



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

**Síntese e Análise Estrutural de Compostos
Derivados de Calcogenolatos Metálicos – MER
(M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aril)**

Tese de Doutorado

Bárbara Tirloni

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**Síntese e Análise Estrutural de Compostos
Derivados de Calcogenolatos Metálicos – MER
(M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aril)**

por

Bárbara Tirloni

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Santa Maria, RS, Brasil

2013

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

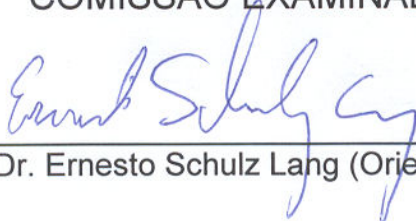
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**Síntese e Análise Estrutural de Compostos Derivados de
Calcogenolatos Metálicos – MER
(M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aril)**

elaborada por
Bárbara Tirloni

como requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Química

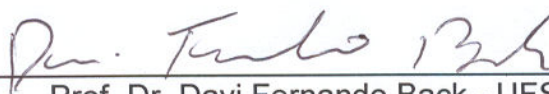
COMISSÃO EXAMINADORA:



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



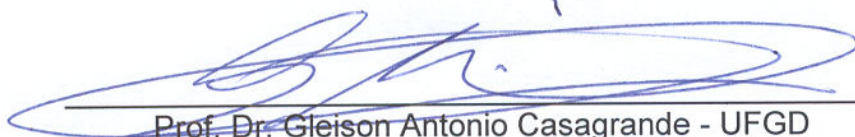
Prof^a. Dr^a. Aline Joana Wohlmuth Alves dos Santos - UFPel



Prof. Dr. Davi Fernando Back - UFSM



Prof. Dr. José Ribeiro Gregório - UFRGS



Prof. Dr. Gleison Antonio Casagrande - UFGD

Santa Maria, 18 de janeiro de 2013.

*À minha família, em especial aos
meus pais Lourdes e Sadi, pelo
carinho, amor e incentivo.*

*A todas as gerações de colegas do
Laboratório de Materiais Inorgânicos.*

Agradecimentos

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

À minha família, pelo amor, incentivo e apoio durante toda essa jornada.

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, pela oportunidade de trabalho em pesquisa, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos e pela amizade construída ao longo desses anos.

Ao prof. Dr. Ulrich Abram, pela orientação e hospitalidade em me receber em seu grupo em Berlim.

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

Aos professores Dr. Clovis Peppe, Dr. Manfredo Hörner, Dr. Robert A. Burrow, pelas conversas e ajuda durante toda a minha formação acadêmica.

Aos professores Dr. Davi F. Back, Dr. Gleison A. Casagrande, Dra. Aline Joana e Dr. José R. Gregório, pelas sugestões de melhoria deste trabalho e pela participação na Banca Examinadora.

Ao Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira, pelas análises de espectroscopia no ultravioleta-visível.

Ao Daniel, pelo companheirismo e incentivo ao longo desses anos.

À família LMI, meus queridos colegas, de todas as gerações, pelo companheirismo, momentos de confraternização e, sobretudo, pela amizade.

À Mariele e ao Vinicius, alunos de iniciação científica que tive a oportunidade de orientar e que contribuíram diretamente no desenvolvimento deste trabalho.

À Vânia e Melina, pela amizade e pela grande ajuda na “finaleira”.

Também não posso deixar de mencionar a minha gratidão pelo companheirismo e amizade da Vânia e da Rafaela durante nosso intercâmbio na Alemanha.

Aos colegas do grupo AG Abram, da *Freie Universität Berlin*, pelos momentos especiais convividos.

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

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

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

*“Somos feitos da mesma matéria dos
nossos sonhos”
William Shakespeare*

Resumo

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

Síntese e Análise Estrutural de Compostos Derivados de Calcogenolatos Metálicos – MER (M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aril)

Autora: Bárbara Tirloni
Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Santa Maria, 18 de Janeiro de 2013.

Este manuscrito apresenta o estudo relacionado à síntese e análise estrutural de compostos derivados de calcogenolatos metálicos – MER (M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aril). Na primeira etapa deste trabalho investigou-se reações de Hg(SePh)₂ frente à haletos de Hg^{II}, que levaram à formação de uma série de compostos binários. Em um segundo momento, planejou-se obter compostos heterometálicos frente à incorporação de um segundo metal (M) na estrutura do composto. Para isso buscou-se explorar reações do Hg(TeR)₂ (R = Ph, Mes, (2,6-OCH₃)₂C₆H₃) com diferentes sais de Pd^{II}. Essas reações levaram à formação de um composto ternário {HgTePd} e quatro compostos binários, sendo que três deles apresentam o núcleo constituído por {TePd} e um por {TeHg}. Em um terceiro momento, este trabalho deteve-se em explorar reações envolvendo o (ER)₂ frente à sais de Pd^{II} e Hg^{II}. Essas reações levaram à clivagem da ligação E-E e a formação de compostos derivados de calcogenolatos metálicos com estruturas diferenciadas. Efetuou-se um estudo estrutural no estado sólido de todos compostos obtidos, utilizando como ferramenta principal a difração de raios X em monocristal. Outras metodologias de análise como análise elementar e espectroscopia no infravermelho também foram utilizadas para a caracterização dos compostos. A espectroscopia no ultravioleta-visível auxiliou na determinação do *band gap* no estado sólido dos compostos obtidos.

Palavras-chaves: calcogenolatos metálicos, difração de raios X, análise estrutural.

Abstract

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

Synthesis and Structural Analysis of Compounds Derivatives from Metal Chalcogenolates MER (M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aryl)

Author: Bárbara Tirloni
Academic Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Santa Maria, January 18th 2013.

This work presents a study related to the synthesis and structural analysis of compounds derivatives from metal chalcogenolates - MER (M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aryl). In the first step of this work were investigated reactions of Hg(SePh)₂ with Hg^{II} halides, that led to the formation of a series of binary compounds. In the second step, it was planned to obtain heterometallic compounds, with the incorporation of a second metal (M) in the structure of the compound. For this, we explored reactions of Hg(TeR)₂ (R = Ph, Mes, (2,6-OCH₃)₂C₆H₃) with different Pd^{II} salts. These reactions led to the formation of one ternary compound {HgTePd} and four binary compounds, whereas three of them have the core made up of {TePd} and one of {TeHg}. In the third step, this work was focused on exploring reactions of (ER)₂ with Pd^{II} and Hg^{II} salts. These reactions led to the E-E bond cleavage and the formation of compounds derivatives from metal chalcogenolates with different structures. A structural study in the solid state of all compounds was carried out using single crystal X-ray diffraction. Other analytical methodologies such as elemental analysis and infrared spectroscopy were also used for the characterization of the compounds. The ultraviolet-visible spectroscopy supported the measurement of the optical band gap in the solid state for the compounds obtained.

Keywords: metal chalcogenolates, X-ray diffraction, structural analysis.

Lista de Figuras

Figura 1. Possibilidades de interação entre um átomo de calcogênio (E) e um núcleo metálico (M) em calcogenetos e calcogenolatos metálicos (R = aril).....	3
Figura 2. Estruturas mais comuns de calcogenolatos metálicos.....	14
Figura 3. Projeção da estrutura molecular do composto $[Hg_{32}Se_{14}(SePh)_{36}]$	15
Figura 4. Projeção da estrutura molecular do composto $[Hg_6(SePh)_{12}(P^tBu_3)_2]$	16
Figura 5. Projeção da estrutura molecular do composto $[Hg_{10}Se_4(SePh)_{12}(PPh_2^nPr)_4]$	17
Figura 6. Projeção da estrutura molecular do composto $[Hg_2(SePh)_4(PPh_3)_2]$	17
Figura 7. Projeção da estrutura molecular do composto $[Hg_3Br_3(SePh)_3] \cdot 2DMSO$	18
Figura 8. Projeção da estrutura molecular do composto $[Hg_5Cl_4(TePh)_6(PPh_3)_2] \cdot 2THF$	19
Figura 9. Projeção da estrutura molecular do composto $[Hg_4I(SePh)_7(DMF)]_n$	20
Figura 10. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto $[Hg_4I(SePh)_7(DMF)]_n$ ao longo do eixo cristalográfico c.....	20
Figura 11. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[M(DPPMO_2)_3][Hg_4X_4(SePh)_6] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ (onde, M = Mg, X = Cl ⁻ , Br ⁻ e I ⁻ ; X = Br ⁻ , M = Fe, Co e Ni).....	21
Figura 12. Projeção da estrutura molecular do composto $[Hg_6Cu_4(SePh)_{16}]$	22
Figura 13. Projeção da estrutura molecular do composto $[Pd_2(SePh)_4(PPh_3)_2]$	23
Figura 14. Projeção da estrutura molecular do composto $[Pd_6Cl_2Te_4(TePh)_2(PPh_3)_6] \cdot 0,5CH_2Cl_2$	24
Figura 15. Projeção da estrutura molecular do composto $[Pd_2Cl_2(SePh)_2(PPh_3)]$	25

Figura 16. Projeção da estrutura molecular do composto <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{SePh}_2)_2]$	25
Figura 17. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_6\text{Te}_4(\text{TePh})_4(\text{PPh}_3)_6] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$	26
Figura 18. Projeção da estrutura molecular do composto $[(o\text{-toluil-Te})_2\text{OPd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$	27
Figura 19. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}(o\text{-toluil})(\text{di-}o\text{-toluil-Te})_2\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2]$	28
Figura 20. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-Se-}o\text{-toluil})_4]$	28
Figura 21. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica dos compostos 1a e 1b na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	68
Figura 22. Projeção da estrutura molecular dos compostos 1a e 1b $[\text{Hg}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (onde, X = Cl ⁻ (1a), Br ⁻ (1b)).....	69
Figura 23. Espectro de infravermelho do composto 1a	71
Figura 24. Espectro de infravermelho do composto 1b	72
Figura 25. Espectro de absorção do composto 1a na região do UV-Vis.....	73
Figura 26. Espectro de absorção do composto 1b na região do UV-Vis.....	73
Figura 27. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 2 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	75
Figura 28. Projeção da estrutura molecular do composto 2 $[\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{Se}(\text{SePh})_9(2,2'\text{-bipy})_2]$	76
Figura 29. Espectro de infravermelho do composto 2	79
Figura 30. Espectro de absorção do composto 2 na região do UV-Vis.....	80
Figura 31. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 3 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	81
Figura 32. Projeção da estrutura molecular do composto 3 $[\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{Se}(\text{SePh})_9(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2\text{DMF}$	82
Figura 33. Termograma do composto 3	84
Figura 34. Espectro de infravermelho do composto 3	85

Figura 35. Espectro de infravermelho do resíduo da termólise do composto 3 (T = 150°C).....	86
Figura 36. Espectro de absorção do composto 3 na região do UV-Vis.....	87
Figura 37. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto 4 na direção cristalográfica [0 0 1].....	88
Figura 38. Projeção da estrutura molecular do composto 4 [Hg ₄ I ₂ (SePh) ₂ (phen) ₂].....	89
Figura 39. Espectro de infravermelho do composto 4	91
Figura 40. Espectro de absorção do composto 4 na região do UV-Vis.....	92
Figura 41. Operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica vinculada ao grupo espacial $Pb\bar{c}n$ e projeção do conteúdo da cela unitária ortorrômbica do composto 5 na direção cristalográfica [0 0 1].....	94
Figura 42. Projeção da estrutura molecular do composto 5 [Hg ₈ I ₂ Se(SePh) ₁₂ (DMF) ₂].....	95
Figura 43. Termograma do composto 5	98
Figura 44. Espectro de infravermelho do composto 5	99
Figura 45. Espectro de infravermelho do resíduo da termólise do composto 5 (T = 150 °C).....	99
Figura 46. Espectro de absorção do composto 5 na região do UV-Vis.....	100
Figura 47. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 6 na direção cristalográfica [0 1 0].....	102
Figura 48. Projeção da estrutura molecular do composto 6 [Pd ₁₂ (TePh) ₂₄]·2DMF.....	103
Figura 49. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto 7 na direção cristalográfica [1 0 0].....	105
Figura 50. Projeção da estrutura molecular do composto 7 [{Pd(O ₂ CCH ₃)(TeMes)} ₄ (Te ₄ O ₁₂)]·1,25DMF·1,75H ₂ O.....	106
Figura 51. Representação da unidade [Te ₄ O ₁₂] ⁸⁻ presente na estrutura do composto (7).....	106
Figura 52. Espectro de infravermelho do composto 7	109
Figura 53. Espectro de absorção do composto 7 na região do UV-Vis.....	110

Figura 54. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 8 na direção cristalográfica [0 1 0].....	111
Figura 55. Projeção da estrutura do composto 8 $[Pd_4(Te(2,6-OCH_3)_2C_6H_3)_4(O_2CCH_3)_4]$	112
Figura 56. Espectro de infravermelho do composto 8	114
Figura 57. Espectro de absorção do composto 8 na região do UV-Vis.....	115
Figura 58. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 9 na direção cristalográfica [0 1 0].....	117
Figura 59. Projeção da estrutura do composto 9 $[Hg_4Cl_4(Te(2,6-OCH_3)_2C_6H_3)_4]$	118
Figura 60. Espectro de infravermelho do composto 9	120
Figura 61. Espectro de absorção do composto 9 na região do UV-Vis.....	121
Figura 62. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto 10 na direção cristalográfica [0 0 1].....	122
Figura 63. Projeção da estrutura do composto 10 $[Pd_2Hg_4Cl_6(Te(2,6-OCH_3)_2C_6H_3)_6] \cdot 2DMF$	123
Figura 64. Espectro de infravermelho do composto 10	126
Figura 65. Espectro de absorção do composto 10 na região do UV-Vis.....	127
Figura 66. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 11a na direção cristalográfica [0 1 0].....	128
Figura 67. 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 11b na direção cristalográfica [0 1 0].....	129
Figura 68. Projeção da estrutura molecular dos compostos 11a e 11b $[Et_4N]_2[Pd_2X_4(SePh)_2]$ (onde, X = Cl ⁻ (11a), Br ⁻ (11b)).....	130
Figura 69. Espectro de infravermelho do composto 11a	133
Figura 70. Espectro de infravermelho do composto 11b	134
Figura 71. Espectro de absorção do composto 11a na região do UV-Vis.....	135
Figura 72. Espectro de absorção do composto 11b na região do UV-Vis.....	135

Figura 73. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 12 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	137
Figura 74. Projeção da estrutura molecular do composto 12 $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SeMes})_2]$	137
Figura 75. Espectro de infravermelho do composto 12	140
Figura 76. Espectro de absorção do composto 12 na região do UV-Vis.....	141
Figura 77. 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 13a na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	142
Figura 78. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto 13b na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$	143
Figura 79. Projeção da estrutura molecular dos compostos 13a e 13b $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{TeMes})_2]$ (onde, $\text{X} = \text{Cl}^-$ (13a), Br^- (13b)).....	144
Figura 80. Espectro de infravermelho do composto 13a	147
Figura 81. Espectro de infravermelho do composto 13b	147
Figura 82. Espectro de absorção do composto 13a na região do UV-Vis.....	149
Figura 83. Espectro de absorção do composto 13b na região do UV-Vis.....	149
Figura 84. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 14 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	151
Figura 85. Projeção da estrutura do composto 14 $[\text{Pd}_4(\text{TePh}_2)_4(\text{TePh})_4\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	152
Figura 86. Espectro de infravermelho do composto 14	155
Figura 87. Espectro de absorção do composto 14 na região do UV-Vis.....	156
Figura 88. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial Cc e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 15 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	158
Figura 89. Projeção da estrutura molecular do composto 15 $[\text{Pd}_2(\text{TeMes})_2\{\text{Cl}_2\text{Te}\{\mu-(4,6-\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\}\text{TeMes}\}_2]$	159
Figura 90. Espectro de infravermelho do composto 15	161
Figura 91. Espectro de absorção do composto 15 na região do UV-Vis.....	162

Figura 92. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 16 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	164
Figura 93. Projeção da estrutura do composto 16 $[Pd\{Te((2,6-OCH_3)_2C_6H_3)_2\}_2I_2]$	164
Figura 94. Espectro de infravermelho do composto 16	166
Figura 95. Espectro de absorção do composto 16 na região do UV-Vis.....	167
Figura 96. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 17 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	169
Figura 97. Projeção da estrutura molecular do composto 17 $[Pd_4(SePh)_4(Se_2O_5)_2] \cdot 2H_2O$	170
Figura 98. Espectro de infravermelho do composto 17	172
Figura 99. Espectro de absorção do composto 17 na região do UV-Vis.....	173
Figura 100. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto 18 na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$	175
Figura 101. Projeção da unidade $[HgBr_2(TeMes_2)]_2HgBr_2$ do composto 18 em projeções diferentes, destacando as ligações secundárias do tipo $Hg \cdots \eta^6-\pi$ -aril.....	176
Figura 102. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto 18 ao longo do eixo cristalográfico c	176
Figura 103. Espectro de infravermelho do composto 18	178

Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 1a , 1b e 2	51
Tabela 2. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 3-5	52
Tabela 3. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 6-8	53
Tabela 4. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 9 e 10	54
Tabela 5. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 11a , 11b e 12	55
Tabela 6. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 13a , 13b e 14	56
Tabela 7. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 15-17	57
Tabela 8. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada de 18	58
Tabela 9. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos 1a e 1b pertencentes ao grupo espacial <i>P2₁/n</i>	67
Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1a	69
Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1b	70
Tabela 12. Principais bandas de absorção (cm ⁻¹) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 1a e 1b	72
Tabela 13. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto 2 pertencente ao grupo espacial <i>C2/c</i>	74
Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2	77
Tabela 15. Principais bandas de absorção (cm ⁻¹) observadas no espectro de infravermelho do composto 2	79

Tabela 16. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto 3 pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$	81
Tabela 17. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 3	83
Tabela 18. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 3 e do resíduo da termólise de 3 ($T = 150^\circ\text{C}$).....	86
Tabela 19. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4	90
Tabela 20. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 4	92
Tabela 21. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do composto 5 pertencente ao grupo espacial $Pbcn$	93
Tabela 22. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5	96
Tabela 23. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 5 e do resíduo da termólise de 5 ($T = 150^\circ\text{C}$).....	100
Tabela 24. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 6	103
Tabela 25. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 7	107
Tabela 26. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 7	109
Tabela 27. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 8	113
Tabela 28. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 8	115
Tabela 29. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 9	118
Tabela 30. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 9	120
Tabela 31. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 10	124
Tabela 32. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 10	126

Tabela 33. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 11a	131
Tabela 34. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 11b	132
Tabela 35. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 11a e 11b	134
Tabela 36. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 12	138
Tabela 37. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 12	140
Tabela 38. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 13a	145
Tabela 39. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 13b	146
Tabela 40. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 13a e 13b	148
Tabela 41. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 14	153
Tabela 42. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 14	155
Tabela 43. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto 15 pertencente ao grupo espacial Cc	157
Tabela 44. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 15	160
Tabela 45. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 15	162
Tabela 46. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 16	165
Tabela 47. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 16	167
Tabela 48. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 17	171
Tabela 49. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 17	173

