



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

Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Derivados de *Bis*(fenilseleneto) de Cádmio – Cd(SePh)₂

Dissertação de Mestrado

Rafael Stieler

Santa Maria, RS, Brasil

2009

**Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Derivados de
Bis(fenilseleneto) de Cádmio – Cd(SePh)₂**

por

Rafael Stieler

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Santa Maria, RS, Brasil

2009

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

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

**Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Derivados de
Bis(fenilseleneto) de Cádmio – Cd(SePh)₂**

elaborada por
Rafael Stieler

como requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang - (Orientador)

Prof. Dr. Manfredo Hörner - UFSM

Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi - UFSC

Santa Maria, 31 de Julho de 2009.

Aos meus pais Lúrio e Cleusa,
pelo apoio e amor incondicional.

Agradecimentos

Aos meus pais, Láurio e Cleusa, pelo carinho, pela amizade, pelo amor, pelas palavras de incentivo e por tudo aquilo que sempre fizeram por mim.

Aos meus familiares, pelo apoio e carinho.

Ao Prof. Dr. Ernesto S. Lang, pela orientação e amizade construída durante esses anos.

Ao Prof. Dr. Clovis Peppe, Prof. Dr. Marcos A. Villetti, Prof. Dr. Robert A. Burrow e Prof. Dr. Gelson M. de Oliveira pelas conversas, pelo conhecimento transmitido e pela valiosa ajuda neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner e ao Prof. Dr. Adailton J. Bortoluzzi, pelas sugestões de melhoria deste trabalho e pela participação na Banca do Exame de Qualificação e da Defesa.

Aos amigos e colegas do LMI, pelo convívio, companheirismo e amizade.

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

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

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Resumo

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

Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Derivados de *Bis*(fenilseleneto) de Cádmiio – Cd(SePh)₂

Autor: Rafael Stieler
Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Santa Maria, 31 de Julho de 2009.

Este trabalho apresenta o estudo relacionado à síntese e a análise estrutural de *clusters* derivados de *bis*(fenilseleneto) de cádmio - Cd(SePh)₂. A metodologia de síntese baseou-se na utilização do Cd(SePh)₂ como material de partida e na geração *in situ* do intermediário químico PhSeCdX (X = Cl, Br, I). Estes são considerados blocos de montagem básicos dos *clusters* sintetizados. Através de condições solvotermiais e do uso de diferentes ligantes do tipo fosfina, cinco novos *clusters* de cádmio foram obtidos. Os compostos sintetizados foram: [Cd₄(SePh)₇(PPh₃)Cl]_n (**1**), [Cd₄(SePh)₇(PPh₃)Br]_n (**2**), [Cd(SePh)(PCy₃)Br]₂ (**3**), [Cd(SePh)(PCy₃)I]₂ (**4**) e [Cd₄(SePh)₇(PCy₃)Br]_n (**5**). Efetuou-se um estudo estrutural desses compostos no estado sólido, utilizando como ferramenta principal a difração de raios-X em monocristal. Todos os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

Abstract

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

Synthesis and Structural Analysis of Clusters Derivative from Cadmium *Bis*(phenylselenolate) - Cd(SePh)₂

Author: Rafael Stieler
Academic Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Santa Maria, July 31th 2009.

This work deals with the synthesis and structural analysis of clusters derivative from cadmium *bis*(phenylselenolate) - Cd(SePh)₂. The methodology for the synthesis was based on the use of Cd(SePh)₂ as a starting material, as well as in the *in situ* generation of the chemical intermediary PhSeCdX (X = Cl, Br, I). These compounds are considered basic building blocks for the synthesized clusters. Through solvothermal conditions and the use of different kinds of phosphine ligands, five new cadmium clusters were obtained. The compounds synthesized were: [Cd₄(SePh)₇(PPh₃)Cl]_n (**1**), [Cd₄(SePh)₇(PPh₃)Br]_n (**2**), [Cd(SePh)(PCy₃)Br]₂ (**3**), [Cd(SePh)(PCy₃)I]₂ (**4**) and [Cd₄(SePh)₇(PCy₃)Br]_n (**5**). A structural study in the solid state of these compounds was carried out using the X-ray diffraction on single crystal method. All compounds were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 1. Possibilidades de interação entre um átomo de calcogênio (E) e um centro metálico (M).....	2
Figura 2. a) Estrutura do adamantano, b) estrutura frequentemente encontrada nos <i>clusters</i> derivados de calcogenetos metálicos, c) esfera de coordenação dos átomos de metais completada pelo ligante.....	7
Figura 3. Representação esquemática de <i>clusters</i> supertetraedros.....	8
Figura 4. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> aniônico $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_{10}]^{2-}$	9
Figura 5. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> aniônico $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_6\text{Br}_4]^{2-}$	10
Figura 6. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$	11
Figura 7. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{14}(\text{PPh}_3)_2]$	12
Figura 8. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> catiônico $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{24}(\text{PPh}_3)_4]^{2+}$	13
Figura 9. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> aniônico $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$	13
Figura 10. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$	14
Figura 11. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]$	15
Figura 12. Representação da estrutura molecular do polímero $\text{Cd}(\text{SePh})_2$	16
Figura 13. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> aniônico $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$	17
Figura 14. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto 1	31
Figura 15. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto 2	31
Figura 16. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto 1 ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i>	33

Figura 17. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 1 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	36
Figura 18. Projeção de duas cadeias poliméricas do composto 1 na cela unitária na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ levemente inclinada, evidenciando o eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	37
Figura 19. Espectro de EDS do composto 1	38
Figura 20. Espectro de EDS do composto 2	38
Figura 21. Espectro de infravermelho do composto 1	39
Figura 22. Espectro de infravermelho do composto 2	40
Figura 23. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto 3	42
Figura 24. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto 4	42
Figura 25. Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto 3 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	45
Figura 26. Espectro de EDS do composto 3	45
Figura 27. Espectro de EDS do composto 4	46
Figura 28. Espectro de infravermelho do composto 3	47
Figura 29. Espectro de infravermelho do composto 4	48
Figura 30. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto 5	50
Figura 31. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto 5 ao longo do eixo cristalográfico b	51
Figura 32. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 5 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	53
Figura 33. Projeção de duas cadeias poliméricas do composto 5 na cela unitária na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ inclinada, evidenciando o eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	53
Figura 34. Espectro de EDS do composto 5	54
Figura 35. Espectro de infravermelho do composto 5	55

Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 1 e 2	25
Tabela 2. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 3 , 4 e 5	26
Tabela 3. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos 1 e 2 pertencentes ao grupo espacial <i>C2/c</i>	30
Tabela 4. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1	34
Tabela 5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2	35
Tabela 6. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 3	43
Tabela 7. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4	44
Tabela 8. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto 5 pertencente ao grupo espacial <i>P2₁/n</i>	49
Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5	52

Lista de Esquemas

Esquema 1. Obtenção de <i>clusters</i> através de reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil.....	5
Esquema 2. Reações para obtenção de (SePh) ₂	20
Esquema 3. Reações para obtenção de Cd(SePh) ₂	21
Esquema 4. Representação esquemática da obtenção dos compostos 1-5	29

Lista de Siglas e Abreviaturas

PPh₃	Trifenilfosfina
PCy₃	Triciclohexilfosfina
PEt₃	Trietilfosfina
v_s	Estiramento simétrico
v_{as}	Estiramento assimétrico
δ	Deformação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
MeOH	Metanol
thf	Tetrahidrofurano
dmf	Dimetilformamida

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Objetivos	3
2.1 Objetivo Principal.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica	4
3.1 Generalidades.....	4
3.2 Principais metodologias de síntese utilizadas na obtenção de <i>clusters</i> derivados de organocalcogenetos metálicos.....	4
3.2.1 Reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organossilil.....	4
3.2.2 Reações de oxidação e/ou redução com carbonilas metálicas.....	5
3.2.3 Reações com calcogênios solubilizados por trialquilfosfinas.....	5
3.2.4 Reações inorgânicas envolvendo auto-associação dos blocos de montagem básicos.....	6
3.2.5 Reações de redistribuição com reagentes contendo calcogênios ligados a centros metálicos.....	6
3.3 Adamantanos e Supertetraedros.....	7
3.4 <i>Clusters</i> derivados de fenilseleneto de cádmio.....	9
Capítulo 4 – Parte Experimental	18
4.1 Aspectos Gerais.....	18
4.2 Materiais e Métodos.....	18
4.2.1 Análise Elementar.....	18
4.2.2 Ponto de Fusão.....	18
4.2.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	19
4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	19
4.2.5 Difração de Raios-X.....	19
4.3 Procedimentos Experimentais.....	20
4.3.1 Síntese dos Reagentes de Partida.....	20
4.3.1.1 Síntese de (SePh) ₂	20
4.3.1.2 Síntese de Cd(SePh) ₂	21
4.3.2 Síntese dos Compostos 1-5	22

4.3.2.1 Síntese do composto 1: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_n$	22
4.3.2.2 Síntese do composto 2: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Br}]_n$	22
4.3.2.3 Síntese do composto 3: $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{Br}]_2$	23
4.3.2.4 Síntese do composto 4: $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{I}]_2$	23
4.3.2.5 Síntese do composto 5: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PCy}_3)\text{Br}]_n$	24
Capítulo 5 - Apresentação e Discussão dos Resultados	28
5.1 Metodologia.....	28
5.2 Apresentação e Discussão dos Compostos 1-5.....	30
5.2.1 Composto 1: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_n$ e Composto 2: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_n$	30
5.2.2 Composto 3: $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{Br}]_2$ e Composto 4: $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{I}]_2$	41
5.2.3 Composto 5: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PCy}_3)\text{Br}]_n$	49
Capítulo 6 – Conclusões	56
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas	57

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1 - Introdução

O desenvolvimento da química de *clusters* começou a ficar mais evidente em 1964, quando Cotton introduziu o termo “*cluster*” para compostos que possuem um arranjo central de átomos metálicos unidos por ligações metal-metal e rodeados por uma camada externa de ligantes.¹ Porém, com a evolução da química desses compostos e a descoberta de novas estruturas, este termo foi sofrendo várias alterações. Atualmente, definimos como *clusters* os compostos que apresentam um arranjo central de átomos com uma distribuição espacial tridimensional, não necessariamente formado por metais, e rodeados por uma camada externa de ligantes.²

O crescente interesse na síntese de *clusters* metálicos deve-se às propriedades observadas nestes compostos, que não são observadas em complexos mononucleares. Por exemplo, *clusters* metálicos podem interagir com substratos orgânicos e inorgânicos através de modos não convencionais, envolvendo a coordenação de dois ou mais centros metálicos.^{2,3}

A pesquisa envolvendo a síntese de novos *clusters* metálicos, principalmente organocalcogenetos metálicos, desperta grande interesse por apresentarem frequentemente características semicondutoras e serem baratos em comparação a outras tecnologias.⁴⁻⁶ *Clusters* derivados de calcogenetos metálicos exibem uma dependência das suas propriedades óticas e eletrônicas com o seu tamanho. Este efeito está relacionado às mudanças entre os estados de energia em função do tamanho do núcleo do *cluster*. Para os *clusters* derivados de CdSe uma relação bem definida existe: quanto maior o núcleo do composto, menor é o *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução, de modo que suas propriedades se assemelham cada vez mais com as do material semicondutor.⁷ Estes materiais tornam-se, então, fortes candidatos a aplicações na ciência de novos materiais, como componentes eletrônicos, dispositivos ópticos, mídia de imagens e outros materiais eletrônicos.⁴⁻⁷

Como as propriedades químicas e físicas destes materiais estão intimamente ligadas com sua forma e tamanho, a compreensão das mesmas depende fundamentalmente da análise de suas estruturas cristalinas pelo método de difração de raios-X em monocristal.^{4,7}

Devido às múltiplas possibilidades de coordenação dos átomos de calcogênio (E), e a versatilidade destes ligantes, estes átomos podem arranjar-se de inúmeras maneiras com os átomos metálicos (M), levando à formação de diversos compostos (Figura 1).⁸

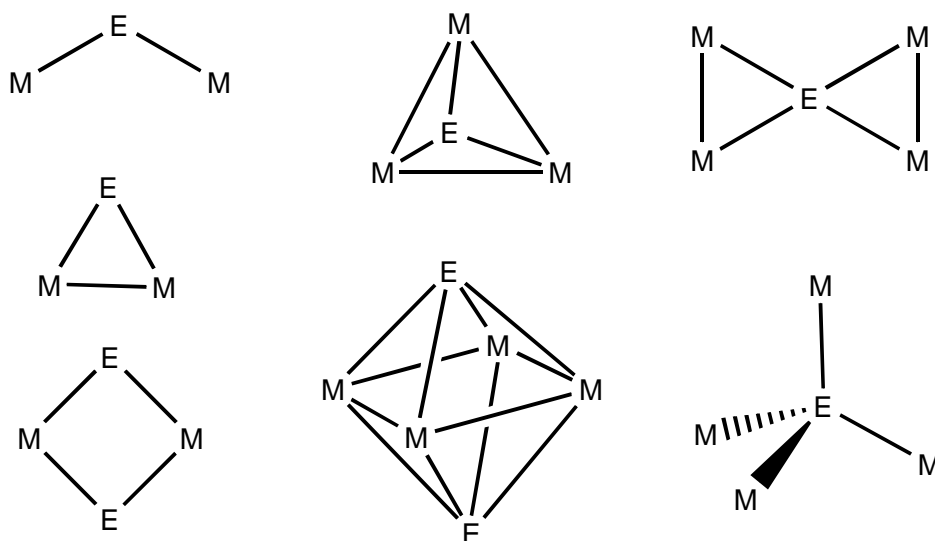


Figura 1. Possibilidades de interação entre um átomo de calcogênio (E) e um centro metálico (M).⁸

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

Capítulo 2

Objetivos

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 Objetivo Principal

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese e caracterização estrutural de novos *clusters* derivados de *bis*(fenilseleneto) de cádmio – $\text{Cd}(\text{SePh})_2$.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese de novos *clusters* derivados de $\text{Cd}(\text{SePh})_2$, via reações de redistribuição;
- Estender o uso desta metodologia para a síntese de *clusters* derivados de cádmio;
- Caracterização estrutural dos compostos obtidos por difração de raios-X em monocristal, além de outros métodos de análise, como: análise elementar, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e espectroscopia no infravermelho;
- Verificar o efeito de diferentes ligantes tipo fosfina na síntese dos *clusters*;

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

3.1 Generalidades

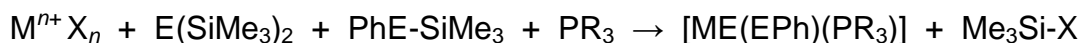
O crescente interesse no desenvolvimento de novos *clusters* contendo calcogênios ligados a centros metálicos se deve ao fato das diversas aplicações que estes compostos possuem, desde aplicações biológicas a novos materiais.^{9,10} A pesquisa sobre novos *clusters* envolve ainda o domínio da síntese desses materiais, já que suas propriedades estão intimamente ligadas com o seu tamanho e a sua forma.^{4,7}

3.2 Principais metodologias de síntese utilizadas na obtenção de *clusters* derivados de organocalcogenetos metálicos

Apesar do crescente interesse nesta classe de compostos nos últimos anos, são poucas as metodologias de síntese conhecidas para a obtenção de *clusters* derivados de organocalcogenetos metálicos. Dentre elas podemos citar as reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil,¹¹⁻¹³ reações de oxidação e/ou redução com carbonilas metálicas,¹⁴ reações com calcogênios solubilizados por trialkilfosfinas,¹⁵⁻¹⁷ reações inorgânicas envolvendo auto-associação dos blocos de montagem básicos¹⁸⁻²⁰ e reações de redistribuição com reagentes contendo calcogênios ligados a centros metálicos.²¹⁻²³

3.2.1 Reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil

Esta metodologia vem sendo amplamente utilizada por Fenske e Eichhöfer para a obtenção de *clusters* de diversos metais. Através de reações entre derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil e haletos/acetatos de diferentes metais, levam a formação de diferentes *clusters* com posterior eliminação de haletos/acetatos de trimetilsilil, conforme demonstrado no Esquema 1.¹¹⁻¹³



X = Cl⁻ ou ⁻OAc

E = S, Se ou Te

M = metais dos grupos 8, 9 ou 10

R = grupamento orgânico (alquil, aril)

Esquema 1. Obtenção de *clusters* através de reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil.

