd(1)···O(2)'	3,4461(1)	C(19)-Te(1)-Pd(1)'	102,46(7)
Te···Te	3,2191(3)	C(19)-Te(1)-Te(1)'	107,72(7)
Pd···Pd (intramolecular)	4,0778(1)	Pd(1)'-Te(1)-Pd(1)	103,424(7)
		Pd(1)'-Te(1)-Te(1)'	51,973(6)
		Pd(1)-Te(1)-Te(1)'	51,451(6)

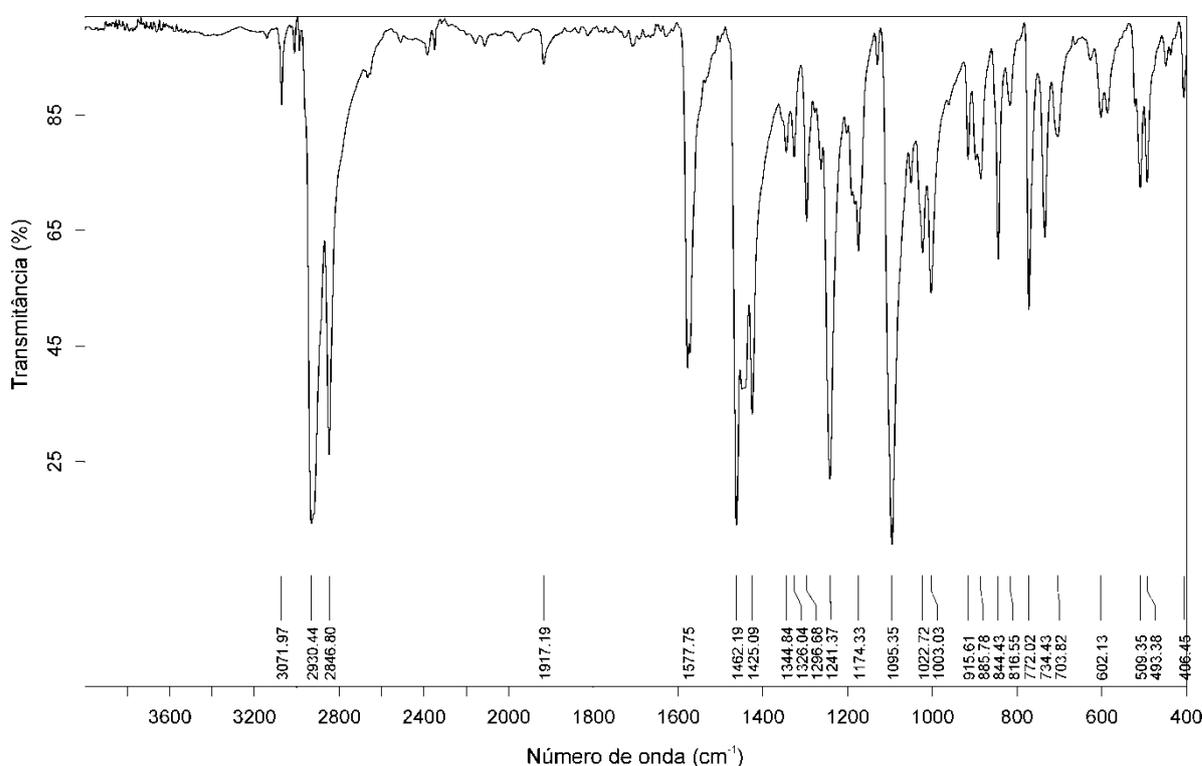
Operação de simetria: ( ' ) = 1-x, 1-y, -z.

Os valores de comprimentos e ângulos de ligação para o composto **1** estão de acordo com os valores existentes na literatura, como nos compostos [PdCl(μ-TePh)(PPh<sub>2</sub>Py)]<sub>2</sub><sup>19</sup> e [PdCl(μ-TePh)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub><sup>19</sup>.

O composto **1** não apresenta interações intermoleculares Pd···Pd<sup>3a, 3c, 3d</sup> na rede cristalina devido à disposição dos ligantes {Te(2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>} em configuração *anti* e, também, devido ao impedimento estérico causado pelos ligantes PCy<sub>3</sub>, que contém um ângulo de cone de Tolman muito elevado, em torno dos átomos de paládio. Esses ligantes impossibilitaram a ocorrência de interações intermoleculares Pd···Pd devido ao impedimento estérico em torno do eixo de coordenação axial dos átomos de paládio.

O composto **1** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e o espectro gerado, como mostra a Figura 18, evidencia as principais bandas de

absorção dos grupamentos orgânicos pertencentes aos ligantes  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  e  $\text{PCy}_3$ . Evidenciam-se bandas de absorção em  $2930,44$  e  $2846,80 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$  dos ligantes  $\text{PCy}_3$ . Além disso, três bandas de absorção entre  $1600$  e  $1400 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$  dos ligantes  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$ . Na região entre  $510$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$  encontra-se uma banda de absorção que corresponde ao estiramento  $\nu(\text{C-P})$  dos ligantes  $\text{PCy}_3$ . Outras bandas de absorção, encontradas no espectro de infravermelho, estão representadas na Tabela 5 abaixo.



**Figura 18.** Espectro de infravermelho do composto **1**.

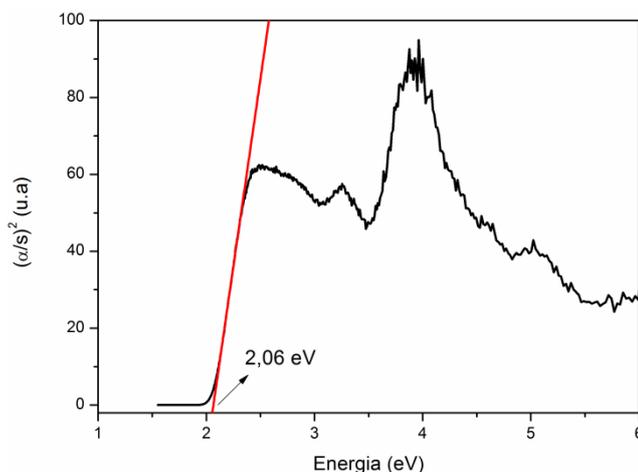
**Tabela 5.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas no espectro de infravermelho do composto **1**.

Estiramentos e deformações	Bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3071,97
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$	2930,44
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$	2846,80
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1577,75

	1462,19
	1425,09
$\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1095,35
	1022,72
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	734,43
	703,82
$\nu(\text{C}-\text{P})$	509,35

$\nu$  = estiramento;  $\nu_s$  = estiramento simétrico;  $\nu_{as}$  = estiramento assimétrico;  $\delta_p$  = deformação no plano;  $\delta_{fp}$  = deformação fora do plano;  $\nu_{Arom}$  = estiramento de um aromático;  $\nu_{Alif}$  = estiramento de um carbonó alifático.

Através da análise de espectroscopia na região do UV-Vis, foi determinada a energia do *band gap* para o composto **1**. Os dados de reflectância difusa foram convertidos em dados de absorvância, utilizando-se a função Kubelka-Munk<sup>18</sup> (descrito na seção 4.1.4.). O valor da energia do *band gap* calculado para este composto é de 2,06 eV, como mostra a Figura 19. Este valor estimado encontra-se na faixa de energia característica de compostos semicondutores<sup>8</sup>.



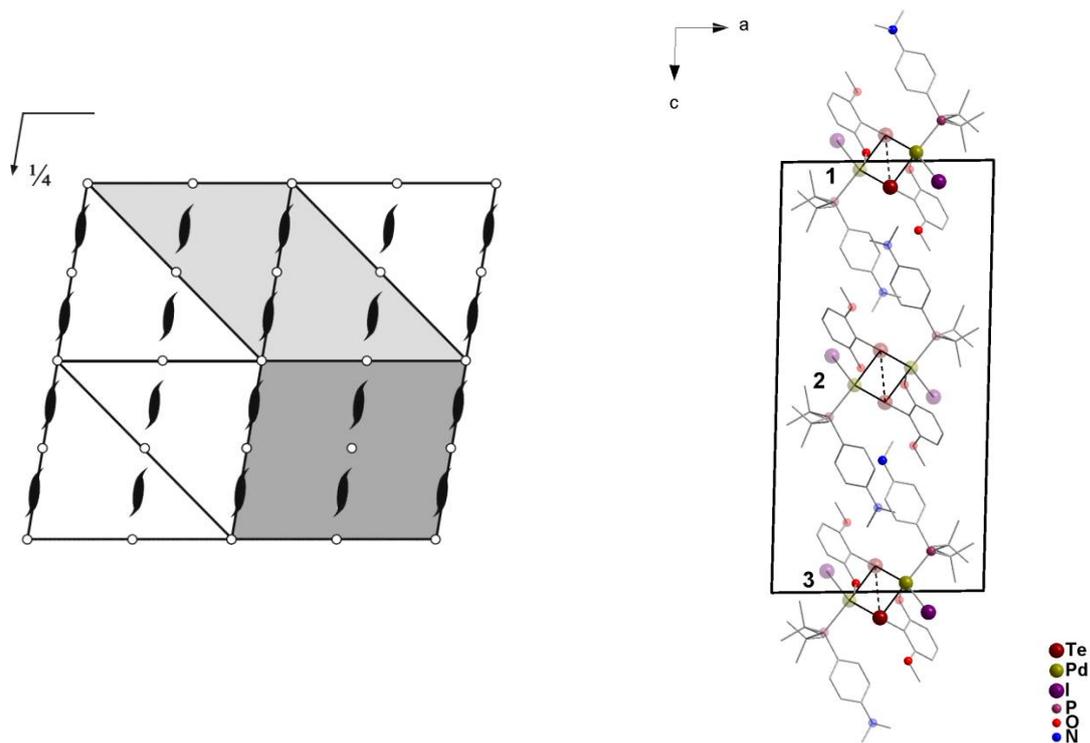
**Figura 19.** Espectro de absorção do composto **1** na região do UV-Vis.

5.2.2. Composto  $[\text{Pd}_2]_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{PR}_2\text{R}')_2)\}_2 \cdot 2\text{MeCN}$  – R = *terc*-butil; R' = 4-*N,N*-dimetilanilina (**2**)

O composto **2** foi obtido através da reação entre o ditelureto de *bis*(2,6-dimetoxibenzeno) e iodeto de paládio, utilizando-se (4-(*N,N*-dimetilamino)fenil)di-*terc*-butil fosfina como ligante, conforme descrito na seção 4.2.2.2.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **2** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$  (número 14 na *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2013<sup>21</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2013<sup>22</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de duas moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local  $\bar{1}$  pertencente ao mesmo.

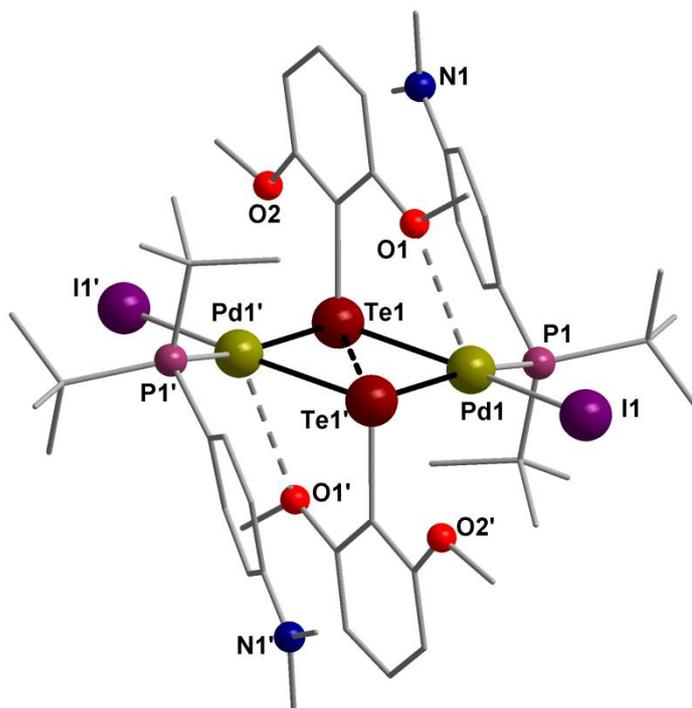
Na Figura 20a, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/c$  e, na Figura 20b, tem-se a projeção da cela unitária do composto **2** na direção cristalográfica [010]. Pode-se observar que a molécula 1, em tons escuros, está relacionada com a molécula 2, em tons claros, através de um eixo de rotação-translação  $2_1$ . Isto significa que a molécula 1, situada no plano  $ac$  (o centro da molécula 1 está exatamente no plano  $ac$ , por isso metade da molécula apresenta tons claros e a outra metade, tons escuros), é operada por uma rotação de ordem 2 seguida de uma translação na direção [010] originando a molécula 2, a qual está à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  em tons claros. Da mesma forma, as moléculas 2 e 3 estão relacionadas entre si. Ainda, a molécula 1 está relacionada com a molécula 2 através de um plano de espelhamento-deslizamento em  $c$ . Isto significa que a molécula 1 é operada por um plano de espelhamento, situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ , seguido de um deslizamento na direção [001] gerando a molécula 2, a qual encontra-se à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 2 e 3 estão relacionadas entre si. Além disso, as moléculas 1, 2 e 3 possuem um centro de inversão no centro de cada uma delas, o qual pode ser verificado, por exemplo, pelos átomos de iodo destas moléculas.



**Figura 20.** (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/c$  (cinza escuro) extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> e (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **2** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto podem ser encontradas na Tabela 1 (Capítulo 4 – Parte Experimental).

Através da análise por difração de raios X em monocristal, pode-se inferir que o composto apresenta fórmula molecular  $[\text{Pd}_2]_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2\cdot 2\text{MeCN}$ , com  $\text{R} = \textit{terc}$ -butil;  $\text{R}' = 4\text{-}N,N$ -dimetilanilina, conforme representado na Figura 21.



**Figura 21.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\text{I}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2](\text{PR}_2\text{R}')_2 \cdot 2\text{MeCN}$  (**2**). Os átomos de hidrogênio e os solvatos foram omitidos para maior clareza. Operação de simetria utilizada: ( ' ) = 1-x, 1-y, 1-z.

A estrutura molecular deste composto é constituída por dois ligantes  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$ , dois átomos de paládio, dois iodidos terminais e dois ligantes (4-(*N,N'*-dimetilamino)fenil)di-*terc*-butil fosfina. A esfera de coordenação dos átomos de paládio(II) é constituída por dois ligantes  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$ , os quais conectam os dois átomos de paládio do núcleo por pontes do tipo  $(\mu\text{-TeR})^-$  em configuração *anti*, um ligante iodido e um ligante (4-(*N,N'*-dimetilamino)fenil)di-*terc*-butil fosfina, conferindo uma geometria quadrática para os átomos envolvidos. A influência *trans* da fosfina também pode ser observada através dos comprimentos de ligação Pd-Te que se possuem valores de 2,5752(5) Å (Pd-Te *trans* ao I<sup>-</sup>) e 2,6093(5) Å (Pd-Te *trans* à fosfina). A distância entre os átomos de telúrio é de 3,2069(7) Å, podendo ser considerado como uma interação  $\text{Te}\cdots\text{Te}^{11}$ .

A disposição desta fosfina bastante impedida, no empacotamento cristalino, favoreceu a torção do ligante telurolato, ocorrendo a interação entre os átomos de Pd(1) $\cdots$ O(1) de 3,1922(5) Å. Este valor é significativamente menor em relação à interação Pd(1) $\cdots$ O(2)' de 3,4461(1) Å do composto **1**.

Os ângulos de ligação que compõem a esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 76,4 a 101,75(3)°. Outros comprimentos e ângulos de ligação deste composto estão representados na Tabela 6. A projeção ORTEP<sup>24</sup> do composto **2** pode ser observada na Figura A.2 do Anexo A.

**Tabela 6.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [Pd<sub>2</sub>I<sub>2</sub>{μ-Te((2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PR<sub>2</sub>R')<sub>2</sub>]}·2MeCN (**2**). O desvio padrão está representado entre parênteses.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)	
Te(1)-Pd(1)	2,5752(5)	Te(1)'-Pd(1)-Te(1)	76,418(15)
Te(1)-Pd(1)'	2,6093(5)	P(1)-Pd(1)-Te(1)'	166,04(3)
Pd(1)-Te(1)'	2,6094(5)	P(1)-Pd(1)-Te(1)	96,70(3)
Te(1)···Te(1)'	3,2069(7)	Te(1)-Pd(1)-I(1)	161,551(16)
Pd(1)-P(1)	2,3814(11)	Te(1)'1-Pd(1)-I(1)	85,572(17)
Pd(1)-I(1)	2,6997(5)	P(1)-Pd(1)-I(1)	101,75(3)
Te(1)-C(1)	2,121(4)	Pd(1)-Te(1)-Pd(1)'	103,582(15)
Pd(1)···O(1)	3,1922(5)	C(1)-Te(1)-Pd(1)	102,16(12)
Pd···Pd (intramolecular)	4,0739(5)	C(1)-Te(1)-Pd(1)'	92,47(11)
		C(1)-Te(1)-Te(1)'	101,78(12)
		Pd(1)-Te(1)-Te(1)'	52,272(11)
		Pd(1)'-Te(1)-Te(1)'	51,311(12)

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

Para o composto **2**, os valores de comprimentos e ângulos de ligação estão de acordo com dados existentes na literatura, como no composto [Pd<sub>2</sub>Hg<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>{Te((2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}]·2DMF<sup>18</sup>.

O composto **2** não apresenta interações intermoleculares Pd···Pd<sup>3a, 3c, 3d</sup> na rede cristalina devido à disposição dos grupamentos orgânicos ligados ao átomo de telúrio em configuração *anti* e, também, pela disposição e grande volume dos ligantes fosfina que causam impedimento estérico em torno dos átomos de paládio. Esses ligantes citados anteriormente impedem a aproximação das unidades moleculares, pois não deixam livre a posição axial dos átomos de paládio para que estes possam estabelecer uma interação entre si.