Tabela 50. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 18	177
Tabela 51. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 18	179
Tabela 52. Valores de <i>band gap</i> (eV) obtidos para os compostos 1-5 e 7-17 ..	180

Lista de Esquemas

Esquema 1. Obtenção de compostos derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos através de reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organossilil.....	9
Esquema 2. Reações para obtenção de (SePh) ₂	35
Esquema 3. Reações para obtenção de (TePh) ₂	36
Esquema 4. Reações para obtenção de (SeMes) ₂	38
Esquema 5. Reações para obtenção de (TeMes) ₂	39
Esquema 6. Reações para obtenção de {Te(2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃ } ₂	40
Esquema 7. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 1-5	62
Esquema 8. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 6-10	62
Esquema 9. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 11-18	63
Esquema 10. Proposta para obtenção dos compostos 11-13	64
Esquema 11. Proposta para obtenção do composto 14	65
Esquema 12. Proposta para obtenção do composto 18	66
Esquema 13. Preparo de novos blocos de montagem.....	184

Lista de Siglas e Abreviaturas

DPPMO₂	<i>bis</i> (difenilfosfino)metano dióxido
DrTG	análise termogravimétrica derivada
DTA	análise térmica diferencial
E	átomo de calcogênio (S, Se, Te)
IV	espectroscopia no infravermelho
L	ligante
ME	calcogeneto metálico
MER	calcogenolato metálico
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i>
R	alquil, aril
TGA	análise termogravimétrica
UV-Vis	espectroscopia no ultravioleta-visível
X, X⁻	átomo de halogênio (Cl, Br, I); íon haleto (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻)

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Objetivos	5
2.1 Objetivo Principal.....	6
2.2 Objetivos Específicos.....	6
Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica	7
3.1 Generalidades.....	8
3.2 Principais metodologias de síntese utilizadas para obtenção de compostos derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos.....	8
3.2.1 Reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil.....	9
3.2.2 Reações de oxidação e/ou redução com carbonilas metálicas.....	9
3.2.3 Reações com calcogênios solubilizados por trialquilfosfinas.....	10
3.2.4 Reações inorgânicas envolvendo autoassociação dos blocos de montagem básicos.....	10
3.2.5 Reações de redistribuição com reagentes contendo calcogênios ligados a centros metálicos.....	11
3.3 Principal metodologia de síntese utilizada para obtenção de compostos derivados de calcogenolatos de paládio (PdER).....	12
3.3.1 Reações de adição oxidativa.....	12
3.4 Principais exemplos de estruturas formadas por calcogenolatos metálicos (MER).....	13
3.5 Compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) (onde, M = Hg ^{II} , Pd ^{II} ; E = Se, Te; R = aril).....	15
3.6 Aspectos relacionados aos <i>band gap</i> de compostos derivados de calcogenolatos metálicos.....	29
Capítulo 4 - Parte Experimental	31
4.1 Aspectos Gerais.....	32

4.2 Materiais e Métodos.....	32
4.2.1 Análise Elementar.....	32
4.2.2 Ponto de Fusão.....	32
4.2.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	33
4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	34
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	34
4.2.6 Difração de Raios X em Monocristal.....	34
4.3 Procedimentos Experimentais.....	35
4.3.1 Síntese dos Reagentes de Partida.....	35
4.3.1.1 Síntese de (SePh) ₂	35
4.3.1.2 Síntese de Hg(SePh) ₂	36
4.3.1.3 Síntese de (TePh) ₂	36
4.3.1.4 Síntese de Hg(TePh) ₂	37
4.3.1.5 Síntese de (SeMes) ₂	38
4.3.1.6 Síntese de (TeMes) ₂	39
4.3.1.7 Síntese de Hg(TeMes) ₂	40
4.3.1.8 Síntese de {Te(2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃ } ₂	40
4.3.1.9 Síntese de Hg{Te(2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃ } ₂	41
4.3.2 Síntese dos Compostos 1-18	42
4.3.2.1 Síntese do composto [Hg ₂ Cl ₂ (SePh) ₂ (PCy ₃) ₂] (1a).....	42
4.3.2.2 Síntese do composto [Hg ₂ Br ₂ (SePh) ₂ (PCy ₃) ₂] (1b).....	42
4.3.2.3 Síntese do composto [Hg ₈ Br ₅ Se(SePh) ₉ (2,2'-bipy) ₂] (2).....	42
4.3.2.4 Síntese do composto [Hg ₄ I ₄ (SePh) ₄ (2,2'-bipy) ₂]·2DMF (3).....	43
4.3.2.5 Síntese do composto [Hg ₄ I ₂ (SePh) ₆ (phen) ₂] (4).....	43
4.3.2.6 Síntese do composto [Hg ₈ I ₂ Se(SePh) ₁₂ (DMF) ₂] (5).....	44
4.3.2.7 Síntese do composto [Pd ₁₂ (TePh) ₂₄]·2DMF (6).....	44
4.3.2.8 Síntese do composto [{Pd(O ₂ CCH ₃)(TeMes)} ₄ (Te ₄ O ₁₂)] ·1,25DMF·1,75H ₂ O (7).....	45
4.3.2.9 Síntese do composto [Pd ₄ (Te(2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₄ (O ₂ CCH ₃) ₄] (8).....	45
4.3.2.10 Síntese do composto [Hg ₄ Cl ₄ (Te(2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₄] (9).....	46
4.3.2.11 Síntese do composto [Pd ₂ Hg ₄ Cl ₆ (Te(2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₆]·2DMF (10)..	46
4.3.2.12 Síntese do composto [Et ₄ N] ₂ [Pd ₂ Cl ₄ (SePh) ₂] (11a).....	47
4.3.2.13 Síntese do composto [Et ₄ N] ₂ [Pd ₂ Br ₄ (SePh) ₂] (11b).....	47
4.3.2.14 Síntese do composto [Et ₄ N] ₂ [Pd ₂ Cl ₄ (SeMes) ₂] (12).....	48

4.3.2.15 Síntese do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{TeMes})_2]$ (13a).....	48
4.3.2.16 Síntese do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{TeMes})_2]$ (13b).....	48
4.3.2.17 Síntese do composto $[\text{Pd}_4(\text{TePh}_2)_4(\text{TePh})_4\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14).....	49
4.3.2.18 Síntese do composto $[\text{Pd}_2(\text{TeMes})_2\{\text{Cl}_2\text{Te}\{\mu-(4,6-\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\}\text{TeMes}\}_2]$ (15).....	49
4.3.2.19 Síntese do composto $[\text{Pd}\{\text{Te}((2,6-\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2\text{I}_2]$ (16).....	49
4.3.2.20 Síntese do composto $[\text{Pd}_4(\text{SePh})_4(\text{Se}_2\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17).....	50
4.3.2.21 Síntese do composto $[\text{Hg}_3(\text{TeMes})_2\text{Br}_6]$ (18).....	50
4.4 Discussões das desordens resolvidas para o composto (2).....	59
Capítulo 5 - Apresentação e Discussão dos Resultados	60
5.1 Metodologia.....	61
5.2 Apresentação e Discussão dos Compostos 1-18	66
5.2.1 Compostos $[\text{Hg}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$, onde X = Cl ⁻ (1a), Br ⁻ (1b).....	66
5.2.2 Composto $[\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{Se}(\text{SePh})_9(2,2'\text{-bipy})_2]$ (2).....	74
5.2.3 Composto $[\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_4(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (3).....	80
5.2.4 Composto $[\text{Hg}_4\text{I}_2(\text{SePh})_6(\text{phen})_2]$ (4).....	87
5.2.5 Composto $[\text{Hg}_8\text{I}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{DMF})_2]$ (5).....	93
5.2.6 Composto $[\text{Pd}_{12}(\text{TePh})_{24}] \cdot 2\text{DMF}$ (6).....	101
5.2.7 Composto $[\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{TeMes})\}_4(\text{Te}_4\text{O}_{12})] \cdot 1,25\text{DMF} \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ (7).....	104
5.2.8 Composto $[\text{Pd}_4(\text{Te}(2,6-\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (8).....	110
5.2.9 Composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{Te}(2,6-\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ (9).....	116
5.2.10 Composto $[\text{Pd}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_6(\text{Te}(2,6-\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_6] \cdot 2\text{DMF}$ (10).....	121
5.2.11 Compostos $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{SePh})_2]$, onde X = Cl ⁻ (11a), Br ⁻ (11b).....	127
5.2.12 Composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SeMes})_2]$ (12).....	136
5.2.13 Compostos $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{TeMes})_2]$, onde X = Cl ⁻ (13a), Br ⁻ (13b).....	141
5.2.14 Composto $[\text{Pd}_4(\text{TePh}_2)_4(\text{TePh})_4\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14).....	150
5.2.15 Composto $[\text{Pd}_2(\text{TeMes})_2\{\text{Cl}_2\text{Te}\{\mu-(4,6-\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\}\text{TeMes}\}_2]$ (15)...	156
5.2.16 Composto $[\text{Pd}\{\text{Te}((2,6-\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2\text{I}_2]$ (16).....	163
5.2.17 Composto $[\text{Pd}_4(\text{SePh})_4(\text{Se}_2\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17).....	168
5.2.18 Composto $[\text{Hg}_3(\text{TeMes})_2\text{Br}_6]$ (18).....	174
5.3 Aspectos gerais relacionados aos valores de <i>band gap</i> estimados para os compostos 1-5 e 7-17	179

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas.....	181
6.1 Conclusões.....	182
6.2 Perspectivas.....	184
Capítulo 7 - Referências Bibliográficas.....	186
Anexo A - Projeções ORTEP.....	191
Anexo B – Espectros de Reflectância Difusa.....	203

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1 - Introdução

A denominação calcogênio, oriunda do grego, cujo significado é formador de cobre, é atribuída aos elementos do grupo 16 da tabela periódica, oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e polônio, devido à sua ocorrência natural em minérios de cobre e de outros metais. Com exceção do oxigênio, que possui elevada eletronegatividade, e o polônio, um nuclídeo instável e de acentuado caráter metálico, os demais calcogênios possuem propriedades e comportamento químico bastante similares. Esses elementos, como explicitado no significado do termo calcogênio, possuem a característica de se combinar com metais, formando compostos denominados calcogenetos metálicos (ME), ou podem se combinar com grupamentos orgânicos e metais, formando compostos denominados calcogenolatos metálicos (MER).¹

A pesquisa envolvendo a síntese de novos compostos derivados de calcogenetos e calcogenolatos metálicos está em evidência por sinalizar aplicações práticas em uma gama de produtos de ponta a nível industrial. Essas aplicações podem ser verificadas em catalisadores,² semicondutores,³ nanoeletrônica,⁴ marcadores cintilantes - utilizados para contraste em técnicas de diagnóstico,⁵ etc.

O interesse pelos derivados de calcogenetos e calcogenolatos metálicos tem aumentado nos últimos anos por algumas razões, dentre as quais podemos destacar: (i) apresentam propriedades fotofísicas que se manifestam em características semicondutoras;³ (ii) possibilidade de obtenção de materiais semicondutores binários (ME) ou ternários (MM'E) com tamanho de partícula uniforme;⁶ e (iii) por atuarem como precursores para a produção de filmes finos de materiais semicondutores clássicos, como por exemplo o CdSe e HgTe, através de tratamentos térmicos⁷ ou de processos sol-gel⁸.

A importância dos calcogenetos e calcogenolatos metálicos também está relacionada com a versatilidade desses ligantes, que devido à múltipla possibilidade de coordenação do átomo de calcogênio, podem levar à formação de compostos polinucleares com arquiteturas bem diversificadas.⁹ Na Figura 1 estão representadas as possibilidades de coordenação do átomo de calcogênio (E) em calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos.

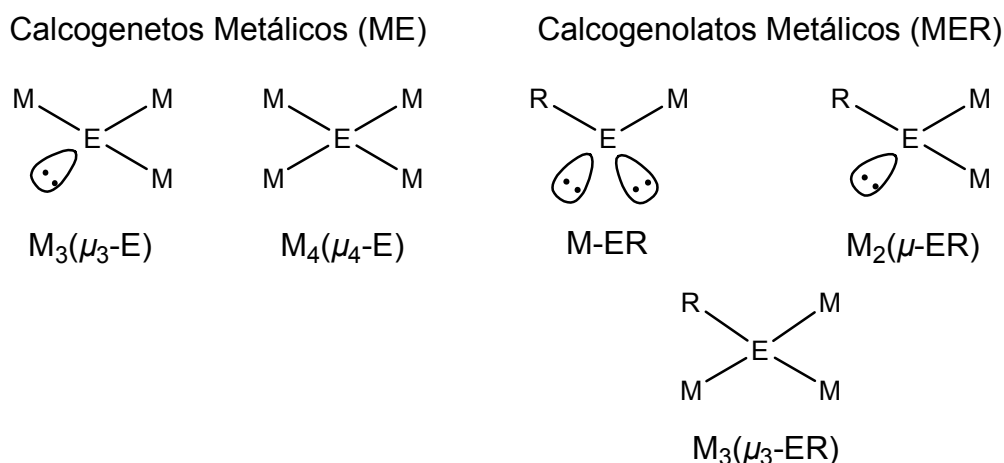


Figura 1. Possibilidades de interação entre um átomo de calcogênio (E) e um núcleo metálico (M) em calcogenetos e calcogenolatos metálicos (R = aril).

Compostos derivados de calcogenetos e calcogenolatos metálicos exibem uma dependência das suas propriedades ópticas e eletrônicas em função do seu tamanho. Esse efeito pode ser interpretado como confinamento quântico, e está relacionado às mudanças entre os estados de energia em função do tamanho do núcleo do composto. Uma relação bem definida existe: quanto maior é o núcleo do composto, menor é o *gap* de energia entre o HOMO e o LUMO, de modo que suas propriedades se assemelham cada vez mais com as propriedades do material semicondutor (*bulk material*).⁹⁻¹² As possibilidades de aplicações desses compostos dependem fundamentalmente da análise da estrutura cristalina pelo método de difração de raios X em monocristal, que permite verificar detalhes tridimensionais dessas estruturas, possibilitando a previsão de propriedades físicas e químicas dos referidos compostos, de modo que estão relacionadas com sua forma e tamanho.^{9,11-13}

Levando em consideração as propriedades dos calcogenetos e calcogenolatos metálicos, cresce ainda mais o interesse por essa classe de compostos, pois ao apresentarem frequentemente características semicondutoras e serem baratos em comparação a outras tecnologias, tais materiais são fortes candidatos à aplicação na ciência de novos materiais, como componentes eletrônicos, dispositivos ópticos, mídia de imagens, e outros materiais eletrônicos.¹¹⁻¹⁴

Nossa contribuição nessa área será apresentada neste trabalho, no qual analisaremos a utilização do *bis*(organocalcogenolato) de mercúrio – $Hg(ER)_2$ -

e do *bis*(organocalcogeneto) - $(ER)_2$ – como precursores para a síntese de alguns compostos derivados de calcogenolatos metálicos. Também serão apresentados e discutidos os resultados da análise estrutural por difração de raios X, análise das propriedades ópticas, além de outras análises complementares para a caracterização desses compostos.

Capítulo 2

Objetivos

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 Objetivo Principal

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese e análise estrutural de novos compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) ($M = \text{Hg}^{\text{II}}$, Pd^{II} ; $E = \text{Se}, \text{Te}$; $R = \text{aril}$).

2.2 Objetivos Específicos

- Adaptar metodologias para a síntese de novos compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) ($M = \text{Hg}^{\text{II}}$, Pd^{II} ; $E = \text{Se}, \text{Te}$; $R = \text{aril}$).
- Obtenção de compostos heterometálicos frente à incorporação de um segundo metal, como Pd^{II} na estrutura do composto.
- Caracterização estrutural dos compostos obtidos por difração de raios X em monocristal, além de outros métodos de análise: análise elementar, espectroscopia no infravermelho (IV) e análise termogravimétrica.
- Analisar a influência de diferentes condições reacionais e a utilização de diferentes ligantes na obtenção desses compostos.
- Através da espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), estimar qualitativamente o *band gap* no estado sólido dos compostos sintetizados.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

3.1 Generalidades

O crescente interesse na pesquisa voltada para compostos contendo calcogênios ligados a centros metálicos se deve ao fato das diversas aplicações que esses compostos possuem, desde biológicas¹⁵ a novos materiais.^{3,9} As propriedades dos compostos derivados de calcogenetos ou calcogenolatos metálicos estão diretamente relacionadas com sua forma e tamanho, logo, o domínio da síntese e a caracterização desses compostos são de fundamental importância.¹⁰⁻¹²

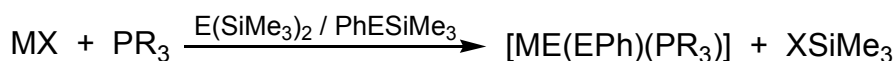
Neste trabalho, a revisão bibliográfica tratará de três aspectos: (i) as principais metodologias de síntese para obtenção desses compostos, (ii) os principais exemplos de estruturas derivadas de calcogenolatos metálicos (MER) (onde, M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aril) reportadas até o momento na literatura e (iii) aspectos relacionados aos *band gap* de compostos derivados de calcogenolatos metálicos.

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

As principais metodologias envolvidas para a obtenção de compostos derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos utilizam: (i) reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organossilil;^{11,12} (ii) reações de oxidação e/ou redução com carbonilas metálicas;¹⁶ (iii) reações com calcogênios solubilizados por trialquilfosfinas;¹⁷⁻¹⁹ (iv) reações inorgânicas envolvendo autoassociação dos blocos de montagem básicos^{20,21} e (v) reações de redistribuição com reagentes contendo calcogênios ligados a centros metálicos²²⁻²⁸.

3.2.1 Reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil

Desde a década de 80, Fenske e colaboradores vêm utilizando reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil para a obtenção de compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER). As reações entre organosilil derivados $E(\text{SiMe}_3)_2$ / PhESiMe_3 e sais metálicos M-X (X = haleto, acetato, etc.) levam à formação de compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) com posterior eliminação de haletos/acetatos de trimetilsililano, conforme representado no Esquema 1.^{7,9,11,12}



X = haleto, acetato, etc.

E = S, Se ou Te

M = metais dos grupos 8, 9, 10, 11 ou 12.