3.2.2 Reações de oxidação e/ou redução com carbonilas metálicas

As reações envolvendo a redução de óxidos de calcogênios com carbonilas metálicas é um dos métodos conhecidos mais antigos para a introdução de calcogênios em *clusters* metálicos. O princípio desta metodologia está baseado na redução do átomo de calcogênio através da transferência do átomo de oxigênio do óxido. Conseqüentemente, ocorre a oxidação da carbonila coordenada ao centro metálico, levando a um grupamento CO₂ lábil. Isto gera uma posição de coordenação vacante para a formação da ligação metal-calcogênio. Muitos *clusters* derivados de selênio e telúrio foram obtidos em altos rendimentos utilizando-se esta metodologia. Como exemplo, pode-se destacar a síntese de blocos de montagem como [Fe₂(CO)₆E₂] (E = Se, Te), a partir da reação entre [HFe(CO)₄]⁻ e Na₂EO₃.¹⁴

3.2.3 Reações com calcogênios solubilizados por trialquilfosfinas

Steigerwald e colaboradores demonstraram a síntese de *clusters* derivados de teluretos metálicos através da reação entre telúrio elementar com trialquilfosfinas, gerando teluretos de trialquilfosfinas.¹⁵⁻¹⁷ O uso de teluretos de trialquilfosfina (R₃P=Te) deve-se ao fato da reação entre a trialquilfosfina e telúrio elementar ser reversível, possibilitando a transferência do átomo de telúrio para o complexo metálico. O composto R₃P=Te é reativo devido à superposição pouco efetiva dos orbitais dos átomos de P e Te. Como exemplo pode-se destacar a síntese do *cluster* [(Et₃P)₂(CO)₂CoTe]₂, através da reação de [Co₂(CO)₈], Et₃P=Te e Et₃P.¹⁷

3.2.4 Reações inorgânicas envolvendo auto-associação dos blocos de montagem básicos

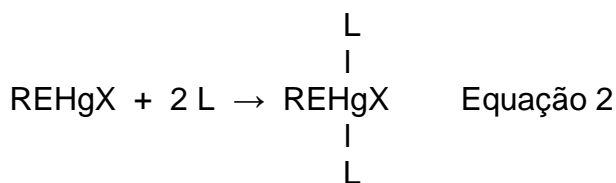
Entre as primeiras metodologias de síntese de *clusters* derivados de organocalcogenetos metálicos, podemos destacar a auto-associação dos blocos de montagem básicos MX_2 , NaEPh e Na_2E ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$).¹⁸⁻²⁰ Como exemplo, podemos verificar que a auto-associação das espécies CdI_2 , NaSePh e Na_2Se leva a formação do *cluster* aniônico $[\text{SeCd}_8(\text{SePh})_{16}]^{2-}$.²⁰

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

Lang e colaboradores descreveram a síntese de uma série de *clusters* cuja formação foi atribuída ao princípio de reações de redistribuição. Esta metodologia baseia-se na formação do intermediário químico REHgX ($\text{R} = \text{alquil}, \text{aril}$; $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^- \text{ ou } \text{I}^-$).²¹⁻²³ Este intermediário é gerado *in situ*, através da reação entre $\text{Hg}(\text{ER})_2$ com HgX_2 , conforme demonstra a Equação 1:



A adição de co-ligantes (L) é de fundamental importância para a estabilização destes intermediários, resultando em espécies do tipo $\{\text{RE}(\text{L})\text{Hg}(\text{L})\text{X}\}$, conforme demonstrado na Equação 2:



A formação dos *clusters* deve-se à reação entre os intermediários $\{\text{RE}(\text{L})\text{Hg}(\text{L})\text{X}\}$ com $\text{Hg}(\text{ER})_2$. A reatividade dos grupamentos REHgX e $\text{Hg}(\text{ER})_2$ relacionada à interferência de outras condições, como por exemplo: natureza do solvente, proporção estequiométrica entre os reagentes, volume do substituinte orgânico ligado ao calcogênio, tempo e temperatura de reação e o tipo de co-ligante utilizado na estabilização destes intermediários determinam a

forma e o modo de associação desses grupamentos no estado sólido, e conseqüentemente, ocorre a formação de *clusters* com estruturas diferenciadas.²¹⁻²³

Embora esta metodologia tenha sido amplamente estudada por Lang e colaboradores para a síntese de *clusters* derivados de mercúrio, através da formação de intermediários do tipo PhEHgX ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),¹⁹⁻²¹ não encontramos referências sobre o uso desta metodologia para a síntese de *clusters* derivados de cádmio.

3.3 Adamantanos e Supertetraedros

Muitos *clusters* derivados de elementos do bloco-*p* apresentam suas estruturas semelhantes à estrutura do adamantano $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Figura 2a). Esta molécula tricíclica relembra a estrutura do diamante. Nos *clusters* derivados de calcogenetos metálicos, cuja maioria das estruturas também se assemelham ao adamantano, os átomos de metais (M) encontram-se localizados nos vértices de um tetraedro, e os átomos de calcogênio (E) nas arestas deste tetraedro, unindo os átomos de metais (Figura 2b). A esfera de coordenação dos átomos de metais (M) é completada por átomos de calcogênio, ou bases de Lewis (L), como por exemplo a trifenilfosfina (Figura 2c).²⁴

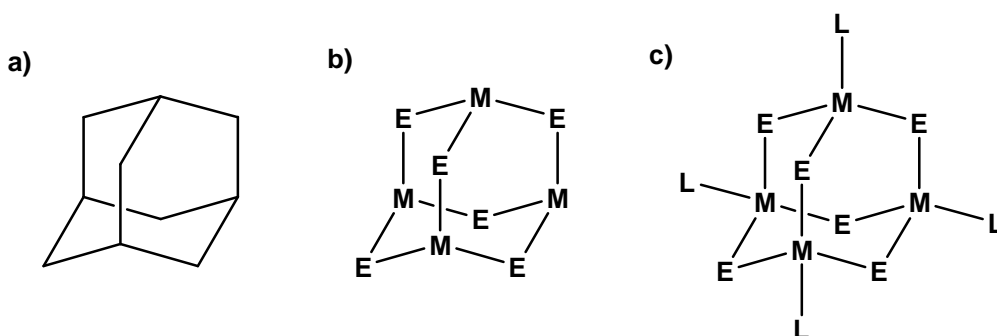


Figura 2. a) Estrutura do adamantano, b) estrutura frequentemente encontrada nos *clusters* derivados de calcogenetos metálicos, c) esfera de coordenação dos átomos de metais completada pelo ligante.

As recentes descobertas na área de organocalcogenetos metálicos e o desenvolvimento de estruturas cada vez maiores e com complexidade estrutural também maior, demandavam uma classificação sistemática para esses compostos.

Ao observar que as unidades adamantóides encontravam-se presentes na maioria dos *clusters*, e geravam uma forma tetraédrica ordenada para os mesmos, Feng e colaboradores propuseram chamar esses compostos de supertetraedros. A auto-organização desses tetraedros tridimensionalmente permitiu classificá-los de acordo com o número de camadas de átomos de metais nas posições equatoriais da molécula. Desta forma, um *cluster* T_n apresenta n camadas de átomos de metais em posições equatoriais. *Clusters* com $n = 1$ apresentam apenas uma camada e são considerados lineares.²⁵

Com o aumento do número de camadas de átomos de metais n , aumenta também a complexidade estrutural dos mesmos, conforme verificado na Figura 3.

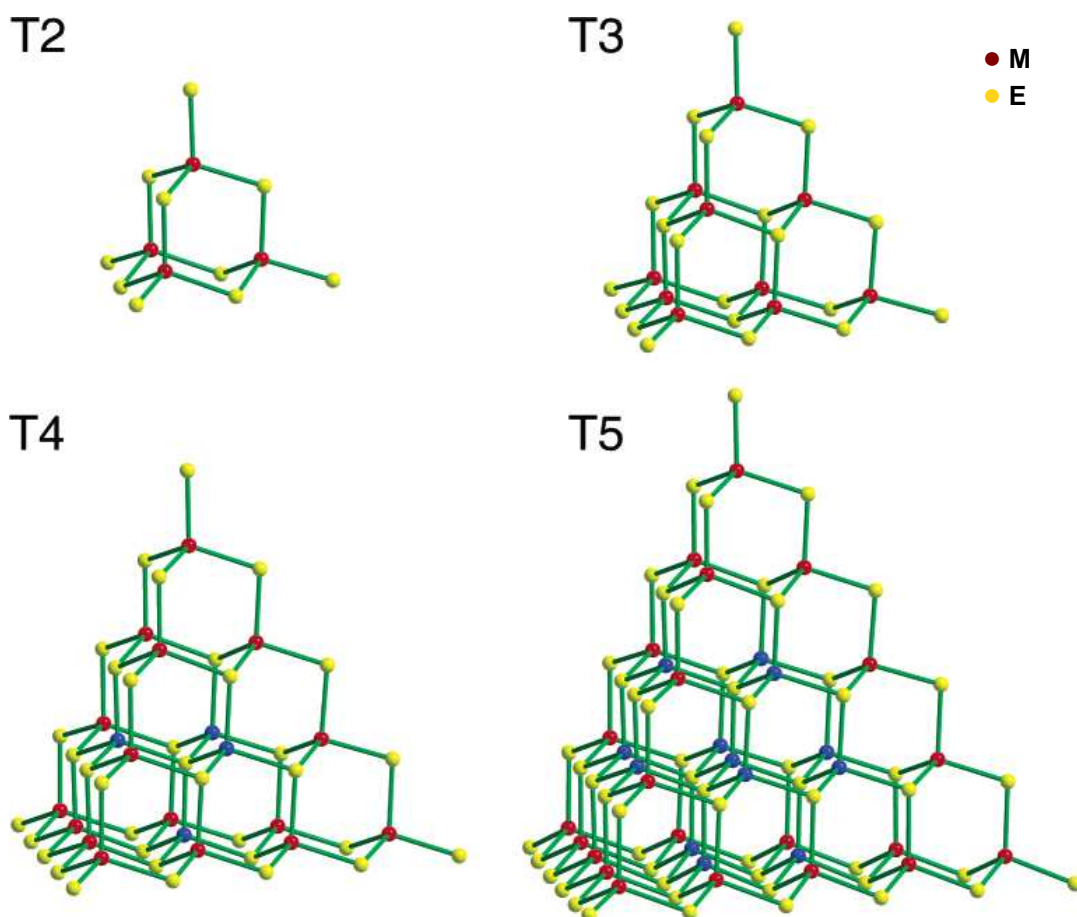


Figura 3. Representação esquemática de *clusters* supertetraedros.

3.4 Clusters derivados de fenilseleneto de cádmio

Atualmente a literatura que trata da classe de *clusters* derivados de organocalcogenetos metálicos é extensa. Desta forma, serão apresentados e discutidos a seguir somente os principais exemplos destes compostos derivados de fenilseleneto de cádmio.

Os primeiros estudos sobre a síntese e caracterização de *clusters* derivados de fenilseleneto cádmio datam da década de 80. Porém, nesses primeiros estudos descritos na literatura, a caracterização estrutural por difração de raios-X ainda não era utilizada como técnica de análise.¹⁸

Em 1986, Dean e Vittal sintetizaram e caracterizam por ^{113}Cd -RMN o *cluster* tetranuclear aniônico $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_{10}]^{2-}$, a partir da reação entre $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ e $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$.¹⁸ Em 1992, o mesmo grupo reportou a estrutura cristalina deste composto, conforme pode ser verificado na Figura 4.²⁶ O esqueleto do *cluster* é formado por uma unidade adamantóide, onde os átomos de cádmio encontram-se localizados nos vértices de um tetraedro, e seis ligantes $[\mu_2\text{-SePh}]^-$, localizados nas arestas, unem os átomos de metal. Na estrutura existem ainda quatro ligantes $[\text{SePh}]^-$ terminais, satisfazendo a esfera de coordenação tetraédrica dos átomos de cádmio.

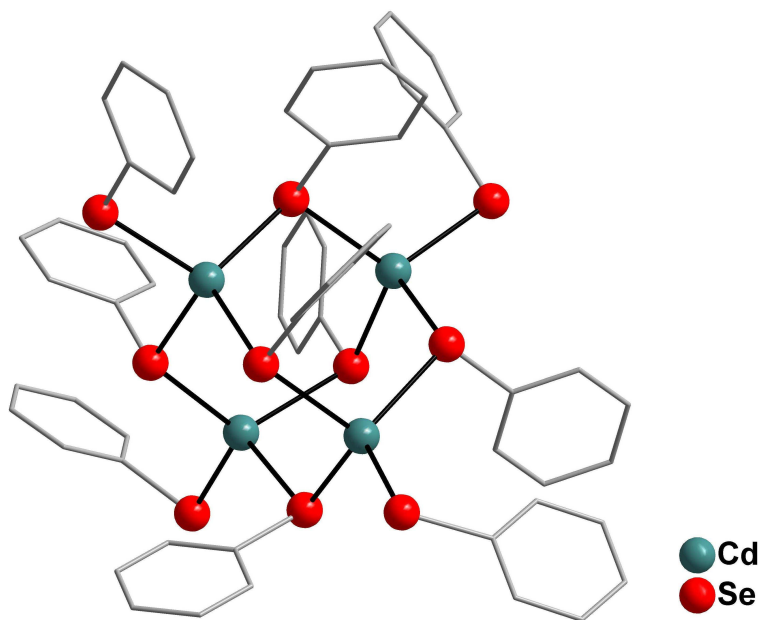


Figura 4. Representação da estrutura molecular do *cluster* aniônico $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_{10}]^{2-}$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os cátions.

No ano seguinte (1987), o mesmo grupo relatou a síntese dos *clusters* $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_6\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), através da oxidação do composto sintetizado anteriormente com os respectivos halogênios.²⁷ O composto $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_6\text{Br}_4]^{2-}$ teve sua estrutura cristalina determinada e esta representada na Figura 5. Todos os átomos de cádmio encontram-se coordenados tetraedricamente. Suas esferas de coordenação são ocupadas por 3 ligantes $[\mu_2\text{-SePh}]^-$ e completadas por um átomo de bromo. Comparando-se a estrutura obtida com o composto sintetizado anteriormente, verifica-se que ocorre a substituição de um ligante $[\text{SePh}]^-$ terminal da esfera de coordenação dos átomos de cádmio por um átomo de bromo.

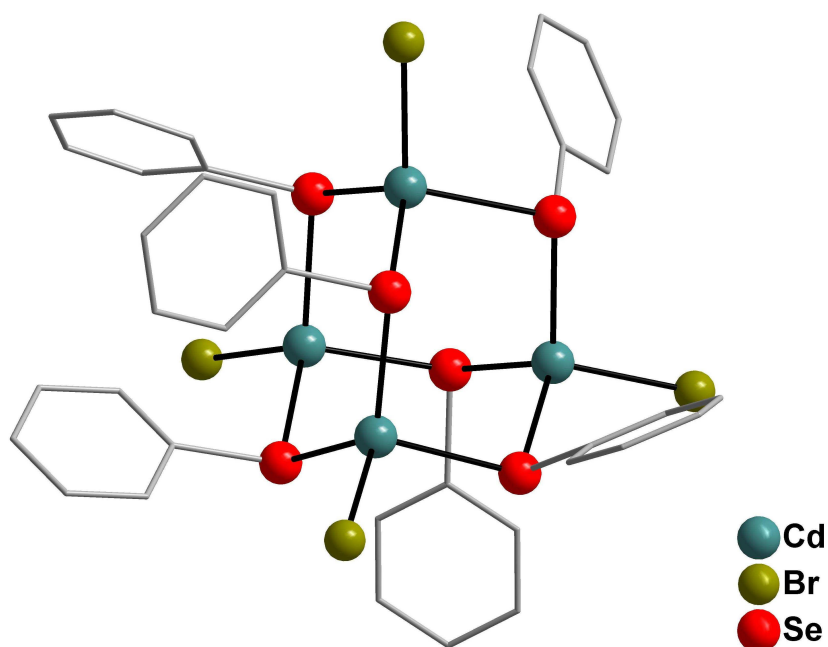


Figura 5. Representação da estrutura molecular do *cluster* aniônico $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_6\text{Br}_4]^{2-}$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os cátions.

Em 1990, Dance e colaboradores sintetizaram o *cluster* aniônico $[\text{SeCd}_8(\text{SePh})_{16}]^{2-}$, através da reação entre NaSePh , CdI_2 e Na_2Se . Este composto foi caracterizado apenas por análise elementar e ^{113}Cd -RMN, e teve sua estrutura determinada por analogia com o composto $[\text{SCd}_8(\text{SePh})_{16}](\text{Et}_4\text{N})_2$.²⁰

Em 1996, Fenske e colaboradores sintetizaram o *cluster* $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$ a partir da reação de $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ com PhSeSiMe_3 em acetona (Figura 6).²⁸ O núcleo do *cluster* é formado por treze unidades adamantóides fundidas, semelhante à estrutura da esfarelita (ZnS - cúbica), enquanto os cantos do *cluster* são estruturalmente semelhantes à wurtzita (ZnS - hexagonal). Neste composto, todos os átomos de cádmio apresentam geometria de coordenação tetraédrica e a esfera de coordenação completada por ligantes $[\mu_3\text{-Se}]^{2-}$, $[\mu_4\text{-Se}]^{2-}$ e $[\mu_2\text{-SePh}]$. Os quatro átomos de cádmio localizados nos vértices do *cluster* possuem suas esferas de coordenação completadas por ligantes trifenilfosfina.

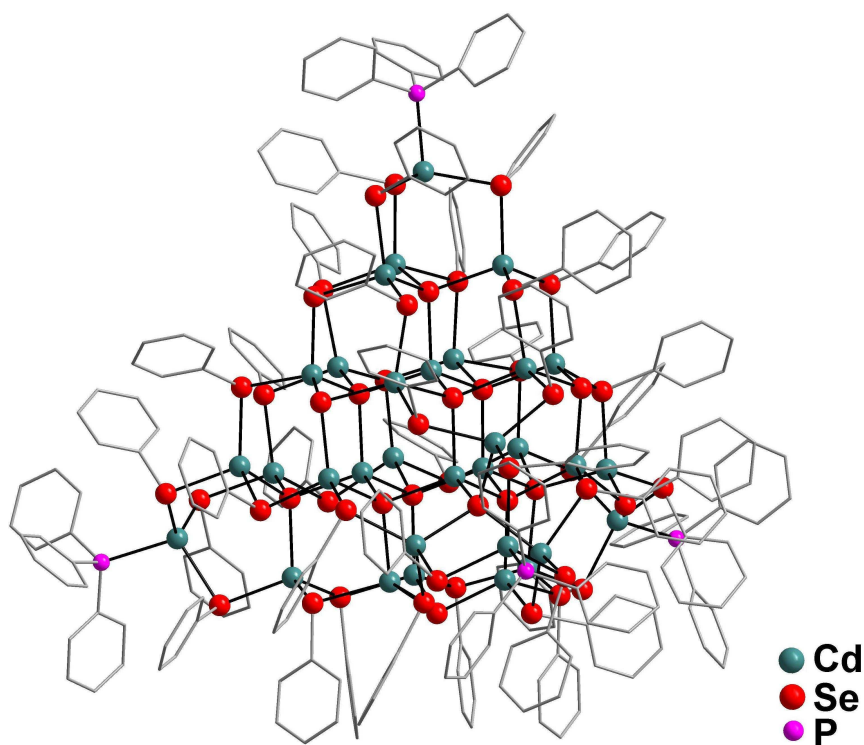


Figura 6. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Dando continuidade aos seus estudos, Fenske e colaboradores relataram em 1997 a síntese e análise estrutural de três novos *clusters* de cádmio com ligantes trifenilfosfina.²⁹ O primeiro composto, $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{14}(\text{PPh}_3)_2]$, foi obtido através da reação de $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ com PhSeSiMe_3 em dicloroetano. Dois dos quatro átomos de cádmio terminais tem suas esferas de coordenação completadas com o ligante trifenilfosfina, conforme observado na Figura 7.