O composto **2** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e o espectro gerado, como mostra a Figura 22, evidencia as principais bandas de absorção dos grupamentos orgânicos pertencentes aos ligantes  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  e (4-(*N,N'*-dimetilamino)fenil)*di-terc*-butil fosfina. Evidenciam-se as bandas de absorção em 3077, 2859 e 2830  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos  $\nu_s(\text{C-H})_{\text{Arom}}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_3)$  e  $\nu_s(\text{O-CH}_3)$ , respectivamente, do ligante  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$ . Além disso, duas bandas de absorção em 2962 e 2891  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  e  $\nu_s(\text{CH}_3)$ , respectivamente, do ligante (4-(*N,N'*-dimetilamino)fenil)*di-terc*-butil fosfina. Na região entre 1598 e 1425  $\text{cm}^{-1}$ , encontram-se quatro bandas de absorção que correspondem ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$  pertencente ao ligante  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$ . Em 1245 e 1017  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se duas bandas de absorção que correspondem aos estiramentos  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$  e  $\nu_s(\text{C-O-C})$  do ligante telurolato. Em 501  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se uma banda de absorção que corresponde ao estiramento  $\nu(\text{C-P})$  do ligante fosfina. Outras bandas de absorção, encontradas no espectro de infravermelho, estão representadas na Tabela 7 abaixo.

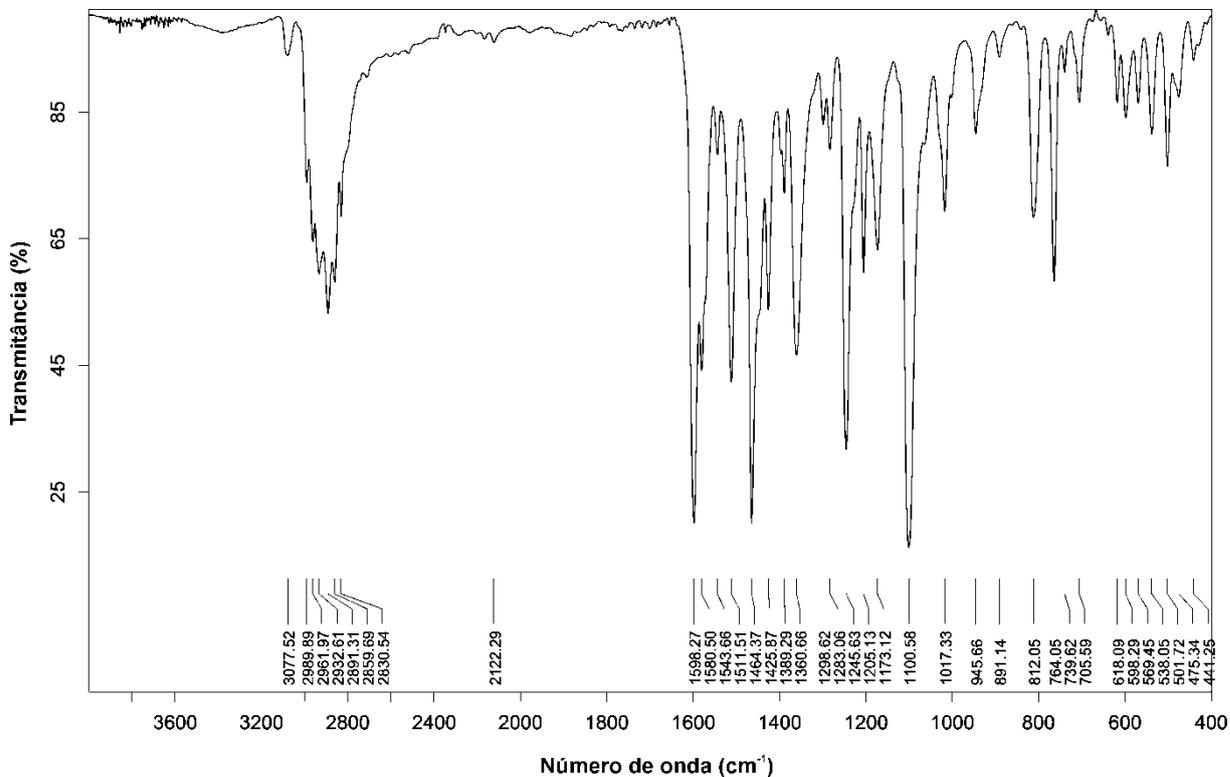


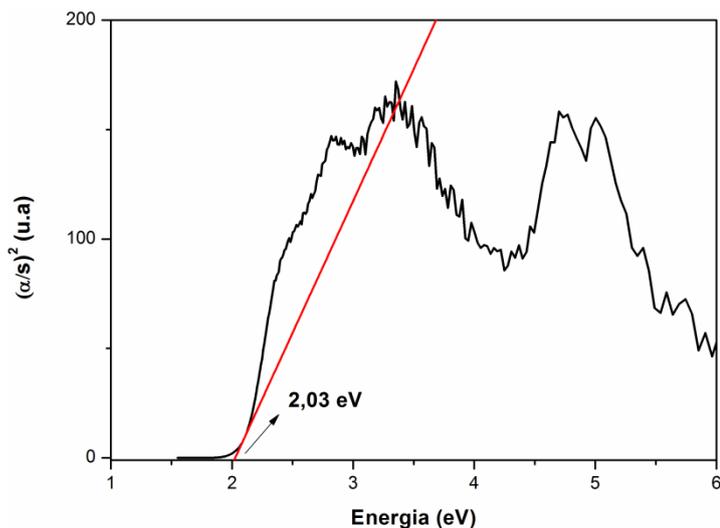
Figura 22. Espectro de infravermelho do composto **2**.

**Tabela 7.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas no espectro de infravermelho do composto **2**.

Estiramientos e deformações	Bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3077,52
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2961,97
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2891,31
$\nu_{\text{as}}(\text{O-CH}_3)$	2859,69
$\nu_{\text{s}}(\text{O-CH}_3)$	2830,54
$\nu(\text{C=C})$	1598,27
	1580,50
	1464,37
	1425,87
$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$	1245,63
$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$	1017,33
$\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H})$	1100,58
	1022,72
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$	764,05
	739,62
$\nu(\text{C-P})$	501,72

$\nu$  = estiramento;  $\nu_{\text{s}}$  = estiramento simétrico;  $\nu_{\text{as}}$  = estiramento assimétrico;  $\delta_{\text{p}}$  = deformação no plano;  $\delta_{\text{fp}}$  = deformação fora do plano;  $\nu_{\text{Arom}}$  = estiramento de um aromático.

Através da análise de espectroscopia na região do UV-Vis, foi determinada a energia do *band gap* para o composto **2**. O valor da energia do *band gap* calculado para este composto é de 2,03 eV, como mostra a Figura 23. Este valor estimado encontra-se na faixa de energia característica de compostos semicondutores<sup>8</sup>.



**Figura 23.** Espectro de absorção do composto **2** na região do UV-Vis.

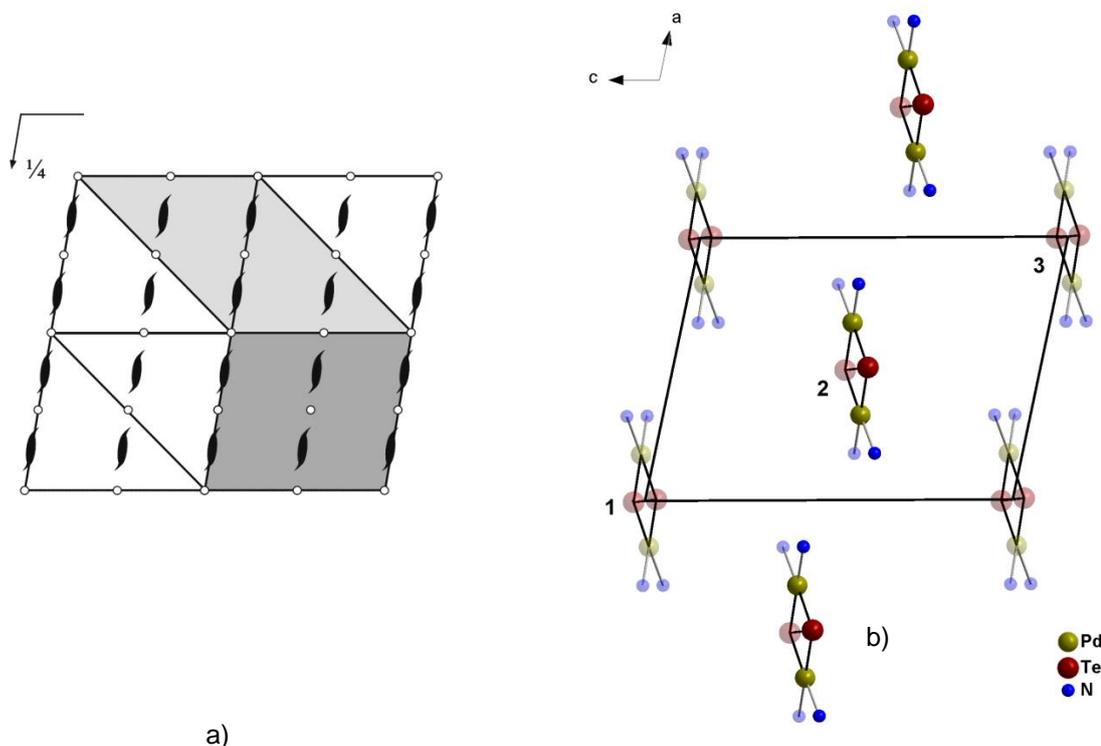
### 5.2.3. Composto $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{phen})_2][\{\text{HgBr}_3(\text{phen})\}_2]$ (**3**)

O composto **3** foi obtido pela reação entre o *bis*(2,6-dimetoxibenzeno)telurolato de mercúrio e brometo de paládio, utilizando-se fenantrolina (phen) como ligante, conforme descrito na seção 4.2.2.3.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **3** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (número 14 na *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/n$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2013<sup>21</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2013<sup>22</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de dois cátions e quatro ânions na cela unitária deste composto, onde cada cátion contém simetria local  $\bar{1}$  e cada ânion contém simetria local 1. Porém os ânions estão relacionados entre si por um centro de inversão na cela unitária deste composto.

Na Figura 24a, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/n$  e, na Figura 24b, tem-se a projeção da cela unitária do composto **3** na direção cristalográfica [010]. Pode-se observar que a molécula 1, em tons claros, está relacionada com a molécula 2, em tons escuros, através de um eixo de rotação-translação  $2_1$ . Isto significa que a molécula 1, a  $\frac{1}{2}$  abaixo do plano *ac*, é operada por uma rotação de ordem 2 seguida de uma translação na direção [010]

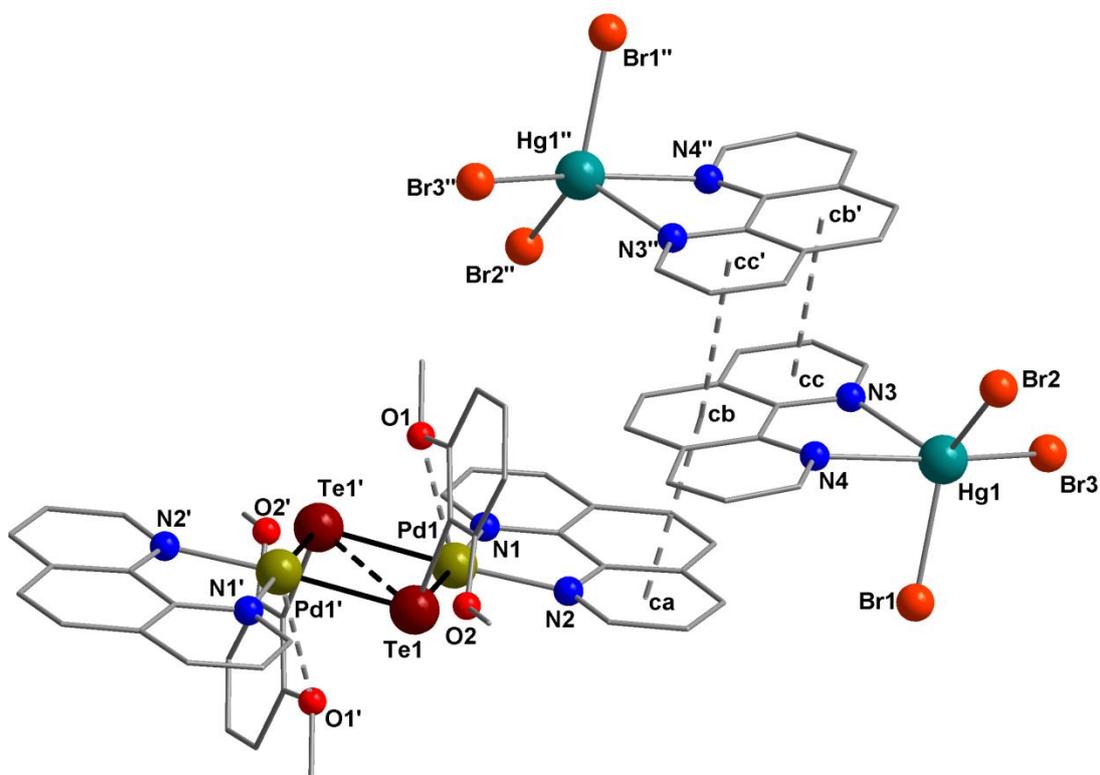
originando a molécula 2, a qual está no plano  $ac$  (o centro da molécula 2 está exatamente no plano  $ac$ , por isso metade da molécula apresenta tons claros e a outra metade, tons escuros). Da mesma forma, as moléculas 2 e 3 estão relacionadas entre si. Ainda, as moléculas 1, 2 e 3 estão relacionadas entre si através de um plano de espelhamento-deslizamento em  $n$  (onde  $n$  é a diagonal formada pelo plano  $ac$ ). Isto significa que a molécula 1, a qual encontra-se à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$ , é operada por um plano de espelhamento, à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ , seguido de um deslizamento  $n$ , gerando a molécula 2, a qual encontra-se no plano  $ac$ . À seguir, a molécula 2 é operada por um plano de espelhamento, à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ , seguido de um deslizamento  $n$ , gerando a molécula 3, a qual encontra-se à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  em tons claros.



**Figura 24.** (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/n$  (cinza claro) extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> e (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **3** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio, os contra-íons e os grupamentos orgânicos.

Na Tabela 2 (Capítulo 4 – Parte Experimental) podem ser encontradas informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

Através da análise por difração de raios X em monocristal, evidenciou-se que o composto apresenta fórmula molecular  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}(\text{phen})_2][\{\text{HgBr}_3(\text{phen})\}_2]$ , como mostra a Figura 25, contendo uma parte catiônica incluindo os átomos de paládio e dois contra-íons incluindo os átomos de mercúrio.



**Figura 25.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}(\text{phen})_2][\{\text{HgBr}_3(\text{phen})\}_2]$  (**3**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas: ( ' ) =  $-x, 1-y, -z$  e ( '' ) =  $1-x, 1-y, 1-z$ .

O composto **3** é constituído por uma unidade catiônica  $[\text{Pd}_2\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}(\text{phen})_2]^{2+}$  e duas unidades aniônicas  $[\text{HgBr}_3(\text{phen})]^-$ . A unidade catiônica é constituída por dois átomos de paládio, dois ligantes  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}^-$  e dois ligantes phen. Cada átomo de paládio(II) está coordenado a dois ligantes  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}^-$  dispostos em uma configuração *anti*, os quais conectam os átomos de paládio por pontes do tipo  $\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}^-$ , e um ligante quelato phen, conferindo uma geometria de coordenação quadrática para os

átomos envolvidos. Os comprimentos de ligação Pd-Te encontram-se na faixa de 2,5202(6) a 2,5283(6) Å e Pd-N na faixa de 2,092(5) a 2,099(5) Å. Os ângulos de ligação que compõem a esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 80,0(2) a 101,40(15)°. A distância entre os átomos de telúrio é de 3,2740(1) Å, podendo ser considerada como uma interação Te...Te<sup>11</sup>. O composto **3** também possui interações Pd...O da ordem de 2,9787(1) Å.

Cada unidade aniônica é constituída por um átomo de mercúrio(II), três ligantes bromido (Br<sup>-</sup>) e um ligante phen, conferindo uma geometria de coordenação bipirâmide trigonal distorcida para os átomos de mercúrio. Os ângulos de ligação equatoriais da bipirâmide trigonal são: 66,72(17)° para N(3)-Hg(1)-N(4), 92,44(12) para N(3)-Hg(1)-Br(3) e 158,11(12)° para N(4)-Hg(1)-Br(3); e o ângulo axial Br(2)-Hg(1)-Br(1) é de 122,04(2)°. Outros comprimentos e ângulos de ligação deste composto estão representados na Tabela 8. A projeção ORTEP<sup>24</sup> do composto **3** pode ser observada na Figura A.3 do Anexo A.