R = grupamento orgânico (alquil, aril)

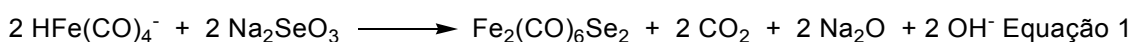
Esquema 1. Obtenção de compostos derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos através de reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil.⁹

Os organosilil derivados $E(\text{SiMe}_3)_2$ reagem com sais metálicos, atuando como fontes de calcogenetos metálicos (ME) colaborando para a formação do núcleo do composto, enquanto que os derivados PhESiMe_3 reagem com sais metálicos atuando como fonte de calcogenolatos metálicos (MEPh), ficando preferencialmente na superfície da estrutura do composto.⁹

3.2.2 Reações de oxidação e/ou redução com carbonilas metálicas

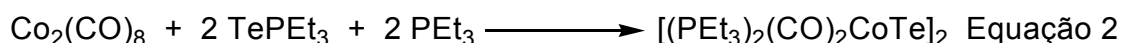
As reações envolvendo a redução de óxidos de calcogênios com carbonilas metálicas é um método bastante conhecido para a introdução de calcogênios em compostos metálicos. A força que direciona essas reações ocorre devido à redução do calcogênio pelo ânion, com a transferência do

átomo de oxigênio que oxida a carbonila coordenada ao centro metálico, levando a um grupo CO₂ lábil. Isto gera uma posição de coordenação vacante para a formação da ligação metal-calcogênio. Compostos de selênio e telúrio foram obtidos em altos rendimentos quando utilizada esta metodologia. Pode-se destacar como exemplo, a síntese do composto [Fe₂(CO)₆Se₂], o qual é obtido a partir da reação entre [HFe(CO)₄]⁻ e Na₂SeO₃, conforme representado na Equação 1.¹⁶



3.2.3 Reações com calcogênios solubilizados por trialquilfosfinas

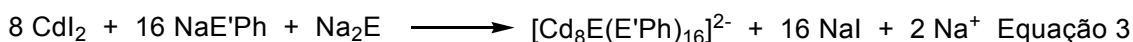
Brennan^{17,18} e Steigerwald¹⁹ utilizam esta metodologia de síntese para a obtenção de compostos derivados de teluretos metálicos (MTe), que se dá através da reação entre telúrio elementar com trialquilfosfinas. Faz-se o uso de teluretos de trialquilfosfina (Te=PR₃) devido à reação reversível com telúrio elementar. A transferência do átomo de telúrio para o complexo metálico ocorre, pois a superposição dos orbitais mais externos dos átomos de fósforo e telúrio é pouco efetiva na formação do Te=PR₃. Logo, o telureto de trialquilfosfina (Te=PR₃) atua como uma fonte de Te²⁻ para o composto formado. Pode-se destacar como exemplo, a síntese do composto [(PEt₃)₂(CO)₂CoTe]₂, que é obtido a partir da reação entre [Co₂(CO)₈], Te=PEt₃ e PEt₃, conforme representado na Equação 2.¹⁹



3.2.4 Reações inorgânicas envolvendo autoassociação dos blocos de montagem básicos

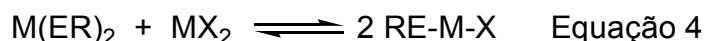
A autoassociação de blocos de montagem básicos, como por exemplo: MX₂, NaEPh e Na₂E (E = S, Se, Te; M = Cd, Zn; X = NO₃⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), trata-se de outra metodologia descrita para a síntese de compostos derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos.^{20,21} Empregando essa

metodologia de síntese, pode-se destacar como exemplo, a obtenção dos compostos aniônicos $[\text{Cd}_8\text{E}(\text{E}'\text{Ph})_{16}]^{2-}$ (E, E' = S, Se, Te) descritos por Lee e colaboradores. Esses compostos foram sintetizados a partir da reação entre CdI_2 , $\text{NaE}'\text{Ph}$ e Na_2E em uma mistura de etanol/acetonitrila, conforme representado na Equação 3.²⁰

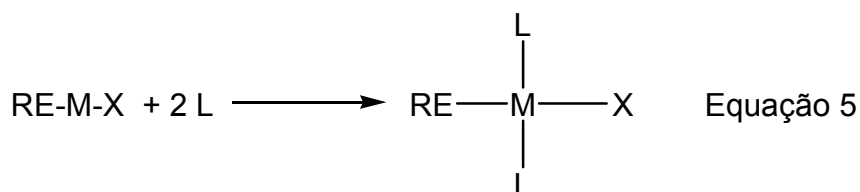


3.2.5 Reações de redistribuição com reagentes contendo calcogênios ligados a centros metálicos

Esta metodologia de síntese vem sendo amplamente empregada por Lang e colaboradores para a síntese de uma série de derivados de calcogenolatos metálicos (MER).²²⁻²⁸ Esta metodologia baseia-se no uso de $\text{M}(\text{ER})_2$ e RE-M-X (R = aril; E = Se, Te; M = Cd, Hg; X = Cl^- , Br^- , I^-) como blocos de montagem básicos para a síntese destes compostos. O bloco de montagem RE-M-X é um intermediário químico gerado *in situ*, através de reações de redistribuição entre $\text{M}(\text{ER})_2$ com o respectivo haleto metálico MX_2 , conforme representado na Equação 4:



Segundo os autores, a adição de ligantes (L) é de fundamental importância para a estabilização dos intermediários, levando a formação de espécies do tipo $\{\text{RE}(\text{L})_2\text{MX}\}$, conforme demonstrado na Equação 5:



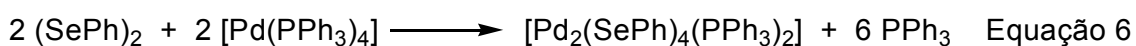
A formação dos compostos derivados de calcogenolatos metálicos ocorre devido à reação entre os blocos de montagem $M(ER)_2$ e os intermediários $\{RE(L)_2MX\}$. A reatividade dos grupamentos $RE-M-X$ e $M(ER)_2$ relacionada à interferência de outras condições, como por exemplo, natureza do solvente, proporção estequiométrica entre os reagentes, tempo de reação, temperatura e tipo de coligante utilizado na estabilização desses intermediários, determinam a forma e o modo de associação desses grupamentos no estado sólido, levando a formação de compostos com arquiteturas diferenciadas.²²⁻²⁸

3.3 Principal metodologia de síntese utilizada para obtenção de compostos derivados de calcogenolatos de paládio (PdER)

A principal metodologia envolvida para a obtenção de compostos derivados de calcogenolatos de paládio (PdER) utiliza reações de adição oxidativa.

3.3.1 Reações de adição oxidativa

Essa metodologia de síntese vem sendo utilizada para a obtenção de compostos derivados de calcogenolatos de paládio. As reações de adição oxidativa envolvem a adição de qualquer molécula $X-Y$ a um átomo metálico, onde tanto o X quanto o Y são mais eletronegativos do que o metal. Essas reações resultam na ligação de dois ou mais ligantes ao metal, com um aumento formal de dois na carga do metal. Empregando essa metodologia de síntese, pode-se destacar como exemplo, a obtenção do composto $[Pd_2(SePh)_4(PPh_3)_2]$ descrito por Oilunkaniemi e colaboradores. Esse composto foi sintetizado a partir da reação entre $(SePh)_2$ e $[Pd(PPh_3)_4]$ em diclorometano, conforme representado da Equação 6.²⁹



3.4 Principais exemplos de estruturas formadas por calcogenolatos metálicos (MER)

Algumas das diversas variedades estruturais apresentadas pelos compostos derivados de calcogenolatos metálicos estão representadas na Figura 2. Estas estruturas podem constituir compostos de moléculas neutras, ou até mesmo compostos iônicos, mais comumente aniônicos.

A estrutura (i) representa um composto derivado de calcogenolato metálico (MER) na forma de um adamantano. Os grupos $[\mu\text{-ER}]^-$ atuam como ponte fazendo a conexão entre os centros metálicos. A esfera de coordenação dos centros metálicos é formada por átomos de calcogênio ou bases de Lewis (L), que atuam como ligantes.

A estrutura (ii) apresenta os átomos de calcogênio atuando de forma diferenciada. Na parte central, os átomos de calcogênio formam uma ponte do tipo $[\mu_3\text{-E}]^{2-}$ entre três centros metálicos, enquanto que os grupos $[\text{RE}]^-$ que ocupam a extremidade do composto encontram-se ligados a um único centro metálico.

Na estrutura (iii) verifica-se a presença de dois grupos, $[\text{RE}]^-$ e $[\text{R}_2\text{E}]$, que atuam de maneira diferenciada. Um grupo $[\mu\text{-ER}]^-$ atua como ponte entre dois centros metálicos. O outro grupo $[\text{R}_2\text{E}]$ se apresenta na forma neutra e atua como ligante doador de par de elétrons para o centro metálico.

Na estrutura (iv) o átomo de calcogênio central $[\mu_4\text{-E}]^{2-}$ encontra-se ligado a quatro centros metálicos, enquanto que os grupos $[\mu\text{-ER}]^-$ encontram-se ligados a dois centros metálicos.

Na estrutura (v) dois grupos $[\mu\text{-ER}]^-$ atuam como ponte fazendo a conexão entre dois centros metálicos. Os outros grupos $[\text{RE}]^-$ terminais completam a esfera de coordenação de cada centro metálico. A diferença entre as estruturas (v) e (vi) está nos ligantes terminais que completam a esfera de coordenação de cada centro metálico.

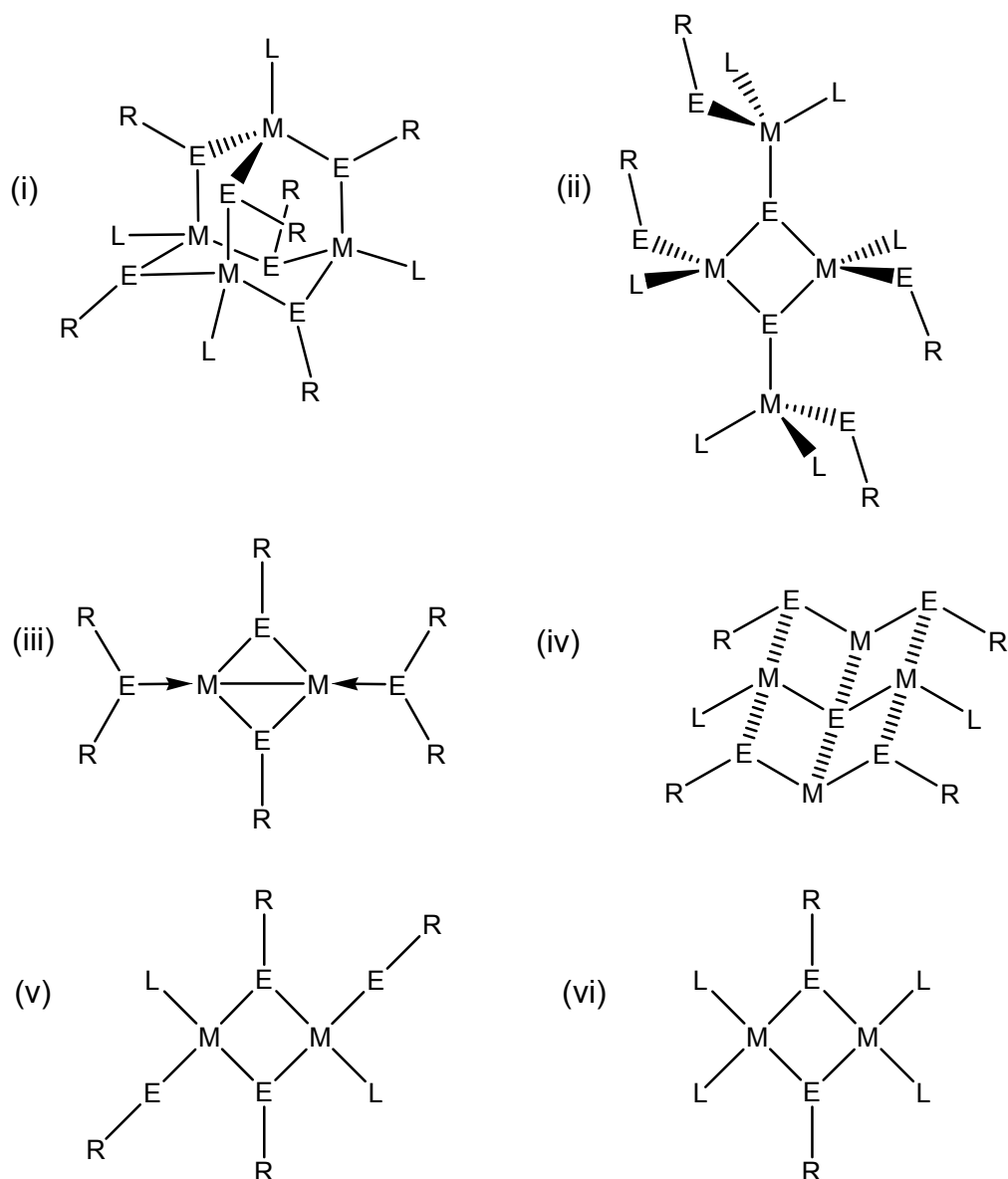


Figura 2. Estruturas mais comuns de calcogenolatos metálicos.³⁰

Como exemplos de compostos contendo esses tipos de interações, serão apresentados a seguir os principais compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) (onde, $M = Hg^{II}, Pd^{II}$; $E = Se, Te$; $R = \text{aril}$) descritos na literatura.

3.5 Compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) (onde, M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aril)

Em 1996, Fenske e colaboradores sintetizaram o composto [Hg₃₂Se₁₄(SePh)₃₆] a partir da reação de [Fe(CO)₄(HgCl)₂] e PhSeSiMe₃ em tolueno. Trata-se do primeiro exemplo de um composto contendo unicamente HgSe no seu núcleo. O núcleo desse composto é constituído por treze unidades adamantóides fundidas, semelhante à estrutura da esfarelita (blenda de zinco, ZnS), conforme representado na Figura 3.³¹

Pode-se observar nesta estrutura, que os quatro átomos de mercúrio terminais, localizados nos vértices de um tetraedro, possuem geometria de coordenação trigonal planar distorcida, enquanto os demais átomos de mercúrio presentes na estrutura apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Suas esferas de coordenação são formadas por ligantes do tipo [μ-SePh]⁻, [μ₄-Se]²⁻ e [μ₃-Se]²⁻.

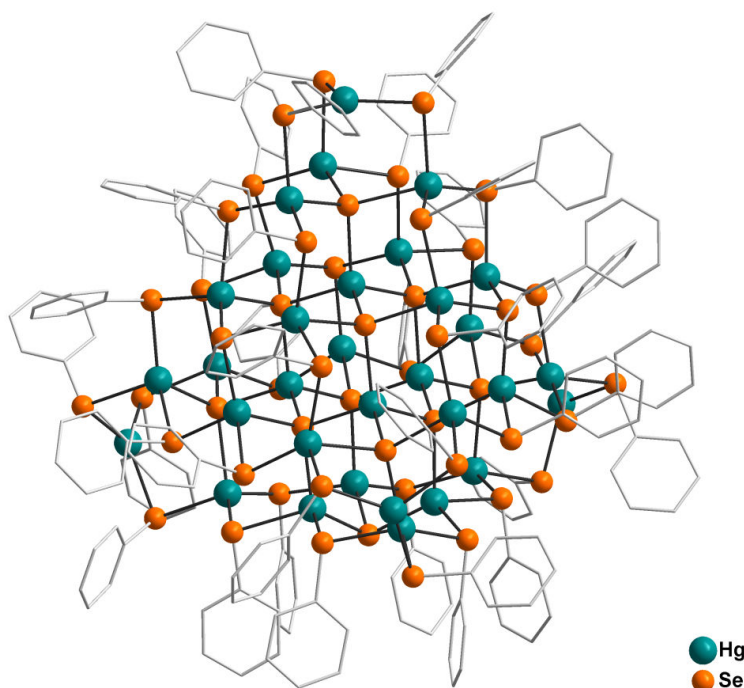


Figura 3. Projeção da estrutura molecular do composto [Hg₃₂Se₁₄(SePh)₃₆].³¹ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

No ano de 1998, Fenske e colaboradores sintetizaram os compostos $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ e $(\text{HP}^t\text{Bu}_3)_2[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}]$ a partir da reação de HgCl_2 , P^tBu_3 e PhSeSiMe_2 em tolueno. Os dois compostos são isolados simultaneamente da mesma reação.³⁰ O composto $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ apresenta-se na forma de um dímero centrossimétrico, no qual duas unidades $\{\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{P}^t\text{Bu}_3)\}$ estão conectadas por dois ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$, conforme demonstrado na Figura 4.

O composto $(\text{HP}^t\text{Bu}_3)_2[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}]$ apresenta uma estrutura bastante similar ao composto descrito anteriormente. Os dois ligantes P^tBu_3 são substituídos por dois ligantes terminais $[\text{SePh}]^-$, resultando em uma espécie dianiônica $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}]^{2-}$, que é estabilizada por duas moléculas de $[\text{HP}^t\text{Bu}_3]^+$.

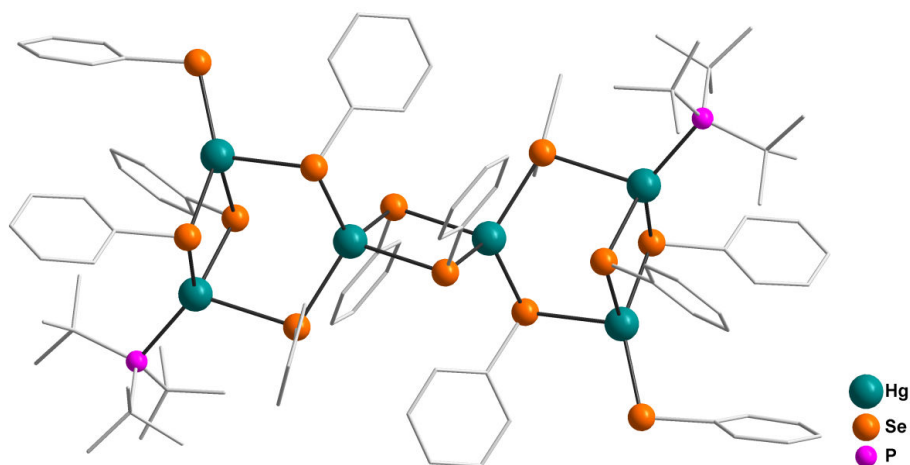


Figura 4. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$.³⁰ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

No ano de 2002, Eichhöfer e colaboradores sintetizaram o composto $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^i\text{Pr})_4]$ a partir da reação do HgCl_2 , PPh_2^iPr , PhSeSiMe_3 e $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$. O núcleo deste composto é constituído por quatro unidades adamantóides, que equivale a um fragmento tetraédrico da estrutura da esfarelita (blenda de zinco, ZnS), conforme está representado na Figura 5.³² Neste composto, todos os átomos de mercúrio apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Quatro átomos de mercúrio terminais, que ocupam os vértices de um tetraedro, possuem suas esferas de coordenação formadas por três ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ e um ligante PPh_2^iPr . Os outros seis

átomos de mercúrio centrais possuem suas esferas de coordenação formadas por dois ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ e dois ligantes $[\mu_3\text{-Se}]^{2-}$.