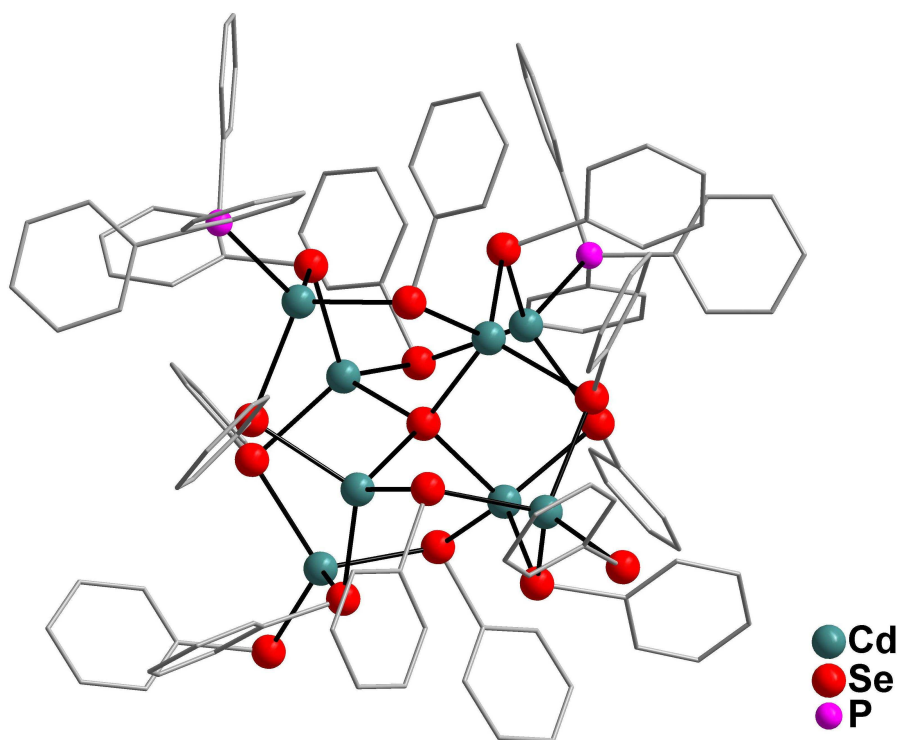


Figura 7. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{14}(\text{PPh}_3)_2]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

O segundo composto descrito por Fenske e colaboradores, o *cluster* catiônico $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{24}(\text{PPh}_3)_4]^{2+}$ (Figura 8) é obtido através da reação de $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ com PhSeSiMe_3 em thf. Este *cluster* tem como contra-íon o *cluster* aniônico $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$. Este último, pode ser obtido separadamente do anterior na forma $[\text{Cd}(\text{dmf})_6][\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]$, dissolvendo-se os cristais do primeiro composto em dmf (Figura 9).²⁹

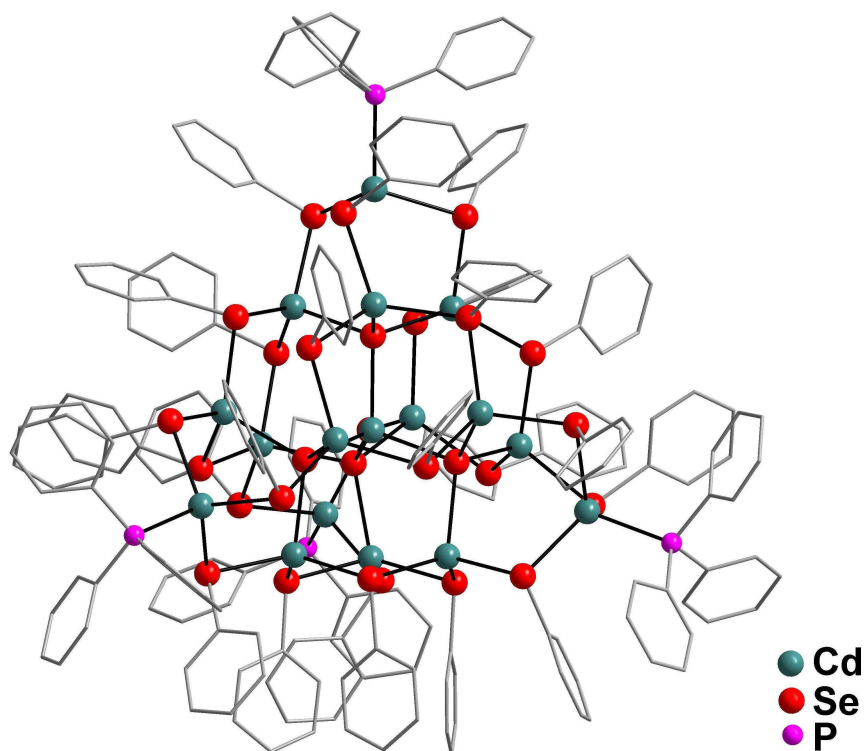


Figura 8. Representação da estrutura molecular do *cluster* catiônico $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{24}(\text{PPh}_3)_4]^{2+}$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e o ânion.

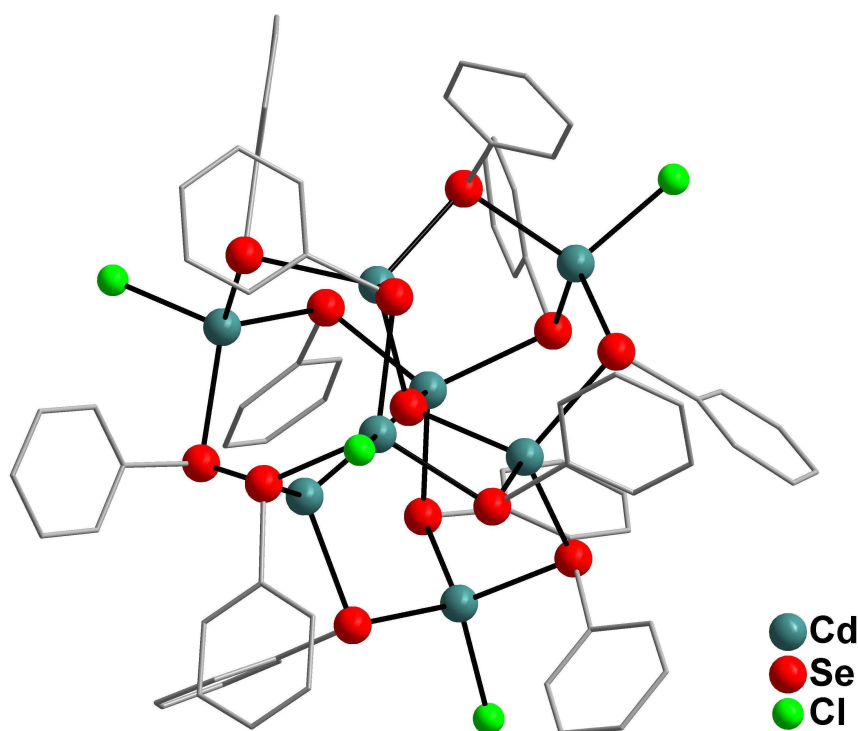


Figura 9. Representação da estrutura molecular do *cluster* aniônico $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e o cátion.

Neste mesmo ano (1997), Fenske e colaboradores dando continuidade aos seus estudos sobre a síntese de *clusters* a partir de organosilil derivados, sintetizaram o *cluster* $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$ (Figura 10) e o *cluster* $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]$ (Figura 11).³⁰

O núcleo do composto $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$ é formado por quatro unidades adamantóides fundidas. A esfera de coordenação tetraédrica dos átomos de cádmio é completada por ligantes $[\mu_2\text{-SePh}]$ e $[\mu_3\text{-Se}]^{2-}$. Quatro átomos de cádmio terminais possuem suas esferas de coordenação completadas pelo ligante PPh_3 .

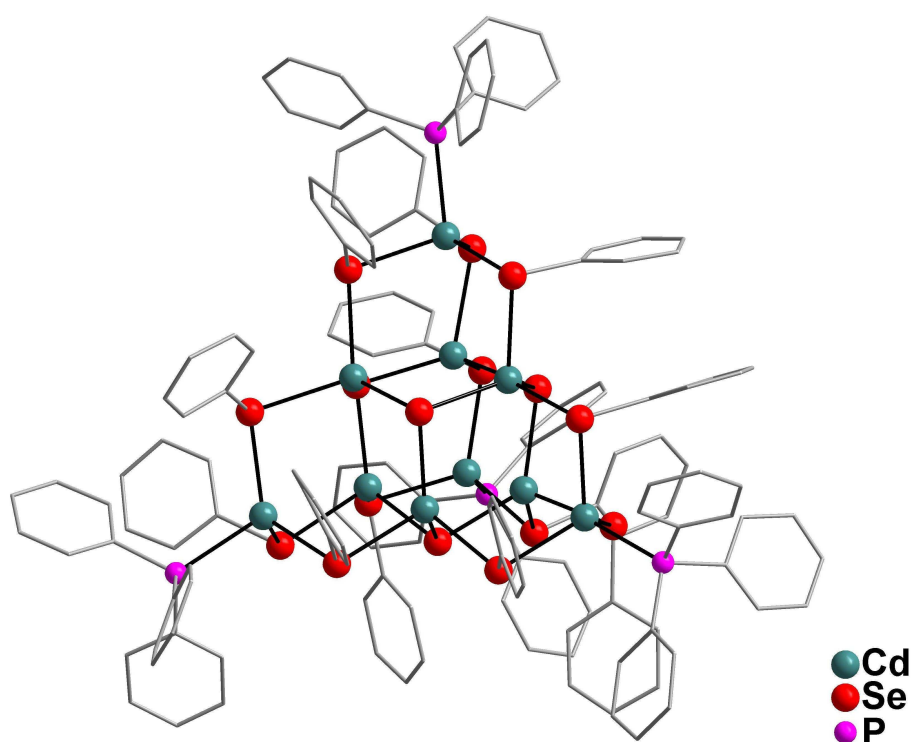


Figura 10. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Posteriormente, no ano de 2005 Eichhöfer relatou a síntese do composto $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PEt}_3)_4]$, um *cluster* semelhante ao descrito anteriormente por Fenske, porém com ligantes PEt_3 .¹³

Em contraste com o composto anterior, o *cluster* $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]$ não possui suas unidades adamantóides fundidas. Neste composto, estas unidades encontram-se conectadas por ligantes $[\mu_2\text{-SePh}]$, formando um núcleo $[\text{Cd}_{16}\text{Se}_{30}]$. Dois átomos de cádmio possuem suas esferas de coordenação completadas com ligantes trifenilfosfina.³⁰

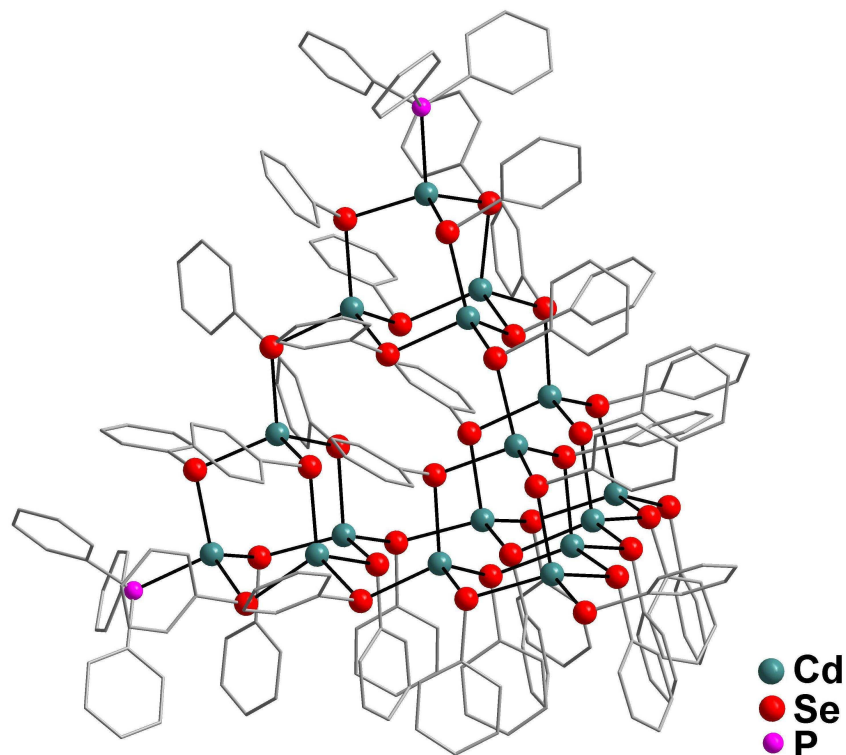


Figura 11. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Em 2000, Vittal e Anjali determinaram a estrutura cristalina do polímero $\text{Cd}(\text{SePh})_2$. Verificaram que no estado sólido, este composto apresenta-se na forma de unidades adamantóides $\text{Cd}_4(\text{SePh})_6$ conectadas entre si através de quatro ligantes $[\mu_2\text{-SePh}]^-$ (Figura 12).³¹

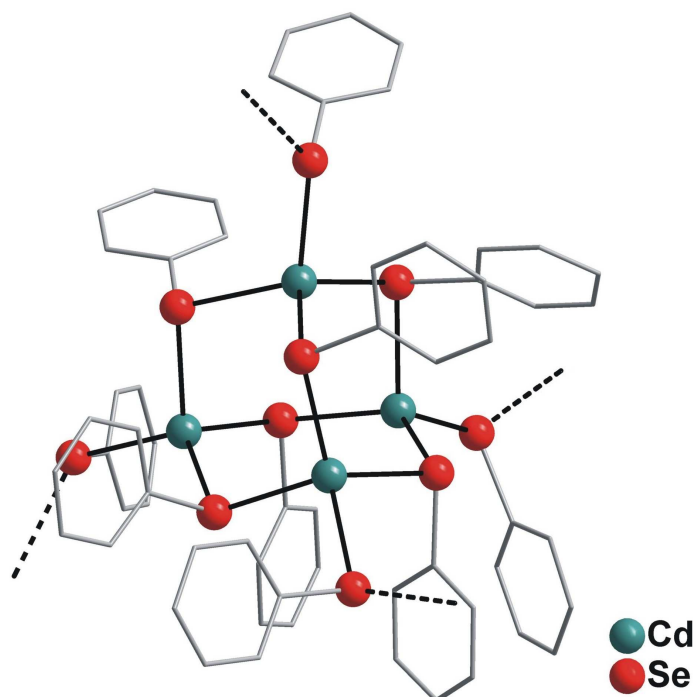


Figura 12. Representação da estrutura molecular do polímero $\text{Cd}(\text{SePh})_2$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Em 2007, Eichhöfer e Hampe sintetizaram o *cluster* aniônico $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ (Figura 13), através da reação de $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{26}]$ com NaSePh . Este *cluster* possui simetria tetraédrica e apresenta no seu núcleo um átomo de cádmio que possui sua esfera de coordenação completada por quatro ligantes $[\mu_4\text{-Se}]^{2-}$. Quatro átomos de cádmio possuem suas esferas de coordenação completadas por ligantes terminais $[\text{SePh}]^-$.³²

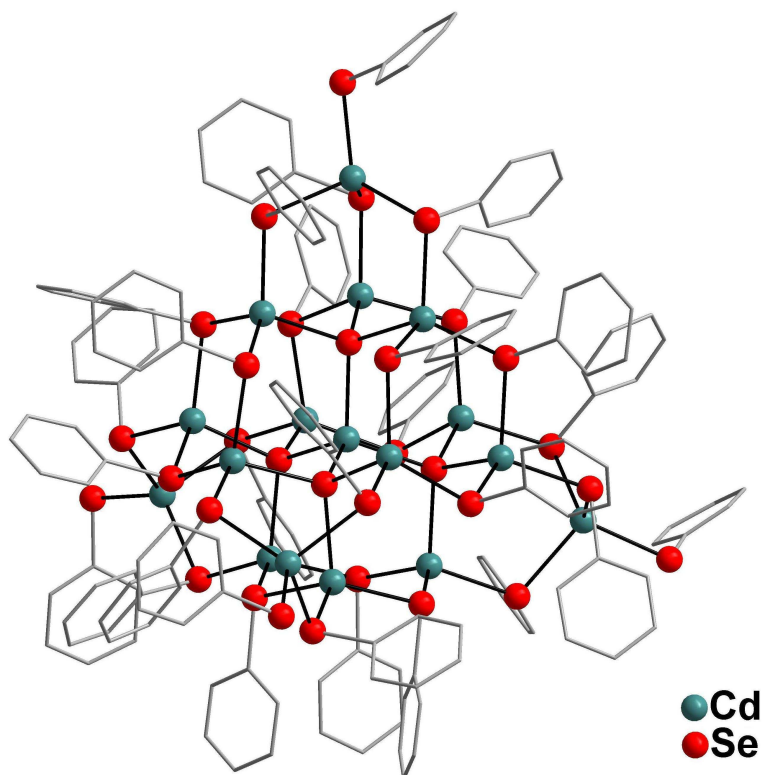


Figura 13. Representação da estrutura molecular do *cluster* aniônico $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os cátions.