**Tabela 8.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [Pd<sub>2</sub>{μ-Te((2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(phen)<sub>2</sub>][{HgBr<sub>3</sub>(phen)}<sub>2</sub>] (**3**). O desvio padrão está representado entre parênteses.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)	
Pd(1)-Te(1)	2,5202(6)	Te(1)-Pd(1)-Te(1)'	80,86(2)
Pd(1)-Te(1)'	2,5283(6)	N(2)-Pd(1)-Te(1)	101,40(15)
Pd(1)-N(1)	2,092(5)	N(1)-Pd(1)-N(2)	80,0(2)
Pd(1)-N(2)	2,099(5)	N(1)-Pd(1)-Te(1)'	97,76(15)
Hg(1)-N(3)	2,460(5)	N(1)-Pd(1)-Te(1)	178,53(15)
Hg(1)-N(4)	2,513(5)	N(2)-Pd(1)-Te(1)'	176,82(14)
Hg(1)-Br(1)	2,6318(7)	N(3)-Hg(1)-N(4)	66,72(17)
Hg(1)-Br(2)	2,5940(6)	N(4)-Hg(1)-Br(3)	158,11(12)
Hg(1)-Br(3)	2,6686(6)	N(3)-Hg(1)-Br(3)	92,44(12)
Te(1)-C(1)	2,097(6)	Br(2)-Hg(1)-Br(1)	122,04(2)
Te...Te	3,2740(1)	Pd(1)-Te(1)-Pd(1)'	99,141(19)
Pd(1)...O(1)	2,9787(1)	C(1)-Te(1)-Pd(1)	99,59(16)
Pd...Pd (intramolecular)	3,8430(1)	C(1)-Te(1)-Pd(1)'	95,76(16)
		Pd(1)-Te(1)-Te(1)'	49,678(1)

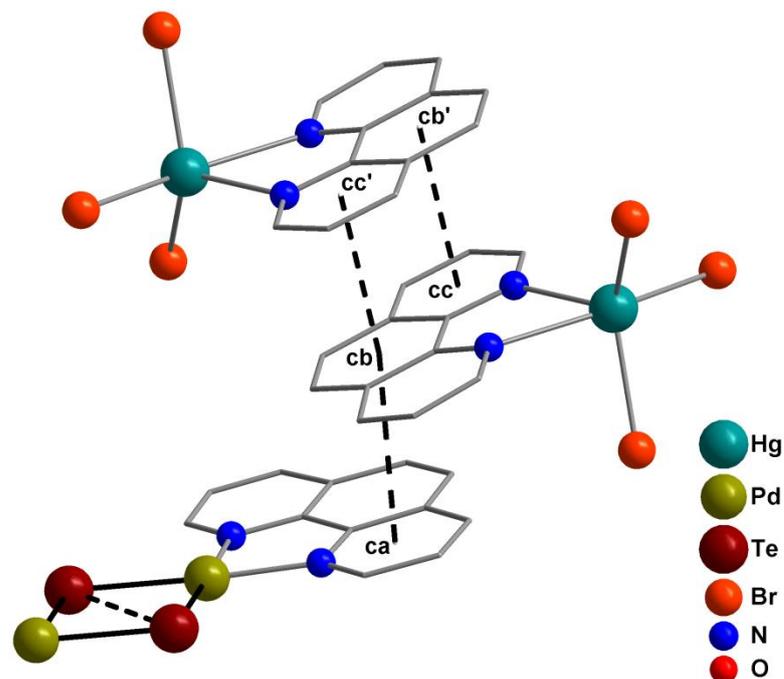
---

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

Um modo de coordenação similar ao composto **3** foi reportado por Kedarnath, Jain e colaboradores<sup>16</sup> para o composto  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-}2\text{-TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}_2(\text{dppp})_2]\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Este também é um composto dinuclear com núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeR}_2)]$  onde os ligantes teluroolato, em configuração *anti*, conectam os átomos de paládio por pontes do tipo  $(\mu\text{-}2\text{-TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N})^-$ . Além disso, este composto também possui os átomos de paládio coordenados a ligantes bidentados, semelhante ao que ocorre para o composto **3**.

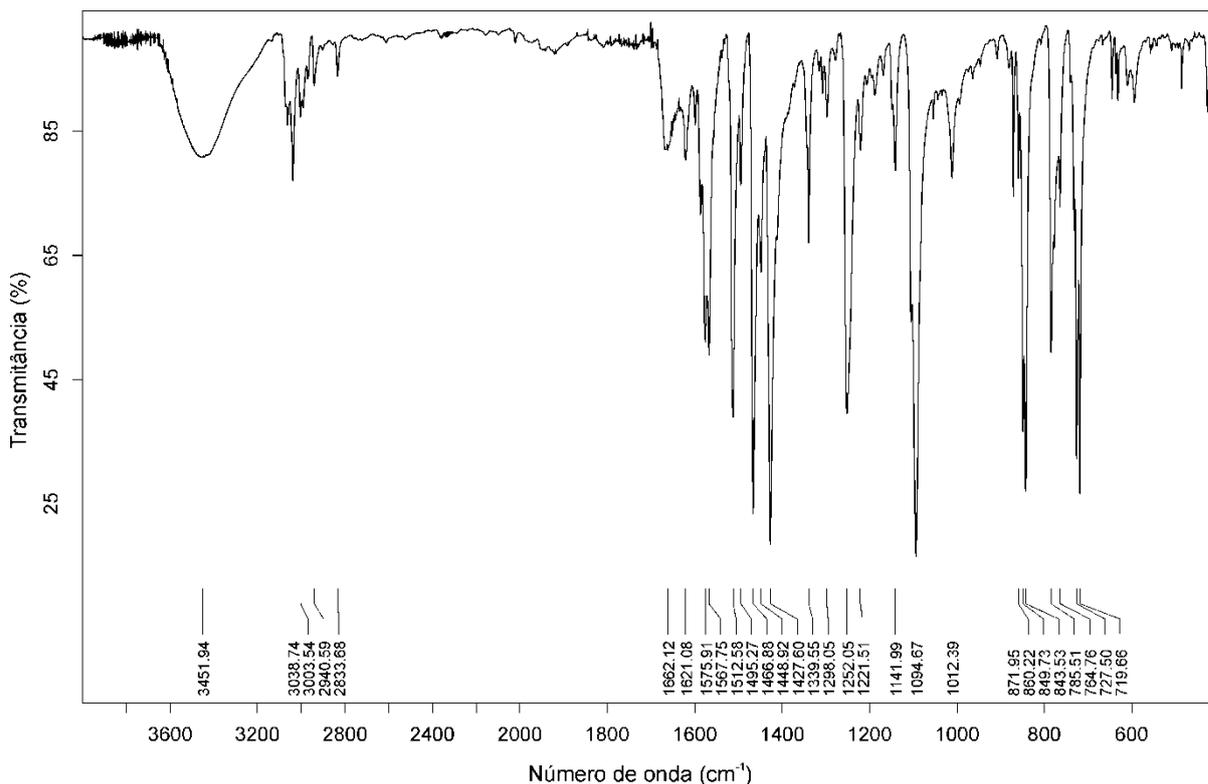
O empacotamento cristalino do composto **3** leva à aproximação dos anéis aromáticos dos ligantes phen das unidade catiônicas e das unidades aniônicas. Esta aproximação, evidenciada na Figura 26, conduz a interações intermoleculares  $\pi\text{-}\pi$ <sup>26</sup>, do tipo emparelhamento  $\pi$ , entre os átomos centroides (ca...cb e cb...cc'/cc...cb') dos anéis aromáticos dos ligantes phen da ordem de 3,5442(1) Å e 3,5327(1) Å, respectivamente. Logo, a maneira como as moléculas se dispõem na rede cristalina do composto **3** impossibilita a ocorrência de interações intermoleculares Pd...Pd<sup>3a, 3c, 3d</sup>.

Manimaran e colaboradores<sup>26b</sup> reportaram a síntese do composto *cis*- $[\text{pic}(\text{CO})_3\text{Re}(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_5)_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{pic}]$  contendo interações intermoleculares  $\pi\text{-}\pi$ <sup>26</sup>, do tipo emparelhamento  $\pi$ , da ordem de 3,818 Å.



**Figura 26.** Representação das interações intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos dos ligantes phen no composto **3**. Alguns átomos foram omitidos para maior clareza.

O composto **3** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e o espectro gerado, como mostra a Figura 27, evidencia as principais bandas de absorção dos grupamentos orgânicos pertencentes aos ligantes  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  e phen. Evidenciam-se as bandas de absorção em  $3038,74$  e  $3003,54\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$  pertencentes aos ligantes  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  e phen. Além disso, duas bandas de absorção em  $2940,59$  e  $2833,68\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})_{\text{Met}}$ , características da metila pertencente ao grupamento metóxi do ligante  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$ . Na região entre  $1575,91$  a  $1427,60\text{ cm}^{-1}$  encontram-se quatro bandas de absorção que correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  dos anéis aromáticos dos ligantes  $\{\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}^-$  e phen e também aos estiramentos  $\nu(\text{C-N})$  do ligante phen. Outras bandas de absorção, encontradas no espectro de infravermelho, estão representadas na Tabela 9 abaixo.



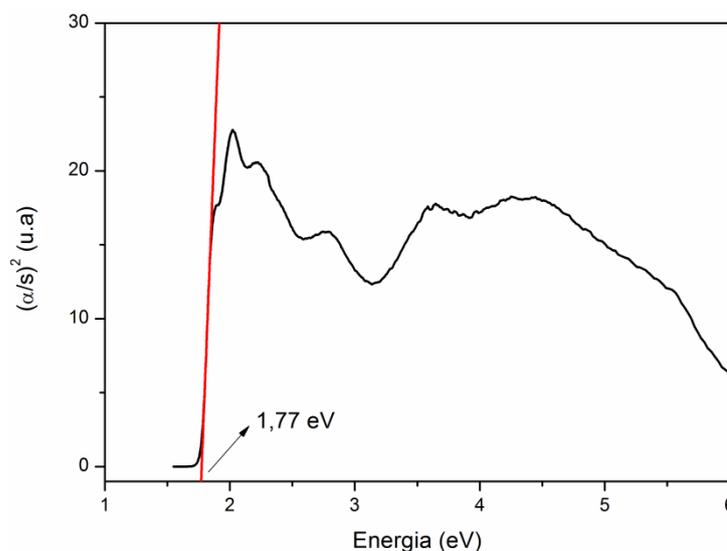
**Figura 27.** Espectro de infravermelho do composto **3**.

**Tabela 9.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas no espectro de infravermelho do composto **3**.

Estiramentos e deformações	Bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3038,74 3003,54
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Met}}$	2940,59
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Met}}$	2833,68
$\nu(\text{C}=\text{C})/\nu(\text{C}=\text{N})$	1575,91 1567,75 1466,88 1427,60
$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1252,05
$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1094,67
$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1141,99 1012,39
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	785,51 764,76

$\nu$  = estiramento;  $\nu_{\text{s}}$  = estiramento simétrico;  $\nu_{\text{as}}$  = estiramento assimétrico;  $\delta_{\text{p}}$  = deformação no plano;  $\delta_{\text{fp}}$  = deformação fora do plano;  $\nu_{\text{Arom}}$  = estiramento de um aromático;  $\nu_{\text{Met}}$  = estiramento de uma metila.

Através da análise de espectroscopia na região do UV-Vis, foi determinada a energia do *band gap* para o composto **3**. O valor da energia do *band gap* calculado para este composto é de 1,77 eV, como mostra a Figura 28. Este valor estimado encontra-se na faixa de energia característica de compostos semicondutores<sup>8</sup>.



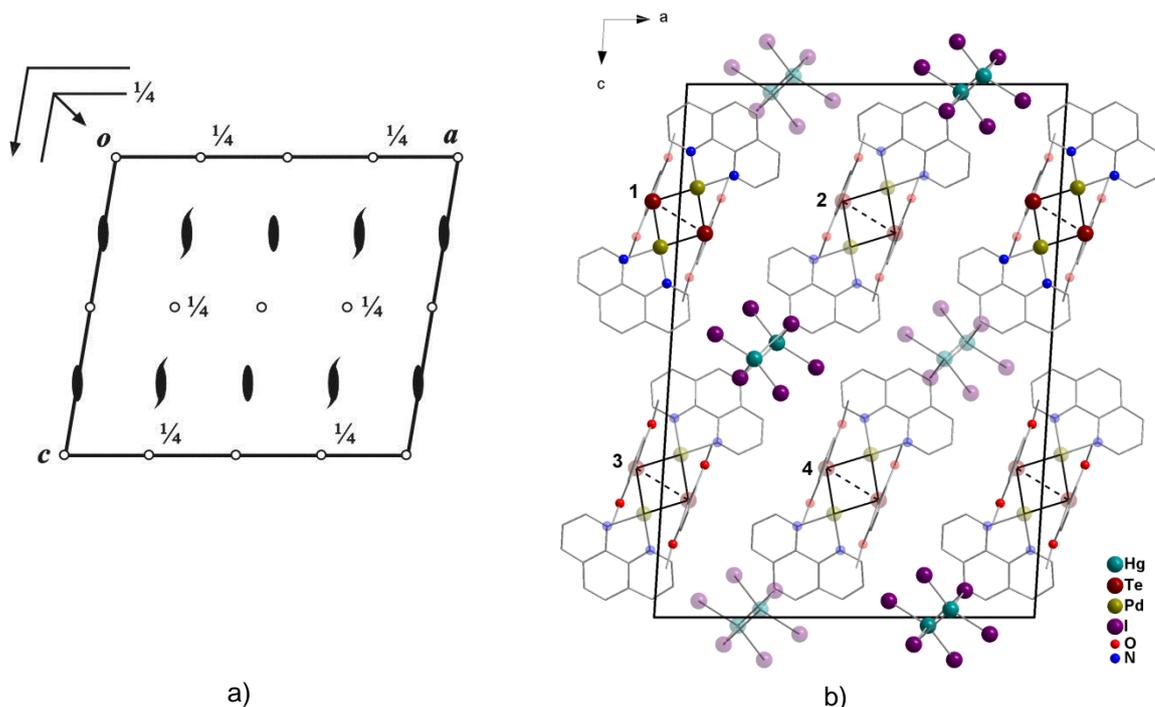
**Figura 28.** Espectro de absorção do composto **3** na região do UV-Vis.

#### 5.2.4. Composto $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{phen})_2][\text{Hg}_2\text{I}_6][\text{Hg}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ (4)

O composto **4** foi sintetizado nas mesmas condições reacionais e materiais de partida que o composto **3**, porém utilizou-se iodeto de paládio ao invés de brometo de paládio, conforme descrito na seção 4.2.2.4.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **4** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $C2/c$  (número 15 na *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $C2/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2013<sup>21</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2013<sup>22</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de quatro cátions, quatro ânions e quatro moléculas neutras na cela unitária deste composto, onde cada um destes contém simetria local  $\bar{1}$ .

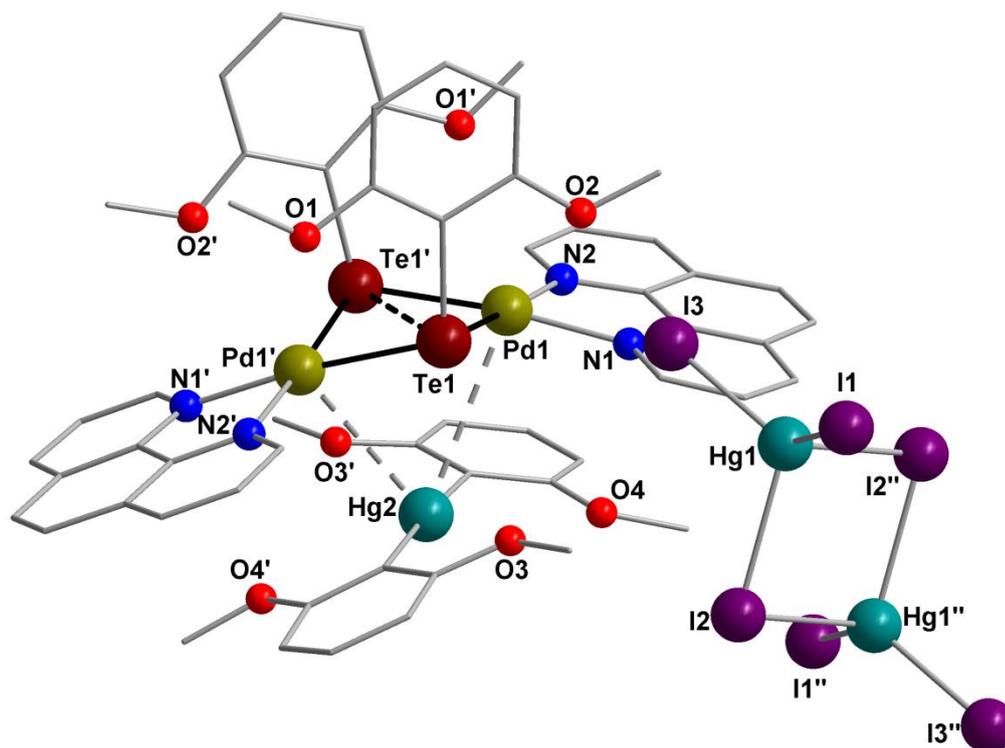
Na Figura 29a, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $C2/c$  e, na Figura 29b, tem-se a projeção da cela unitária do composto **4** na direção cristalográfica [010]. Pode-se observar que a molécula 1, em tons escuros, está relacionada com a molécula 2, em tons claros, através de um eixo de rotação-translação  $2_1$ . Isto significa que a molécula 1, situada no plano  $ac$  (com os grupamentos 2,6-dimetoxibenzeno virados para trás do plano em tons claros e o resto da molécula à frente do plano em tons escuros), é operada por uma rotação de ordem 2 seguida de uma translação na direção [010] originando a molécula 2, a qual situa-se à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  em tons claros. Da mesma forma, as moléculas 3 e 4 estão relacionadas entre si, porém a molécula 3 possui os grupamentos 2,6-dimetoxibenzeno virados para frente do plano  $ac$  (em tons escuros) e o resto da molécula para trás do plano  $ac$  (em tons claros) gerando, assim, a molécula 4 que encontra-se à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  (em tons claros). Ainda, as moléculas 1 e 4 estão relacionadas entre si através de um plano de espelhamento-deslizamento em  $n$  situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$  (onde  $n$  é a diagonal formada pelo plano  $ac$ ). Isto significa que a molécula 1, situada no plano  $ac$  em tons escuros e com os grupamentos 2,6-dimetoxibenzeno virados para trás do plano em tons claros, é operada por um plano de espelhamento, situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ , seguido de um deslizamento  $n$ , gerando a molécula 4 em tons claros, à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  e com os grupamentos 2,6-dimetoxibenzeno virados para a frente do plano. À seguir, a molécula 1, em tons escuros e com os grupamentos 2,6-dimetoxibenzeno virados para trás do plano em tons claros, é operada por um plano de espelhamento, no plano  $ac$ , seguido de um deslizamento na direção [001], gerando a molécula 3, a qual encontra-se no plano  $ac$  com os grupamentos 2,6-dimetoxibenzeno virados para a frente do plano em tons escuros e o resto da molécula para trás em tons claros. As moléculas 1, 2, 3 e 4 possuem, em seus centros, um eixo de rotação de ordem 2, o qual gera as próprias moléculas nas suas posições originais.