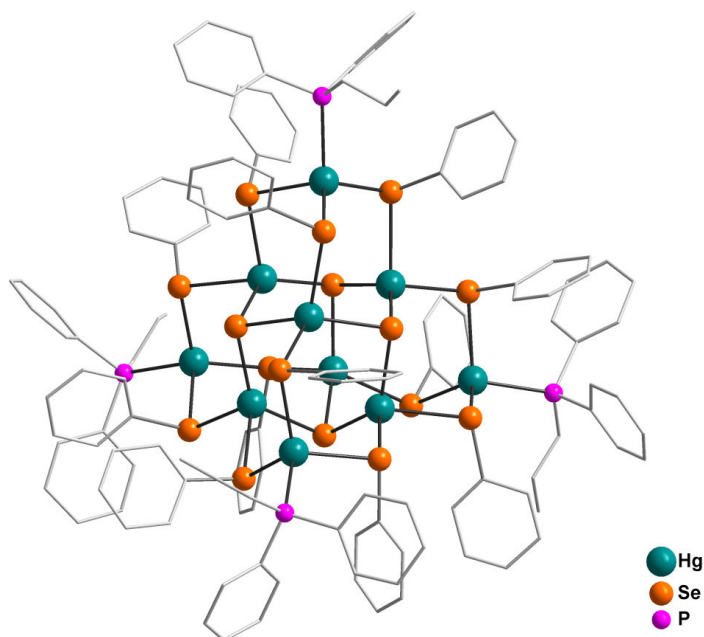


Figura 5. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_4]$.³² Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Em 2004, Lang e colaboradores relataram a síntese e análise estrutural por difração de raios X em monocristal dos compostos $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3] \cdot 2\text{DMSO}$.³³ O composto $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$ foi obtido através da reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e PPh_3 em THF, e sua estrutura está representada na Figura 6.

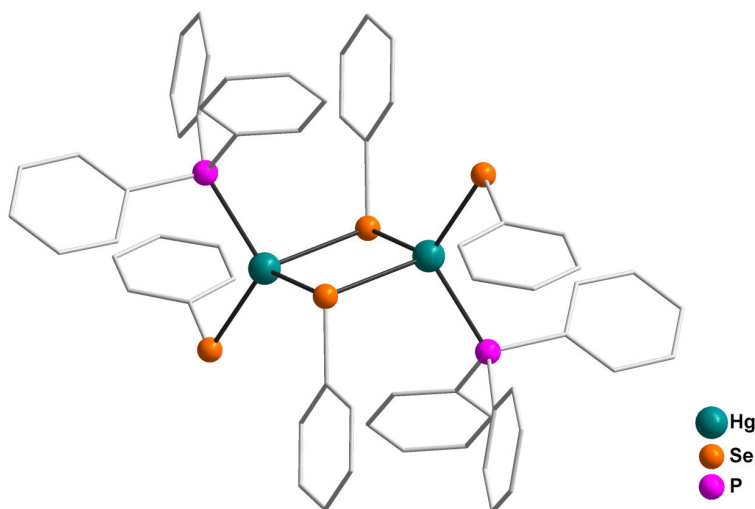


Figura 6. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$.³³ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A estrutura desse composto apresenta-se na forma de um dímero centrossimétrico, o qual é constituído por duas unidades assimétricas. Os ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ conectam essas duas unidades que são relacionadas por um centro de inversão localizado no centro da molécula. A esfera de coordenação dos átomos de mercúrio é formada por dois ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$, um ligante $[\text{SePh}]^-$ e um ligante PPh_3 .

O segundo composto descrito por Lang e colaboradores foi sintetizado utilizando reações de redistribuição entre $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgBr_2 em DMSO. Esse composto apresenta fórmula $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3]\cdot 2\text{DMSO}$ e a representação de sua estrutura molecular está demonstrada na Figura 7. Nessa estrutura os átomos de mercúrio e selênio se encontram alternados, formando um anel de seis membros - Hg_3Se_3 - em uma conformação do tipo cadeira. A esfera de coordenação dos átomos de mercúrio é completada por um átomo de bromo, conferindo a eles uma geometria de coordenação primária trigonal plana. Observa-se que existem duas moléculas de DMSO na estrutura, sendo que cada molécula ocupa um dos lados do anel de seis membros formados pelos átomos de mercúrio e selênio. Pode-se observar que os átomos de oxigênio das moléculas de DMSO estão orientados para o centro do anel, e possuem uma fraca interação com os átomos de mercúrio presentes no núcleo do composto. Levando em consideração essas interações, os átomos de mercúrio passam a apresentar uma geometria de coordenação quadrática piramidal distorcida.³³ Também foram sintetizados e reportados pelos autores os compostos análogos de telúrio $[\text{Hg}_3\text{X}_3(\text{TePh})_3]\cdot 2\text{DMSO}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$).²²

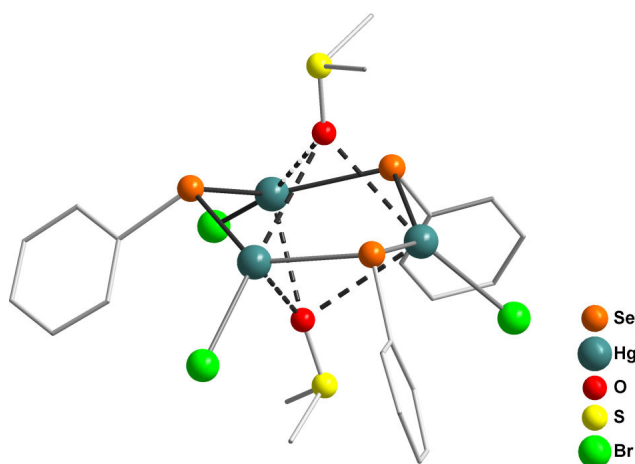


Figura 7. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3]\cdot 2\text{DMSO}$.³³ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Em 2008, Lang e colaboradores, através de reações de redistribuição, sintetizaram o composto $[\text{Hg}_5\text{Cl}_4(\text{TePh})_6(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{THF}$ a partir da reação entre $\text{Hg}(\text{TePh})_2$, HgCl_2 e PPh_3 em uma mistura de THF/Py.²³

Neste composto, os átomos de mercúrio são conectados através de ligações do tipo $[\mu\text{-TePh}]^-$ e apresentam geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Três átomos de mercúrio têm sua esfera de coordenação completada por ligantes Cl^- , e os outros dois átomos de mercúrio têm sua esfera de coordenação completada por ligantes PPh_3 . A estrutura desse composto está representada na Figura 8.

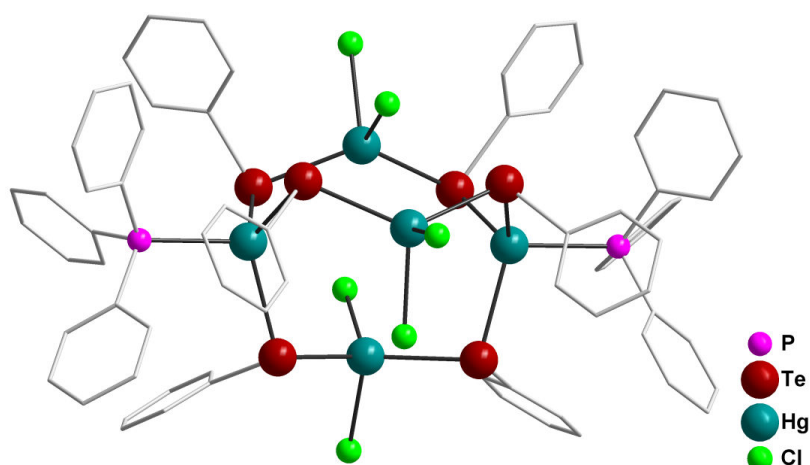


Figura 8. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_5\text{Cl}_4(\text{TePh})_6(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{THF}$.²³ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (THF).

Em 2009, dando continuidade aos seus estudos sobre reações de redistribuição, Lang e colaboradores sintetizaram o composto $[\text{Hg}_4\text{I}(\text{SePh})_7(\text{DMF})]_n$ a partir da reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgI_2 em DMF, utilizando 4,4'-bipy como coligante.²⁴ Na Figura 9 está representada a estrutura deste composto, na qual se pode observar que a unidade assimétrica consiste em uma unidade adamantóide, formada por sete ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ que conectam os quatro átomos de mercúrio. A esfera de coordenação de dois átomos de mercúrio é completada por quatro ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$. Um dos átomos de mercúrio presentes na estrutura possui sua esfera de coordenação completada por um ligante I^- , enquanto o outro átomo de mercúrio possui sua esfera de coordenação completada por um ligante DMF.

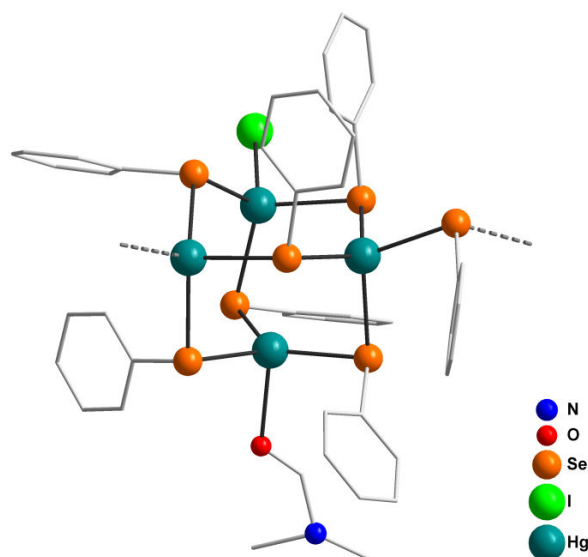


Figura 9. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_4\text{I}(\text{SePh})_7(\text{DMF})]_n$.²⁴ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

As unidades adamantóides encontram-se conectadas, formando um polímero de coordenação unidimensional ao longo do eixo cristalográfico c , como pode ser observado na Figura 10.

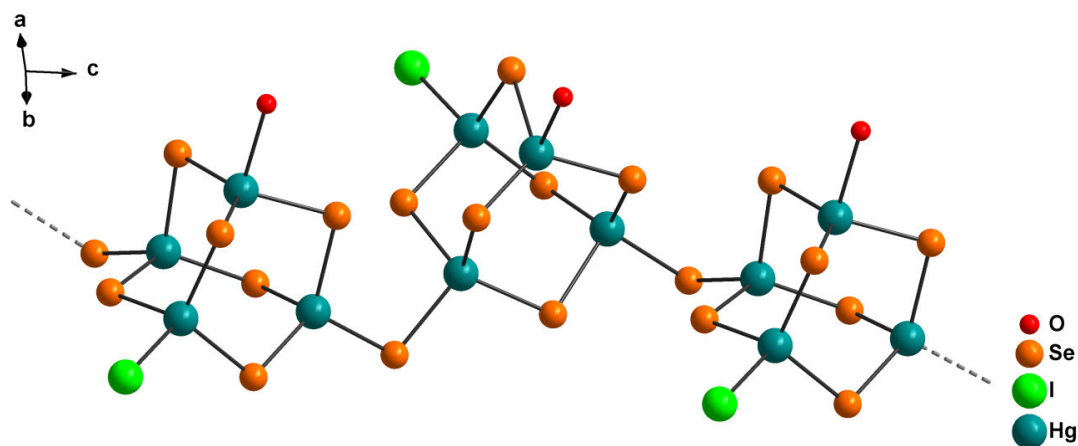


Figura 10. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto $[\text{Hg}_4\text{I}(\text{SePh})_7(\text{DMF})]_n$ ao longo do eixo cristalográfico c .²⁴ Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos orgânicos.

Outros compostos isoestruturais a este, como por exemplo, $[\text{Hg}_4\text{Cl}(\text{SePh})_7(\text{Py})]_n$,²⁴ $[\text{Hg}_4\text{I}(\text{TePh})_7(\text{Py})]_n$,²⁵ $[\text{Cd}_4\text{Cl}(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)]_n$,³⁴ $[\text{Cd}_4\text{Br}(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)]_n$ ³⁴ e $[\text{Cd}_4\text{Br}(\text{SePh})_7(\text{PCy}_3)]_n$ ³⁵ foram sintetizados pelo mesmo grupo e descritos na literatura.

Em 2012, Lang e colaboradores sintetizaram uma série de compostos do tipo $[M(DPPMO_2)_3][Hg_4X_4(SePh)_6] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ (onde, $M = Mg$, $X = Cl^-$, Br^- e I^- ; $X = Br^-$, $M = Fe$, Co e Ni) através da reação entre o $Hg(SePh)_2$ com o respectivo haleto metálico, utilizando-se $DPPMO_2$ como ligante.²⁸

Suas estruturas são constituídas por um composto aniônico na forma de um adamantano, que é estabilizado por um complexo octaédrico catiônico, formado por três ligantes $DPPMO_2$ e um centro metálico M^{2+} , conforme representado na Figura 11. A esfera de coordenação dos átomos de mercúrio é formada por um ligante X^- e três ligantes $[SePh]^-$, conferindo a eles geometria de coordenação tetraédrica distorcida.

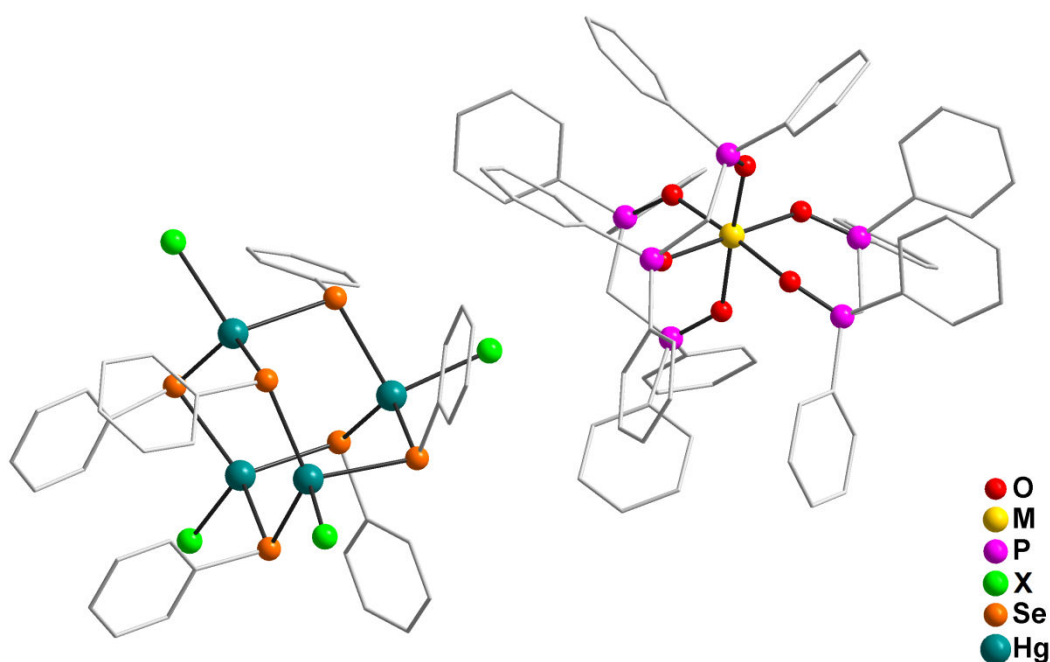


Figura 11. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[M(DPPMO_2)_3][Hg_4X_4(SePh)_6] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ (onde, $M = Mg$, $X = Cl^-$, Br^- e I^- ; $X = Br^-$, $M = Fe$, Co e Ni).²⁸ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (DMF e H_2O).

Dando continuidade aos seus estudos, Lang e colaboradores sintetizaram o composto $[Hg_6Cu_4(SePh)_{16}]$, a partir da reação entre $Hg(SePh)_2$ e Cu^I , utilizando-se $P(p\text{-toluil})_3$ como coligante.²⁷

Trata-se de um composto heterometálico, constituído pelos metais Hg^{II} e Cu^I , conforme pode ser verificado na Figura 12. Esse composto apresenta um núcleo que é constituído por seis átomos de mercúrio e quatro átomos de

cobre. Quatro átomos de mercúrio terminais apresentam um ambiente de coordenação trigonal planar distorcido, e sua esfera de coordenação é formada por três ligantes que atuam em ponte [μ -SePh]. Os outros dois átomos de mercúrio e quatro átomos de cobre estão desordenados sobre seis posições simetricamente equivalentes, e apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Sua esfera de coordenação é formada por dois ligantes que atuam em ponte [μ -SePh] e dois ligantes que atuam em ponte [μ_3 -SePh].

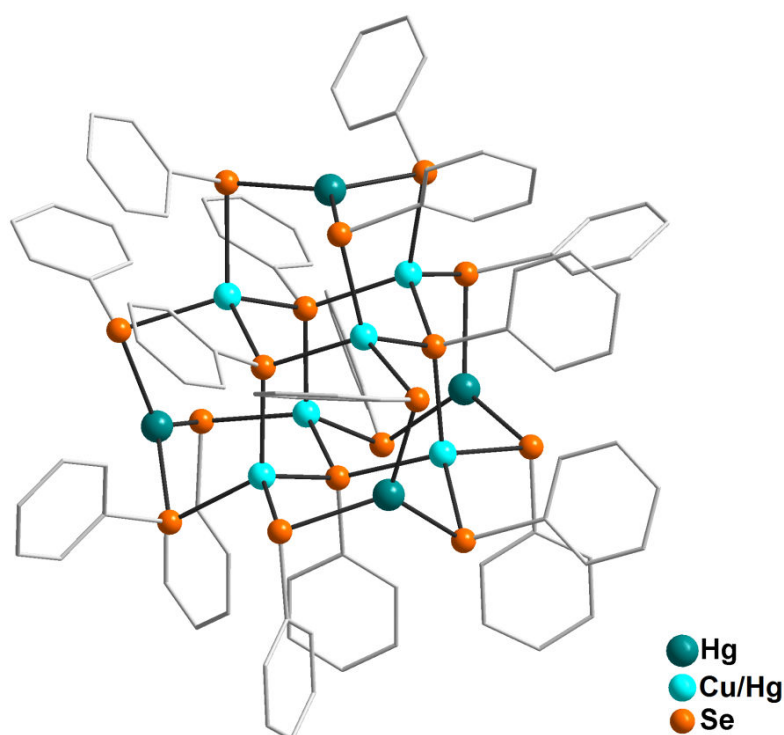


Figura 12. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_6\text{Cu}_4(\text{SePh})_{16}]$.²⁷ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Em 2001, Laitinen e colaboradores prepararam alguns derivados de calcogenolatos metálicos (MER), a partir da adição oxidativa de $(\text{EPh})_2$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) no $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, que geralmente resulta na clivagem da ligação E-E e a formação de compostos derivados de calcogenolatos metálicos contendo ligantes aniônicos em ponte ou ligantes RE^- terminais.²⁹

O composto $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$ foi obtido a partir da reação de $(\text{SePh})_2$ e $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ em diclorometano, e sua estrutura molecular está representada na Figura 13. Trata-se de um composto dinuclear que apresenta um arranjo

coplanar, no qual os átomos de paládio são conectados por ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$. A esfera de coordenação de cada átomo de paládio é formada por dois ligantes que atuam em ponte $[\mu\text{-SePh}]^-$, um ligante $[\text{SePh}]^-$ terminal e um ligante PPh_3 .