Outros *clusters* envolvendo calcogênios e outros centros metálicos podem ser encontrados em artigos de revisão específicos.^{9,14,33,34}

Capítulo 4

Parte Experimental

Capítulo 4 - Parte Experimental

4.1 Aspectos Gerais

Todos os solventes empregados nas sínteses foram tratados conforme técnicas usuais para remoção de impurezas e destilados previamente antes do seu uso.³⁵ Selênio elementar (Aldrich) foi seco em estufa a uma temperatura de 100 °C durante 8 horas antes da utilização. Magnésio metálico em raspas (Aldrich) foi ativado com uma solução diluída de ácido clorídrico (10%), lavado com etanol, éter-etílico, e após seco sob vácuo. Bromobenzeno (Aldrich) foi previamente destilado antes de sua utilização. Acetato de cádmio di-hidratado (Vetec), cloreto de cádmio (II) (Aldrich), brometo de cádmio (II) tetra-hidratado (Aldrich), iodeto de cádmio (II) (Aldrich), trifenilfosfina (Vetec) e triciclohexilfosfina (Aldrich) foram utilizados sem tratamento prévio. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera inerte de argônio, e as sínteses dos *clusters* realizadas em condições solvotermiais.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Análise Elementar

As análises elementares (C e H) dos *clusters* 1-5 foram realizadas em um analisador elementar FlashEA 1112 pertencente ao departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

4.2.2 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos *clusters* 1-5 foram determinados em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPEF-301 pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria

4.2.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X foram realizadas em um equipamento pertencente ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria, modelo JSM-6390A JEOL. O uso da EDS é de grande importância na caracterização de amostras sólidas, permitindo a determinação da composição química das mesmas.

4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia no infravermelho dos compostos **1-5** foram realizadas em um Espectrofotômetro Bruker Tensor-27 Sample Compartment RT-DLaTGS, com uma janela espectral de 4000-400 cm^{-1} , localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se o composto na forma de uma pastilha sólida com matriz de brometo de potássio (2-3 mg do composto para cada 100 mg de brometo de potássio).

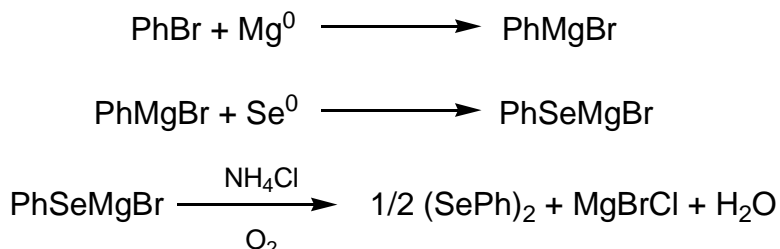
4.2.5 Difração de Raios-X

A coleta dos dados de difração de raios-X de **1-5** foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector), utilizando a radiação de Mo $K\alpha$ (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Todas as estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.³⁶ Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL-97³⁷ através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND³⁸ e ORTEP.³⁹ As Tabelas 1 e 2 reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1-2** e **3-4-5**, respectivamente.

4.3 Procedimentos Experimentais

4.3.1 Síntese dos Reagentes de Partida

4.3.1.1 Síntese de (SePh)₂

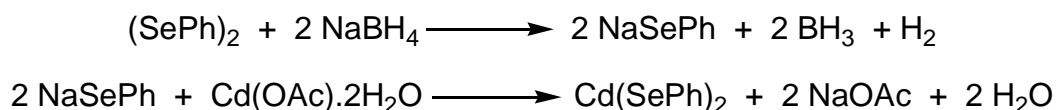


Esquema 2. Reações para obtenção de (SePh)₂.

Em um balão de 3 bocas com capacidade de 500 mL e munido de condensador de refluxo, foram adicionados 4,62 g (0,19 mol) de magnésio ativado em 250 mL de éter etílico. Em seguida, acrescentou-se lentamente 29,83 g (20 mL; 0,19 mol) de bromobenzeno e alguns cristais de iodo elementar. O sistema foi aquecido a 50 °C até o início da reação. Após o consumo do magnésio, acrescentou-se lentamente 15 g (0,19 mol) de selênio elementar e agitou-se a mistura por mais 3 horas. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio reacional. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação durante 12 horas em atmosfera aberta para oxidação do selenol formado. Extraiu-se a mistura com éter etílico e o solvente foi removido em um rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (SePh)₂ obtidos foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; C₁₂H₁₀Se₂ (312,10 g.mol⁻¹); Rendimento: 85% (25,30 g; 81 mmol); Ponto de fusão: 61 – 63 °C.⁴⁰

4.3.1.2 Síntese de Cd(SePh)₂



Esquema 3. Reações para obtenção de Cd(SePh)₂.

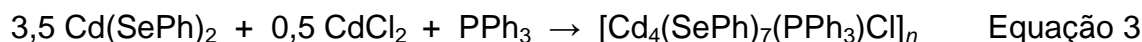
A síntese do Cd(SePh)₂ foi realizada com uma pequena modificação do método descrito na literatura.³¹

Em um balão com capacidade de 100 mL e sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,936 g (3 mmol) de *bis*(fenilseleneto) e 30 mL de MeOH. Após a solubilização do (SePh)₂, resfriou-se o sistema com banho de gelo e adicionou-se 0,227 g (6 mmol) de NaBH₄, observando-se a mudança da coloração da solução de amarela para incolor. Em seguida, acrescentou-se 0,800 g (3 mmol) de Cd(OAc)₂·2H₂O, e logo observou-se a formação de um precipitado branco. O meio reacional foi mantido sob agitação durante 1 hora. O sólido branco de Cd(SePh)₂ obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância amorfa de coloração branca, estável ao ar; C₁₂H₁₀Se₂Cd (424,28 g·mol⁻¹); Rendimento: 93% (1,178 g; 2,78 mmol).

4.3.2 Síntese dos Compostos 1-5

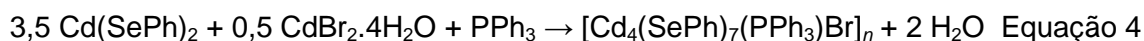
4.3.2.1 Síntese do composto 1: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_n$



Em um reator de aço inoxidável com capacidade de 12 mL, foram adicionados 0,018 g (0,1 mmol) de cloreto de cádmio (II), 0,042 g (0,1 mmol) de *bis*(fenilseleneto) de cádmio, 0,052 g (0,2 mmol) de trifenilfosfina e 8 mL de MeOH. O sistema foi aquecido a 130 °C durante 1 hora e após, resfriado lentamente a temperatura ambiente, obtendo-se cristais incolores de $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_n$.

Propriedades: Substância cristalina incolor, estável ao ar; $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Cd}_4\text{ClPSe}_7$ (1839,74 g.mol⁻¹); Rendimento: 89% baseado no $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 177-180 °C; Análise Elemental: experimental: C = 39,15%, H = 2,59%; teórico: C = 39,17%, H = 2,74%.

4.3.2.2 Síntese do composto 2: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Br}]_n$



Em um reator de aço inoxidável com capacidade de 12 mL, foram adicionados 0,034 g (0,1 mmol) de brometo de cádmio (II) tetra-hidratado, 0,042 g (0,1 mmol) de *bis*(fenilseleneto) de cádmio, 0,052 g (0,2 mmol) de trifenilfosfina e 8 mL de MeOH. O sistema foi aquecido a 130 °C durante 1 hora e após, resfriado lentamente a temperatura ambiente, obtendo-se cristais incolores de $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Br}]_n$.

Propriedades: Substância cristalina incolor, estável ao ar; $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Cd}_4\text{BrPSe}_7$ (1884,20 g.mol⁻¹); Rendimento: 93% baseado no $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 173-176 °C; Análise Elemental: experimental: C = 38,51%, H = 2,58%; teórico: C = 38,24%, H = 2,67%.

4.3.2.3 Síntese do composto 3: $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{Br}]_2$



Em um reator de aço inoxidável com capacidade de 12 mL, foram adicionados 0,034 g (0,1 mmol) de brometo de cádmio (II) tetra-hidratado, 0,042 g (0,1 mmol) de *bis*(fenilseleneto) de cádmio, 0,056 g (0,2 mmol) de triciclohexilfosfina e 8 mL de MeOH. O sistema foi aquecido a 130 °C durante 1 hora e após, resfriado lentamente a temperatura ambiente, obtendo-se cristais incolores de $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{Br}]_2$.

Propriedades: Substância cristalina incolor, estável ao ar; $\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{Br}_2\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ ($1251,52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 82% baseado no $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 178-180 °C; Análise Elemental: experimental: C = 45,90%, H = 5,52%; teórico: C = 46,04%, H = 5,64%.

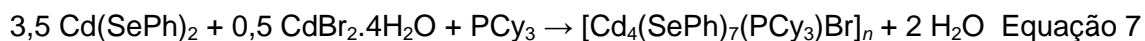
4.3.2.4 Síntese do composto 4: $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{I}]_2$



Em um reator de aço inoxidável com capacidade de 12 mL, foram adicionados 0,037 g (0,1 mmol) de iodeto de cádmio (II), 0,042 g (0,1 mmol) de *bis*(fenilseleneto) de cádmio, 0,056 g (0,2 mmol) de triciclohexilfosfina e 8 mL de MeOH. O sistema foi aquecido a 130 °C durante 1 hora e após, resfriado lentamente a temperatura ambiente, obtendo-se cristais incolores de $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{I}]_2$.

Propriedades: Substância cristalina incolor, estável ao ar; $\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{I}_2\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ ($1345,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 85% baseado no $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 216-218 °C; Análise Elemental: experimental: C = 42,93%, H = 5,37%; teórico: C = 42,85%, H = 5,25%.

4.3.2.5 Síntese do composto 5: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PCy}_3)\text{Br}]_n$



Em um reator de aço inoxidável com capacidade de 12 mL, foram adicionados 0,034 g (0,1 mmol) de brometo de cádmio (II) tetra-hidratado, 0,084 g (0,2 mmol) de *bis*(fenilseleneto) de cádmio, 0,056 g (0,2 mmol) de triciclohexilfosfina e 8 mL de MeOH. O sistema foi aquecido a 130 °C durante 1 hora e após, resfriado lentamente a temperatura ambiente, obtendo-se cristais incolores de $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PCy}_3)\text{Br}]_n$.

Propriedades: Substância cristalina incolor, estável ao ar; $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{BrCd}_4\text{PSe}_7$ ($1902,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 53% baseado no $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 185-187 °C; Análise Elemental: experimental: C = 38,15%, H = 3,41%; teórico: C = 37,88%, H = 3,60%.

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

	1	2
Fórmula Empírica	C ₆₀ H ₅₀ Cd ₄ Cl ₁ P ₁ Se ₇	C ₆₀ H ₅₀ Cd ₄ Br ₁ P ₁ Se ₇
Massa molar (g)	1839.74	1884,20
Temperatura (K)	293(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, C2/c	Monoclínico, C2/c
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	28,7134(9)	29,1149(4)
b (Å)	13,6276(3)	13,6536(2)
c (Å)	32,8962(7)	33,0127(5)
α (°)	90	90
β (°)	95,756(3)	96,544(2)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	12807,2(6)	13037,8(3)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	8; 1,908	8; 1,920
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	5,391	5,867
F(000)	6976	7120
Tamanho do cristal (mm)	0,26 x 0,17 x 0,05	0,17 x 0,16 x 0,06
Região de varredura angular θ (°)	2,11 à 26,0	1,73 à 25,85
Região de varredura dos índices	-35 ≤ h ≤ 34, -15 ≤ k ≤ 16, -40 ≤ l ≤ 40	-35 ≤ h ≤ 35, -15 ≤ k ≤ 16, -40 ≤ l ≤ 40
Num. de refl. coletados	42981	95618
Num. de refl. Independentes [R(int)]	12587 [0,0995]	12606 [0,0997]
Integralidade da medida	99,8 %	99,9 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,4616 e 0,8041	0,1797 e 0,3783
Dados/restrições/parâmetros	12587 / 360 / 548	12606 / 360 / 548
Goodness-of-fit em F ²	1,045	1,010
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0633 wR ₂ = 0,1486	R ₁ = 0,0539 wR ₂ = 0,1287
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0,1336 wR ₂ = 0,1811	R ₁ = 0,1270 wR ₂ = 0,1702
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,511 e -1,417	1,341 e -0,871

*R₁ = |F_o - F_d| / |F_d|; wR₂ = [w(F_o² - F_c²)² / (wF_o²)]^{-1/2}

Tabela 2. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **3**, **4** e **5**.

	3	4	5
Fórmula Empírica	C ₂₄ H ₃₅ Br ₁ Cd ₁ P ₁ Se ₁	C ₂₄ H ₃₅ I ₁ Cd ₁ P ₁ Se ₁	C ₆₀ H ₆₈ Br ₁ Cd ₄ P ₁ Se ₇
Massa molar (g)	625,76	672,75	1902,34
Temperatura (K)	293 (2)	296 (2)	296 (2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$	Triclínico, $P\bar{1}$	Monoclínico, $P2_1/n$
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	10,2012(4)	10,3511(10)	20,8440(3)
b (Å)	10,8207(4)	10,7551(12)	14,1347(2) A
c (Å)	12,2261(5)	12,1186(13)	22,2968(3)
α (°)	72,776(2)	72,523(7)	90
β (°)	88,663(2)	87,752(6)	98,3040(10)
γ (°)	83,995(3)	84,188(6)	90
Volume (Å ³)	1281,93(9)	1280,2(2)	6500,29(16)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	2; 1,621	2; 1,745	4; 1,944
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	3,900	3,551	5,885
$F(000)$	622	658	3632
Tamanho do cristal (mm)	0,36 x 0,27 x 0,08	0,11 x 0,1 x 0,09	0,22 x 0,08 x 0,06
Região de varredura angular θ (°)	2,22 à 27,22	1,99 à 27,56	1,71 à 30,06
Região de varredura dos índices	-10 $\leq h \leq$ 13, -13 $\leq k \leq$ 13, -15 $\leq l \leq$ 15	-13 $\leq h \leq$ 13, -13 $\leq k \leq$ 13, -15 $\leq l \leq$ 15	-29 $\leq h \leq$ 26, -19 $\leq k \leq$ 17, -31 $\leq l \leq$ 30
Núm. de refl. coletados	14708	23064	65510
Num. de refl. Independentes [R(int)]	5685 [0,0403]	5846 [0,0687]	18992 [0,0428]
Integralidade da medida	99,3 %	98,7 %	99,6 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,5566 e 0,7455	0,6557 e 0,7456	0,5784 e 0,746
Dados/restrições/parâmetros	5685 / 0 / 254	5846 / 0 / 241	18992 / 0 / 658
Goodness-of-fit em F^2	0,969	1,064	1,031
Índices R finais [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0,0457$ $wR_2 = 0,0964$	$R_1 = 0,0512$ $wR_2 = 0,1250$	$R_1 = 0,0419$ $wR_2 = 0,0991$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0852$ $wR_2 = 0,1130$	$R_1 = 0,0857$ $wR_2 = 0,1431$	$R_1 = 0,1108$ $wR_2 = 0,1364$
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,945 e -0,925	3,833 e -1,901	1,256 e -1,126

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

Na Tabela 1 verifica-se um número maior de reflexos coletados para o composto **2** em relação ao composto **1**, apesar dos mesmos serem iso-estruturais e pertencerem ao mesmo grupo espacial. Devido a uma coleta de dados anteriores para o composto **2**, à qual não foi possível a obtenção de índices finais de discordância satisfatórios, resolveu-se efetuar a mesma num sistema cristalino de menor simetria (triclínico), envolvendo assim toda a esfera de Ewald, e conseqüentemente um maior número de dados.

Na Tabela 2, também se verifica um número maior de reflexos coletados para o composto **4** em relação ao composto **3**, apesar destes serem iso-estruturais. Isto se deve ao fato do monocristal do composto **4** utilizado na coleta de dados ser menor que o monocristal do composto **3**, requerendo assim um maior número de dados coletados para a resolução da estrutura.

Na Tabela 2 verificamos ainda uma densidade eletrônica residual de $3,833 \text{ e.Å}^{-3}$ para o composto **4**. Esta densidade está localizada a uma distância de $0,802 \text{ Å}$ do átomo de Se e não foi possível ser utilizada no refinamento da estrutura global. Consideramos que esta densidade está relacionada a uma pequena desordem do átomo de selênio.

Capítulo 5

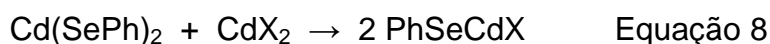
Apresentação e Discussão dos Resultados

Capítulo 5 - Apresentação e Discussão dos Resultados

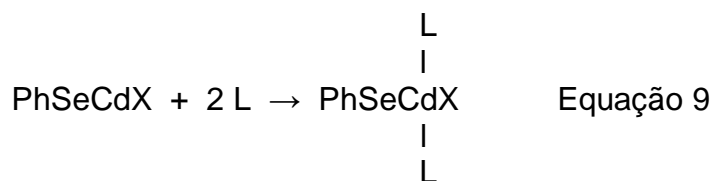
5.1 Metodologia

Neste trabalho, investigou-se o uso do $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ como precursor para a síntese de novos *clusters* de cádmio. A metodologia empregada para a síntese dos *clusters* baseia-se na formação do intermediário químico reativo PhSeCdX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), gerado *in situ* a partir da reação do $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ com haletos de cádmio (CdX_2).²¹⁻²³ Conforme descrito anteriormente, não encontramos referências sobre o uso desta metodologia para a síntese de *clusters* derivados de cádmio.

O *bis*(fenilseleneto) de cádmio é considerado um bloco de montagem básico para a síntese destes compostos, sendo então, o principal reagente de partida. O outro bloco de montagem é o intermediário químico PhSeCdX , gerado *in situ*, segundo representado na Equação 8.