**Figura 29.** (a) Representação dos operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial  $C2/c$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> e (b) Representação sistemática da célula unitária do composto **4** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os grupamentos  $[\text{Hg}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ .

Na Tabela 2 (Capítulo 4 – Parte Experimental) podem ser encontradas informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

Através da análise por difração de raios X em monocristal, pode-se observar que o composto apresenta fórmula molecular  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2(\text{phen})_2][\text{Hg}_2\text{I}_6][\text{Hg}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ , conforme representado na Figura 30.



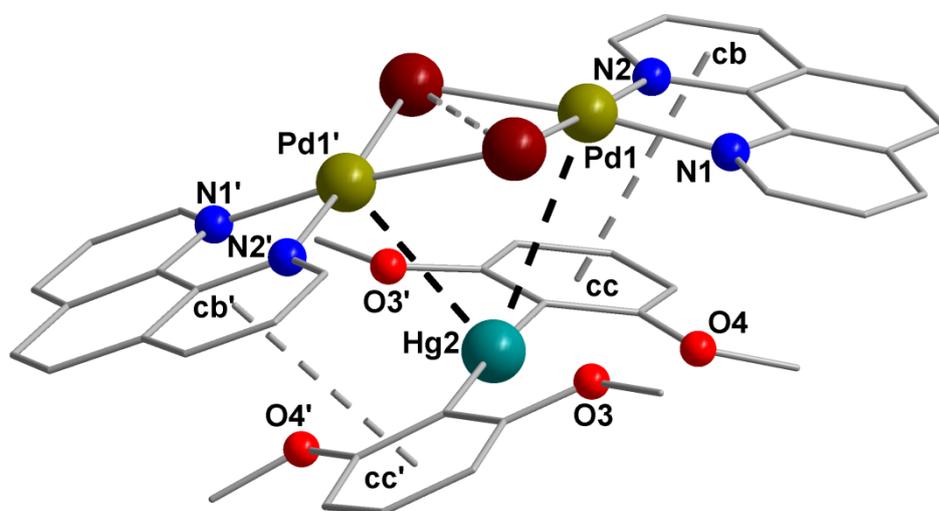
**Figura 30.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{phen})_2][\text{Hg}_2\text{I}_6][\text{Hg}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$  (**4**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas: ( ' ) =  $1-x, y, 0,5-z$  e ( '' ) =  $1,5-x, 1,5-y, 1-z$ .

O composto **4** é constituído por uma unidade catiônica  $[\text{Pd}_2\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{phen})_2]^{2+}$ , uma unidade aniônica  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  e um produto de decomposição  $[\text{Hg}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$  proveniente do ligante *bis*(2,6-dimetoxibenzeno)teluroolato de mercúrio. A unidade catiônica contém dois átomos de paládio, dois ligantes  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  e dois ligantes phen. Cada átomo de paládio(II) tem coordenado a ele dois ligantes  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  dispostos em configuração *syn*, os quais conectam os átomos de paládio por pontes do tipo  $\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$ , e um ligante phen, conferindo uma geometria de coordenação quadrática. Os comprimentos de ligação Pd-Te encontram-se na faixa de 2,5467(7) a 2,5498(6) Å e Pd-N na faixa de 2,098(6) a 2,106(6) Å. Evidencia-se uma interação Te...Te da ordem de 3,2977(1) Å<sup>11</sup>. Os ângulos de ligação que compõem a esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 79,6(2) a 100,37(16)°. A unidade aniônica é constituída por dois átomos de mercúrio coordenados a seis átomos de iodo em uma estrutura dinuclear, com comprimentos de ligação Hg-I na faixa de 2,6869(9) a 2,9235(9) Å. A geometria de coordenação

dos átomos de mercúrio é tetraédrica, com ângulos de ligação na faixa de 93,10(2) a 124,30(3)°.

Este composto possui um produto de decomposição em sua estrutura cristalina  $[\text{Hg}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ , o qual provém do ligante *bis*(2,6-dimetoxibenzeno)telurolato de mercúrio. Pode-se perceber a ruptura das ligações Te-C com posterior perda de telúrio elementar no meio de reação. As ligações E-C (calcogênio-carbono) são mais fracas quanto maior o núcleo do átomo de calcogênio, ou seja, precisa-se fornecer menor energia para romper esta ligação descendo no grupo. A clivagem de ligações E-C são conhecidas e já reportadas na literatura<sup>13, 17</sup>.

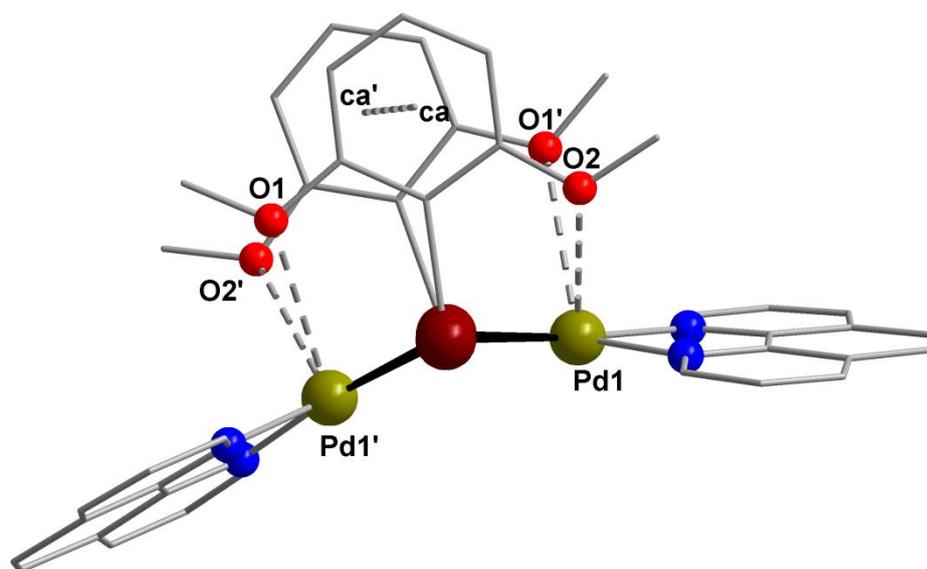
Evidenciam-se interações<sup>11</sup> Pd...Hg de 3,6098(1) Å ( $\sum rc = 2,71$  Å e  $\sum rvdw$  Pd...Hg = 4,1 Å) e interações  $\pi$ - $\pi$ <sup>26</sup>, do tipo emparelhamento  $\pi$ , entre os átomos centroides (cb...cc e cb'...cc') dos anéis aromáticos dos ligantes phen de 3,6558(1) Å. Por este motivo, o composto **4** não possui interações intermoleculares Pd...Pd<sup>3a, 3c, 3d</sup>, como pode ser visto na Figura 31.



**Figura 31.** Representação das interações Pd...Hg e  $\pi$ - $\pi$  na estrutura molecular do composto **4**. Alguns átomos, interações e nomeações foram omitidos para maior clareza.

A existência das interações Pd...Hg proporcionou a acomodação dos grupamentos  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  acima do plano do núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeR}_2)]$ . Assim, estas interações Pd...Hg acarretaram na destruição da planaridade do núcleo e, por consequência, originando um núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeR}_2)]$  em forma de “chapéu”. Devido a esse fato, os grupamentos  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  se alinharam face a face

de forma a estabelecer uma interação  $\pi-\pi$ <sup>26</sup>, do tipo emparelhamento  $\pi$ , entre os átomos centroides (ca $\cdots$ ca') dos anéis aromáticos dos grupamentos 2,6-dimetoxibenzeno da ordem de 3,8014(1) Å. Além disso, ocorrem interações Pd $\cdots$ O em torno de 3,14 Å, como pode ser visto na Figura 32. Outros comprimentos e ângulos de ligação deste composto estão representados na Tabela 10. A projeção ORTEP<sup>24</sup> do composto **4** pode ser observada na Figura A.4 do Anexo A.



**Figura 32.** Representação da destruição da planaridade do núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ER})_2]$  e das interações Pd $\cdots$ O e  $\pi-\pi$  na estrutura molecular do composto **4**. Alguns átomos, interações e nomeações foram omitidos para maior clareza.

**Tabela 10.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{phen})_2][\text{Hg}_2\text{I}_6][\text{Hg}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$  (**4**). O desvio padrão está representado entre parênteses.

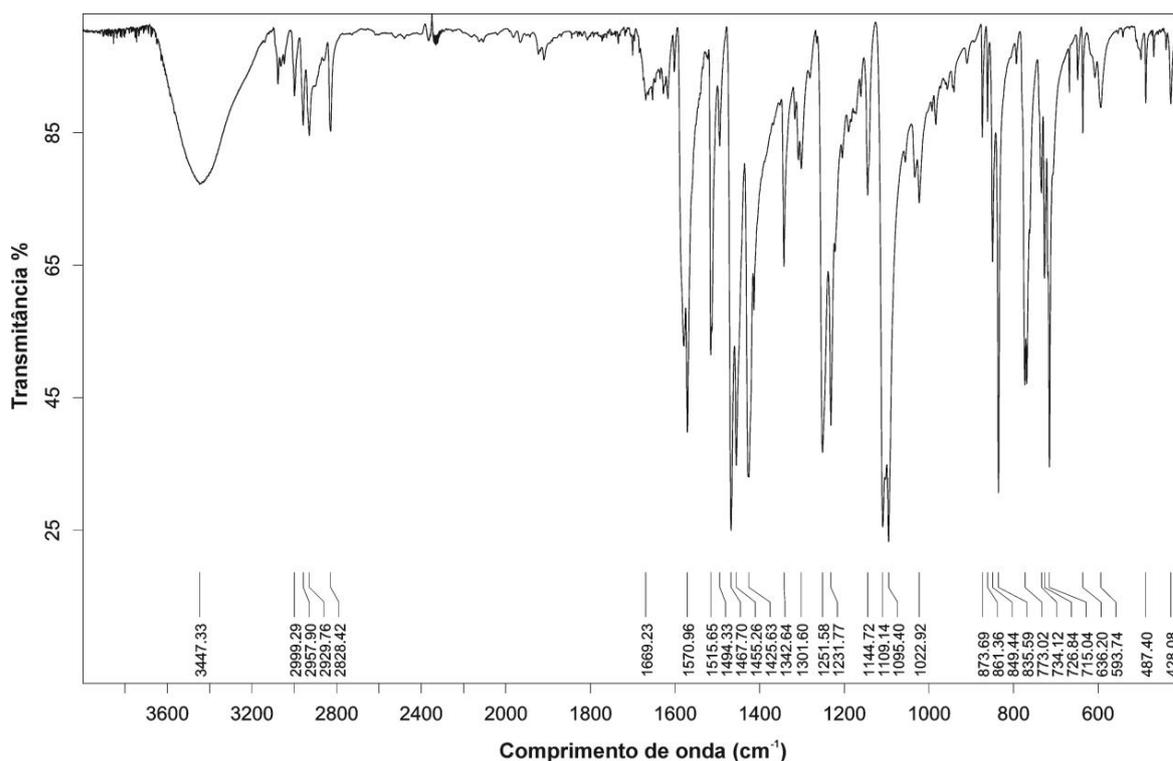
Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)	
Te(1)-Pd(1)	2,5467(7)	N(1)-Pd(1)-N(2)	79,6(2)
Te(1)-Pd(1)'	2,5498(6)	N(1)-Pd(1)-Te(1)'	173,58(18)
Pd(1)-Te(1)'	2,5497(6)	N(2)-Pd(1)-Te(1)	177,00(17)
Pd(1)-N(1)	2,098(6)	Te(1)-Pd(1)-Te(1)'	80,64(2)
Pd(1)-N(2)	2,106(6)	N(1)-Pd(1)-Te(1)	99,76(17)
Te(1)-C(1)	2,123(7)	N(2)-Pd(1)-Te(1)'1	100,37(16)
Te(1) $\cdots$ Te(1)'	3,2977(1)	C(21)-Hg(2)-C(21)'	174,2(4)

Pd(1)···Hg(2)	3,6098(1)	Pd(1)-Te(1)-Pd(1)'	95,47(2)
Pd(1)···O(2)	3,1571(1)	C(1)-Te(1)-Pd(1)	97,69(18)
Pd(1)···O(1)'	3,1384(1)	C(1)-Te(1)-Pd(1)'	106,54(17)
Hg(1)-I(1)	2,6869(9)	C(1)-Te(1)-Te(1)'	92,376(1)
Hg(1)-I(2)	2,9235(9)	Pd(1)-Te(1)-Te(1)'	49,723(1)
Hg(1)-I(3)	2,6992(8)	Pd(1)'-Te(1)-Te(1)'	49,641(1)
Hg(1)-I(2)''	2,9667(8)	I(3)-Hg(1)-I(2)	110,46(3)
Pd···Pd (intramolecular)	3,7717(1)	I(1)-Hg(1)-I(2)''	110,34(3)
Hg(2)-C(21)	2,059(8)	I(1)-Hg(1)-I(2)	107,86(3)
		I(3)-Hg(1)-I(2)''	106,30(3)
		I(1)-Hg(1)-I(3)	124,30(3)
		I(2)-Hg(1)-I(2)''	93,10(2)
		Hg(1)-I(2)-Hg(1)''	86,90(2)

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

Pode-se fazer uma alusão entre os compostos **3** e **4**, que foram sintetizados nas mesmas condições reacionais e materiais de partida, com exceção dos haletos de paládio, X = Br<sup>-</sup> para o composto **3** e X = I<sup>-</sup> para o composto **4**. A estrutura cristalina destes compostos se comporta de maneira diferenciada, com empacotamento cristalino diferente devido à formação de contra-íons diferentes e à formação de um produto de decomposição somente para o composto **4**. No composto **3**, tem-se um contra-íon de mercúrio(II), [HgBr<sub>3</sub>(phen)]<sup>2-</sup>, coordenado a três ligantes Br<sup>-</sup> e um ligante phen, conferindo uma geometria de coordenação bipirâmide trigonal. Além disso, ocorrem interações π-π entre os anéis aromáticos dos ligantes phen da unidade catiônica e do contra-íon. Já no composto **4**, tem-se um contra-íon dinuclear de mercúrio(II), [Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, onde cada átomo de mercúrio tem coordenado a ele dois ligantes I<sup>-</sup> terminais e um ligante I<sup>-</sup> em ponte, conferindo uma geometria de coordenação tetraédrica. A diferença na geometria de coordenação destes compostos deve-se ao fato de que o ligante I<sup>-</sup> possui maior volume estérico que o ligante Br<sup>-</sup>, impedindo o átomo de mercúrio de possuir um número de coordenação maior que 4. Outra grande diferença entre os compostos é a formação do produto de decomposição [Hg((2,6-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] no composto **4**, o qual contém interações do átomo de mercúrio com os átomos de paládio.

O espectro de infravermelho do composto **4**, como mostra a Figura 33, exibe as principais bandas de absorção dos grupamentos orgânicos,  $\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  e phen, contidos neste composto. Evidenciam-se as bandas de absorção em 2999,29 e 2957,90  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$  pertencentes aos ligantes  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$  e phen. Além disso, duas bandas de absorção em 2929,76 e 2828,42  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})_{\text{Met}}$ , características da metila pertencente ao grupamento metoxila do ligante  $\{\text{Te}((\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}^-$ . Na região entre 1570,96 a 1425,63  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se quatro bandas de absorção que correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{C})$  dos anéis aromáticos dos ligantes  $[\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$  e phen e também aos estiramentos  $\nu(\text{C-N})$  do ligante phen. Outras bandas de absorção, encontradas no espectro de infravermelho, estão representadas na Tabela 11.



**Figura 33.** Espectro de infravermelho do composto **4**.

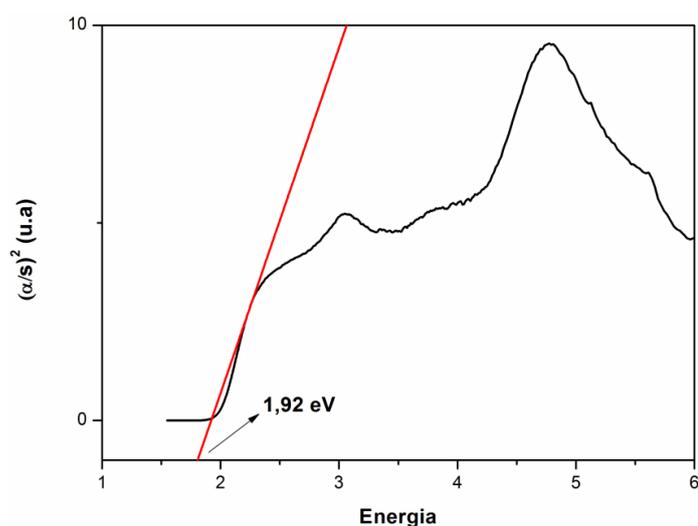
**Tabela 11.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas no espectro de infravermelho do composto **4**.

Estiramentos e deformações	Bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	2999,29

	2957,90
$\nu_{as}(C-H)_{Met}$	2929,76
$\nu_s(C-H)_{Met}$	2828,42
$\nu(C=C)/\nu(C-N)$	1570,96
	1467,70
	1425,63
$\nu_{as}(C-O-C)$	1251,58
$\nu_s(C-O-C)$	1095,40
$\delta_p(C=C-H)$	1144,72
	1022,92
$\delta_{fp}(C=C-H)$	773,02
	715,04

$\nu$  = estiramento;  $\nu_s$  = estiramento simétrico;  $\nu_{as}$  = estiramento assimétrico;  $\delta_p$  = deformação no plano;  $\delta_{fp}$  = deformação fora do plano;  $\nu_{Arom}$  = estiramento de um aromático;  $\nu_{Met}$  = estiramento de uma metila.

Através da análise de espectroscopia na região do UV-Vis, foi determinada a energia do *band gap* para o composto **4**. O valor da energia do *band gap* calculado para este composto é de 1,92 eV, como mostra a Figura 34. Este valor estimado encontra-se na faixa de energia característica de compostos semicondutores<sup>8</sup>.