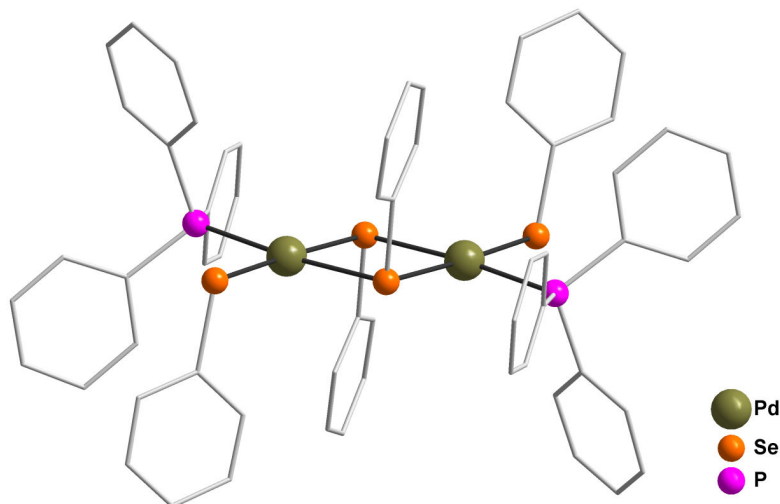


Figura 13. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$.²⁹ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Uma reação análoga à descrita anteriormente, utilizando $(\text{TePh})_2$ ao invés de $(\text{SePh})_2$, levou a obtenção do composto $[\text{Pd}_6\text{Cl}_2\text{Te}_4(\text{TePh})_2(\text{PPh}_3)_6] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$.²⁹ Trata-se de um composto hexanuclear, constituído por dois fragmentos $\{\text{Pd}_3\text{Te}_2\}$, que são conectados por dois ligantes em ponte $[\mu\text{-TePh}]^-$, conforme está demonstrado na Figura 14. Neste composto, quatro átomos de paládio têm suas esferas de coordenação formadas por dois ligantes $[\mu_3\text{-Te}]^{2-}$, um ligante PPh_3 e um ligante $[\mu\text{-TePh}]^-$. Os outros dois átomos de paládio têm suas esferas de coordenação formadas por dois ligantes $[\mu_3\text{-Te}]^{2-}$, um ligante PPh_3 e um ligante Cl^- .

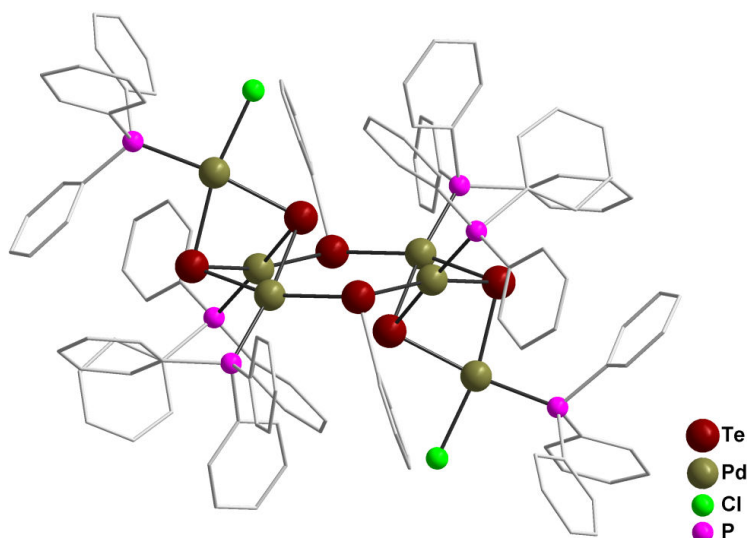


Figura 14. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_6\text{Cl}_2\text{Te}_4(\text{TePh})_2(\text{PPh}_3)_6] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$.²⁹ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (CH_2Cl_2).

Os autores afirmam, que enquanto a adição oxidativa de $(\text{SePh})_2$ no $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ leva principalmente à clivagem da ligação Se-Se, a adição oxidativa de $(\text{TePh})_2$ leva à clivagem da ligação Te-Te e C-Te, como pôde ser observado para os compostos $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Pd}_6\text{Cl}_2\text{Te}_4(\text{TePh})_2(\text{PPh}_3)_6] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ descritos anteriormente.²⁹

Em 2004, Laitinen e colaboradores sintetizaram o composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)]$ através da reação entre $[\text{SePh}]^-$, que é gerado *in situ* pela redução de $(\text{SePh})_2$ com NaBH_4 , e $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ em diclorometano. Essa reação envolve a metodologia de autoassociação de blocos de montagem básicos.³⁶ A estrutura molecular desse composto está representada na Figura 15. Esse composto é muito semelhante ao composto $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$, descrito pelos mesmos autores no ano de 2001. Trata-se de um composto dinuclear que apresenta um arranjo coplanar, no qual os átomos de paládio são conectados por ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$. Cada átomo de paládio faz quatro ligações, duas com os átomos de selênio dos ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$, uma com um ligante Cl^- terminal e outra com um ligante PPh_3 , conferindo uma geometria de coordenação quadrática distorcida.

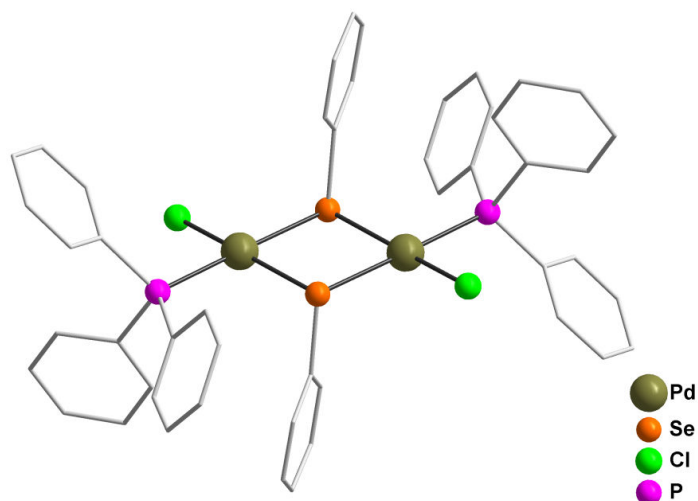


Figura 15. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)]$.³⁶ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

No ano de 2006, Oilunkaniemi e colaboradores sintetizaram o composto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{SePh}_2)_2]$ a partir da reação entre $(\text{SePh})_2$ e $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH}_2)_2]$ em diclorometano.³⁷ A estrutura molecular desse composto está representada na Figura 16.

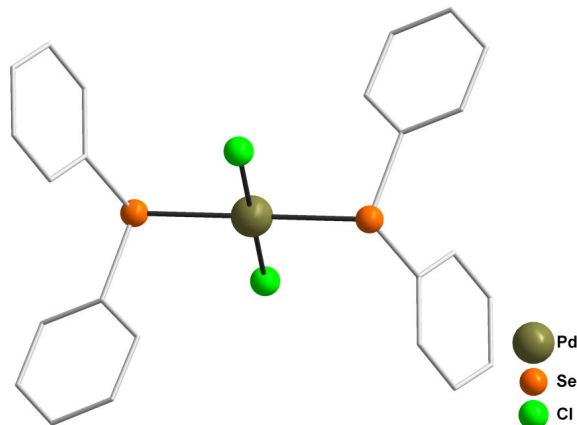


Figura 16. Projeção da estrutura molecular do composto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{SePh}_2)_2]$.³⁷ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Sua estrutura é constituída por um átomo de paládio, dois ligantes selenoéter $[\text{SePh}_2]$ e dois ligantes Cl^- . O átomo de paládio tem sua esfera de coordenação formada por dois grupamentos selenoéter $[\text{SePh}_2]$ e dois ligantes Cl^- , conferindo a ele uma geometria de coordenação quadrática distorcida.

Dando continuidade aos seus estudos, em 2010, Oilunkaniemi e colaboradores sintetizaram o composto $[\text{Pd}_6\text{Te}_4(\text{TePh})_4(\text{PPh}_3)_6] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$, através da reação entre $[\text{TePh}]^-$, que é gerado *in situ* pela redução do $(\text{TePh})_2$ com NaBH_4 , e $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ em benzeno.³⁸

Esse composto é constituído por dois fragmentos $\{\text{Pd}_3\text{Te}_2\}$ que são conectados por ligantes $[\mu\text{-TePh}]^-$, resultando em um composto hexanuclear. Os átomos de paládio apresentam uma geometria de coordenação quadrática distorcida.

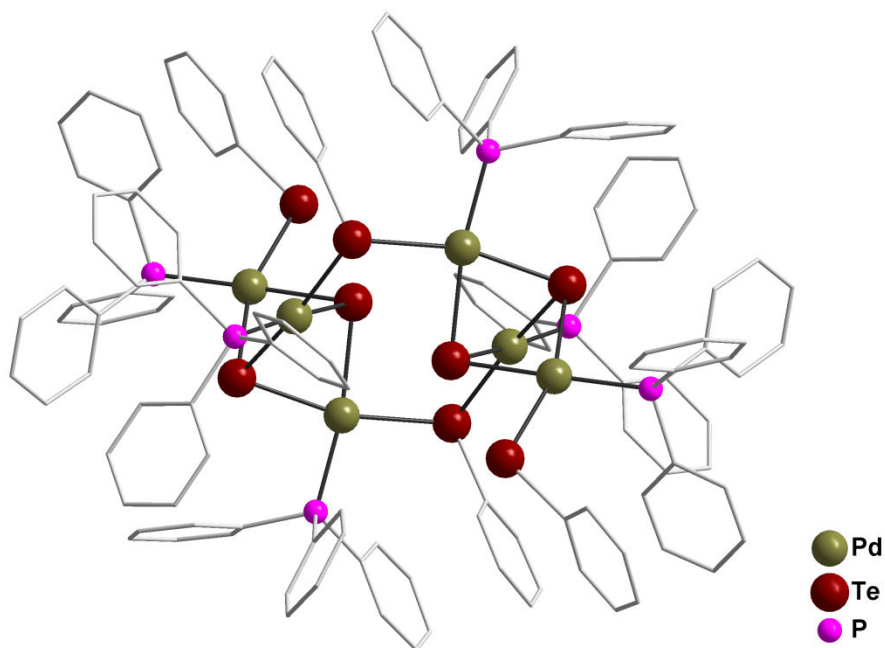


Figura 17. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_6\text{Te}_4(\text{TePh})_4(\text{PPh}_3)_6] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$.³⁸ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (C_6H_6).

Em 2011, Singh e colaboradores sintetizaram os compostos $[(o\text{-toluil-Te})_2\text{OPd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ e $[\text{Pd}(o\text{-toluil})(\text{di-}o\text{-toluil-Te})_2\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2]$ a partir da reação entre o telureto de di-*o*-toluil e $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ em tolueno.³⁹

A estrutura molecular do composto $[(o\text{-toluil-Te})_2\text{OPd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ está representada na Figura 18. Sua estrutura é constituída por um ligante bidentado, $(o\text{-toluil-Te})_2\text{O}$, que se encontra coordenado ao átomo de paládio através de dois átomos de telúrio. A esfera de coordenação do átomo de paládio é completada por átomos de oxigênio, provenientes de dois ligantes $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$, conferindo ao átomo de paládio uma geometria de coordenação quadrática distorcida. Observa-se nesse composto a existência de ligações

secundárias Te...O, de natureza intramolecular. O comprimento da ligação secundária Te...O é de 2,4022(11) Å, no entanto mais curta que a soma dos raios de van der Waals para os átomos envolvidos (3,65 Å).

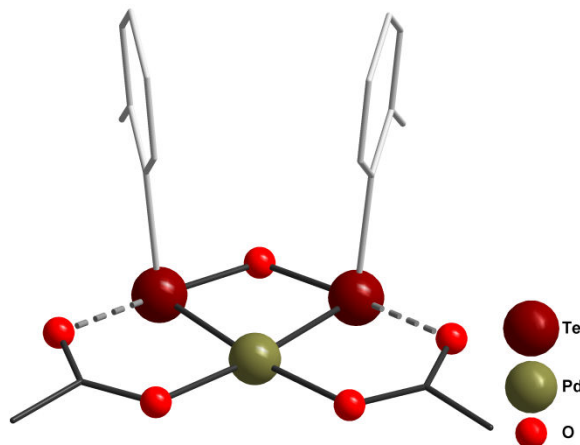


Figura 18. Projeção da estrutura molecular do composto $[(o\text{-toluil-Te})_2\text{OPd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$.³⁹ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Os autores relatam que a presença de oxigênio na composição do ligante $(o\text{-toluil-Te})_2\text{O}$ pode ser justificada pela ocorrência da hidrólise parcial do telureto de di-*o*-toluil utilizado como material de partida. Isso tudo em decorrência da presença de água no meio, visto que, a ação da água favorece a clivagem da ligação C-Te.³⁹

O composto $[\text{Pd}(o\text{-toluil})(\text{di-}o\text{-toluil-Te})]_2\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2$, também sintetizado por Singh e colaboradores, apresenta uma disposição linear dos átomos de paládio, conforme pode ser observado em sua estrutura molecular na Figura 19. Os átomos de paládio são conectados por ligantes $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$ que atuam em ponte. Nessa estrutura, observa-se a existência de ligações secundárias Pd...Pd de natureza intramolecular. O comprimento da ligação secundária Pd...Pd é de 3,0483(4) Å, no entanto mais curta que a soma dos raios de van der Waals para os átomos envolvidos (4,10 Å).³⁹

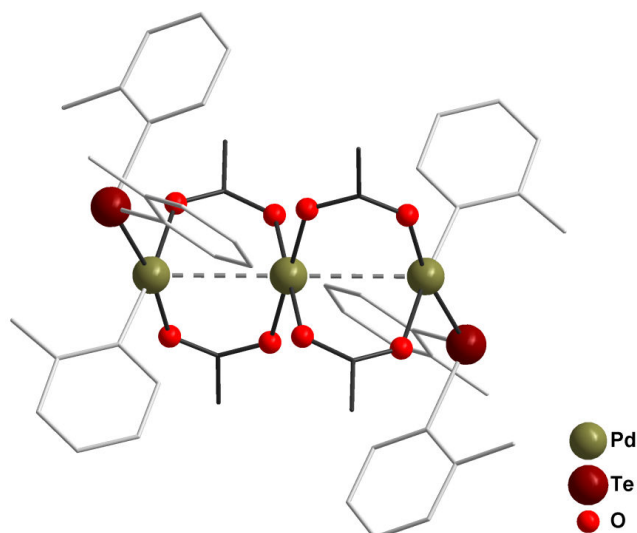


Figura 19. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}(\text{o-toluil})(\text{di-o-toluil-Te})]_2\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2$.³⁹ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Os mesmos autores sintetizaram o composto tetranuclear $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-Se-o-toluil})]_4$, através da reação entre o seleneto de di-*o*-toluil e $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ em tolueno.³⁹ Neste composto, os átomos de paládio estão dispostos na forma de um retângulo, com duas unidades $\{\text{Pd}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\}^{2+}$ ($\text{Pd}\cdots\text{Pd}$: 2,864(18) Å) conectadas por quatro ligantes $[\mu\text{-Se-o-toluil}]^-$ ($\text{Pd}\cdots\text{Pd}$: 3,438(13) Å).

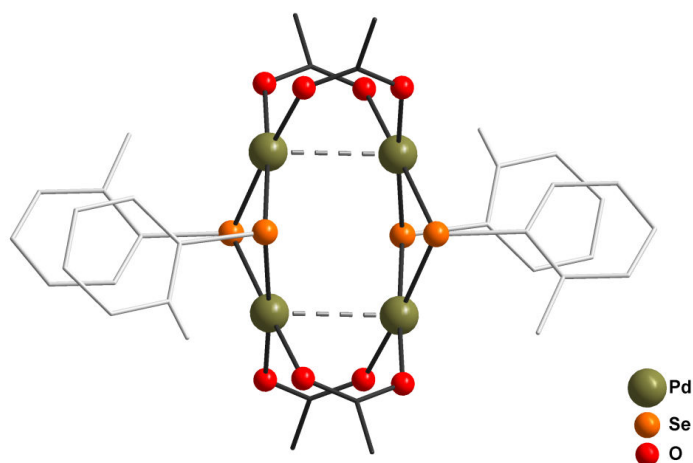


Figura 20. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-Se-o-toluil})]_4$.³⁹ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Outros compostos envolvendo calcogênios e outros centros metálicos podem ser encontrados em artigos de revisão específicos.^{9,15,16}

3.6 Aspectos relacionados aos *band gap* de compostos derivados de calcogenolatos metálicos

Os compostos derivados de calcogenolatos metálicos encontram-se na fronteira entre compostos moleculares e *bulk materials* (ex.: HgTe, CdSe), de modo que seus núcleos são constituídos basicamente por metal e calcogênio. Sendo assim, os compostos derivados de calcogenolatos metálicos e os *bulk materials* apresentam uma relação estrutural bem clara, uma vez que o seu núcleo é composto basicamente pelo *bulk material* correspondente. Os compostos derivados de calcogenolatos metálicos exibem uma dependência das suas propriedades ópticas e eletrônicas em função da sua forma, tamanho e composição. Dessa maneira, quanto maior for o núcleo do composto, cada vez mais suas propriedades se assemelham com as propriedades do material semicondutor (*bulk material*).⁹⁻¹² Tendo em vista que os compostos derivados de calcogenolatos metálicos apresentam frequentemente características semicondutoras, a determinação do *band gap* a partir da análise de espectroscopia no ultravioleta-visível é de fundamental importância.

O *band gap* refere-se ao valor mínimo de energia que se deve fornecer para que um elétron situado na banda de valência (banda de menor energia, equivalente ao conjunto dos orbitais ligantes) seja promovido para a banda de condução (banda de maior energia, equivalente ao conjunto de orbitais anti-ligantes). Quando o valor energético de *band gap* é alto, acima de 4 eV, há uma grande dificuldade de se promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, sendo esta propriedade característica dos materiais isolantes. Por outro lado, há materiais cujos valores de *band gap* são nulos ou muito próximos de zero, permitindo que, termodinamicamente, haja uma população considerável de elétrons ocupando a banda de condução. Isto decorre da interpenetração entre a banda de valência e a banda de condução, em muitos casos não existindo *band gap*, ou sendo este desprezível. Nestes casos, os elétrons migram facilmente de uma banda para outra, sendo esta a característica principal dos materiais condutores. Por fim, há uma classe de materiais cujas características encontram-se na fronteira entre os materiais isolantes e os materiais condutores. Nesta classe, os valores de *band gap* variam entre 0 e 4 eV aproximadamente e sob certas condições, como

temperaturas elevadas ou interação com radiação externa, a promoção de elétrons para a banda de condução torna-se facilitada. A esta classe de compostos denomina-se semicondutores.^{40,41}

Fenske e colaboradores descrevem os valores de *band gap* determinados para alguns compostos derivados de calcogenolatos metálicos (CdSePh), a partir do espectro de absorção na região do ultravioleta-visível. Nesse trabalho os autores descrevem a relação dos valores de *band gap* em função do tamanho do núcleo dos compostos, uma vez que eles apresentam a mesma composição. Uma relação bem definida é observada: quanto maior é o núcleo do composto, menor é o *gap* de energia entre o HOMO e o LUMO, de modo que suas propriedades se assemelham cada vez mais com as propriedades do material semicondutor (*bulk material* - CdSe). Observa-se que à medida que aumenta o tamanho do núcleo do composto, o valor de *band gap* diminui: [Cd₁₀Se₄(SePh)₁₂(PPr₃)₄] (3,88 eV), [Cd₁₇Se₄(SePh)₂₄(PPh₂Pr)₄]²⁺ (3,42 eV) e [Cd₃₂Se₁₄(SePh)₃₆(PPh₃)₄] (3,32 eV).⁹

No entanto, se analisarmos compostos que apresentam composições diferentes, o tamanho dos seus núcleos não irá refletir diretamente nos valores de *band gap*. Com isso, uma analogia entre valores de *band gap* a partir do tamanho dos seus núcleos não pode ser realizada quando os compostos a serem analisados apresentarem composição diferente entre si.