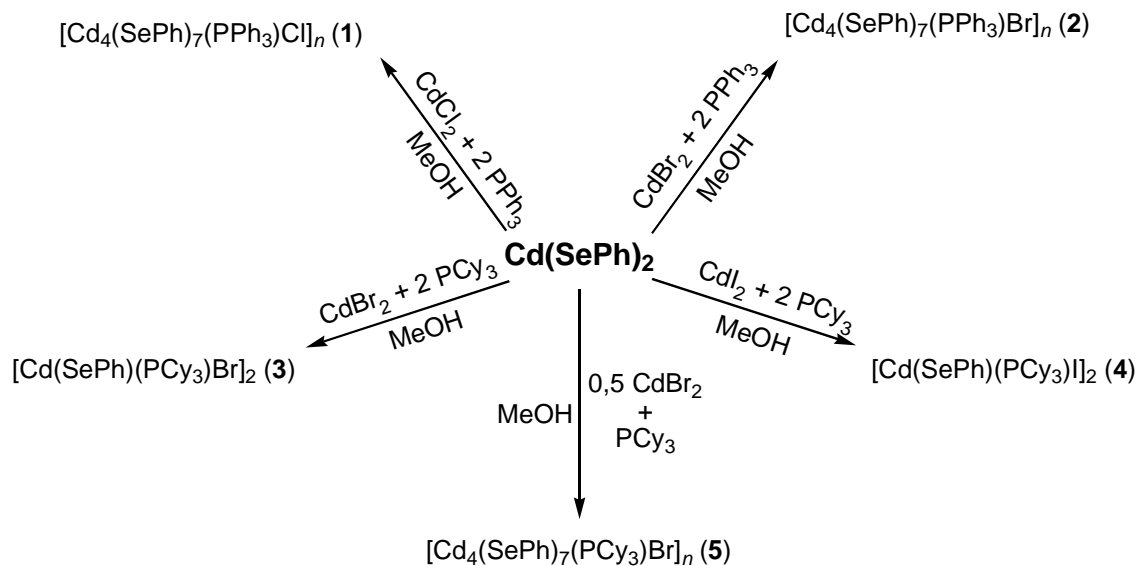


A análise de trabalhos anteriores permite afirmar que a adição de co-ligantes (L) é de fundamental importância para a estabilização destes intermediários, conforme proposto na Equação 9. A utilização de diferentes co-ligantes interfere diretamente na no modo de associação destes no estado sólido, levando a formação de *clusters* com estruturas diferenciadas.²¹⁻²³



Neste trabalho, investigamos em um primeiro momento a reatividade dos haletos de cádmio frente ao *bis*(fenilseleneto) de cádmio, observando em quais casos ocorreriam as reações de redistribuição. Em um segundo momento, utilizamos diferentes ligantes do tipo fosfina, visando observar o efeito destes na estabilização dos intermediários e na formação de estruturas diferenciadas.²¹⁻²³

O Esquema 4 ilustra as reações de obtenção dos *clusters* 1-5. Os resultados serão posteriormente apresentados e discutidos neste capítulo.



Esquema 4. Representação esquemática da obtenção dos compostos 1-5.

5.2 Apresentação e Discussão dos Compostos 1-5

5.2.1 Composto 1: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_n$ e Composto 2: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_n$

O composto **1** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilseleneto) de cádmio e cloreto de cádmio, utilizando-se trifenilfosfina como ligante. O composto **2** foi obtido nas mesmas condições, exceto brometo de cádmio (II) tetra-hidratado foi utilizado no lugar de CdCl_2 . As reações ocorreram sob condições solvotermais.

Os compostos **1** e **2** cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$ (Nº 15 – *International Tables for Crystallography*),⁴¹ e inclui 8 unidades assimétricas na cela unitária. A Tabela 1 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas de **1** e **2**.

Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicou-se um tipo de Bravais C para as celas unitárias dos compostos **1** e **2**. O grupo espacial $C2/c$ é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Pode-se observar ainda na Tabela 3 as condições de reflexão das classes zonal ($h0l$) e seriais ($h00$, $0k0$, $00l$) vinculados aos operadores de simetria c e 2_1 .

Tabela 3. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos **1** e **2** pertencentes ao grupo espacial $C2/c$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	$h+k = 2n$	Tipo de Bravais C
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	Operador c
Serial	$h00$	$h = 2n$	Operador 2_1
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador 2_1
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador 2_1

Os resultados das análises por difração de raios-X em monocristal mostram que os núcleos dos *clusters* **1** e **2** apresentam a forma de um adamantano, conforme pode ser verificado nas Figuras 14 e 15 respectivamente.

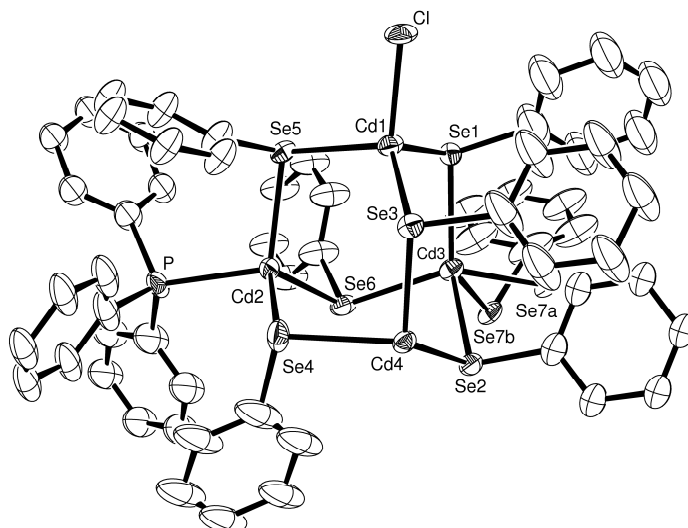


Figura 14. Projeção ORTEP³⁹ da estrutura molecular do composto **1**. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

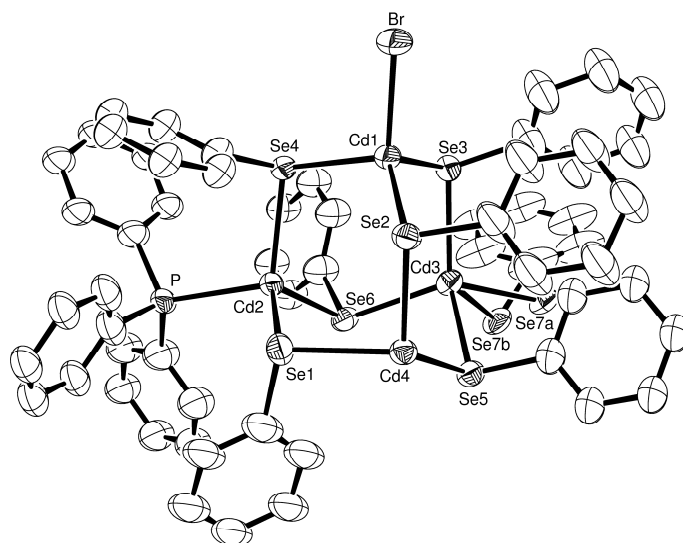


Figura 15. Projeção ORTEP³⁹ da estrutura molecular do composto **2**. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

Os parâmetros de deslocamento anisotrópico foram representados com 30% de probabilidade ocupacional para uma melhor visualização das estruturas moleculares. Pode-se observar nas Figuras 14 e 15 uma alongação sistemática das elipsóides dos átomos de carbono dos grupamentos fenila. A estratégia de modelagem da desordem destes grupamentos não levou a

melhoria dos índices finais de refinamento. Deste modo, esta alongação das elipsóides se deve ao maior grau de liberdade que estes grupamentos apresentam.

Pode-se observar que nos compostos **1** e **2**, os átomos de cádmio apresentam geometria de coordenação tetraédrica, e estão conectados por ligações em ponte [μ_2 -SePh]: três para os átomos Cd(1) e Cd(2) e quatro para os átomos Cd(3) e Cd(4). As esferas de coordenação dos átomos de Cd(1) e Cd(2) são completadas pelos átomos de halogênio e pela trifenilfosfina respectivamente. Os átomos de Se(7a) e Se(7b) apresentam uma desordem ocupacional para ambos os compostos. Estes átomos foram refinados utilizando-se o fator ocupacional como variável livre, utilizando-se PART 1 para o Se(7a) e PART 2 para o Se(7b), conforme comandos do programa SHELXL-97.³⁷ Para o composto **1**, o átomo de Se(7a) apresenta uma probabilidade ocupacional de 20% e o átomo de Se(7b) de 80%. Já no composto **2**, o átomo de Se(7a) apresenta uma probabilidade ocupacional de 70%, enquanto que o átomo de Se(7b) de 30%.

Verifica-se ainda, conforme Figura 16, que as unidades adamantóides encontram-se conectadas através de ligações do tipo Cd(μ_2 -SePh)Cd, formando uma estrutura polimérica ao longo do eixo cristalográfico *b*. Devido a grande semelhança entre as estruturas de **1** e **2**, representamos somente a estrutura polimérica do composto **1**.

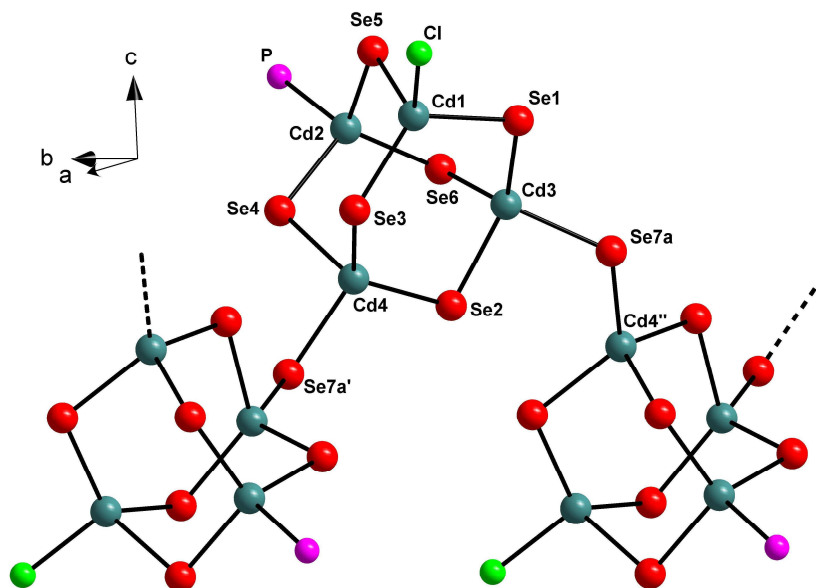


Figura 16. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto **1** ao longo do eixo cristalográfico *b*. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio. Operações de simetria: (') $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$; (") $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$.

Para o composto **1**, os comprimentos de ligação Cd-Se se encontram na faixa de $2,6121(15)$ Å [Cd(2)-Se(5)] à $2,686(6)$ Å [Cd(4)-Se(7B)]. O comprimento da ligação Cd(1)-Cl é de $2,473(3)$ Å, e da ligação Cd(2)-P $2,602(3)$ Å. Para o composto **2**, os comprimentos de ligação Cd-Se se encontram na faixa de $2,6140(12)$ Å [Cd(2)-Se(4)] à $2,706(4)$ Å [Cd(4)-Se(7B)]. O comprimento da ligação Cd(1)-Br é de $2,5546(14)$ Å, e da ligação Cd(2)-P de $2,614(3)$ Å.

Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de cádmio variam de $87,11(13)^\circ$ [Se(2)-Cd(4)-Se(7B)'] a $128,55(5)^\circ$ [Se(1)-Cd(3)-Se(2)] para o composto **1**, e de $88,88(10)^\circ$ [Se(5)-Cd(4)-Se(7B)'] a $127,68(5)^\circ$ [Se(3)-Cd(3)-Se(5)] para o composto **2**.

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados, estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$,^{12,29} $[\text{Cd}(\text{SePh})_6\text{Br}_4]^{2-}$,²⁷ $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{14}(\text{PPh}_3)_2]$,²⁹ $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$ ³⁰ e $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]$.³⁰

Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural de **1** e **2** estão selecionados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

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

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cd(1)-Cl	2,473(3)	Cl-Cd(1)-Se(3)	107,37(9)
Cd(1)-Se(1)	2,6639(15)	Cl-Cd(1)-Se(5)	107,54(9)
Cd(1)-Se(3)	2,6418(14)	Cl-Cd(1)-Se(1)	109,48(9)
Cd(1)-Se(5)	2,6489(15)	P-Cd(2)-Se(5)	106,75(9)
Cd(2)-P	2,602(3)	P-Cd(2)-Se(4)	104,33(9)
Cd(2)-Se(4)	2,6180(15)	P-Cd(2)-Se(6)	110,19(11)
Cd(2)-Se(5)	2,6121(15)	Se(1)-Cd(3)-Se(2)	128,55(5)
Cd(2)-Se(6)	2,6358(16)	Se(1)-Cd(3)-Se(7A)	105,38(5)
Cd(3)-Se(1)	2,6318(14)	Se(1)-Cd(3)-Se(7B)	124,12(15)
Cd(3)-Se(2)	2,6400(14)	Se(1)-Cd(3)-Se(6)	110,29(4)
Cd(3)-Se(6)	2,6643(16)	Se(2)-Cd(4)-Se(3)	120,16(5)
Cd(3)-Se(7A)	2,6447(17)	Se(2)-Cd(4)-Se(7A)'	104,84(5)
Cd(3)-Se(7B)	2,658(6)	Se(2)-Cd(4)-Se(4)	116,54(5)
Cd(4)-Se(2)	2,6144(14)	Se(2)-Cd(4)-Se(7B)'	87,11(13)
Cd(4)-Se(3)	2,6307(15)		
Cd(4)-Se(4)	2,6582(15)		
Cd(4)-Se(7A)'	2,6572(16)		
Cd(4)-Se(7B)'	2,686(6)		

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

Tabela 5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cd(1)-Br	2,5546(14)	Br-Cd(1)-Se(2)	109,88(5)
Cd(1)-Se(2)	2,6435(13)	Br-Cd(1)-Se(4)	106,92(5)
Cd(1)-Se(3)	2,6775(14)	Br-Cd(1)-Se(3)	109,31(5)
Cd(1)-Se(4)	2,6576(13)	P-Cd(2)-Se(4)	107,09(7)
Cd(2)-P	2,614(3)	P-Cd(2)-Se(1)	104,97(8)
Cd(2)-Se(1)	2,6172(14)	P-Cd(2)-Se(6)	109,32(8)
Cd(2)-Se(4)	2,6140(12)	Se(3)-Cd(3)-Se(7A)	106,65(5)
Cd(2)-Se(6)	2,6381(14)	Se(3)-Cd(3)-Se(5)	127,68(5)
Cd(3)-Se(3)	2,6256(13)	Se(3)-Cd(3)-Se(6)	111,27(4)
Cd(3)-Se(5)	2,6421(13)	Se(3)-Cd(3)-Se(7B)	121,28(10)
Cd(3)-Se(6)	2,6671(14)	Se(5)-Cd(4)-Se(2)	119,72(4)
Cd(3)-Se(7A)	2,6400(18)	Se(5)-Cd(4)-Se(7A)'	105,66(5)
Cd(3)-Se(7B)	2,668(4)	Se(5)-Cd(4)-Se(1)	116,29(5)
Cd(4)-Se(1)	2,6605(14)	Se(5)-Cd(4)-Se(7B)'	88,88(10)
Cd(4)-Se(2)	2,6341(13)		
Cd(4)-Se(5)	2,6151(13)		
Cd(4)-Se(7A)'	2,6418(17)		
Cd(4)-Se(7B)'	2,706(4)		

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

Para os compostos **1** e **2**, os quais se incluem no grupo espacial centrossimétrico $C2/c$, a reprodução sistemática do conteúdo de célula pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁴¹ Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da célula unitária do composto **1** (Figura 17), é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se oito unidades assimétricas na célula unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) na direção cristalográfica $[1\ 0\ 1]$, eixo de rotação-translação (2_1) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixo de rotação (2) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$).

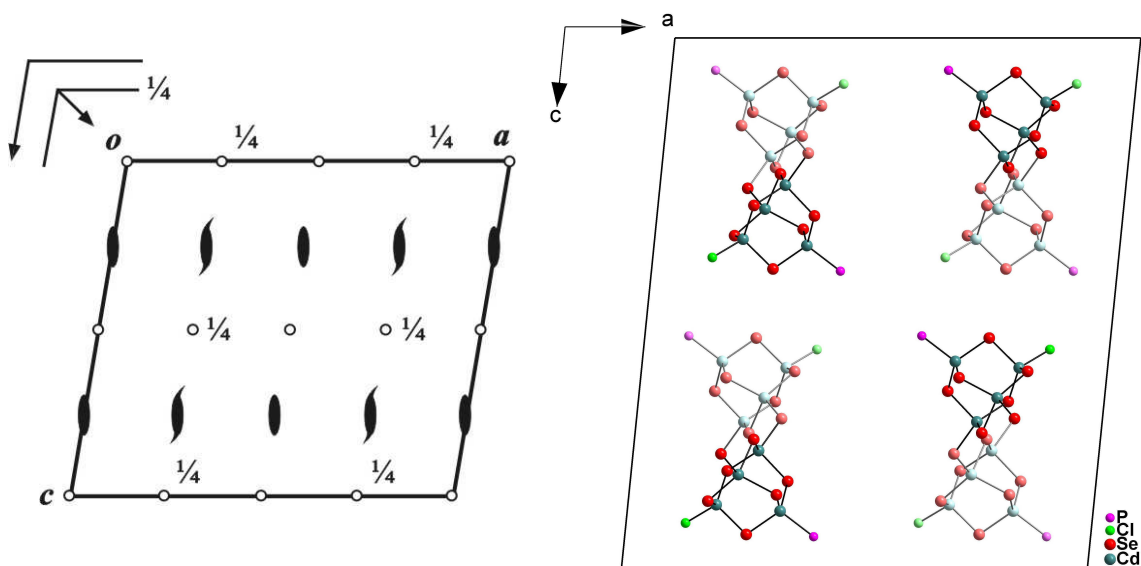


Figura 17. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclinica do composto **1** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio e carbono.

A Figura 18 evidencia a projeção de duas cadeias poliméricas do composto **1** na cela unitária, onde podemos verificar que as unidades adamantóides encontram-se relacionadas umas às outras através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$. Verifica-se ainda que as duas cadeias poliméricas relacionam-se entre-si através de um eixo de rotação 2, também paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$.