**Figura 34.** Espectro de absorção do composto **4** na região do UV-Vis.

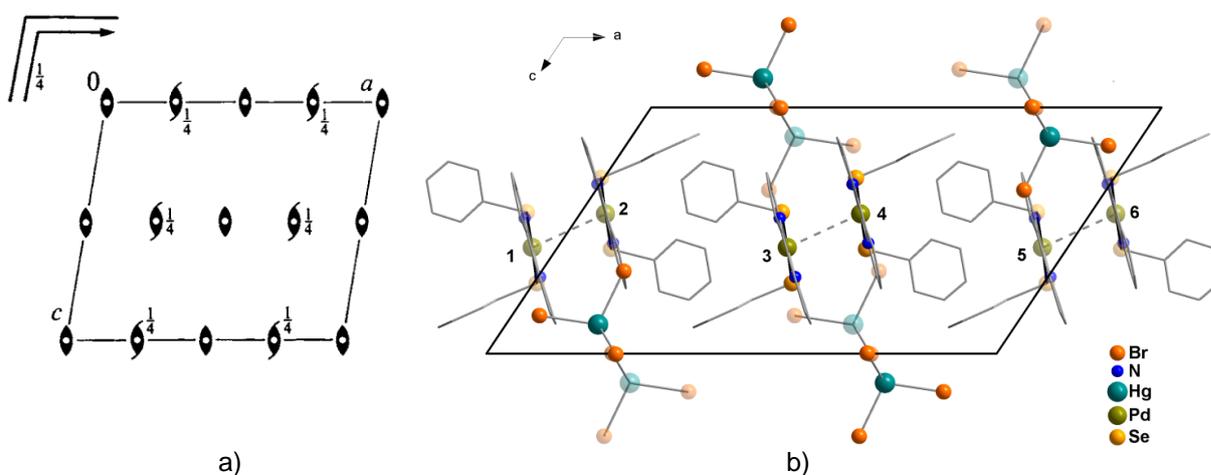
### 5.2.5. Composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(2,2'\text{-bipy})_2][\text{HgBr}_4]\cdot 2,3\text{DMF}$ (**5**)

O composto **5** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio e brometo de paládio, utilizando-se 2,2'-bipyridina (2,2'-bipy) como ligante, conforme descrito na seção 4.2.2.5.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **5** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $C2/m$  (número 12 na *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $C2/m$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2013<sup>21</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2013<sup>22</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de quatro cátions e quatro ânions na cela unitária deste composto, onde cada um destes contém simetria local  $m$

Na Figura 35a, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $C2/m$  e, na Figura 35b, tem-se a projeção da cela unitária do composto **5** na direção cristalográfica [010]. Pode-se observar que a molécula 1, em tons claros, está relacionada com a molécula 2, em tons claros, através de um eixo de rotação de ordem 2. Isto significa que a molécula 1, situada à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$ , é operada por uma rotação de ordem 2 originando a molécula 2, a qual situa-se à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  em tons claros. Da mesma forma, as moléculas 3 e 4, 5 e 6 estão relacionadas entre si, porém as moléculas 3 e 4 estão situadas no plano  $ac$  com a metade da molécula para frente do plano (em tons escuros) e a outra metade para trás do plano, em tons claros, encoberta pela metade em tons escuros. Além disso, as moléculas 2 e 3 estão relacionadas entre si através de um eixo de rotação-translação  $2_1$ . Isto significa que a molécula 2, situada à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  em tons claros, é operada por um eixo de rotação de ordem 2 seguido de uma translação na direção [010], gerando a molécula 3 em tons escuros, situada no plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 4 e 5 estão relacionadas entre si. Ainda, as moléculas 1 e 3 estão relacionadas entre si através de um plano de espelhamento-deslizamento em  $a$  situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ . Isto significa que a molécula 1, situada à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  (em tons claros), é operada por um plano de espelhamento, situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ , seguido de um deslizamento na direção [100], gerando a molécula 3 (em tons escuros), situada no plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 2 e 4, 3 e 5, 4 e 6

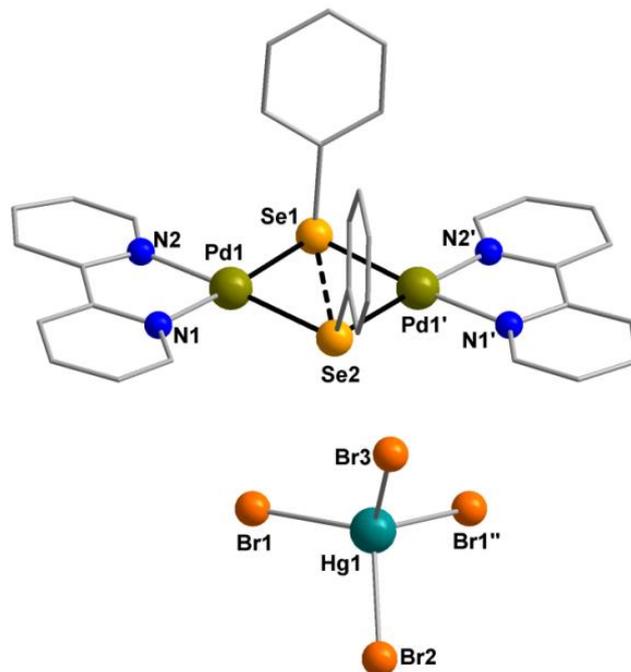
estão relacionadas entre si. À seguir, as moléculas 3 e 4 possuem um plano de espelhamento ( $m$ ), situado no plano  $ac$ , o qual passa exatamente pela metade destas moléculas. Assim, metade das moléculas 3 e 4 estão acima do plano  $ac$  (em tons escuros) e a outra metade, gerada por este operador de simetria, situa-se abaixo do plano e é encoberto pela metade em tons escuros. A visualização deste operador de simetria é dificultada devido à projeção da Figura 35b ser na direção [010].



**Figura 35.** (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial  $C2/m$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> e (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **5** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Na Tabela 3 (Capítulo 4 – Parte Experimental) podem ser encontradas informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto apresenta fórmula molecular  $[Pd_2(\mu\text{-SePh})_2(2,2'\text{-bipy})_2][HgBr_4] \cdot 4,5DMF$ , conforme representado na Figura 36.



**Figura 36.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(2,2'\text{-bipy})_2][\text{HgBr}_4]\cdot 4,5\text{DMF}$  (5). Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas: ( ' ) =  $x, -y, z$  e ( '' ) =  $0,5-x, -0,5+y, -z$ .

Durante o cálculo e refinamento deste composto, foram encontrados picos residuais altamente desordenados e com densidades eletrônicas relevantes. Através da opção SQUEEZE contida no programa PLATON, identificou-se um volume de solvente de  $1225 \text{ \AA}^3$  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 371 elétrons foram encontrados e removidos. Uma vez que a cristalização foi realizada em DMF, estimou-se que há aproximadamente 9 moléculas de DMF por cela unitária correspondendo a  $360 \text{ e}^-$  na cavidade. Sabe-se que existem 4 moléculas do composto por cela unitária, logo existem 2,3 moléculas de DMF por molécula do composto na cavidade. Portanto, a fórmula molecular final deste composto é  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_2(2,2'\text{-bipy})_2][\text{HgBr}_4]\cdot 2,3\text{DMF}$ .

A estrutura molecular deste composto é constituída por uma unidade catiônica  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_2(2,2'\text{-bipy})_2]^{2+}$  e um contra-íon  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ . A unidade catiônica contém dois ligantes  $(\text{SePh})^-$ , dois átomos de paládio e dois ligantes 2,2'-bipy. Cada átomo de paládio(II) tem coordenado a ele dois ligantes  $(\text{SePh})^-$ , os quais conectam os átomos de paládio por pontes do tipo  $(\mu\text{-SePh})^-$  em configuração *syn*, e dois ligantes 2,2'-bipy, conferindo uma geometria quadrática para os átomos envolvidos. Os

comprimentos de ligação Pd-Se se encontram na faixa de 2,3990(11) a 2,4144(11) Å e Pd-N em torno de 2,06 Å. A distância entre os átomos de selênio é de 3,1577(1) Å, podendo ser considerada como uma interação secundária Se...Se.<sup>11</sup> Os ângulos de ligação que compõem a esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 81,5(4)° a 99,0(2)°. A unidade aniônica contém um átomo de mercúrio coordenado a quatro ligantes Br<sup>-</sup>, conferindo uma geometria de coordenação tetraédrica para este átomo, com ângulos de ligação que variam de 107,37(9) a 111,82(5)°. Outros comprimentos e ângulos de ligação deste composto estão representados na Tabela 12. A projeção ORTEP<sup>24</sup> do composto **5** pode ser observada na Figura A.5 do Anexo A.

**Tabela 12.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [Pd<sub>2</sub>(μ-SePh)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)<sub>2</sub>][HgBr<sub>4</sub>] (**5**). O desvio padrão está representado entre parênteses.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)	
Pd(1)-Se(1)	2,4144(11)	Se(2)-Pd(1)-Se(1)	81,92(4)
Pd(1)-Se(2)	2,3990(11)	N(1)-Pd(1)-Se(2)	99,0(2)
N(1)-Pd(1)	2,065(8)	N(2)-Pd(1)-N(1)	81,5(4)
N(2)-Pd(1)	2,064(8)	N(2)-Pd(1)-Se(1)	97,9(3)
Br(1)-Hg(1)	2,5982(12)	N(2)-Pd(1)-Se(2)	176,2(2)
Br(2)-Hg(1)	2,609(2)	N(1)-Pd(1)-Se(1)	175,2(3)
Br(3)-Hg(1)	2,5951(19)	Br(1)-Hg(1)-Br(2)	108,77(5)
Hg(1)-Br(1)'	2,5982(12)	Br(1)''-Hg(1)-Br(2)	108,77(5)
C(1)-Se(1)	1,937(13)	Br(1)''-Hg(1)-Br(1)	108,21(6)
C(5)-Se(2)	1,947(15)	Br(3)-Hg(1)-Br(1)	111,81(5)
Se(1)...Se(2)	3,1577(1)	Br(3)-Hg(1)-Br(2)	107,37(9)
Pd...Pd (intramolecular)	3,6340(1)	Br(3)-Hg(1)-Br(1)''	111,82(5)
Pd...Pd (intermolecular)	3,5306(1)	Pd(1)-Se(1)-Pd(1)'	97,64(6)
		Pd(1)-Se(2)-Pd(1)'	98,48(6)
		C(1)-Se(1)-Pd(1)	100,1(2)
		C(5)-Se(2)-Pd(1)	104,9(3)
		C(1)-Se(1)-Se(2)	104,722(2)
		C(5)-Se(2)-Se(1)	112,224(2)

Pd(1)-Se(1)-Se(2) 48,801(1)

Pd(1)-Se(2)-Se(1) 49,228(1)

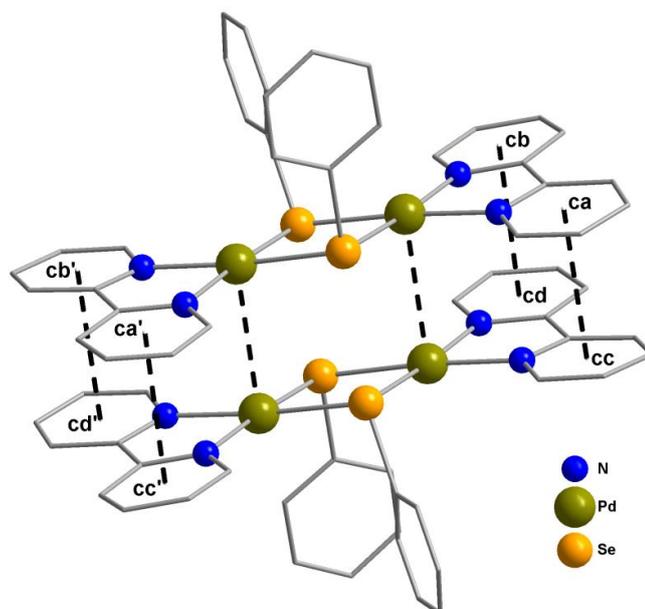
---

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

A rede cristalina do composto **5**, representada na Figura 35b, evidencia a aproximação das unidades catiônicas a fim de estabelecerem interações intermoleculares Pd...Pd<sup>3a, 3c, 3d</sup> de 3,5306(1) Å ( $\sum rc = 2,78$  Å e  $\sum rvdw Pd...Pd = 4,1$  Å)<sup>11</sup>. Pode-se fazer uma analogia entre o composto **5** e os compostos **1-4** com relação à obtenção destas interações Pd...Pd. Percebe-se que é necessária a utilização de ligantes planares ao invés de ligantes volumosos e de grande impedimento estérico, como a PCy<sub>3</sub> e a (4-(N,N'-dimetilamino)fenil)di-*tert*-butil fosfina. A planaridade do ligante em conjunto com a planaridade do núcleo [Pd<sub>2</sub>(μ-ER)<sub>2</sub>], com E = Se ou Te, favorece a aproximação das unidades independentes na rede cristalina.

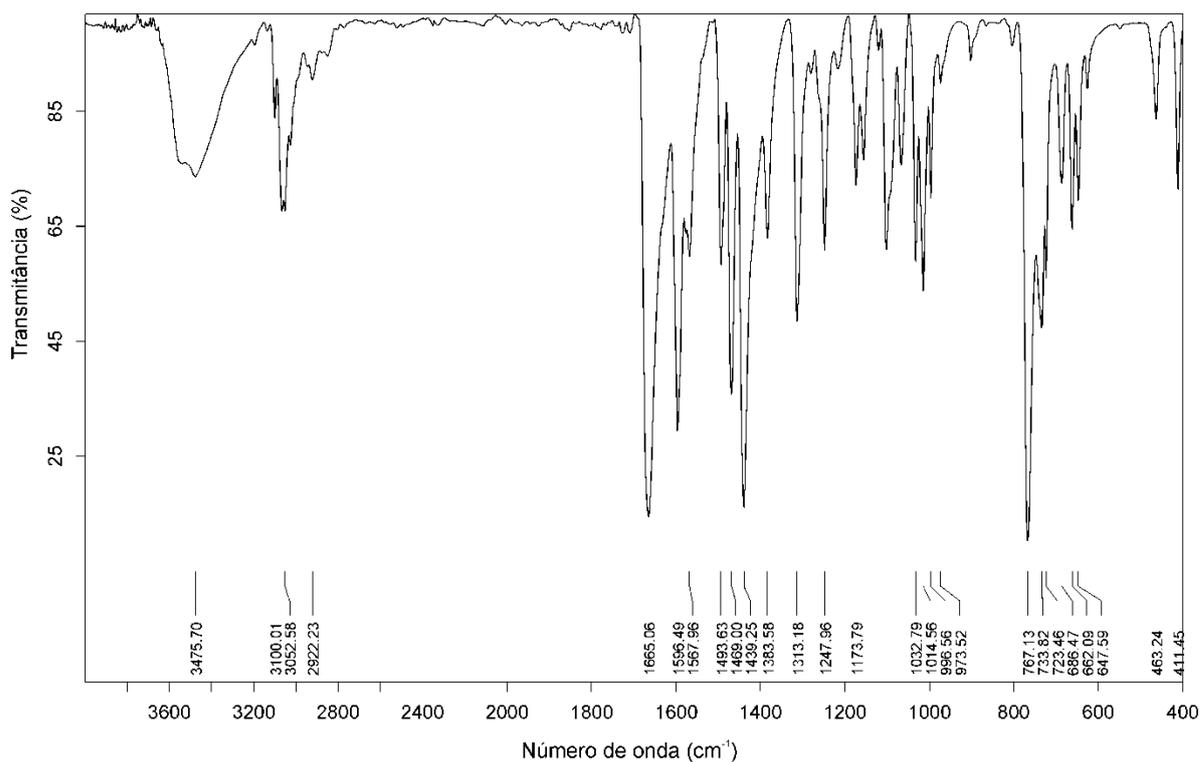
Outro fator que desfavorece este tipo de interações é a utilização de calcogenolatos metálicos com grupamentos orgânicos estericamente impedidos, que é o caso do *bis*(2,6-dimetoxibenzeno)telurolato de mercúrio. Este calcogenolato metálico contém dois grupos metoxila que podem impedir a formação de um núcleo [Pd<sub>2</sub>(μ-ER)<sub>2</sub>] planar e estericamente livre. Os átomos de Pd<sup>II</sup> devem manter suas posições de coordenação axiais livres de impedimento estérico para que ocorram estas interações intermoleculares.

Além do favorecimento estérico, as interações Pd...Pd observadas no composto **5** são estabilizadas<sup>3a, 3b</sup> por interações π-π<sup>26</sup>, do tipo emparelhamento π, entre os átomos centroides (ca...cc, cb...cd, ca'...cc' e cb'...cd') dos anéis aromáticos dos ligantes 2,2'-bipy de 3,5685(1) Å. A Figura 37 demonstra que a rede cristalina do composto **5** contém este tipo de interações intermoleculares, Pd...Pd e π-π, mencionadas anteriormente.



**Figura 37.** Representação das interações Pd···Pd e  $\pi$ - $\pi$  contidas no empacotamento cristalino do composto **5**. Os átomos de hidrogênio e os contra-íons foram omitidos para maior clareza.

O composto **5** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. O espectro gerado, representado na Figura 38, apresenta as principais bandas de absorção dos grupamentos orgânicos dos ligantes (SePh)<sup>-</sup> e 2,2'-bipy contidos neste composto. Observam-se duas bandas em 3100,01 e 3052,58 cm<sup>-1</sup> que correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$  pertencentes aos ligantes (SePh)<sup>-</sup> e 2,2'-bipy. Na região entre 1596,49 e 1439,25 cm<sup>-1</sup> evidenciam-se as bandas de estiramento  $\nu(\text{C=C})_{\text{Arom}}$  e  $\nu(\text{C-N})$  pertencentes aos mesmos ligantes citados anteriormente. Além disso, observa-se uma banda intensa em 1665,06 cm<sup>-1</sup> que corresponde ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$  pertencente ao DMF que atua como solvato neste composto. Outras bandas de absorção, encontradas no espectro de infravermelho, estão representadas na Tabela 13.