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.⁴² Selênio e telúrio elementar (Aldrich) foram secos em estufa a uma temperatura de 100 °C durante 10 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) e 2-bromomesitileno (Aldrich) foram previamente destilados antes de sua utilização. Os demais reagentes (Aldrich e Vetec) empregados nas sínteses foram utilizados sem tratamento prévio. Os experimentos para a síntese dos compostos descritos neste trabalho foram conduzidos sob atmosfera inerte de Argônio e os procedimentos de cristalização foram realizados em condições normais.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Análise Elementar

As análises elementares (C, H, N) dos compostos **1-18** foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*) pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP.

4.2.2 Ponto de Fusão

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

4.2.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia no ultravioleta-visível no estado sólido dos compostos **1-5** e **7-17**, na faixa de 200 – 800 nm, foram realizadas em um Espectrofotômetro Cary 5000 equipado com acessório de reflectância difusa, pertencente ao Laboratório Laser&Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS.

Essas análises foram realizadas com a finalidade de estimar qualitativamente o *band gap* dos compostos no estado sólido. Para a realização da medida, primeiramente, foi obtida uma linha de base: a intensidade da luz refletida por uma placa padrão de PTFE (politetrafluoretileno), R_{Std} , e o sinal de ruído do detector, $R_{Ruído}$ (neste caso não é colocada amostra no acessório de reflectância difusa durante a aquisição). Em um segundo momento, a intensidade da luz refletida pela amostra ($R_{Amostra}$) foi medida e a reflectância difusa da amostra foi determinada pela seguinte relação: $R = (R_{Amostra} / (R_{Std} - R_{Ruído}))$.

Os espectros de reflectância difusa foram convertidos em dados de absorvância, a partir da função *Kubelka-Munk*. Dessa forma, a medida do *band gap* dos compostos pode ser estimada pelos espectros de UV-Vis de reflectância difusa e calculada a partir do modelo *Kubelka-Munk*.⁴³ Segundo o modelo *Kubelka-Munk*, para obter uma camada com uma espessura infinita, o coeficiente de absorção do material (α) pode estar relacionado com a reflectância difusa da amostra (r) pela função de *Kubelka-Munk*, onde s é o coeficiente de dispersão do material:⁴³

$$\left(\frac{\alpha}{s}\right) = \frac{(1-r)^2}{2r} \quad \text{Equação 7}$$

Experimentalmente, esta expressão pode ser aplicada a amostras de pó, uma vez que a camada formada a partir do pó é contínua e se comporta como um meio infinito.⁴³ No caso dos compostos analisados, a camada de composto satisfaz esses requisitos, de modo que foi possível calcular o *band gap* (E_g) através do espectro de absorção da amostra calculado a partir da Equação 7.⁴⁴

O *band gap* para cada um dos compostos foi obtido através da tabulação de $(\alpha/s)^2$ versus energia, com subsequente extrapolação da parte linear da curva ascendente até o eixo de energia (eV). O ponto de interseção da linha tangente com o eixo de energia consiste no início da absorção da primeira transição óptica permitida, e é considerado como o *band gap* do composto.⁴⁴

Os espectros de reflectância difusa dos compostos na região do UV-Vis encontram-se no Anexo B.

4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia no infravermelho dos compostos **1-5** e **7-18** foram realizadas em um Espectrofotômetro Bruker Tensor-27 Sample Compartment RT-DLaTGS, com uma janela espectral de 4000 - 400 cm^{-1} , localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se o composto na forma de uma pastilha sólida com matriz de brometo de potássio (2 - 5 mg do composto para cada 50 mg de brometo de potássio).

4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos compostos **3** e **5** foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo DTG-60, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Foi utilizada uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Foi utilizado um cadinho de alumina e a quantidade de amostra pesada foi de 5-20 mg.

4.2.6 Difração de Raios X em Monocristal

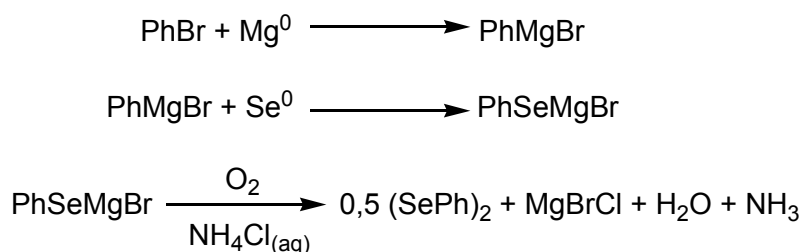
A coleta dos dados de difração de raios X dos compostos **1-18** foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector), utilizando a radiação de Mo $K\alpha$ (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química da

Universidade Federal de Santa Maria. Todas as estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵ 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 DIAMOND⁴⁶ e ORTEP⁴⁷. As Tabelas 1-8 reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos 1-18.

4.3 Procedimentos Experimentais

4.3.1 Síntese dos Reagentes de Partida

4.3.1.1 Síntese de $(\text{SePh})_2$ ⁴⁸



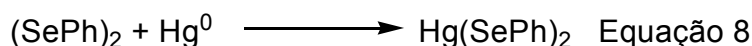
Esquema 2. Reações para obtenção de $(\text{SePh})_2$.

A um balão de 500 mL com três bocas, contendo 4,62 g (190 mmol) de magnésio ativado em 250 mL de éter etílico anidro, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, adicionou-se, vagarosamente, 29,83 g (20 mL; 190 mmol) de bromobenzeno previamente destilado, através de um funil de adição de líquidos, sob atmosfera de Argônio. Em seguida, foram acrescentados alguns cristais de iodo elementar e o sistema foi aquecido ($T = 50^\circ\text{C}$) até se dar o início da reação. Após o consumo do magnésio (a solução foi gradualmente tornando-se acinzentada), acrescentou-se 15 g (190

mmol) de selênio elementar em porções. Após a adição total do selênio, 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 de reação. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera normal durante 3 horas para oxidação. Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em um rotaevaporador, resultando em um óleo de coloração amarela. O produto bruto foi cristalizado em etanol e os cristais amarelos de $(\text{SePh})_2$ obtidos foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Se}_2$ ($312,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 83% (24,66 g) baseado no bromobenzeno utilizado; Ponto de fusão: $61 - 63^\circ\text{C}$.

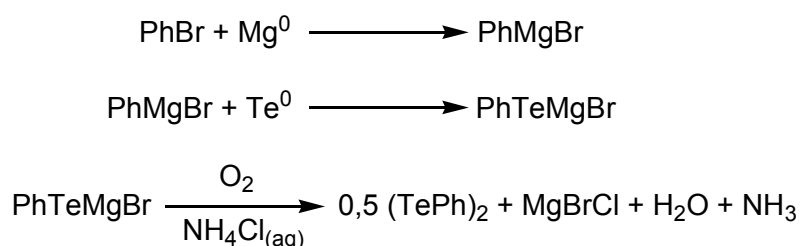
4.3.1.2 Síntese de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ ⁴⁹



A um balão de 100 mL adicionou-se 5 g (16,02 mmol) de disseleneto de difenila e 50 mL de tolueno. Após a solubilização do $(\text{SePh})_2$, acrescentou-se 3,21 g (16,02 mmol) de mercúrio elementar. O meio de reação foi mantido a uma temperatura de 50°C durante 6 horas. O sólido amarelo-esverdeado de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela-esverdeada, estável ao ar; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Se}_2\text{Hg}$ ($512,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 92% (7,56 g) baseado no mercúrio utilizado; Ponto de fusão: $144 - 146^\circ\text{C}$.

4.3.1.3 Síntese de $(\text{TePh})_2$ ⁴⁸

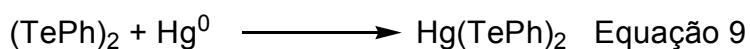


Esquema 3. Reações para obtenção de $(\text{TePh})_2$.

A um balão de 500 mL com três bocas, contendo 2,43 g (100 mmol) de magnésio ativado em 250 mL de tetrahidrofurano anidro, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, adicionou-se, vagarosamente, 15,70 g (10,50 mL; 100 mmol) de bromobenzeno previamente destilado, através de um funil de adição de líquidos, sob atmosfera de Argônio. Em seguida, foram acrescentados alguns cristais de iodo elementar e o sistema foi aquecido ($T = 80^{\circ}\text{C}$) até se dar o início da reação. Após o consumo do magnésio (a solução foi gradualmente tornando-se acinzentada), acrescentou-se 12,76 g (100 mmol) de telúrio elementar em porções e manteve-se o sistema em refluxo brando. Após a adição total do telúrio, agitou-se a mistura por mais 1 hora. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio de reação. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera normal durante 4 horas para oxidação. Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em um rotaevaporador, resultando em um óleo de coloração vermelho-escura. O produto bruto foi cristalizado em hexano e os cristais vermelhos obtidos de $(\text{TePh})_2$ foram secos sob vácuo.

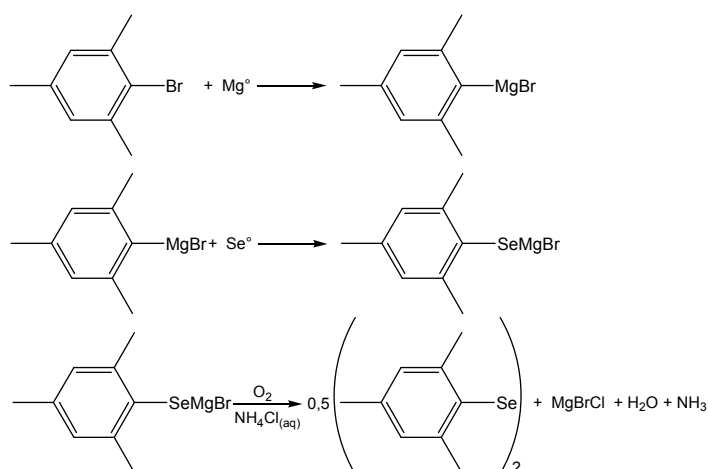
Propriedades: Substância cristalina de coloração vermelha, estável ao ar; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Te}_2$ ($409,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 79% (16,17 g) baseado no bromobenzeno utilizado; Ponto de fusão: $65 - 67^{\circ}\text{C}$.

4.3.1.4 Síntese de $\text{Hg}(\text{TePh})_2$ ²⁵



A um balão de 100 mL adicionou-se 5 g (12,21 mmol) de ditelureto de difenila, o qual foi dissolvido em 50 mL de tolueno. Em seguida, acrescentou-se 2,45 g (12,21 mmol) de mercúrio elementar. O meio de reação foi mantido sob agitação durante 12 horas. O sólido alaranjado de $\text{Hg}(\text{TePh})_2$ obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

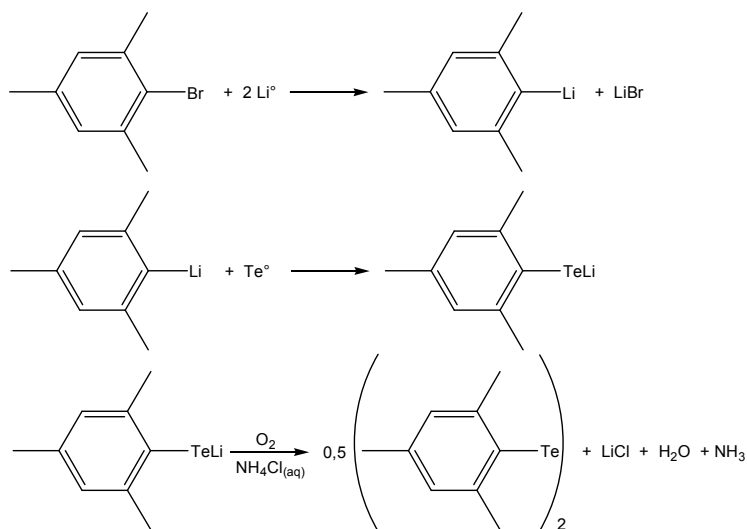
Propriedades: Substância amorfa de coloração alaranjada, estável ao ar; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Te}_2\text{Hg}$ ($610 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 94% (7 g) baseado no mercúrio utilizado; Ponto de fusão: $114 - 116^{\circ}\text{C}$.

4.3.1.5 Síntese de (SeMes)₂⁵⁰

Esquema 4. Reações para obtenção de (SeMes)₂

A um balão de 500 mL com três bocas, contendo 2,86 g (117,62 mmol) de magnésio ativado em 250 mL de éter etílico anidro, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, adicionou-se, vagarosamente, 23,42 g (18 mL; 117,62 mmol) de 2-bromomesitileno previamente destilado, através de um funil de adição de líquidos, sob atmosfera de Argônio. Em seguida, foram acrescentados alguns cristais de iodo elementar e o sistema foi aquecido ($T = 50^\circ\text{C}$) até se dar o início da reação. Após o consumo do magnésio (a solução foi gradualmente tornando-se acinzentada), acrescentou-se 9,29 g (117,62 mmol) de selênio elementar em porções. Após a adição total do selênio, agitou-se a mistura por mais 3 horas e o sistema foi mantido sob refluxo brando. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio de reação. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera normal para oxidação durante 12 horas. Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em um rotaevaporador, resultando em um óleo de coloração amarela. O produto bruto foi cristalizado em éter etílico e os cristais amarelos de (SeMes)₂ obtidos foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Se}_2$ (396,29 g.mol⁻¹); Rendimento: 70% (16,31 g) baseado no 2-bromomesitileno utilizado; Ponto de fusão: 100 – 103°C.

4.3.1.6 Síntese de (TeMes)₂⁵¹

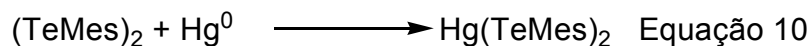


Esquema 5. Reações para obtenção de (TeMes)₂.

A um balão de 250 mL com três bocas, contendo 2,27 g (1,75 mL, 11,4 mmol) de 2-bromomesitileno, 0,16 g de lítio (22,8 mmol) em 100 mL de tetrahidrofurano anidro, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, acrescentou-se 1,46 g de telúrio (11,4 mmol) através de um funil de adição de sólidos, sob atmosfera de Argônio. O sistema foi mantido sob agitação até o consumo total do lítio, durante aproximadamente 12 horas. Em seguida, acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio de reação. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera normal para oxidação por 2 horas. Extraiu-se a mistura com éter etílico e o removeu-se o solvente em um rotaevaporador. O produto bruto foi cristalizado utilizando uma mistura de éter etílico e diclorometano (1:2) e os cristais vermelhos obtidos de (TeMes)₂ foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração vermelha, estável ao ar; C₁₈H₂₂Te₂ (493,57 g.mol⁻¹); Rendimento: 71% (2 g) baseado no 2-bromomesitileno utilizado; Ponto de fusão: 125 – 127°C.

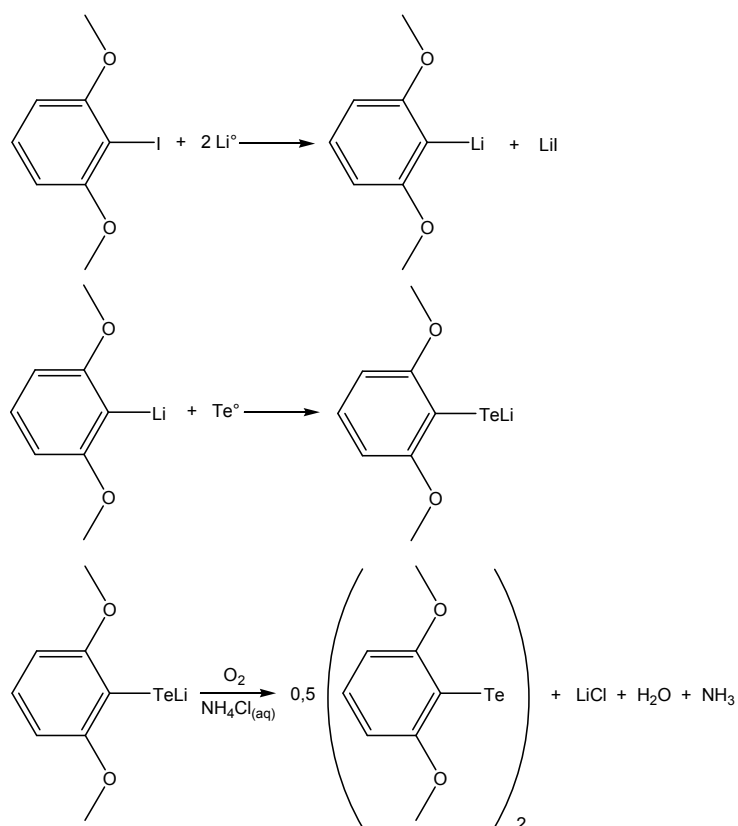
4.3.1.7 Síntese de $\text{Hg}(\text{TeMes})_2$ ⁵²



A um balão de 100 mL adicionou-se 5 g (10,13 mmol) de ditelureto de dimesitila, o qual foi dissolvido em 50 mL de tolueno. Em seguida, acrescentou-se 2,03 g (10,13 mmol) de mercúrio elementar. O meio de reação foi mantido sob agitação durante 12 horas. O sólido amarelo de $\text{Hg}(\text{TeMes})_2$ obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância amorfa de coloração amarela, estável ao ar; $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Te}_2\text{Hg}$ ($694,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 95% (6,68 g) baseado no mercúrio utilizado; Ponto de fusão: 185 – 188°C.

4.3.1.8 Síntese de $\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ ⁵³

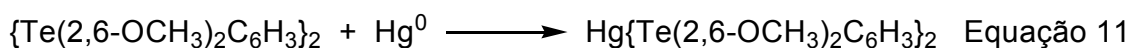


Esquema 6. Reações para obtenção de $\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$.