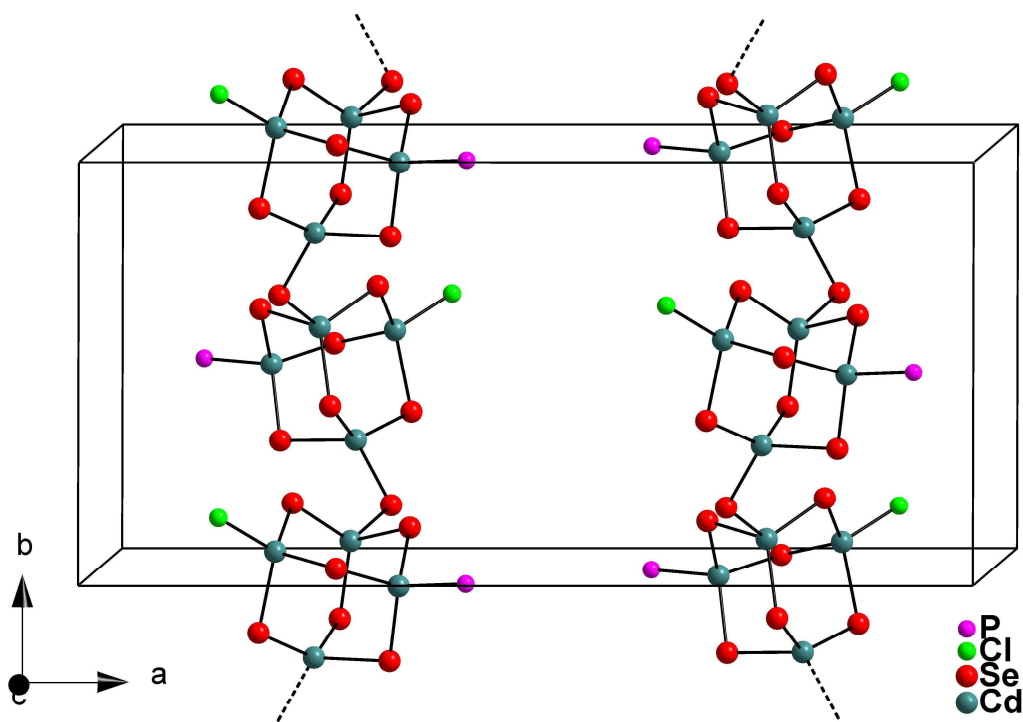


Figura 18. Projeção de duas cadeias poliméricas do composto **1** na cela unitária na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ levemente inclinada, evidenciando o eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$. Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio e carbono.

A partir da análise estrutural feita através da difração de raios-X, os compostos **1** e **2** também foram analisados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), como ferramenta complementar para a caracterização dos mesmos. Os espectros de EDS dos compostos **1** e **2** estão demonstrados nas Figuras 19 e 20 respectivamente. A análise dos resultados nos permite confirmar a existência dos elementos cádmio, selênio e fósforo na composição de ambos os compostos. Para o *cluster 1* verificamos a presença

do elemento cloro, e para o *cluster 2* do elemento bromo. Desta forma, podemos comprovar a principal diferença existente entre **1** e **2**, que é a existência dos diferentes átomos de halogênio nas suas estruturas moleculares.

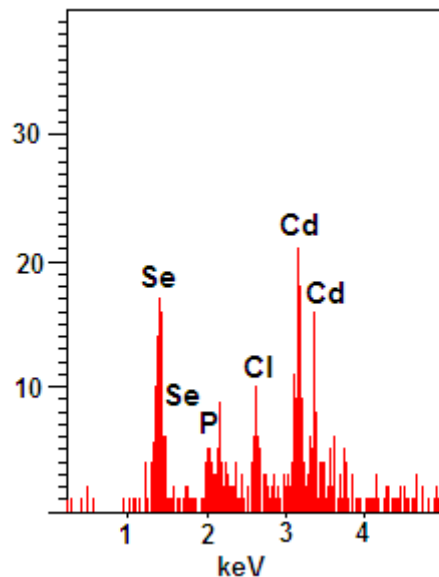


Figura 19. Espectro de EDS do composto 1.

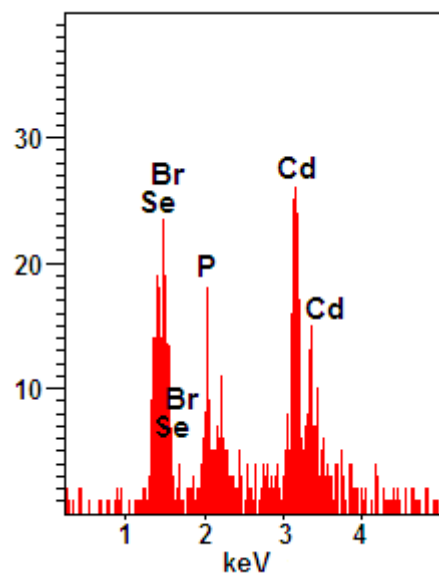


Figura 20. Espectro de EDS do composto 2.

A espectroscopia no infravermelho também foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização dos compostos. O espectro de infravermelho para o composto **1** foi registrado na região de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 21), e ficam evidentes as bandas pertinentes ao grupamento fenila, que podem ser definidos após a seguinte análise:^{42,43}

- Vibrações de $\nu_s(\text{C-H})$ em 3051 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_s(\text{C=C})$ em 1573, 1473, 1434 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (no plano) em 1068, 1019 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (fora do plano) em 731, 688 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-C})$ (fora do plano) em 462 cm^{-1} .

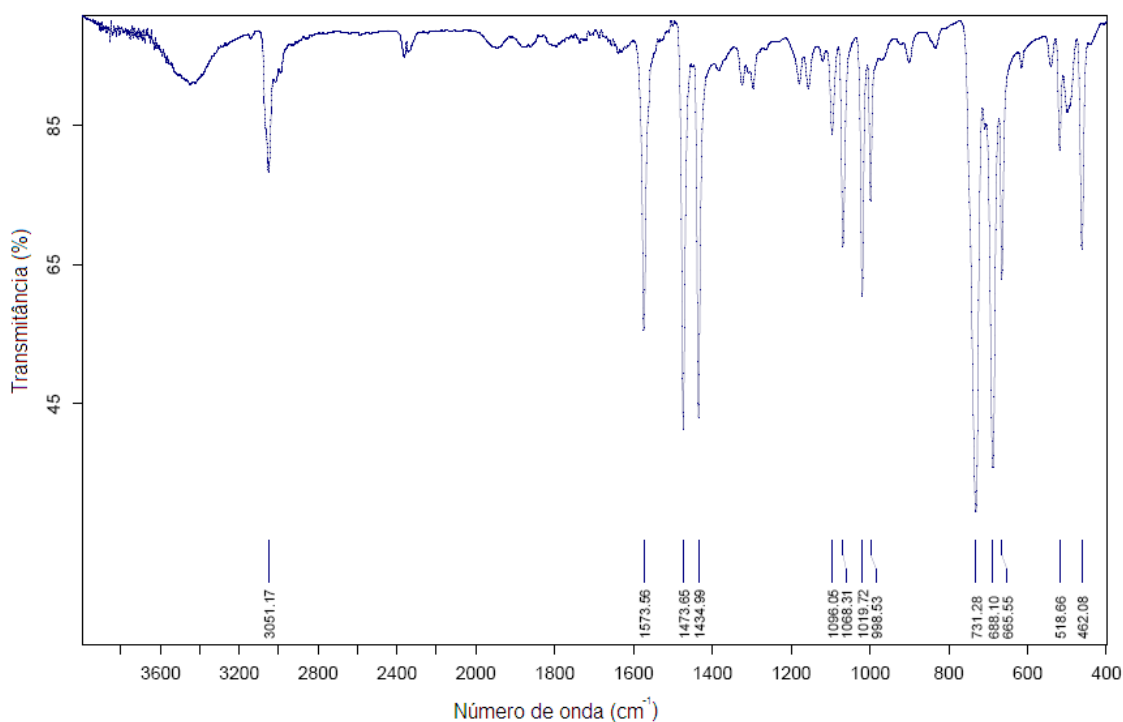


Figura 21. Espectro de infravermelho do composto **1**.

O espectro de infravermelho para o composto **2** também foi registrado na região de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 22), e ficam evidentes as bandas pertinentes ao grupamento fenila, que podem ser definidos após a seguinte análise:^{42,43}

- Vibrações de $\nu_s(\text{C-H})$ em 3051 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_s(\text{C=C})$ em 1573, 1473, 1435 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (no plano) em 1068, 1019 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (fora do plano) em 731, 688 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-C})$ (fora do plano) em 462 cm^{-1} .

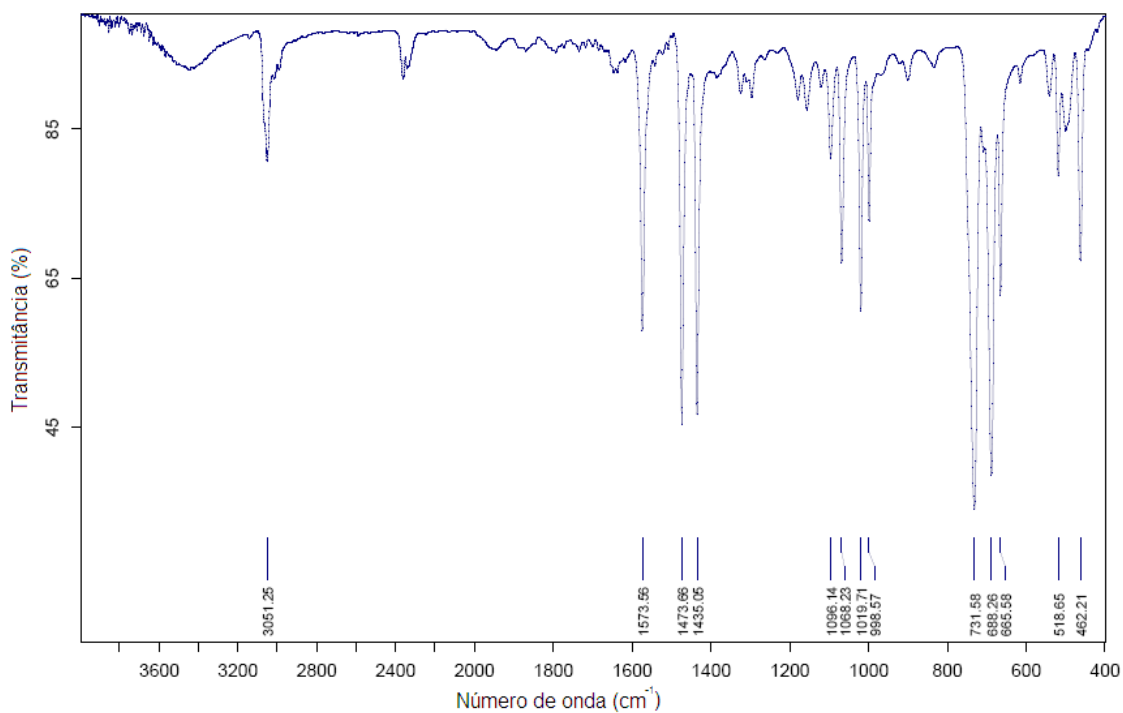


Figura 22. Espectro de infravermelho do composto **2**.

5.2.2 Composto 3: $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{Br}]_2$ e Composto 4: $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{I}]_2$

O composto **3** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilseleneto) de cádmio e brometo de cádmio (II) tetra-hidratado, utilizando-se triciclohexilfosfina como ligante. O composto **4** foi obtido nas mesmas condições, exceto iodeto de cádmio (II) foi utilizado no lugar de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. As reações ocorreram sob condições solvotermais.

Os compostos **3** e **4** cristalizam no sistema triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$ (Nº 2 – *International Tables for Crystallography*),⁴¹ e inclui 2 unidades assimétricas na cela unitária. A Tabela 2 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas de **3** e **4**.

A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. O grupo espacial $P\bar{1}$ é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão.

Os resultados das análises por difração de raios-X em monocristal mostram que as estruturas dos compostos **3** e **4** apresentam uma grande semelhança, e formam os *clusters* $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}(\mathbf{3}), \text{I}(\mathbf{4})$) conforme representado na Figura 23 e 24 respectivamente. Desta forma, observa-se que a cela unitária inclui uma molécula destes compostos ou duas unidades assimétricas.

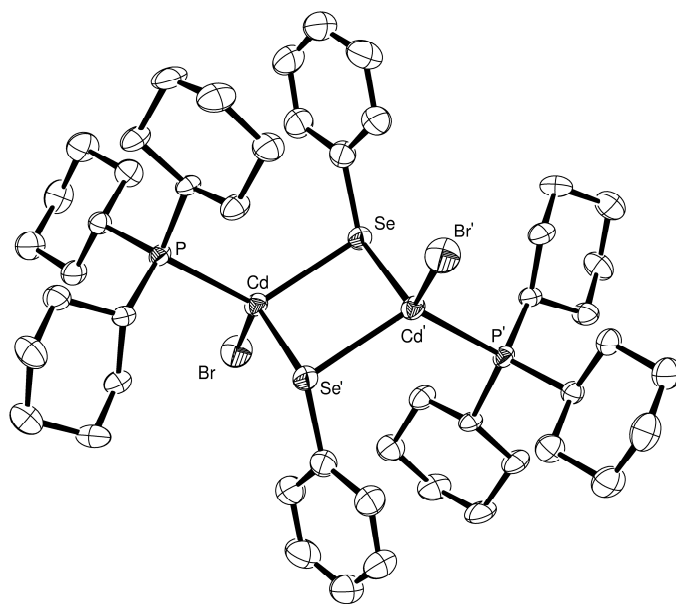


Figura 23. Projeção ORTEP³⁹ da estrutura molecular do composto **3**. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional. Operação de simetria: (') 1-x, 2-y, 1-z.

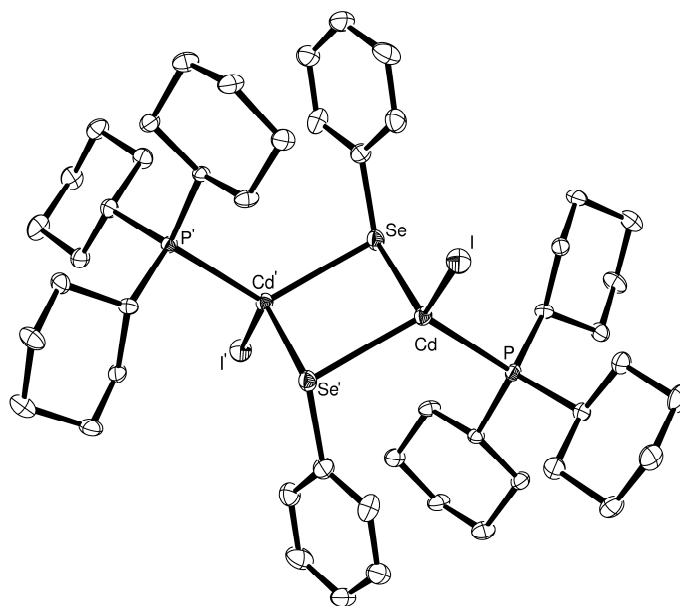


Figura 24. Projeção ORTEP³⁹ da estrutura molecular do composto **4**. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional. Operação de simetria: (') 1-x, 1-y, -z.

Pode-se observar que nos compostos **3** e **4**, os átomos de cádmio apresentam geometria de coordenação tetraédrica, e estão conectados por

ligações por pontes [μ_2 -SePh]. As esferas de coordenação dos átomos de cádmio são completadas pelos átomos de halogênio e pela triciclohexilfosfina.

Para o composto **3**, o comprimento da ligação Cd-Se é de 2,6785(7) Å e da ligação Cd-Se' de 2,7451(7) Å. O comprimento da ligação Cd-Br é de 2,5381(8) Å, e da ligação Cd-P 2,5730(14) Å. Para o composto **4**, o comprimento da ligação Cd-Se é de 2,7487(9) Å e da ligação Cd-Se' de 2,6855(9) Å. O comprimento da ligação Cd-I é de 2,7181(7) Å, e da ligação Cd-P de 2,5663(16) Å.

Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de cádmio variam de 92,25(2)° [Se-Cd-Se'] a 120,45(3)° [Br-Cd-Se'] para o composto **3**, e de 93,45(3)° [Se-Cd-Se'] a 120,78(3)° [I-Cd-Se] para o composto **4**.

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados, estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos [Cd(SePh)₆Br₄]²⁻,²⁷ [Cd₈Se(SePh)₁₄(PPh₃)₂],²⁹ [Cd₁₀Se₄(SePh)₁₂(PPh₃)₄]³⁰ e [Cd₁₆(SePh)₃₂(PPh₃)₂].³⁰

Os valores dos comprimentos de ligação e ângulos relevantes obtidos pela análise estrutural de **3** e **4** estão selecionados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **3**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cd-Br	2,5381(8)	Br-Cd-P	116,64(4)
Cd-P	2,5730(14)	Br-Cd-Se	107,68(3)
Cd-Se	2,6785(7)	P-Cd-Se	118,26(4)
Cd-Se'	2,7451(7)	Br-Cd-Se'	120,45(3)
		P-Cd-Se'	99,55(4)
		Se-Cd-Se'	92,25(2)

Operação de simetria: (') 1-x, 2-y, 1-z.

Tabela 7. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cd-I	2,7181(7)	I-Cd-P	116,78(4)
Cd-P	2,5663(16)	I-Cd-Se	120,78(3)
Cd-Se	2,7487(9)	P-Cd-Se	98,91(4)
Cd-Se'	2,6855(9)	I-Cd-Se'	107,07(2)
		P-Cd-Se'	118,10(4)
		Se-Cd-Se'	93,45(3)

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

Para os compostos **3** e **4**, os quais se incluem no grupo espacial centrossimétrico $P\bar{1}$, a reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede triclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁴¹ Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária do composto **3**, é possível encontrar a relação entre ambas, conforme demonstra a Figura 25. Verificam-se duas unidades assimétricas na cela unitária e a presença do elemento de simetria centro de inversão ($\bar{1}$), localizado na origem, no centro da cela, nos vértices e no centro das arestas da cela unitária.