**Figura 38.** Espectro de infravermelho do composto **5**.

**Tabela 13.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas no espectro de infravermelho do composto **5**.

Estiramentos e deformações	Bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3100,01
	3052,58
$\nu(\text{C=O})$	1665,06
$\nu(\text{C=C})/ \nu(\text{C-N})$	1596,49
	1567,96
	1469,00
	1439,25
$\delta_p(\text{C=C-H})$	1032,79
	1014,56
$\delta_{fp}(\text{C=C-H})$	767,13
	733,82
	688,47
	662,09

$\nu$  = estiramento;  $\delta_p$  = deformação no plano;  $\delta_{fp}$  = deformação fora do plano;  $\nu_{Arom}$  = estiramento de um aromático.

Através da análise de espectroscopia na região do UV-Vis, foi determinada a energia do *band gap* para o composto **5**. O valor da energia do *band gap* calculado para este composto é de 2,31 eV, como mostra a Figura 39. Este valor estimado encontra-se na faixa de energia característica de compostos semicondutores<sup>8</sup>.

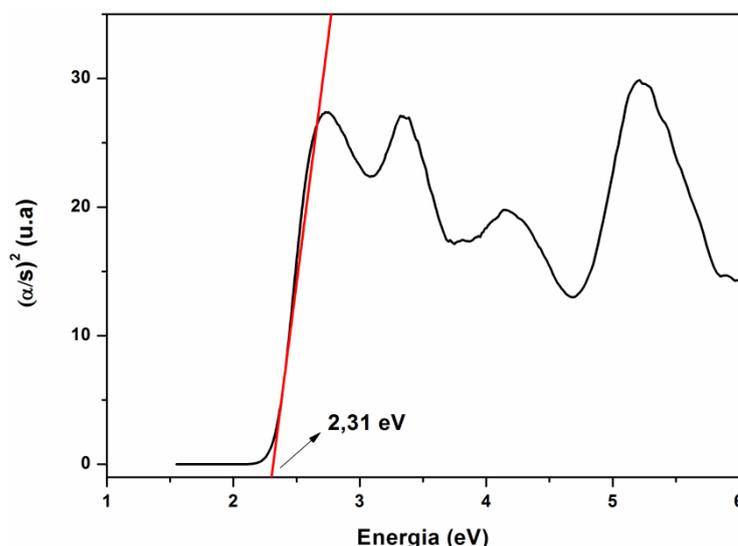


Figura 39. Espectro de absorção do composto **5** na região do UV-Vis.

#### 5.2.6. Composto $[Pd_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{phen})_2][HgI_4]\cdot 3H_2O$ (**6**)

O composto **6** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio e iodeto de paládio, utilizando-se fenantrolina como ligante, conforme descrito na seção 4.2.2.6.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **6** cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial *Cmca* (número 64 na *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial *Cmca* foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-2013<sup>21</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2013<sup>22</sup>. Após o refinamento, foi constatada a

existência de oito cátions e oito ânions na cela unitária deste composto, onde cada um destes contém simetria local  $m$ .

Na Figura 40a, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $C_{mca}$  e, na Figura 40b, tem-se a projeção da cela unitária do composto **6** na direção cristalográfica [100]. Pode-se observar que a molécula 1, em tons claros, está relacionada com a molécula 3, em tons escuros, através de um eixo de rotação-translação  $2_1$ . Isto significa que a molécula 1, situada à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$ , é operada por uma rotação de ordem 2 seguida de uma translação na direção [010] originando a molécula 3, a qual situa-se no plano  $ac$  em tons escuros. Da mesma forma, as moléculas 1' e 3', 5 e 5', 2 e 4, 2' e 4', 6 e 6' estão relacionadas entre si. Além disso, as moléculas 3 e 2 estão relacionadas entre si através de um plano de espelhamento-deslizamento no plano. Isto significa que a molécula 3, situada no plano  $ac$  em tons escuros, é operada por um plano de espelhamento perpendicular ao plano  $ac$ , situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $bc$ , seguido de um deslizamento na direção [001], gerando a molécula 2 em tons escuros, situada no plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 3' e 2', 1 e 4, 1' e 4' estão relacionadas entre si, porém as moléculas 1, 1', 4 e 4' estão situados à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$ .

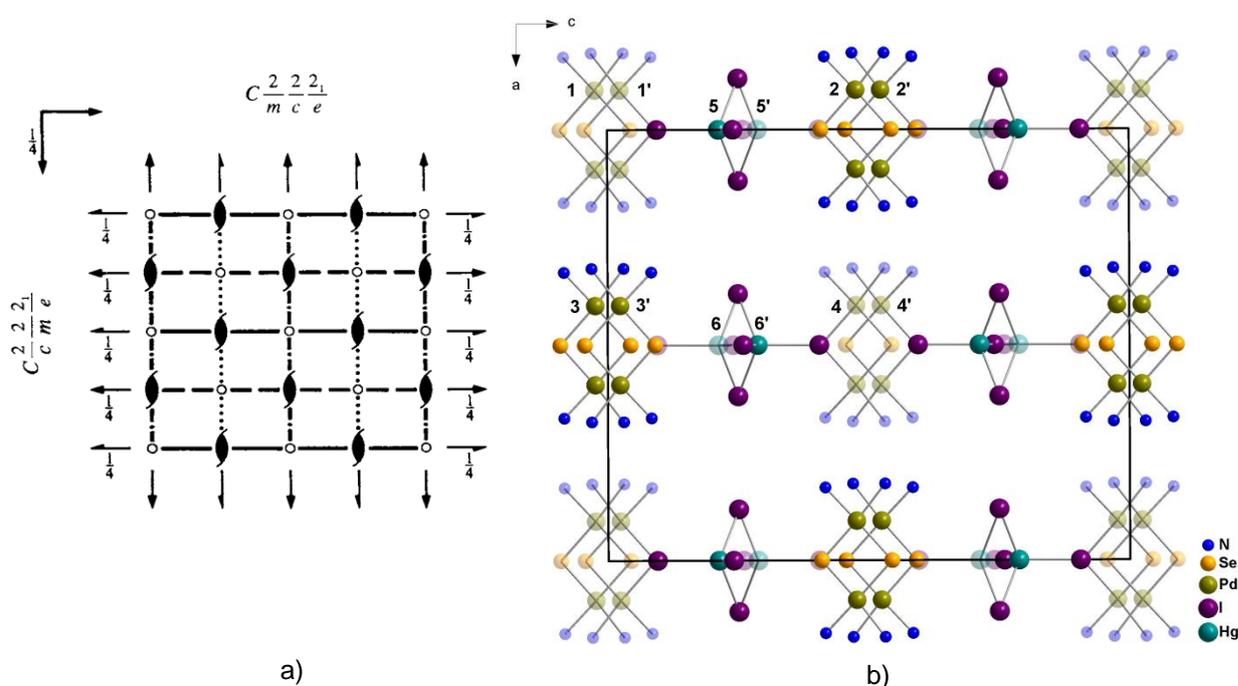
Ainda, as moléculas 1 e 2' estão relacionadas entre si através de um plano de espelhamento-deslizamento fora do plano. Isto significa que a molécula 1, situada à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  em tons claros, é operada por um plano de espelhamento perpendicular ao plano  $ac$  e situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ab$ , seguido de um deslizamento na direção [010], gerando a molécula 2' em tons escuros, situada no plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 1' e 2, 3 e 4', 3' e 4 estão relacionadas entre si. Existe, também, um plano de espelhamento ( $m$ ) coincidindo com o plano  $bc$  (à  $\frac{1}{2}$  e nas suas extremidades), gerando a outra metade das moléculas que passam por este plano.

A molécula 1 está relacionada com a molécula 2 através de um plano de espelhamento-deslizamento em  $c$ . Isto significa que a molécula 1 em tons claros, situada à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$ , é operada por um plano de espelhamento, situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ , seguida de um deslizamento na direção [001], gerando a molécula 2 em tons escuros e situada no plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 1' e 2', 3 e 4, 3' e 4' estão relacionadas entre si.

A molécula 1 está relacionada com a molécula 3 através de um plano de espelhamento-deslizamento em  $a$ . Isto significa que a molécula 1 em tons claros, é

operada por um plano de espelhamento, situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ , seguida de um deslizamento na direção  $[100]$ , gerando a molécula 3 em tons escuros e situada no plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 1' e 3', 2 e 4, 2' e 4' estão relacionados entre si.

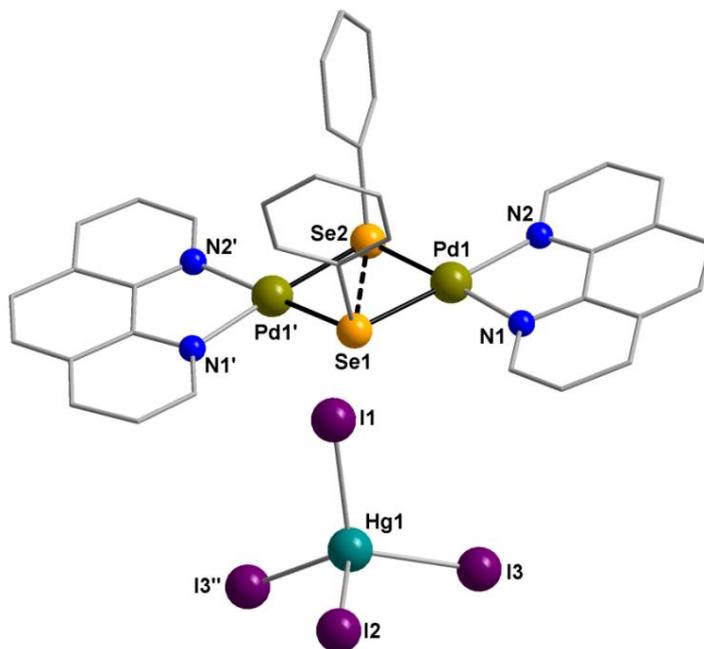
A molécula 1 está relacionada com a molécula 3' através de um plano de espelhamento-deslizamento  $n$  (diagonal do plano  $ab$ ). Isto significa que a molécula 1 em tons claros, situada à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$ , é operada por um plano de espelhamento, o qual coincide com o plano  $ab$ , seguido de um deslizamento  $n$ , gerando a molécula 3' em tons escuros e situada no plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 1' e 3, 2 e 4', 2' e 4 estão relacionadas entre si.



**Figura 40.** (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica vinculada ao grupo espacial  $Cmca$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> e (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **6** na direção cristalográfica  $[010]$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio, os grupamentos orgânicos e as moléculas de solvato.

Na Tabela 3 (Capítulo 4 – Parte Experimental) podem ser encontradas informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto apresenta fórmula molecular  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{phen})_2][\text{HgI}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , conforme representada na Figura 41.



**Figura 41.** Projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{phen})_2][\text{HgI}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**6**). Os átomos de hidrogênio e os solvatos foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas: ( ' ) =  $2-x, y, z$  e ( '' ) =  $1,5-x, 0,5-y, 1-z$ .

Pode-se inferir, pela análise estrutural deste composto, que o mesmo é constituído por uma unidade catiônica  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_2(\text{phen})_2]^{2+}$  e um contra-íon  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . A unidade catiônica é formada por dois átomos de paládio, dois ligantes  $(\text{SePh})^-$  e dois ligantes phen. Cada átomo de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  tem coordenado a ele dois ligantes  $(\text{SePh})^-$ , os quais conectam os átomos de paládio por pontes do tipo  $(\mu\text{-SePh})^-$  em configuração *syn*, e dois ligantes phen, conferindo uma geometria quadrática para os átomos envolvidos. A distância entre os átomos de Se é de  $3,1745(1)$  Å, podendo ser considerada como uma interação secundária<sup>11</sup>  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ . Os comprimentos de ligação Pd-Se se encontram na faixa de  $2,3955(1)$  a  $2,4075(1)$  Å e Pd-N na faixa de  $2,0682(0)$  a  $2,1254(1)$  Å. Os ângulos de ligação que compõem a esfera de coordenação dos átomos de paládio encontram-se entre  $81,045(1)$  e  $100,756(2)^\circ$ . O contra-íon é constituído por um átomo de mercúrio(II) coordenado a quatro ligantes I<sup>-</sup>, conferindo uma geometria de coordenação tetraédrica, com ângulos de ligação

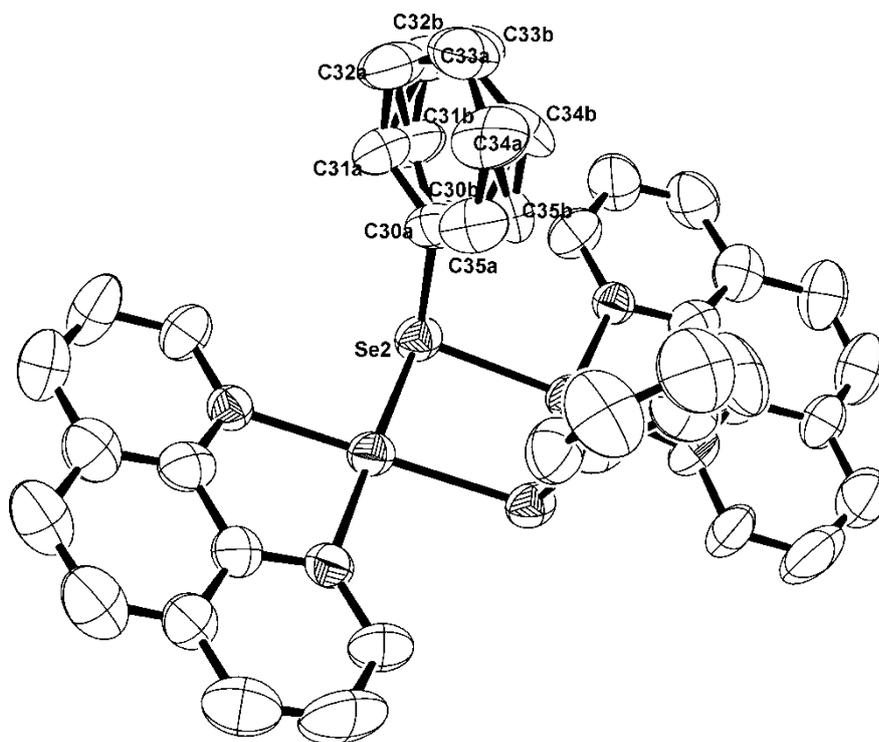
entre 107,199(1) e 113,217(1)°, e comprimentos de ligação Hg-I entre 2,7452(1) e 2,7884(1) Å. Outros comprimentos e ângulos de ligação deste composto estão representados na Tabela 14. A projeção ORTEP<sup>24</sup> do composto **6** pode ser observada na Figura A.6 do Anexo A.

**Tabela 14.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [Pd<sub>2</sub>(μ-SePh)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>][HgI<sub>4</sub>].3H<sub>2</sub>O(**6**). O desvio padrão está representado entre parênteses.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)	
N(1)-Pd(1)	2,078(12)	N(1)-Pd(1)-N(2)	80,7(5)
N(2)-Pd(1)	2,123(12)	N(1)-Pd(1)-Se(1)	95,8(4)
Se(1)-Pd(1)	2,3944(17)	N(2)-Pd(1)-Se(2)	101,0(3)
Se(1)-Pd(1)'	2,3945(17)	Se(1)-Pd(1)-Se(2)	82,75(6)
Se(2)-Pd(1)	2,4060(18)	N(2)-Pd(1)-Se(1)	173,8(3)
Se(2)-Pd(1)'	2,4059(18)	N(1)-Pd(1)-Se(2)	177,0(4)
I(1)-Hg(1)	2,743(2)	I(1)-Hg(1)-I(2)	106,80(7)
I(2)-Hg(1)	2,7794(19)	I(1)-Hg(1)-I(3)	110,98(5)
I(3)-Hg(1)	2,7880(16)	I(2)-Hg(1)-I(3)	107,24(4)
Hg(1)-I(3)''	2,7880(16)	I(1)-Hg(1)-I(3)''	110,98(5)
C(20)-Se(1)	1,9625(1)	I(2)-Hg(1)-I(3)''	107,23(4)
C(30)-Se(2)	1,9510(1)	I(3)-Hg(1)-I(3)''	113,26(7)
Se(1)···Se(2)	2,1730(1)	Pd(1)-Se(1)-Pd(1)'	97,44(9)
Pd···Pd (intramolecular)	3,5986(1)	Pd(1)-Se(2)-Pd(1)'	96,82(9)
Pd···Pd (intermolecular)	3,4571(1)	C(20)-Se(1)-Pd(1)	100,3(4)
		C(30)-Se(2)-Pd(1)	103,4(9)
		C(30)-Se(2)-Pd(1)'	105,7(10)
		C(20)-Se(1)-Se(2)	102,884(1)
		C(30)-Se(2)-Se(1)	109,445(1)
		Pd(1)-Se(1)-Se(2)	48,781(1)
		Pd(1)-Se(2)-Se(1)	48,466(1)

Operações de simetria: ( ' ) = 2-x, y, z e ( '' ) = 1-x, y, z.

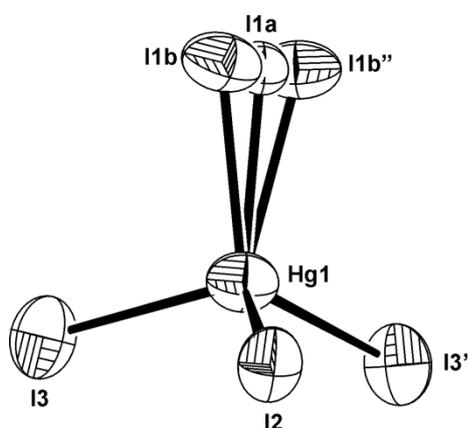
Conforme representado na Figura 42, a estrutura cristalina do composto **6** apresenta desordem posicional dos átomos de carbono C(30), C(31), C(32), C(33), C(34) e C(35) pertencentes ao grupamento fenila ligado ao átomo de Se(2). Os átomos desordenados foram nomeados como C30a, C31a, C32a, C33a, C34a, C35a, C30b, C31b, C32b, C33b, C34b e C35b. Esta desordem está relacionada à simetria do composto, pois um plano de espelhamento perpendicular à direção cristalográfica [010] passa exatamente entre os átomos desordenados. Após localizar as posições dos átomos desordenados, a resolução da desordem foi realizada através do comando PART -1, pois esta é uma desordem de posições especiais de alta simetria, utilizando o programa SHELXL-2013<sup>22</sup>. Desta forma, os átomos de carbono desordenados apresentam 50% de probabilidade ocupacional.