A um balão de 250 mL com três bocas, contendo 5 g (18,93 mmol) de 1-iodo-2,6-dimetoxibenzeno em 65 mL de tetrahidrofurano anidro, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, acrescentou-se 0,262 g (37,87 mmol) de lítio metálico e 2,41 g (18,93 mmol) de telúrio elementar (porção única), sob atmosfera de Argônio. O sistema permaneceu sob agitação por 18 horas a uma temperatura de 35°C. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio de reação. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera normal para oxidação durante 3 horas. Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em um rotaevaporador. O produto bruto foi cristalizado em uma mistura de éter etílico e diclorometano (3:1) a 0°C. Os cristais vermelhos de $\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ obtidos foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração vermelha, estável ao ar; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Te}_2$ (529,51 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 85% (4,26 g) baseado no 1-iodo-2,6-dimetoxibenzeno utilizado; Ponto de fusão: 131 – 132°C.

4.3.1.9 Síntese de $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ ⁵²



A um balão de 100 mL adicionou-se 5 g (9,44 mmol) de ditelureto de *bis*(2,6-dimetoxibenzeno), que foram dissolvidos em 50 mL de tolueno. Em seguida, acrescentou-se 1,89 g (9,44 mmol) de mercúrio elementar. O meio de reação foi mantido sob agitação durante 12 horas. O sólido amarelo-esverdeado de $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância amorfa de coloração amarela-esverdeada, estável ao ar; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Te}_2\text{Hg}$ (730,10 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 91% (6,27 g) baseado no mercúrio utilizado; Ponto de fusão: 170 – 173°C.

4.3.2 Síntese dos Compostos 1-18

4.3.2.1 Síntese do composto $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (**1a**)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,051 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida, acrescentou-se 0,027 g (0,1 mmol) de HgCl_2 e manteve-se o sistema sob agitação magnética por 10 minutos. Posteriormente, acrescentou-se 0,056 g (0,2 mmol) de PCy_3 e o sistema foi mantido sob agitação magnética durante 4 horas. A solução da reação, de coloração amarela pálida, foi reservada. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina incolor, estável ao ar; $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{Cl}_2\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ (1345,03 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 79% (0,106 g) baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 42,79%, H = 5,59%; calculado: C = 42,86%, H = 5,70%.

4.3.2.2 Síntese do composto $[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (**1b**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **1a**, porém com a adição de 0,036 g (0,1 mmol) de HgBr_2 ao invés de HgCl_2 . Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina incolor, estável ao ar; $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{Br}_2\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ (1433,95 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 82% (0,117 g) baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 40,27%, H = 5,16%; calculado: C = 40,20%, H = 5,34%.

4.3.2.3 Síntese do composto $[\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{Se}(\text{SePh})_9(2,2'\text{-bipy})_2]$ (**2**)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,051 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida, acrescentou-se 0,036 g (0,1 mmol) de HgBr_2 e manteve-se o sistema sob agitação magnética por 10 minutos. Posteriormente, acrescentou-

se 0,031 g (0,2 mmol) de 2,2'-bipy e o sistema foi mantido sob agitação magnética por mais 4 horas. Ao final deste período, obteve-se uma solução amarelo-pálida, a qual foi filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $C_{74}H_{61}Br_5Hg_8N_4Se_{10}$ (3800,14 g.mol⁻¹); Rendimento: 60% (0,046 g) baseado no $Hg(SePh)_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 23,72%, H = 1,57%, N = 1,39%; calculado: C = 23,39%, H = 1,62%, N = 1,47%.

4.3.2.4 Síntese do composto $[Hg_4I_4(SePh)_4(2,2'-bipy)_2] \cdot 2DMF$ (3)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **2**, porém com a adição de 0,045 g (0,1 mmol) de HgI_2 ao invés de $HgBr_2$. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina amarelo-pálida, estável ao ar; $C_{50}H_{50}I_4Hg_4N_6O_2Se_4$ (2392,80 g.mol⁻¹); Rendimento: 68% (0,081 g) baseado no $Hg(SePh)_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 25,23%, H = 2,03%, N = 3,43%; calculado: C = 25,10%, H = 2,11%, N = 3,51%.

4.3.2.5 Síntese do composto $[Hg_4I_2(SePh)_6(phen)_2]$ (4)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,051 g (0,1 mmol) de $Hg(SePh)_2$ dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida, acrescentou-se 0,045 g (0,1 mmol) de HgI_2 e manteve-se o sistema sob agitação magnética por 10 minutos. Posteriormente, acrescentou-se 0,040 g (0,2 mmol) de 1,10-fenantrolina e o sistema foi mantido sob agitação magnética por mais 4 horas. Ao final deste período, obteve-se uma solução de coloração amarelo-pálida, a qual foi então filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina amarelo-pálida, estável ao ar; $C_{60}H_{46}I_2Hg_4N_4Se_6$ (2352,92 g.mol⁻¹); Rendimento: 48% (0,037 g) baseado no

Hg(SePh)₂ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 30,00%, H = 2,02%, N = 2,77%; calculado: C = 30,63%, H = 1,97%, N = 2,38%.

4.3.2.6 Síntese do composto [Hg₈I₂Se(SePh)₁₂(DMF)₂] (5)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **4**, porém com a adição de 0,052 g (0,2 mmol) de trifenilfosfina ao invés de 1,10-fenantrolina. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; C₇₈H₇₄I₂Hg₈N₂O₂Se₁₃ (3956,39 g.mol⁻¹); Rendimento: 62% (0,038 g) baseado no Hg(SePh)₂ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 25,55%, H = 1,92%, N = 0,61%; calculado: C = 23,68%, H = 1,89%, N = 0,71%.

4.3.2.7 Síntese do composto [Pd₁₂(TePh)₂₄]·2DMF (6)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo uma suspensão de 0,061 g (0,1 mmol) de Hg(TePh)₂ em 5 mL de dimetilformamida, adicionou-se 0,022 g (0,1 mmol) de Pd(O₂CCH₃)₂. Observou-se que a coloração da solução mudou de laranja para castanho escuro com formação de um precipitado castanho-escuro. O sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente e, após 2 horas, procedeu-se a filtração. Monocristais apropriados para difração de raios X foram obtidos a partir da solução-mãe e também através da dissolução do precipitado em piridina.

Propriedades: Substância cristalina castanho-escuro, estável ao ar; C₁₅₀H₁₃₄N₂O₂Pd₁₂Te₂₄ (6335,80 g.mol⁻¹); Rendimento: 41% (0,021 g) baseado no Hg(TePh)₂ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 28,07%, H = 1,95%, N = 0,53; calculado: C = 28,43%, H = 2,13%, N = 0,44.

4.3.2.8 Síntese do composto $[\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{TeMes})\}_4(\text{Te}_4\text{O}_{12})] \cdot 1,25\text{DMF} \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ (7)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,069 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}(\text{TeMes})_2$ em 5 mL de dimetilformamida, adicionou-se 0,022 g (0,1 mmol) de $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$. Observou-se que a coloração da solução mudou de amarelo para castanho. O sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 4 horas. A solução foi então filtrada sob celite e 5 mL de isopropanol foram interfaceados na solução-mãe. Monocristais apropriados para difração de raios X foram obtidos a partir desta mistura.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar; $\text{C}_{47,75}\text{H}_{68,25}\text{N}_{1,25}\text{O}_{23}\text{Pd}_4\text{Te}_8$ ($2474,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 12% (0,007 g) baseado no $\text{Hg}(\text{TeMes})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 22,67%, H = 2,23%, N = 0,85%; calculado: C = 23,18%, H = 2,78%, N = 0,71%.

4.3.2.9 Síntese do composto $[\text{Pd}_4(\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (8)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,073 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ dissolvidos em 5 mL de tetrahidrofurano, adicionou-se 0,022 g (0,1 mmol) de $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$. Observou-se que a coloração da solução mudou de amarelo-esverdeado para castanho. O sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente e, após 4 horas, procedeu-se a filtração. Monocristais apropriados para difração de raios X foram obtidos a partir da solução-mãe e também através da dissolução do precipitado em dimetilformamida/isopropanol (1:1).

Propriedades: Substância cristalina vermelho-escura, estável ao ar; $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_{16}\text{Pd}_4\text{Te}_4$ ($1720,78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 54% (0,023 g) baseado no $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 27,41%, H = 2,42%; calculado: C = 27,92%, H = 2,81%.

4.3.2.10 Síntese do composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ (**9**)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,073 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida, adicionou-se 0,018 g (0,1 mmol) de PdCl_2 . Observou-se que a coloração da solução mudou de amarelo-esverdeado para castanho escuro. O sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 1 hora. A solução foi filtrada sob celite e 5 mL de isopropanol foram interfaceados na solução-mãe. Monocristais apropriados para difração de raios X foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina castanho-escura, estável ao ar; $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Hg}_4\text{O}_8\text{Te}_4$ (2003,17 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 18% (0,009 g) baseado no $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 19,43%, H = 1,77%; calculado: C = 19,19%, H = 1,81%.

4.3.2.11 Síntese do composto $[\text{Pd}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_6(\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_6]\cdot 2\text{DMF}$ (**10**)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,097 g (0,133 mmol) de $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida, adicionou-se 0,018 g (0,1 mmol) de PdCl_2 . Observou-se que a coloração da solução mudou de amarelo-esverdeado para vermelho-escuro. O sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 4 horas e a solução foi filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar; $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{Cl}_6\text{Hg}_4\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Pd}_2\text{Te}_6$ (2962,56 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 27% (0,026 g) baseado no $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ utilizado; Análise Elementar (sem as moléculas de solvato): experimental: C = 20,09%, H = 1,86%; calculado: C = 20,47%, H = 1,93%.

4.3.2.12 Síntese do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SePh})_2]$ (**11a**)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,031 g (0,1 mmol) de $(\text{SePh})_2$ dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida, acrescentou-se 0,018 g (0,1 mmol) de PdCl_2 e manteve-se o sistema sob agitação magnética por 10 minutos. Posteriormente, acrescentou-se 0,033 g (0,2 mmol) de Et_4NCl e o sistema foi mantido sob agitação magnética por mais 4 horas. Ao final deste período, obteve-se uma solução vermelha, a qual foi filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar; $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Pd}_2\text{Se}_2$ ($927,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 60% (0,028 g) baseado no $(\text{SePh})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 34,89%, H = 5,37%, N = 2,76%; calculado: C = 36,27%, H = 5,43%, N = 3,02%.

4.3.2.13 Síntese do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{SePh})_2]$ (**11b**)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,031 g (0,1 mmol) de $(\text{SePh})_2$ dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida, acrescentou-se 0,027 g (0,1 mmol) de PdBr_2 e manteve-se o sistema sob agitação magnética por 10 minutos. Posteriormente, acrescentou-se 0,042 g (0,2 mmol) de Et_4NBr e o sistema foi mantido sob agitação magnética por mais 4 horas. Ao final deste período, obteve-se uma solução vermelha, a qual foi filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar; $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Br}_4\text{N}_2\text{Pd}_2\text{Se}_2$ ($1105,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 67% (0,037 g) baseado no $(\text{SePh})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 31,99%, H = 4,89%, N = 2,53%; calculado: C = 30,43%, H = 4,56%, N = 2,53%.

4.3.2.14 Síntese do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SeMes})_2]$ (**12**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **11a**, porém com a adição de 0,040 g (0,1 mmol) de $(\text{SeMes})_2$ ao invés de $(\text{SePh})_2$. Obteve-se uma solução laranja, a qual foi filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar; $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Pd}_2\text{Se}_2$ (1011,38 g.mol⁻¹); Rendimento: 70% (0,035 g) baseado no $(\text{SeMes})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 41,43%, H = 5,95%, N = 2,59%; calculado: C = 40,37%, H = 6,18%, N = 2,77%.

4.3.2.15 Síntese do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{TeMes})_2]$ (**13a**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **11a**, porém com a adição de 0,049 g (0,1 mmol) de $(\text{TeMes})_2$ ao invés de $(\text{SePh})_2$. Obteve-se uma solução vermelho-escuro, a qual foi filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar; $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Pd}_2\text{Te}_2$ (1108,66 g.mol⁻¹); Rendimento: 58% (0,032 g) baseado no $(\text{TeMes})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 36,91%, H = 5,24%, N = 2,41%; calculado: C = 36,83%, H = 5,64%, N = 2,53%.

4.3.2.16 Síntese do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{TeMes})_2]$ (**13b**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **11b**, porém com a adição de 0,049 g (0,1 mmol) de $(\text{TeMes})_2$ ao invés de $(\text{SePh})_2$. Obteve-se uma solução vermelha, a qual foi filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar; $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{Br}_4\text{N}_2\text{Pd}_2\text{Te}_2$ (1286,50 g.mol⁻¹); Rendimento: 88% (0,057 g) baseado no $(\text{TeMes})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 31,27%, H = 4,92%, N = 2,12%; calculado: C = 31,74%, H = 4,86%, N = 2,18%.

4.3.2.17 Síntese do composto $[\text{Pd}_4(\text{TePh}_2)_4(\text{TePh})_4\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**14**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **11a**, porém com a adição de 0,041 g (0,1 mmol) de $(\text{TePh})_2$ ao invés de $(\text{SePh})_2$. Obteve-se uma solução laranja, a qual foi então filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina castanha, estável ao ar; $\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Pd}_4\text{Te}_8$ (2585,60 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 9% (0,008 g) baseado no $(\text{TePh})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 32,85%, H = 2,47%; calculado: C = 33,45%, H = 2,65%.

4.3.2.18 Síntese do composto $[\text{Pd}_2(\text{TeMes})_2\{\text{Cl}_2\text{Te}\{\mu-(4,6\text{-CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2\}\text{TeMes}\}_2]$ (**15**)

O procedimento é o mesmo descrito para o composto **13a**. Foram obtidos dois produtos diferentes a partir da mesma reação. Primeiro, formam-se monocristais laranja correspondentes ao composto **13a**, e em um segundo momento, ocorreu a formação de monocristais vermelhos correspondentes ao composto **15**.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar; $\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{Cl}_4\text{Pd}_2\text{Te}_6$ (1833,25 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 16% (0,009 g) baseado no $(\text{TeMes})_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 35,72%, H = 3,71%; calculado: C = 35,38%, H = 3,52%.

4.3.2.19 Síntese do composto $[\text{Pd}\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2\text{I}_2]$ (**16**)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,053 g (0,1 mmol) de $\{\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida, adicionou-se 0,036 g (0,1 mmol) de PdI_2 . O sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 3 horas. Obteve-se uma solução castanha, a qual foi filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar; $C_{32}H_{36}I_2O_8PdTe_2$ (1164,01 g.mol⁻¹); Rendimento: 42% (0,024 g) baseado no $\{Te(2,6-OCH_3)_2C_6H_3\}_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 32,54%, H = 3,18%; calculado: C = 33,02%, H = 3,12%.

4.3.2.20 Síntese do composto $[Pd_4(SePh)_4(Se_2O_5)_2] \cdot 2H_2O$ (17)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,031 g (0,1 mmol) de $(SePh)_2$ dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida, adicionou-se 0,022 g (0,1 mmol) de $Pd(O_2CCH_3)_2$. O sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 3 horas. Ao final deste período, obteve-se uma solução vermelha, a qual foi então filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar; $C_{24}H_{24}O_{12}Pd_4Se_8$ (1561,72 g.mol⁻¹); Rendimento: 47% (0,018 g) baseado no $(SePh)_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 19,50%, H = 1,69%; calculado: C = 18,46%, H = 1,55%.

4.3.2.21 Síntese do composto $[Hg_3(TeMes)_2Br_6]$ (18)

A um balão de 50 mL com duas bocas sob atmosfera de Argônio, contendo 0,049 g (0,1 mmol) de $(TeMes)_2$ dissolvidos em 4 mL de tetrahidrofurano, adicionou-se 0,108 g (0,3 mmol) de $HgBr_2$. Após 10 minutos sob agitação, acrescentou-se 1 mL de metanol e então o sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 20 horas. Ao final deste período, obteve-se uma solução vermelho-clara, a qual foi então filtrada sob celite. Monocristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos a partir da solução-mãe.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $C_{36}H_{44}Br_6Hg_3Te_2$ (1813,14 g.mol⁻¹); Rendimento: 14% (0,013 g) baseado no $(TeMes)_2$ utilizado; Análise Elementar: experimental: C = 24,09%, H = 2,39%; calculado: C = 23,85%, H = 2,45%.

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

	1a	1b	2
Fórmula Molecular	C ₄₈ H ₇₆ Cl ₂ Hg ₂ P ₂ Se ₂	C ₄₈ H ₇₆ Br ₂ Hg ₂ P ₂ Se ₂	C ₇₄ H ₆₁ Br ₅ Hg ₈ N ₄ Se ₁₀
Massa molar (g)	1345,03	1433,95	3800,14
Temperatura (K)	163(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclínico, <i>C</i> 2/ <i>c</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	10,7920(7)	10,8764(4)	13,2006(13)
<i>b</i> (Å)	17,3019(12)	17,5580(5)	25,196(3)
<i>c</i> (Å)	13,2692(10)	13,2732(4)	25,451(2)
α (°)	90	90	90
β (°)	94,735(2)	94,7950(10)	99,277(6)
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	2469,2(3)	2525,88(14)	8354,3(14)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	2; 1,809	2; 1,885	4; 3,021
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	7,889	9,188	21,434
<i>F</i> (000)	1312	1384	6752
Tamanho do cristal (mm)	0,17 x 0,13 x 0,12	0,75 x 0,25 x 0,20	0,18 x 0,15 x 0,13
Região de varredura angular θ (°)	1,94 a 28,27	2,21 a 29,61	2,56 a 27,12
Região de varredura dos índices	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Núm. de refl. coletados	23207	27118	66544
Núm. de refl. Independentes [R(int)]	6115 [0,0610]	7096 [0,0269]	9189 [0,0644]
Integralidade da medida	99,9%	99,7%	99,4%
Correção de absorção	Multi-Scan	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,3473 e 0,4512	0,4205 e 0,9424	0,5688 e 0,7455
Dados / restrições / parâmetros	6115 / 0 / 253	7096 / 0 / 253	9189 / 294 / 441
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,079	1,018	1,174
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0312 <i>wR</i> ₂ = 0,0723	<i>R</i> ₁ = 0,0221 <i>wR</i> ₂ = 0,0439	<i>R</i> ₁ = 0,0691 <i>wR</i> ₂ = 0,1410
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0522 <i>wR</i> ₂ = 0,0992	<i>R</i> ₁ = 0,0311 <i>wR</i> ₂ = 0,0459	<i>R</i> ₁ = 0,0787 <i>wR</i> ₂ = 0,1448
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,230 e -1,655	1,728 e -0,961	5,261 e -4,854

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

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

	3	4	5
Fórmula Molecular	C ₅₀ H ₅₀ Hg ₄ I ₄ N ₆ O ₂ Se ₄	C ₆₀ H ₄₆ Hg ₄ I ₂ N ₄ Se ₆	C ₇₈ H ₇₄ Hg ₆ I ₂ N ₂ O ₂ Se ₁₃
Massa molar (g)	2392,76	2352,92	3956,38
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P2₁/c</i>	Triclínico, <i>P$\bar{1}$</i>	Ortorrômbico, <i>Pbcn</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	12,6486(8)	11,1798(4)	13,4762(2)
<i>b</i> (Å)	14,4699(9)	12,5511(4)	25,7555(3)
<i>c</i> (Å)	17,5631(12)	13,2748(5)	27,0020(4)
α (°)	90	112,532(2)	90
β (°)	104,609(4)	100,989(2)	90
γ (°)	90	109,572(2)	90
Volume (Å ³)	3110,5(3)	1508,29(9)	9372,0(2)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	2; 2,555	1; 2,590	4; 2,803
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	14,206	14,833	18,802
<i>F</i> (000)	2152	1064	7032
Tamanho do cristal (mm)	0,29 x 0,19 x 0,05	0,29 x 0,20 x 0,06	0,28 x 0,10 x 0,06
Região de varredura angular θ (°)	1,85 a 30,55	1,79 a 28,32	2,66 a 28,34
Região de varredura dos índices	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Núm. de refl. coletados	39345	24618	88861
Núm. de refl. Independentes [R(int)]	9432 [0,0992]	7493 [0,0506]	11624 [0,1196]
Integralidade da medida	98,9%	99,8%	99,4%
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,1045 e 0,5369	0,1385 e 0,5984	0,4796 e 0,7457
Dados / restrições / parâmetros	9432 / 0 / 318	7493 / 0 / 343	11624 / 0 / 192
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	0,979	1,160	1,016
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0562 <i>wR</i> ₂ = 0,1288	<i>R</i> ₁ = 0,0405 <i>wR</i> ₂ = 0,1157	<i>R</i> ₁ = 0,0563 <i>wR</i> ₂ = 0,1213
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,1483 <i>wR</i> ₂ = 0,1843	<i>R</i> ₁ = 0,0608 <i>wR</i> ₂ = 0,1422	<i>R</i> ₁ = 0,1330 <i>wR</i> ₂ = 0,1504
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,479 e -4,044	3,292 e -3,202	3,787 e -3,938

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

Tabela 3. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **6-8**.