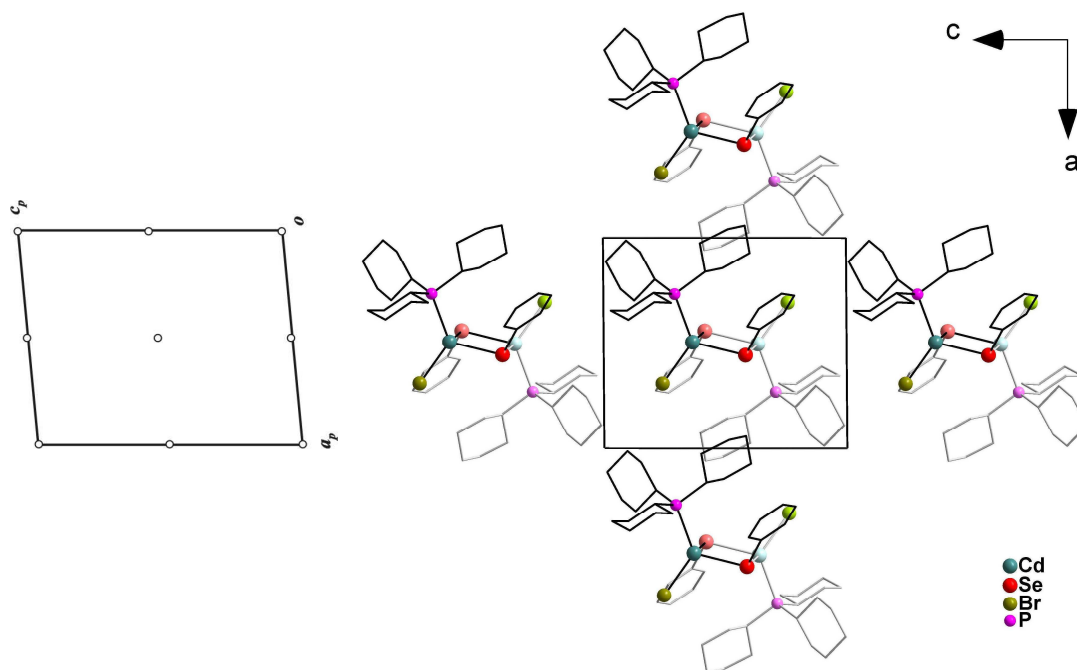


Figura 25. Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto **3** na direção cristalográfica [0 1 0] (direita). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio.

A partir da análise estrutural feita através da difração de raios-X, os compostos **3** e **4** também foram analisados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), como ferramenta complementar para a caracterização dos respectivos compostos. O espectro de EDS do composto **3** esta demonstrado na Figura 26, onde podemos confirmar a existência dos elementos cádmio, selênio, fósforo, e bromo na sua composição.

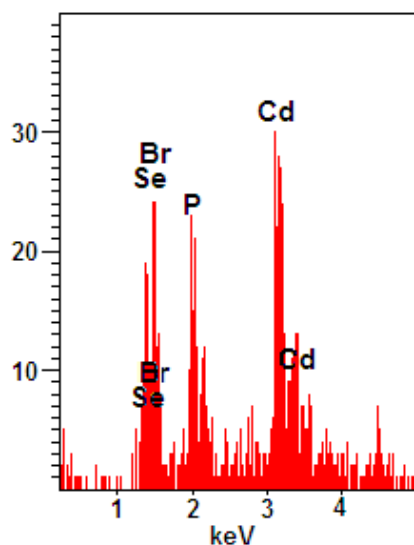


Figura 26. Espectro de EDS do composto **3**.

O espectro de EDS do composto **4** está demonstrado na Figura 27. Assim como no composto **3**, a análise dos resultados permite confirmar a existência dos elementos cádmio, selênio e fósforo na composição de **4**. A principal diferença existente entre os compostos **3** e **4**, que é a presença dos diferentes átomos de halogênio em suas estruturas, é confirmada pela presença do elemento iodo no espectro de EDS do composto **4**, no lugar do elemento bromo (composto **3**).

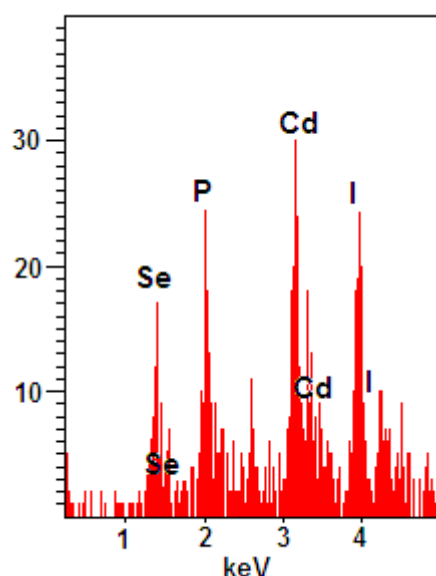


Figura 27. Espectro de EDS do composto **4**.

A espectroscopia no infravermelho também foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização dos compostos. O espectro de infravermelho para o composto **3** foi registrado na região de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 28), e ficam evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenila e ciclohexila, que podem ser definidos após a seguinte análise:^{42,43}

- Vibrações de $\nu_s(\text{C-H})$ (aromático) em 3064 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ (alifático) em 2932 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_s(\text{CH}_2)$ (alifático) em 2849 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_s(\text{C=C})$ em 1573, 1472, 1446 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (no plano) em 1069, 1020 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (fora do plano) em 737, 690 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-C})$ (fora do plano) em 462 cm^{-1} .

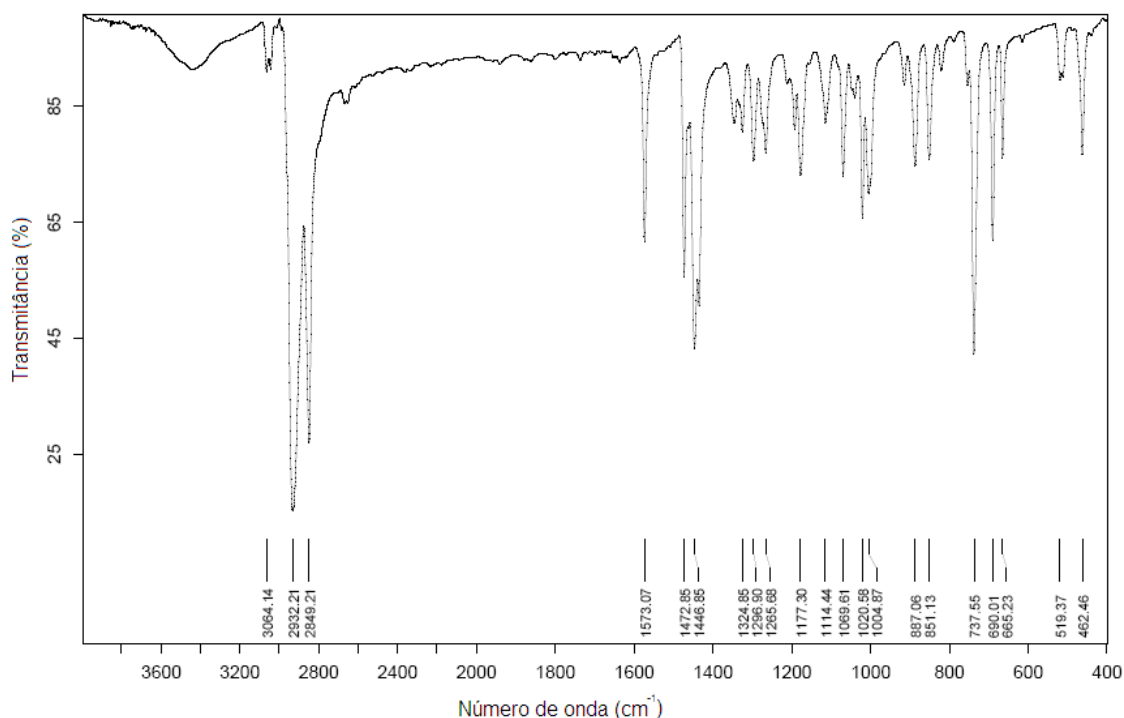


Figura 28. Espectro de infravermelho do composto **3**.

O espectro de infravermelho para o composto **4** também foi registrado na região de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 29), e ficam evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenila e ciclohexila, que podem ser definidos após a seguinte análise:^{42,43}

- Vibrações de $\nu_s(\text{C-H})$ (aromático) em 3063 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ (alifático) em 2932 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_s(\text{CH}_2)$ (alifático) em 2848 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_s(\text{C=C})$ em 1572, 1472, 1446 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (no plano) em 1069, 1020 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (fora do plano) em 736, 689 cm^{-1} .
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-C})$ (fora do plano) em 461 cm^{-1} .

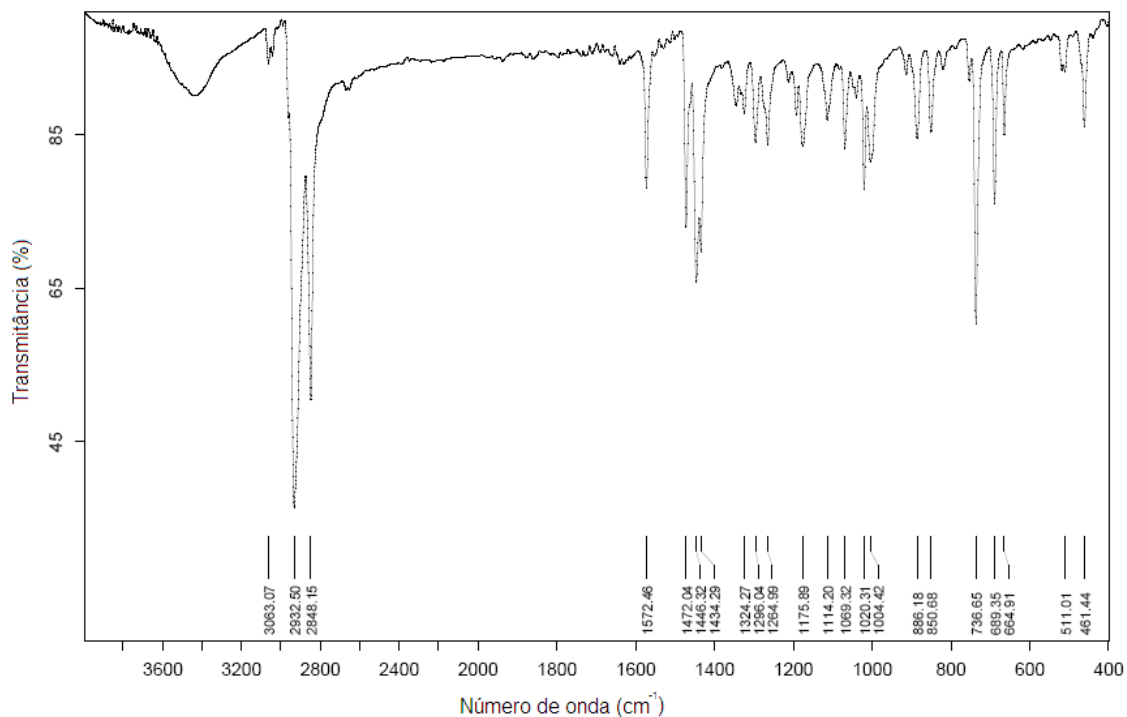


Figura 29. Espectro de infravermelho do composto 4.

A espectroscopia de infravermelho nos fornece informações importantes com relação aos compostos **3** e **4**. Pelo aparecimento das bandas de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ em 2932 cm^{-1} e de $\nu_s(\text{CH}_2)$ em $2849/2848\text{ cm}^{-1}$, podemos verificar a presença do ligante triciclohexilfosfina na estrutura dos *clusters* **3** e **4**.

5.2.3 Composto 5: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PCy}_3)\text{Br}]_n$

O composto **5** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilseleneto) de cádmio e brometo de cádmio (II) tetra-hidratado, utilizando-se triciclohexilfosfina como ligante e condições solvotermais.

O composto **5** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*),⁴¹ e inclui 4 unidades assimétricas na cela unitária. A Tabela 2 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas do composto.

Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicou-se um tipo de Bravais P para a cela unitária do composto **5**. O grupo espacial $P2_1/n$ é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Podem-se observar ainda na Tabela 8 as condições de reflexão das classes integral (hkl), zonal ($h0l$) e serial ($0k0$) vinculados ao tipo de Bravais P e aos operadores de simetria n e 2_1 .

Tabela 8. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto **5** pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	–	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	$h+l = 2n$	Operador n
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador 2_1

O resultado da análise por difração de raios-X em monocristal mostra que o *cluster 5* (Figura 30) apresenta a forma de um adamantano, similar aos compostos **1** e **2**, descritos anteriormente.

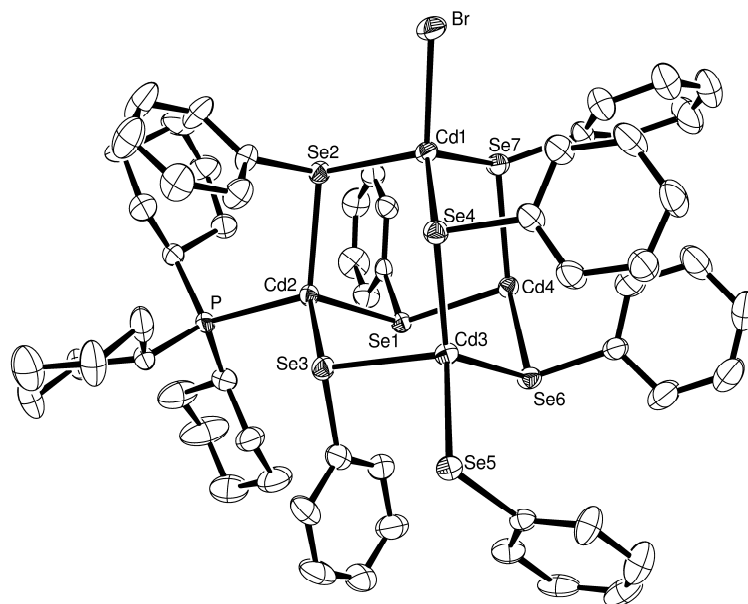


Figura 30. Projeção ORTEP³⁹ da estrutura molecular do composto **5**. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

Pode-se observar que todos os átomos de cádmio apresentam geometria de coordenação tetraédrica, e estão conectados por ligações em ponte $[\mu_2\text{-SePh}]^-$: três para os átomos Cd(1) e Cd(2) e quatro para os átomos Cd(3) e Cd(4). As esferas de coordenação dos átomos de Cd(1) e Cd(2) são completadas pelos átomos de bromo e pela triciclohexilfosfina respectivamente.

Podemos verificar ainda na Figura 31, que de modo similar aos compostos **1** e **2**, no composto **5** as unidades adamantóides também se encontram conectadas através de ligações do tipo $\text{Cd}(\mu_2\text{-SePh})\text{Cd}$, formando uma estrutura polimérica ao longo do eixo cristalográfico *b*.

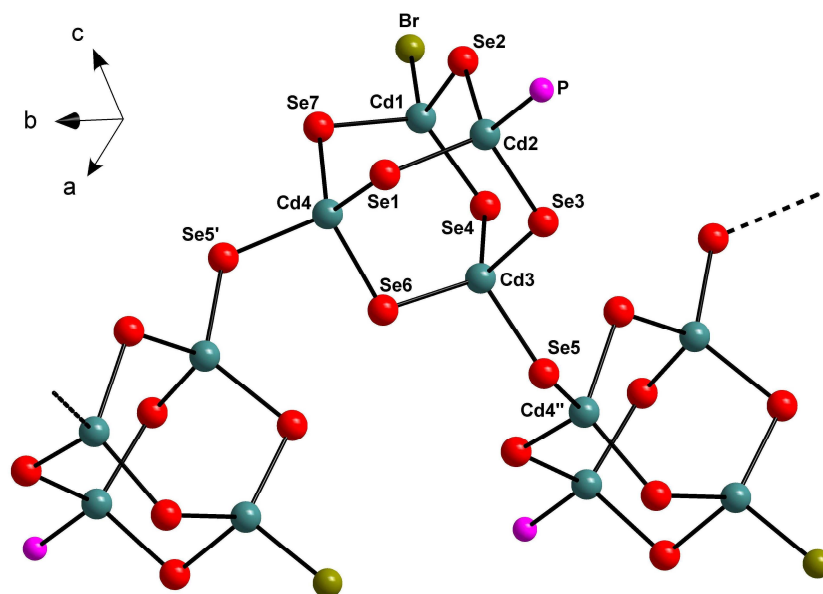


Figura 31. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto **5** ao longo do eixo cristalográfico *b*. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio. Operações de simetria: (') 1,5-x, 0,5+y, 1,5-z; (") 1,5-x, -0,5+y, 1,5-z.

Os comprimentos de ligação Cd-Se para o composto **5** encontram-se na faixa de 2,6179(7) Å [Cd(3)-Se(4)] a 2,6742(7) Å [Cd(2)-Se(1)]. O comprimento da ligação Cd(1)-Br é de 2,5580(7) Å, e da ligação Cd(2)-P 2,5810(15) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de cádmio variam de 97,65(2)° [Se(5)′-Cd(4)-Se(6)] a 122,67(2)° [Se(5)′-Cd(4)-Se(1)].

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados, estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos [Cd(SePh)₆Br₄]²⁻,²⁷ [Cd₈Se(SePh)₁₄(PPh₃)₂],²⁹ [Cd₁₀Se₄(SePh)₁₂(PPh₃)₄]³⁰ e [Cd₁₆(SePh)₃₂(PPh₃)₂].³⁰

Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural do composto estão selecionados na Tabela 9.

Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cd(1)-Br	2,5580(7)	Br-Cd(1)-Se(2)	109,71(2)
Cd(1)-Se(2)	2,6652(7)	Br-Cd(1)-Se(4)	108,10(3)
Cd(1)-Se(4)	2,6476(7)	Br-Cd(1)-Se(7)	108,11(3)
Cd(1)-Se(7)	2,6621(8)	P-Cd(2)-Se(1)	108,11(4)
Cd(2)-P	2,5810(15)	P-Cd(2)-Se(2)	114,05(4)
Cd(2)-Se(1)	2,6742(7)	P-Cd(2)-Se(3)	110,15(4)
Cd(2)-Se(2)	2,6458(7)	Se(4)-Cd(3)-Se(3)	100,10(2)
Cd(2)-Se(3)	2,6480(7)	Se(4)-Cd(3)-Se(5)	118,50(2)
Cd(3)-Se(3)	2,6641(7)	Se(4)-Cd(3)-Se(6)	122,65(2)
Cd(3)-Se(4)	2,6179(7)	Se(5)'-Cd(4)-Se(1)	122,67(2)
Cd(3)-Se(5)	2,6550(7)	Se(5)'-Cd(4)-Se(6)	97,65(2)
Cd(3)-Se(6)	2,6235(7)	Se(5)'-Cd(4)-Se(7)	105,46(2)
Cd(4)-Se(1)	2,6616(7)		
Cd(4)-Se(5)'	2,6309(7)		
Cd(4)-Se(6)	2,6439(7)		
Cd(4)-Se(7)	2,6431(7)		

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

O *cluster 5* inclui no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/n$. A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo os dados da *International Tables for Crystallography*.⁴¹ Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária do composto **5** (Figura 32), é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se quatro unidades assimétricas na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: eixo de rotação-translação (2_1) paralelo a direção cristalográfica [0 1 0], plano de espelhamento-deslizamento (n) e centros de inversão ($\bar{1}$).

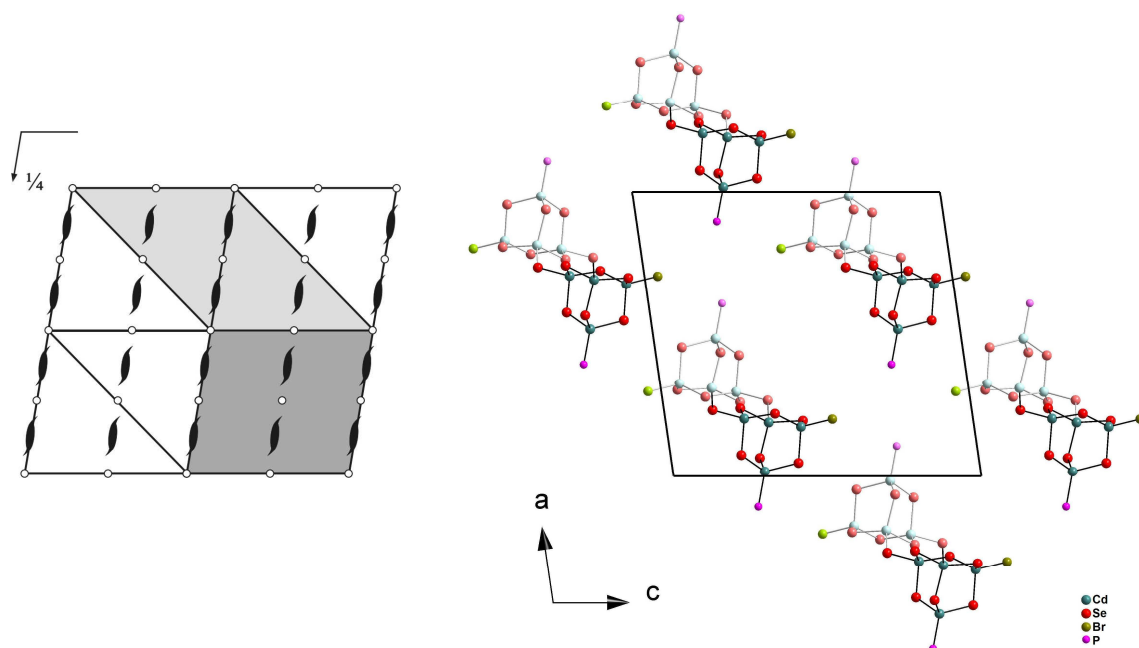


Figura 32. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclinica do composto **5** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio e carbono.

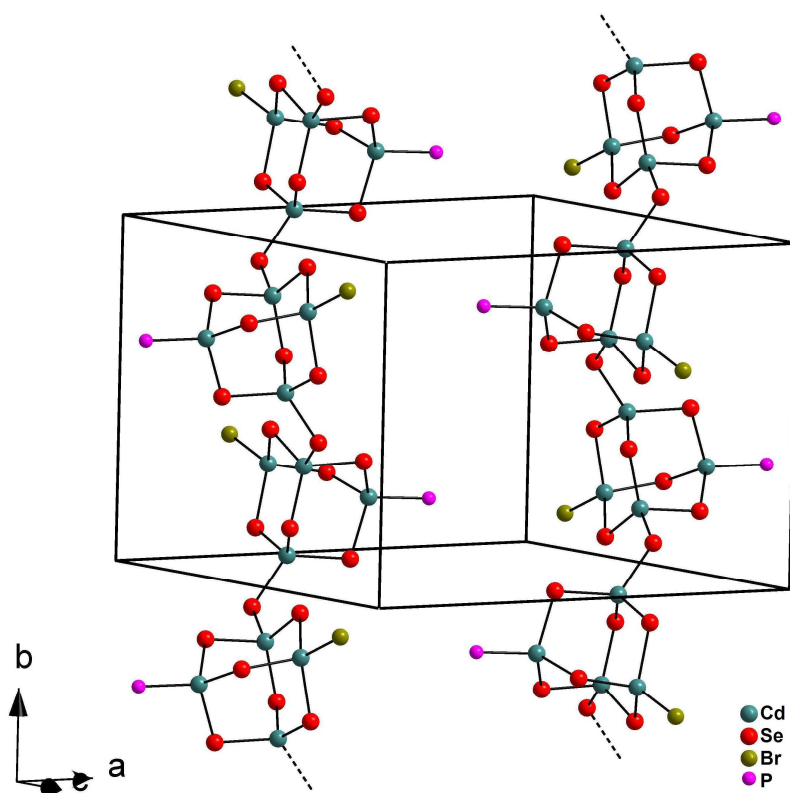


Figura 33. Projeção de duas cadeias poliméricas do composto **5** na célula unitária na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ inclinada, evidenciando o eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$. Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio e carbono.

A Figura 33 evidencia a projeção de duas cadeias poliméricas do composto **5** na cela unitária, onde podemos verificar que as unidades adamantóides encontram-se relacionadas umas às outras através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica [0 1 0]. Verifica-se ainda que as duas cadeias poliméricas relacionam-se entre-si através de um centro de inversão, localizado no centro da cela unitária.

A partir da análise estrutural feita através da difração de raios-X, o composto **5** também foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), como ferramenta complementar para a sua caracterização. O espectro de EDS do composto **5** está demonstrado na Figura 34. A análise dos resultados nos permite confirmar a existência dos elementos cádmio, selênio, fósforo, e bromo na sua composição.

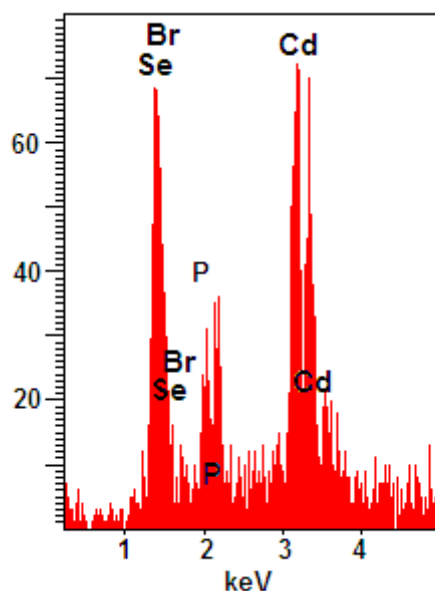


Figura 34. Espectro de EDS do composto **5**.

A espectroscopia no infravermelho também foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização do composto. O espectro de infravermelho para o composto **5** foi registrado na região de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 35), e ficam evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenila e ciclohexila, que podem ser definidos após a seguinte análise:^{42,43}

- Vibrações de $\nu_s(\text{C-H})$ (aromático) em 3045 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ (alifático) em 2930 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_s(\text{CH}_2)$ (alifático) em 2849 cm^{-1} .
- Vibrações de $\nu_s(\text{C=C})$ em $1573, 1472, 1434\text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (no plano) em $1068, 1019\text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H})$ (fora do plano) em $735, 688\text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-C})$ (fora do plano) em 462 cm^{-1} .

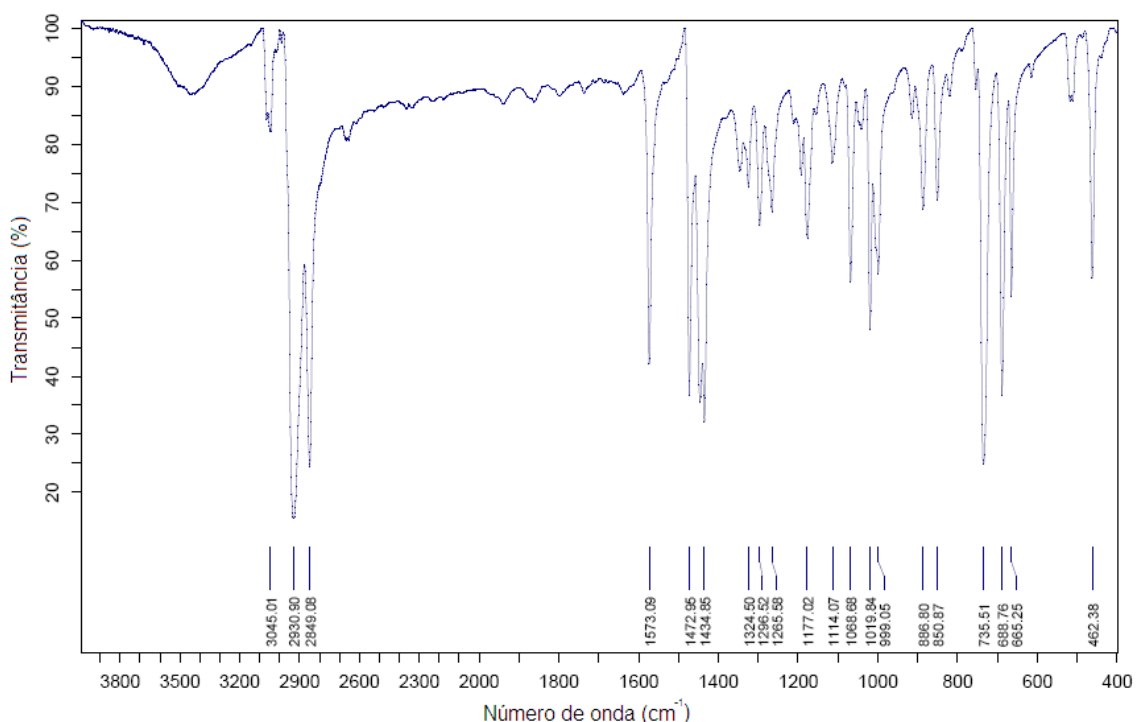


Figura 35. Espectro de infravermelho do composto **5**.

A espectroscopia de infravermelho nos fornece informações importantes com relação ao composto **5**. Os compostos **2** e **5** são iso-estruturais, de modo que a principal diferença entre eles está na mudança do ligante trifenilfosfina no composto **2**, para o ligante triciclohexilfosfina no composto **5**. Esta diferença pode ser observada pelo aparecimento das bandas de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ em 2930 cm^{-1} e de $\nu_s(\text{CH}_2)$ em 2849 cm^{-1} no espectro de infravermelho do composto **5**, pertinentes ao ligante triciclohexilfosfina.

Capítulo 6

Conclusões

Capítulo 6 - Conclusões

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

- Foram sintetizados e caracterizados estruturalmente cinco novos *clusters* derivados de $\text{Cd}(\text{SePh})_2$: $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_n$ (**1**), $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)\text{Br}]_n$ (**2**), $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{Br}]_2$ (**3**), $[\text{Cd}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)\text{I}]_2$ (**4**) e $[\text{Cd}_4(\text{SePh})_7(\text{PCy}_3)\text{Br}]_n$ (**5**).
- Ficou demonstrado o uso de $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ como precursor para a síntese dos *clusters* **1-5** através de reações de redistribuição, estendendo o uso desta metodologia para outro tipo de centro metálico, além dos descritos até o momento na literatura.
- Os resultados obtidos tornaram o uso desta metodologia promissora para a síntese sistemática de novos *clusters*.
- Verificou-se que a mudança do ligante trifenilfosfina para triciclohexilfosfina nas reações de obtenção de **1** e **2**, levou a formação dos *clusters* **3** e **4**, com estruturas menores. Este resultado demonstra que a troca do ligante interfere diretamente na forma e tamanho dos *clusters* obtidos.
- Através da análise estrutural por difração de raios-X, verificou-se que as estruturas moleculares dos compostos **1**, **2** e **5** dispõem-se na forma polimérica, sugerindo propriedades de precursores de semicondutores unidimensionais.
- Demonstrou-se que, com apenas a variação da relação estequiométrica entre os reagentes, podemos levar a formação de *clusters* com estruturas diferenciadas, conforme evidenciado na obtenção dos compostos **3** e **5**.
- Apesar de não encontrarmos referências sobre o uso de condições solvotermiais para a síntese de *clusters* derivados de fenilseleneto de cádmio, esta se mostrou eficaz para a síntese dos *clusters* **1-5**.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

1. Cotton, F. A., *Inorg. Chem.*, 1217, 2, **1964**.
2. Fehlner, T. P., Halet, J.-F., Saillard, J.-Y., *Molecular Clusters: a Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
3. Muetterties, E. L., Rhodin, T. N., Band, E., Brucker, C. F., Pretzer, W. R., *Chem. Rev.*, 91, 79, **1979**.
4. DeGroot, M. W., Taylor, N. J., Corrigan, J. F., *Inorg. Chem.*, 5447, 44, **2005**.
5. Chivers, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1185, **1996**.
6. Interrante, V., Casper, L. A., Ellis, A. B., *Materials Chemistry an Emerging Discipline*, *American Chemical Society*, Washington, DC, **1995**.
7. Eichkorn, K., Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, 235, 288, **1998**.
8. Cotton, F. A., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 6th edition, New York, 496, **1999**.
9. Henkel, G., Krebs, B., *Chem. Rev.*, 801, 104, **2004**.
10. Klein, D. L., Roth, R., Lim, A. K. L., Alivisatos, A. P., McEuen, P. L., *Nature*, 699, 389, **1997**.
11. Fenske, D., Zhu, N., *J. Clusters Sci.*, 135, 11, **2000**.
12. Eichhöfer, A., Hampe, O., Blom, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1307, **2003**.
13. Eichhöfer, A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1245, **2005**.
14. Roof, L. C., Kolis, J. W., *Chem. Rev.*, 1037, 93, **1993**.
15. Steigerwald, M. L., Brennan, J. G., Stuczynsky, S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 9233, 112, **1990**.
16. Steigerwald, M. L., Brennan, J. G., Stuczynsky, S. M., Siegrist, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 9240, 111, **1989**.
17. Steigerwald, M. L., Siegrist, T., Stuczynsky, S. M., *Inorg. Chem.*, 4940, 30, **1991**.
18. Dean, P. A. W., Vittal, J. J., *Inorg. Chem.*, 514, 25, **1986**.
19. Sadekov, I. D., Zakharov, A. V., *Russ. Chem. Rev.*, 909, 68, **1999**.
20. Dance, I. G., Lee, G. S. H., Fisher, K. J., Craig, D. C., Scudder, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 6435, 112, **1990**.

21. Lang, E. S., Zan, R. A., Gatto, C. C., Burrow, R. A., Vázquez-López, E. M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 331, 2, **2002**.
22. Lang, E. S., Peppe, C., Zan, R. A., Abram, U., Vázquez-López, E. M., Krumm, B., Ruscitti, O. P., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2815, 628, **2002**.
23. Lang, E. S., Dias, M. M., dos Santos, S. S., Vázquez-López, E. M., Abram, U., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462, 630, **2004**.
24. Housecroft, C. E., *Cluster Molecules of the p-Block Elements*, Oxford University Press, New York, **1994**.
25. Feng, P., Bu, X., Zheng, N., *Acc. Chem. Res.*, 293, 38, **2005**.
26. Vittal, J. J., Dean, P. A. W., Payne, N. C., *Can. J. Chem.*, 792, 70, **1992**.
27. Dean, P. A. W., Vittal, J. J., Payne, N. C., *Inorg. Chem.*, 1683, 26, **1987**.
28. Behrens, S., Bettenhausen, M., Deveson, A. C., Eichhöfer, A., Fenske, D., Lohde, A., Woggon, U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2215, 35, **1996**.
29. Behrens, S., Fenske, D., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1588, 101, **1997**.
30. Behrens, S., Bettenhausen, M., Eichhöfer, A., Fenske, D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2797, 36, **1997**.
31. Anjali, K. S., Vittal, J. J., *Inorg. Chem. Commun.*, 708, 3, **2000**.
32. Eichhöfer, A., Hampe, O., *J. Cluster Sci.*, 494, 18, **2007**.
33. Saito, T., *Adv. Inorg. Chem.*, 45, 44, **1997**.
34. Nitschke, C., Fenske, D., Corrigan, J. F., *Inorg. Chem.*, 9394, 45, **2006**.
35. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1998**.
36. Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
37. Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
38. Branderburg, K., Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* “DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System”, 1028, 32, **1999**.
39. Farrugia, L. J., ORTEP-3, Program for Ellipsoid Representation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, 565, 30, **1997**.
40. Lang, E. S. *Dissertação (Mestrado em Química)* – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 139, **1987**.

41. Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2nd ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
42. Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2nd ed., New York, **1975**.
43. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, LTC, 6.ed., Rio de Janeiro, **2000**.