**Figura 42.** Representação da unidade catiônica  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_2(\text{phen})_2]^{2+}$  do composto **6** evidenciando a desordem posicional dos átomos de carbono pertencentes ao grupamento fenila ligado ao átomo de Se(2). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

O composto **6** também apresenta desordem posicional do átomo de iodo I(1) pertencente ao contra-íon  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Os átomos desordenados foram nomeados como I1a e I1b, como pode ser visto na Figura 43. Esta desordem também está

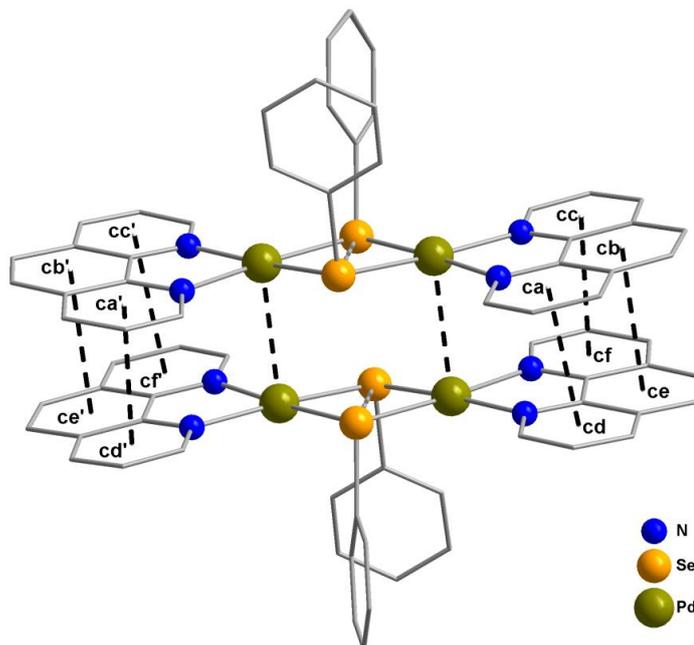
relacionada à simetria do composto, pois o átomo I1b'' é gerado por um plano de espelhamento perpendicular à direção cristalográfica [010] e este plano de espelhamento passa exatamente no centro do átomo I1a. Após localizar as posições dos átomos desordenados, a resolução da desordem foi realizada através dos comandos PART 1 e PART 2, utilizando o programa SHELXL-2013<sup>22</sup>. Desta forma, o átomo I1a apresenta 81% de probabilidade ocupacional e o átomo I1b apresenta 19% de probabilidade ocupacional.



**Figura 43.** Representação da unidade aniônica  $[HgI_4]^{2-}$  do composto **6** evidenciando a desordem posicional dos átomos de iodo I1a e I1b. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

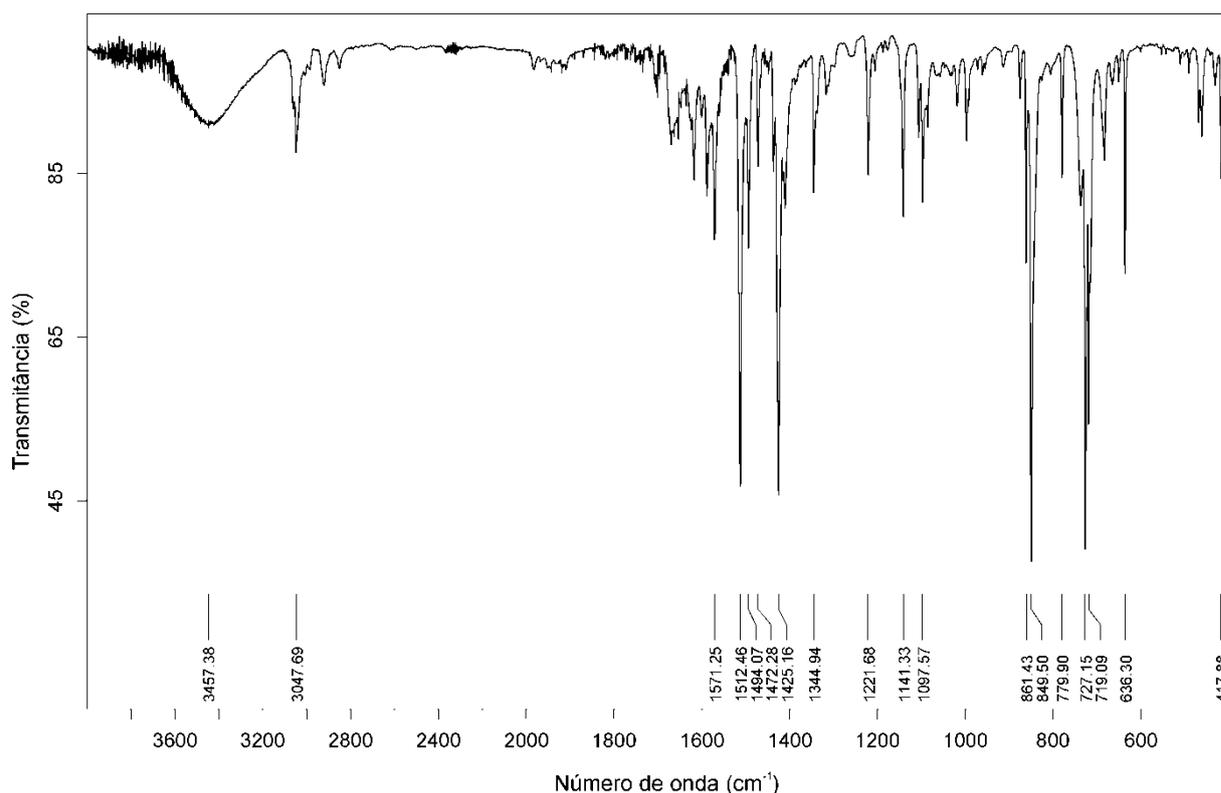
O composto **6** apresenta interações intermoleculares  $Pd \cdots Pd^{3a, 3c, 3d}$  entre as unidades catiônicas independentes de 3,4571(1) Å ( $\sum rc = 2,78$  Å e  $\sum rvdw Pd \cdots Pd = 4,1$  Å)<sup>11</sup>. Estas são estabilizadas<sup>3a, 3b</sup> por interações  $\pi-\pi^{26}$ , do tipo emparelhamento  $\pi$ , entre os anéis aromáticos dos ligantes phen de 3,5841(1) Å para os átomos centroides  $ca \cdots cd$ ,  $ca' \cdots cd'$ ,  $cc \cdots cf$  e  $cc' \cdots cf'$  e da ordem de 3,7872(1) Å para os átomos centroides  $cb \cdots ce$ ,  $cb' \cdots ce'$ .

Pode-se fazer uma alusão entre os compostos **5** e **6** com relação a este tipo de interações, pois suas estruturas contém o mesmo calcogenolato  $(SePh)^-$ , contra-íons semelhantes e ligantes diferentes (2,2'-bipy e phen), porém planares. Estes grupamentos orgânicos ligados aos átomos de selênio em conjunto com os ligantes planares propiciam a aproximação das unidades catiônicas independentes na rede cristalina. A Figura 44 evidencia as interações intermoleculares  $Pd \cdots Pd$  e  $\pi-\pi$  contidas na rede cristalina do composto **6**.



**Figura 44.** Representação das interações Pd···Pd e  $\pi$ - $\pi$  contidas na rede cristalina do composto **6**. Os átomos de hidrogênio e os contra-íons foram omitidos para maior clareza.

O composto **6** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. O espectro gerado, representado na Figura 45, apresenta as principais bandas de absorção dos grupamentos orgânicos dos ligantes (SePh)<sup>-</sup> e 2,2'-bipy contidos neste composto. Observa-se uma banda em 3457,38 cm<sup>-1</sup> que corresponde ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  pertencente às moléculas de água que atuam como solvato. Além disso, na região de 3047,69 cm<sup>-1</sup>, observa-se uma banda que corresponde ao estiramento  $\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$  pertencente aos ligantes (SePh)<sup>-</sup> e 2,2'-bipy. Na região entre 1571,25 e 1425,16 cm<sup>-1</sup> evidenciam-se as bandas de estiramento  $\nu(\text{C=C})_{\text{Arom}}$  e  $\nu(\text{C-N})$  pertencentes aos mesmos ligantes citados anteriormente. Outras bandas de absorção, encontradas no espectro de infravermelho, estão representadas na Tabela 15.



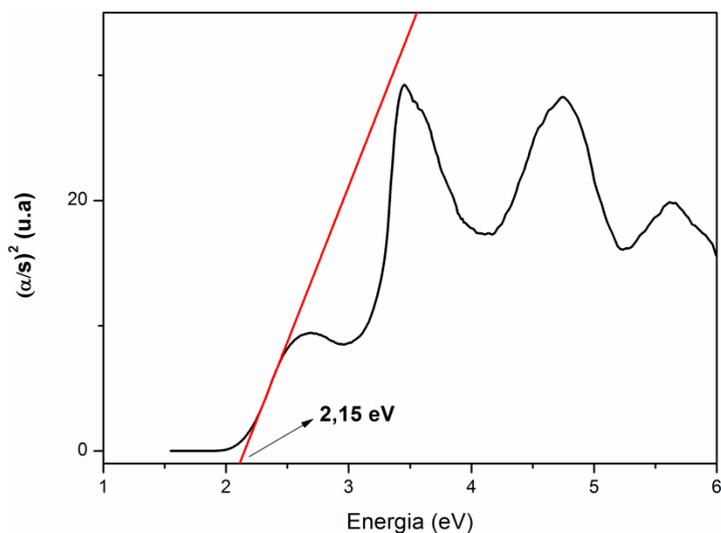
**Figura 45.** Espectro de infravermelho do composto **6**.

**Tabela 15.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas no espectro de infravermelho do composto **6**.

Estiramentos e deformações	Bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3047,69
$\nu(\text{O-H})$	3457,38
$\nu(\text{C=C})/\nu(\text{C-N})$	1571,25
	1472,28
	1425,16
$\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H})$	1141,33
	1097,57
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$	727,15
	719,09
	636,30

$\nu$  = estiramento;  $\delta_{\text{p}}$  = deformação no plano;  $\delta_{\text{fp}}$  = deformação fora do plano;  $\nu_{\text{Arom}}$  = estiramento de um aromático.

Através da análise de espectroscopia na região do UV-Vis, foi determinada a energia do *band gap* para o composto **6**. O valor da energia do *band gap* calculado para este composto é de 2,15 eV, como mostra a Figura 46. Este valor estimado encontra-se na faixa de energia característica de compostos semicondutores<sup>8</sup>.



**Figura 46.** Espectro de absorção do composto **6** na região do UV-Vis.

### 5.3. Aspectos estruturais e de composição relacionados aos valores de *band gap* estimados para os compostos 1-6

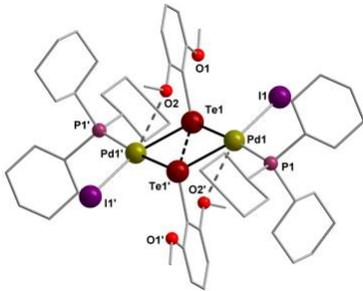
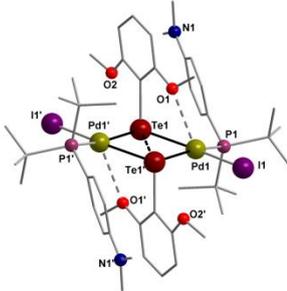
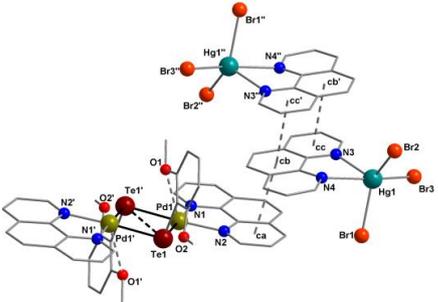
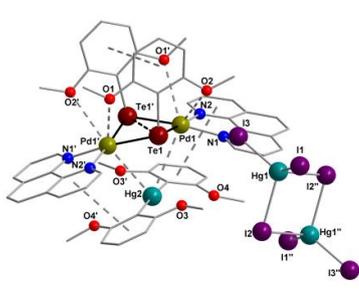
Dado que os valores de *band gap* óptico estão relacionados com o núcleo e a composição dos compostos, uma estimativa pode ser feita com relação à composição destes, já que possuem o mesmo núcleo  $[\text{Pd}_2(\text{ER})_2]$ . Assim, pode-se fazer a correlação entre os compostos **1** e **2**. Estes apresentam valores muito próximos de *band gap* sem acarretar em mudanças drásticas, o que seria esperado, uma vez que suas composições são semelhantes diferindo apenas pelo ligante fosfina.

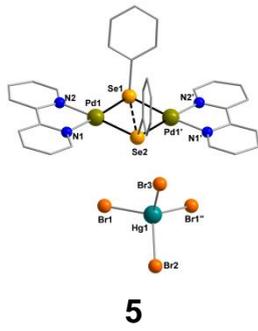
Os compostos **5** e **6** também podem ser relacionados pela composição. Estes diferem pelos ligantes bipyridina ou fenantrolina, possuindo valores levemente diferentes de *band gap* óptico. Já os compostos **3** e **4** possuem muitas diferenças em suas composições, por isso seria difícil compará-los entre si e também com os outros compostos.

Na tabela 16, pode ser verificada a composição dos compostos e um comparativo com os valores de *band gap* óptico, os quais foram estimados a partir do espectro de absorção na região do UV-Vis, no modo reflectância.

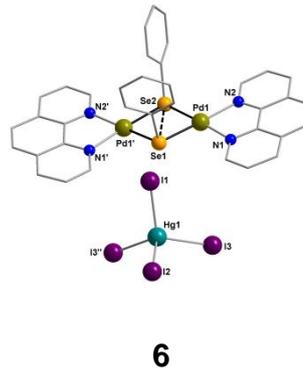
Estes valores de *band gap* óptico encontrados para os compostos **1-6** são promissores na utilização dos mesmos na fotólise da água para a produção de hidrogênio. Uma vez que é necessário 1,23 eV de energia para a quebra da molécula de água, o valor teórico para um semicondutor adequado à fotocatalise deve possuir em torno de 1,23 eV de energia. Contudo, qualquer sistema fotônico possui perda de energia. A existência da perda de energia associada com a conversão da energia solar em fotocatalisadores aumenta o valor do *band gap* ideal necessário para a fotocatalise em torno de 2,0 eV<sup>27</sup>. Logo, os compostos **1-6** são bons candidatos à fotocatalisadores devido aos valores de *band gap* óptico encontrados em torno de 2,0 eV.

**Tabela 16.** Valores de *band gap* óptico obtidos para os compostos **1-6**.

Estrutura molecular	<i>band gap</i> (eV)	Estrutura molecular	<i>band gap</i> (eV)
 <p style="text-align: center;"><b>1</b></p>	2,06	 <p style="text-align: center;"><b>2</b></p>	2,03
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	1,77	 <p style="text-align: center;"><b>4</b></p>	1,92



2,31



2,15

## Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas

### 6.1 Conclusões

Visando os objetivos propostos neste trabalho e tendo em disposição os resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que:

- ✓ A partir da reação entre calcogenolatos de mercúrio, sais de paládio(II) e ligantes do tipo fosfina, bipyridina ou fenantrolina, através de reações de substituição de ligantes e adição oxidativa, foram obtidos seis compostos derivados de calcogenolatos de paládio contendo um núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-ER})_2]$ .
- ✓ Os compostos tiveram sua estrutura cristalina elucidada por difração de raios X em monocristal além de outros métodos de análise, os quais estão de acordo com as estruturas cristalinas obtidas.
- ✓ Os compostos **5** e **6** apresentaram interações intermoleculares Pd...Pd entre unidades independentes na rede cristalina.
- ✓ Pode-se inferir que os grupamentos orgânicos ligados aos átomos de calcogênio (Se e Te) e os ligantes fosfina, bipyridina ou fenantrolina coordenados ao átomo de paládio influenciam diretamente na ocorrência das interações intermoleculares Pd...Pd.
- ✓ Observou-se uma tendência com relação à influência dos ligantes na obtenção destas interações Pd...Pd:
  - Os compostos **1** e **2** que possuem o grupamento 2,6-dimetoxibenzeno e ligantes fosfina estericamente impedidos, impediram a ocorrência de interações intermoleculares Pd...Pd, apesar de possuírem um núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeR})_2]$  planar.

- O composto **3**, apesar de possuir um ligante planar e sem impedimento estérico (fenantrolina), não possui interações intermoleculares Pd⋯Pd devido ao impedimento estérico dos grupamentos 2,6-dimetoxibenzeno (que situam-se em configuração *anti*) e dos contra-íons conectados à unidade catiônica através de interações  $\pi$ - $\pi$ .
  - O composto **4**, apesar de possuir um ligante planar e sem impedimento estérico (fenantrolina), não possui interações intermoleculares Pd⋯Pd devido ao produto de decomposição, o qual se aproximou da unidade catiônica através de interações Pd⋯Hg.
  - Já os compostos **5** e **6** possuem interações intermoleculares Pd⋯Pd, pois contém ligantes planares (2,2'-bipy e phen) e grupamentos fenila (em configuração *syn*), os quais mantiveram a posição axial dos átomos de paládio livres de impedimento estérico para que ocorressem essas interações.
- ✓ Os valores de *band gap* encontrados para os compostos **1**, **2**, **3**, **4**, **5** e **6** encontram-se na faixa de energia (eV) característica de compostos semicondutores, uma vez que calcogenetos de paládio possuem valores de *band gap* em torno de 2 eV.
- ✓ Os valores de *band gap* óptico encontrados para os compostos **1-6** são promissores na utilização destes como catalisadores na fotólise da água para a produção de hidrogênio.

## 6.2 Perspectivas

Pretende-se dar continuidade a este trabalho com a finalidade de explorar ainda mais este tipo de interações metalofílicas intermoleculares existente nos compostos. Para isto, tendo como base os resultados obtidos, pode-se propor:

- A síntese de novos ligantes dicalcogenetos orgânicos e *bis*(organocalcogenolatos) de metais, nos quais o grupamento fenila, ligado ao átomo de calcogênio, se apresenta funcionalizado com substituintes doadores e retiradores de densidade eletrônica, a fim de avaliar o comportamento destes frente a obtenção de interações intermoleculares Pd...Pd;
- A utilização de outros metais, além do paládio, como níquel e platina na estrutura destes compostos, com a finalidade de avaliar a possível ocorrência de interações metalofílicas;
- Através dos cálculos de DFT (Density Functional Theory), avaliar os orbitais envolvidos nestas interações metalofílicas e os orbitais envolvidos nas interações calcogênio-calcogênio que estes compostos possam vir a possuir. Além disto, a partir da comparação entre os espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos experimentalmente com os espectros calculados (DFT), será possível a determinação das transições eletrônicas, suas intensidades e os grupamentos envolvidos nestes processos de absorção;
- Avaliar a possibilidade de emprego dos compostos na fotólise da água para a produção de hidrogênio;
- Verificar a atividade catalítica dos compostos **1-6**;
- Otimizar o rendimento dos compostos **1-6**.

## Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

1. GmbH, V.; Weinheim, C. K., *Encyclopedia of the Elements*. Library, B., Ed. Die Deutsche Bibliothek: 2004.
2. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*. Ed. Pearson: 2012.
3. (a) Sluch, I. M.; Miranda, A. J.; Elbjeirami, O.; Omary, M. A.; Slaughter, L. M., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10728; (b) Marino, N.; Fazen, C. H.; Blakemore, J. D.; Incarvito, C. D.; Hazari, N.; Doyle, R. P., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2507; (c) Luo, J.; Khusnutdinova, J. R.; Rathb, N. P.; Mirica, L. M., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1532; (d) Mitra, I.; Ghosh, G. K.; Mukherjee, S.; Reddy B., V. P.; Linert, W.; Kubel, F.; Rocquefelte, X.; Moi, S. C., *Polyhedron* **2015**, *89*, 101.
4. Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
5. Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Química Inorgânica*. Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1978.
6. Kaur, R.; Menon, S. C.; Panda, S.; Singh, H. B.; Patel, R. P.; Butcher, R. J., *Organometallics* **2009**, *28*, 2363.
7. Singhal, A.; Jain, V. K.; Mishra, R.; Varghese, B., *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1121.
8. Dey, S.; Jain, v. k., *Platinum Metals Rev.* **2004**, *48*, 16.
9. Lee, S. J.; Lin, W., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 521.
10. (a) Zeni, G.; Ludtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032; (b) Vivekananda, K. V.; Dey, S.; Wadawale, A.; Bhuvaneshb, N.; Jain, V. K., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14158.
11. (a) Batsanov, S. S., *Inorg. Mater.* **2001**, *9*, 871; (b) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
12. Nayek, H. P.; Niedermeyera, H.; Dehnen, S., *Dalton Trans.* **2009**, 4208.
13. Chakraborty, T.; Sharma, S.; Singh, H. B.; Butcher, R. J., *Organometallics* **2011**, *30*, 2525.
14. (a) Chauhan, R. S.; Sharma, R. K.; Kedarnath, G.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Jain, V. K., *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 180; (b) Chakraborty, T.; Srivastava, K.; Singh, H. B.; Butcher, R. J., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2782.
15. Pop, A.; Rosca, D.; Mitea, R.; Silvestru, A., *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *405* (235).
16. Chauhan, R. S.; Kedarnath, G.; Wadawale, A.; Slawinb, A. M. Z.; Jain, V. K., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 259.
17. Kolay, S.; Kumar, M.; Wadawale, A.; Dasa, D.; Jain, V. K., *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16056.
18. Tirloni, B.; Lang, E. S.; De Oliveira, G. M.; Piquini, P.; Horner, M., *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2394.
19. Back, D. F.; Lang, E. S.; De Oliveira, G. M., *Polyhedron* **2015**, *85*, 565.
20. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*. Third ed.; Pergamon Press: Grã Bretanha, 1988.
21. Sheldrich, G. M. *SHELX-2013, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen: Alemanha, 2013.
22. Sheldrich, G. M. *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttinger: Alemanha, 2013.

23. Brandenburg, K.; Berndt, M., "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System". *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028.
24. Farrugia, L. J., "ORTEP 3 Program for Ellipsoid of Crystal Structures". *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
25. Hahn, T., *International Tables for Crystallography, Vol. A Space-Group Symmetry*. Fifth Edition ed.; Springer: 2005.
26. (a) Kimani, M. M.; Bayse, A. C.; Brumaghim, L. J., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3711; (b) Vanitha, A.; Mobin, M. S.; Manimaran, B., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1609.
27. (a) Xu, Y.; Schoonen, M. A. A., *Acc Chem Res* **2000**, *85*, 543; (b) Bolton, J. R., *Solar Energy* **1996**, *57*, 37.

## Capítulo 8 - Anexos

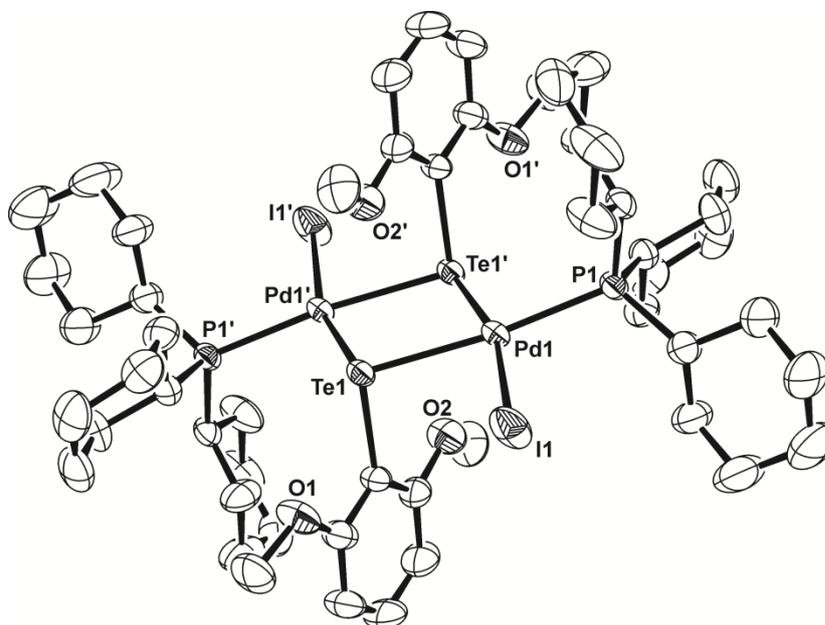


Figura A.1. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\text{I}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{PCy}_3)_2]$  (**1**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.<sup>24</sup>

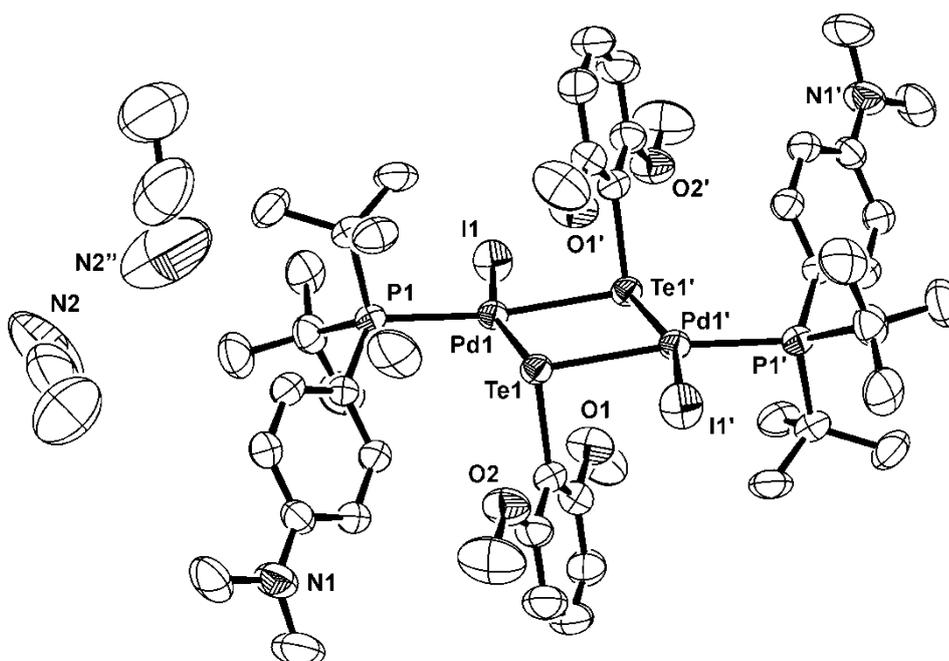


Figura A.2. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}(\text{PR}_2\text{R}')_2]\cdot 2\text{MeCN}$  – R = terc-butil; R' = 4-*N,N*-dimetilaniлина (2). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.<sup>24</sup>

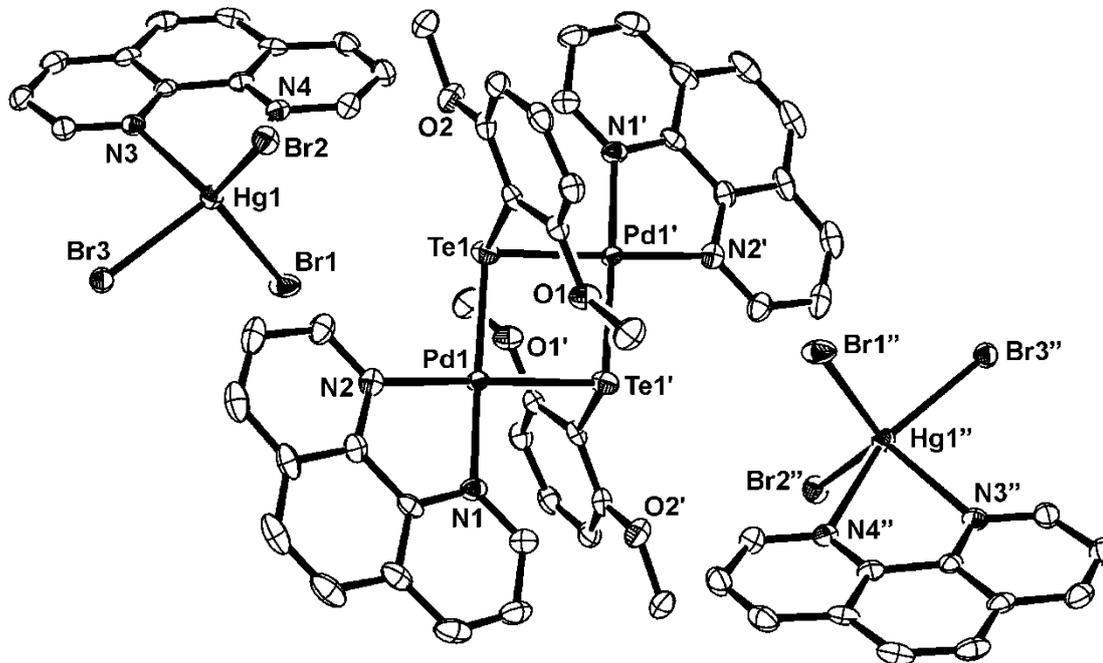


Figura A.3. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}(\text{phen})_2][2\{\text{HgBr}_3(\text{phen})\}]$  (3). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.<sup>24</sup>

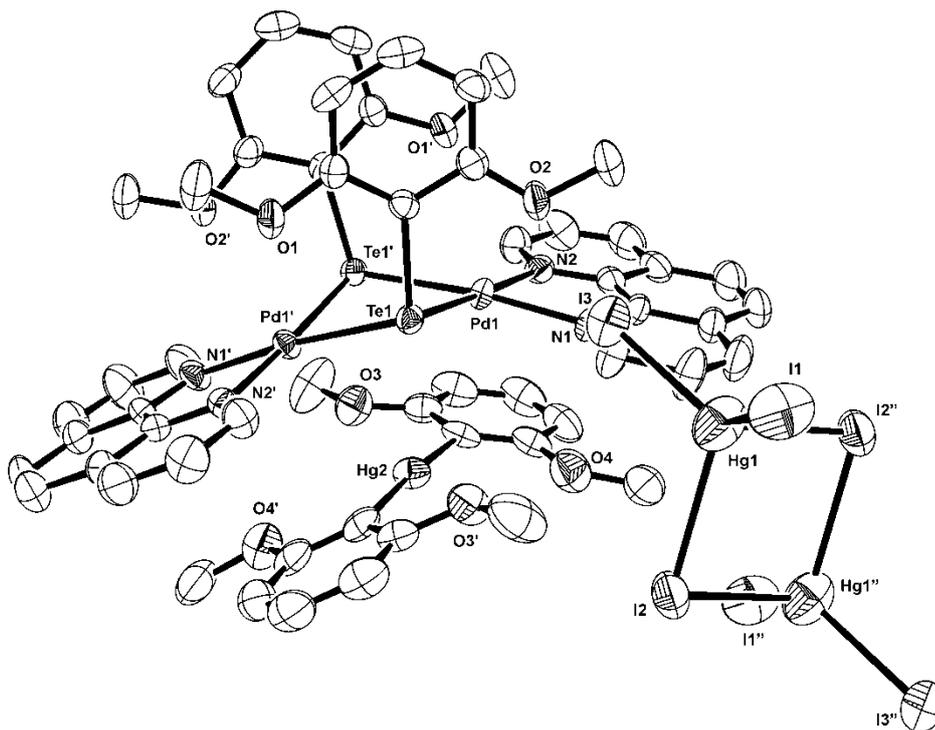


Figura A.4. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{phen})_2][\text{Hg}_2\text{I}_6][\text{Hg}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$  (**4**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.<sup>24</sup>

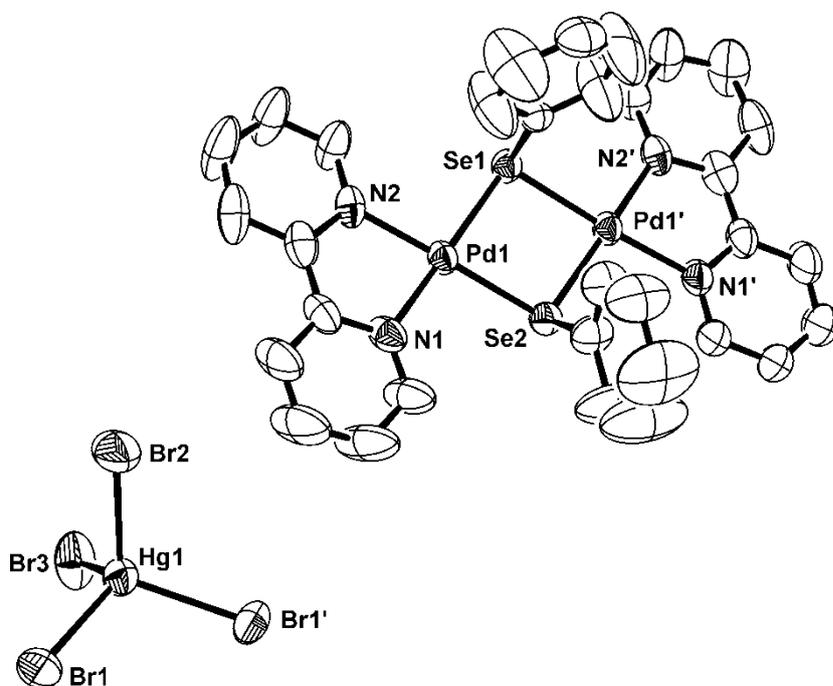


Figura A.5. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(2,2'\text{-bipy})_2][\text{HgBr}_4]\cdot 4,5\text{DMF}$  (**5**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.<sup>24</sup>

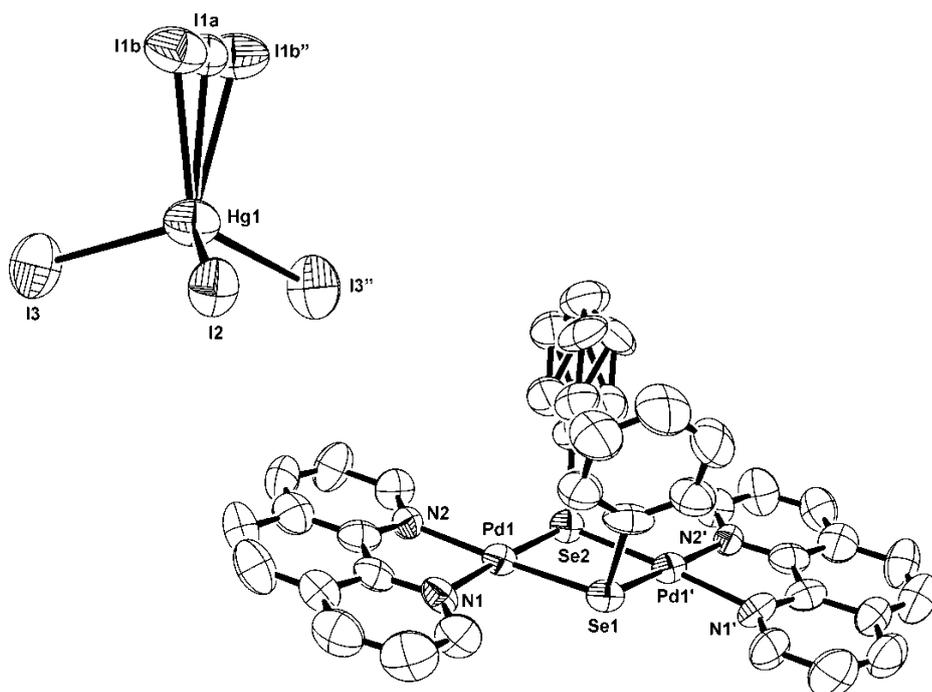


Figura A.6. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{phen})_2][\text{HgI}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.<sup>24</sup>