	6	7	8
Fórmula Molecular	C ₁₅₀ H ₁₃₄ N ₂ O ₂ Pd ₁₂ Te ₂₄	C _{47,75} H _{68,25} N _{1,25} O ₂₃ Pd ₄ Te ₈	C ₄₀ H ₄₈ O ₁₆ Pd ₄ Te ₄
Massa molar (g)	6335,80	2474,18	1720,78
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, C2/c	Triclínico, P $\bar{1}$	Monoclínico, P2 ₁ /c
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	35,392(3)	8,9950(3)	11,9050(3)
<i>b</i> (Å)	19,4685(17)	24,5457(11)	12,4086(3)
<i>c</i> (Å)	25,583(2)	32,2624(14)	19,4621(5)
α (°)	90	107,226(2)	90
β (°)	92,237(6)	95,989(2)	103,3580(10)
γ (°)	90	95,820(2)	90
Volume (Å ³)	17614(3)	6700,6(5)	2797,24(12)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	4; 2,389	4; 2,453	2; 2,043
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	5,134	4,542	3,367
<i>F</i> (000)	11456	4590	1616
Tamanho do cristal (mm)	0,17 x 0,09 x 0,08	0,48 x 0,10 x 0,05	0,20 x 0,14 x 0,08
Região de varredura angular θ (°)	2,61 a 29,62	1,34 a 29,68	1,76 a 29,62
Região de varredura dos índices	-48 ≤ <i>h</i> ≤ 49, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 33, -44 ≤ <i>l</i> ≤ 44	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Núm. de refl. coletados	175629	133514	30225
Núm. de refl. Independentes [R(int)]	24752 [0,1249]	37702 [0,0458]	7861 [0,0338]
Integralidade da medida	99,7%	99,2%	99,7%
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,6009 e 0,7459	0,2191e 0,8047	0,6315 e 0,8568
Dados / restrições / parâmetros	24752 / 432 / 708	37702 / 66 / 1557	7861 / 0 / 289
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,027	1,029	1,077
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0750 <i>wR</i> ₂ = 0,1662	<i>R</i> ₁ = 0,0399 <i>wR</i> ₂ = 0,0852	<i>R</i> ₁ = 0,0397 <i>wR</i> ₂ = 0,1439
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,1618 <i>wR</i> ₂ = 0,2025	<i>R</i> ₁ = 0,0635 <i>wR</i> ₂ = 0,0967	<i>R</i> ₁ = 0,0762 <i>wR</i> ₂ = 0,1714
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	3,281 e -1,613	4,659 e -2,765	2,162 e -1,957

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

Tabela 4. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **9** e **10**.

	9	10
Fórmula Molecular	C ₃₂ H ₃₆ Cl ₄ Hg ₄ O ₈ Te ₄	C ₅₄ H ₆₈ Cl ₆ Hg ₄ N ₂ O ₁₄ Pd ₂ Te ₆
Massa molar (g)	2003,17	2962,56
Temperatura (K)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Triclínico, <i>P</i> $\bar{1}$
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	13,62190(10)	10,5718(4)
<i>b</i> (Å)	12,33030(10)	11,4215(5)
<i>c</i> (Å)	14,26600(10)	15,7806(7)
α (°)	90	79,158(2)
β (°)	114,2910(10)	81,398(2)
γ (°)	90	80,819(2)
Volume (Å ³)	2184,01(3)	1833,36(13)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	2; 3,046	1; 2,683
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	16,923	11,438
<i>F</i> (000)	1776	1344
Tamanho do cristal (mm)	0,27 x 0,25 x 0,07	0,35 x 0,13 x 0,07
Região de varredura angular θ (°)	1,64 a 29,63	1,32 a 29,90
Região de varredura dos índices	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Núm. de refl. coletados	22911	36391
Núm. de refl. Independentes [R(int)]	6133 [0,0227]	10377 [0,0533]
Integralidade da medida	99,5%	97,9%
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,0919 e 0,3838	0,443 e 0,71
Dados / restrições / parâmetros	6133 / 0 / 235	10377 / 0 / 401
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,039	1,090
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0199 <i>wR</i> ₂ = 0,0385	<i>R</i> ₁ = 0,0408 <i>wR</i> ₂ = 0,1024
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0299 <i>wR</i> ₂ = 0,0413	<i>R</i> ₁ = 0,0706 <i>wR</i> ₂ = 0,1298
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	0,982 e -0,696	2,593 e -3,573

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

Tabela 5. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **11a**, **11b** e **12**.

	11a	11b	12
Fórmula Molecular	C ₂₈ H ₅₀ Cl ₄ N ₂ Pd ₂ Se ₂	C ₂₈ H ₅₀ Br ₄ N ₂ Pd ₂ Se ₂	C ₃₄ H ₆₂ Cl ₄ N ₂ Pd ₂ Se ₂
Massa molar (g)	927,22	1105,06	1011,38
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	10,6758(4)	10,6230(3)	12,5061(5)
<i>b</i> (Å)	12,9869(5)	13,4657(4)	13,6929(5)
<i>c</i> (Å)	15,1121(5)	13,2242(4)	15,2580(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	122,362(2)	100,827(2)	126,599(2)
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	1769,80(11)	1858,00(9)	2097,67(13)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	2; 1,740	2; 1,975	2; 1,601
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	3,395	7,248	2,872
<i>F</i> (000)	920	1064	1016
Tamanho do cristal (mm)	0,77 x 0,44 x 0,09	0,32 x 0,31 x 0,13	0,16 x 0,11 x 0,09
Região de varredura angular θ (°)	2,24 a 30,06	2,18 a 30,56	2,03 a 29,65
Região de varredura dos índices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Núm. de refl. coletados	26110	32350	29829
Núm. de refl. Independentes [R(int)]	5135 [0,0369]	5697 [0,0365]	5831 [0,0479]
Integralidade da medida	99,2%	100,0%	98,5%
Correção de absorção	Semi-empírica	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,1797 e 0,7498	0,2051 e 0,4526	0,6565 e 0,7821
Dados / restrições / parâmetros	5135 / 0 / 176	5697 / 0 / 176	5831 / 0 / 206
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,054	1,020	1,026
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0262 <i>wR</i> ₂ = 0,0604	<i>R</i> ₁ = 0,0274 <i>wR</i> ₂ = 0,0569	<i>R</i> ₁ = 0,0558 <i>wR</i> ₂ = 0,1507
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0421 <i>wR</i> ₂ = 0,0685	<i>R</i> ₁ = 0,0514 <i>wR</i> ₂ = 0,0646	<i>R</i> ₁ = 0,1024 <i>wR</i> ₂ = 0,1762
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	0,626 e -0,380	0,688 e -0,426	2,176 e -1,288

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

Tabela 6. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **13a**, **13b** e **14**.

	13a	13b	14
Fórmula Molecular	C ₃₄ H ₆₂ Cl ₄ N ₂ Pd ₂ Te ₂	C ₃₄ H ₆₂ Br ₄ N ₂ Pd ₂ Te ₂	C ₇₂ H ₆₈ Cl ₄ O ₄ Pd ₄ Te ₈
Massa molar (g)	1108,66	1286,50	2585,60
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Triclínico, <i>P</i> $\bar{1}$	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	8,1276(4)	8,1918(4)	11,6587(4)
<i>b</i> (Å)	20,4562(9)	11,1592(5)	24,6327(10)
<i>c</i> (Å)	12,7038(5)	13,3805(7)	15,5289(6)
α (°)	90	68,198(3)	90
β (°)	92,364(2)	73,534(3)	110,413(2)
γ (°)	90	84,448(3)	90
Volume (Å ³)	2110,33(16)	1089,05(9)	4179,6(3)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	2; 1,745	2; 1,962	2; 2,054
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	2,485	5,832	3,753
<i>F</i> (000)	1088	616	2400
Tamanho do cristal (mm)	0,17 x 0,09 x 0,06	0,18 x 0,06 x 0,04	0,34 x 0,20 x 0,16
Região de varredura angular θ (°)	1,89 a 30,53	1,70 a 29,75	1,86 a 30,15
Região de varredura dos índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Núm. de refl. coletados	32427	33118	61611
Núm. de refl. Independentes [R(int)]	6441 [0,0401]	6157 [0,0557]	12094 [0,0348]
Integralidade da medida	99,6%	98,9%	97,8%
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,6774 e 0,8652	0,4200 e 0,8002	0,3618 e 0,5850
Dados / restrições / parâmetros	6441 / 0 / 206	6157 / 0 / 170	12094 / 6 / 425
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,030	1,025	1,048
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0439 <i>wR</i> ₂ = 0,1072	<i>R</i> ₁ = 0,0533 <i>wR</i> ₂ = 0,1294	<i>R</i> ₁ = 0,0358 <i>wR</i> ₂ = 0,0971
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0708 <i>wR</i> ₂ = 0,1201	<i>R</i> ₁ = 0,1119 <i>wR</i> ₂ = 0,1535	<i>R</i> ₁ = 0,0669 <i>wR</i> ₂ = 0,1121
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,774 e -0,944	1,121 e -0,686	1,285 e -0,560

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

Tabela 7. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **15-17**.

	15	16	17
Fórmula Molecular	C ₅₄ H ₆₄ Cl ₄ Pd ₂ Te ₆	C ₃₂ H ₃₆ I ₂ O ₈ PdTe ₂	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₂ Pd ₄ Se ₈
Massa molar (g)	1833,25	1164,01	1561,72
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, Cc	Monoclínico, C2/c	Monoclínico, C2/c
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	32,8670(12)	19,7516(9)	20,6929(12)
<i>b</i> (Å)	12,4762(5)	14,8927(7)	9,5312(5)
<i>c</i> (Å)	23,5615(15)	15,2079(12)	20,8347(11)
α (°)	90	90	90
β (°)	132,428(2)	123,658(2)	109,471(4)
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	7131,4(6)	3723,5(4)	3874,2(4)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	4; 1,707	4; 2,076	4; 2,678
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	3,088	3,737	9,396
<i>F</i> (000)	3440	2192	2880
Tamanho do cristal (mm)	0,19 x 0,15 x 0,11	0,11 x 0,09 x 0,07	0,17 x 0,08 x 0,05
Região de varredura angular θ (°)	1,68 a 30,76	1,85 a 29,70	2,07 a 28,79
Região de varredura dos índices	-46 ≤ <i>h</i> ≤ 47, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Núm. de refl. coletados	107534	50929	37175
Núm. de refl. Independentes [R(int)]	21834 [0,1047]	5274 [0,0609]	5024 [0,1315]
Integralidade da medida	99,2%	99,7%	99,6%
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,5915 e 0,7276	0,6839 e 0,7799	0,2980 e 0,6509
Dados / restrições / parâmetros	21834 / 38 / 583	5274 / 0 / 208	5024 / 6 / 212
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	0,999	1,045	0,995
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0678 <i>wR</i> ₂ = 0,1577	<i>R</i> ₁ = 0,0312 <i>wR</i> ₂ = 0,0597	<i>R</i> ₁ = 0,0573 <i>wR</i> ₂ = 0,1341
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,1803 <i>wR</i> ₂ = 0,2063	<i>R</i> ₁ = 0,0533 <i>wR</i> ₂ = 0,0670	<i>R</i> ₁ = 0,1322 <i>wR</i> ₂ = 0,1655
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	2,041 e -0,884	0,762 e -0,694	1,728 e -1,003

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

Tabela 8. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada de **18**.

18	
Fórmula Molecular	C ₃₆ H ₄₄ Br ₆ Hg ₃ Te ₂
Massa molar (g)	1813,14
Temperatura (K)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	8,5566(2)
b (Å)	11,6753(3)
c (Å)	12,1734(3)
α (°)	84,4910(10)
β (°)	72,1900(10)
γ (°)	76,0790(10)
Volume (Å ³)	1123,51(5)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	1; 2,680
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	16,854
$F(000)$	814
Tamanho do cristal (mm)	0,39 x 0,20 x 0,10
Região de varredura angular θ (°)	1,76 a 30,57
Região de varredura dos índices	-12 $\leq h \leq$ 12, -7 $\leq k \leq$ 16, -17 $\leq l \leq$ 17
Núm. de refl. coletados	26497
Num. de refl. Independentes [R(int)]	6830 [0,0522]
Integralidade da medida	99,0%
Correção de absorção	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,0055 e 0,1003
Dados / restrições / parâmetros	6830 / 0 / 214
Goodness-of-fit em F^2	1,039
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0405$ $wR_2 = 0,0999$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0751$ $wR_2 = 0,1209$
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,286 e -1,800

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

4.4 Discussões das desordens resolvidas para o composto (2)

O composto **2** apresentou uma desordem posicional para o átomo de Hg(4), conforme pode ser observado na projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto, na Figura A.3 do Anexo A. As três posições do Hg(4) foram localizadas, e a resolução da desordem foi realizada utilizando-se o fator ocupacional dos átomos como variável livre, através dos comandos PART 1, PART 2 e PART 3, conforme o programa SHELXL-97.^{45,54} A posição do Hg(4a) apresentou uma probabilidade ocupacional de 55%, a do Hg(4b) de 10% e a do Hg(4c) de 35%.

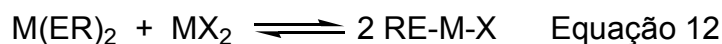
Ainda no composto **2**, conforme podemos observar na Figura A.3 do Anexo A, ocorre uma desordem substitucional na posição representada por Br(3)/Se(5). Esta posição é ocupada por dois tipos de átomos diferentes, que se encontram desordenados sobre duas posições simetricamente equivalentes na molécula. Para a resolução da desordem utilizou-se os comandos EXYZ e EADP conforme o programa SHELXL-97⁴⁵ indicando, respectivamente, que esta posição é ocupada por dois átomos diferentes e fazendo com que o parâmetro de deslocamento anisotrópico dos átomos fosse igual.⁵⁴ A resolução da desordem foi realizada utilizando-se o fator ocupacional dos átomos de Br(3) e Se(5) como variável. Após o refinamento, encontrou-se um fator ocupacional igual a 0,5 para o átomo de Br(3) e 0,5 para o átomo de Se(5), satisfazendo o balanço de carga da molécula. Desta forma, esta mesma posição é ocupada por um átomo de Br(3) e um átomo de Se(5), ambos com 50% de ocupação.

Capítulo 5
Apresentação e Discussão dos
Resultados

Capítulo 5 - Apresentação e Discussão dos Resultados

5.1 Metodologia

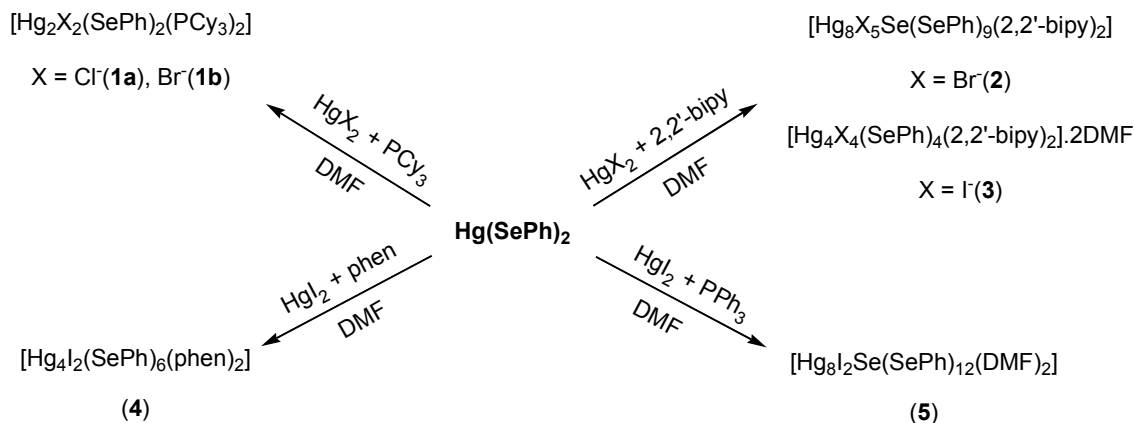
Os resultados a serem apresentados neste trabalho tratam da síntese e caracterização de novos compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) (onde, M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aril). Nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo estratégias de síntese para a obtenção de compostos derivados de calcogenolatos metálicos, através da utilização de blocos de montagem básicos como M(ER)₂ e intermediários químicos RE-M-X (R = aril; E = Se, Te; M = Cd^{II}, Hg^{II}; X = Cl⁻, Br⁻, I⁻). Na Equação 12 está representada de forma generalizada a formação do intermediário químico.



Nesses trabalhos, desenvolvidos anteriormente por Lang e colaboradores, foram utilizadas diferentes condições de reação, como estequiometria, solvente, tempo de reação e temperatura. A reatividade dos grupamentos RE-M-X e M(ER)₂, relacionada à interferência das condições de reação, determinam a forma e o modo de associação desses grupamentos no estado sólido, levando à formação de compostos com arquiteturas diferenciadas.²²⁻²⁸

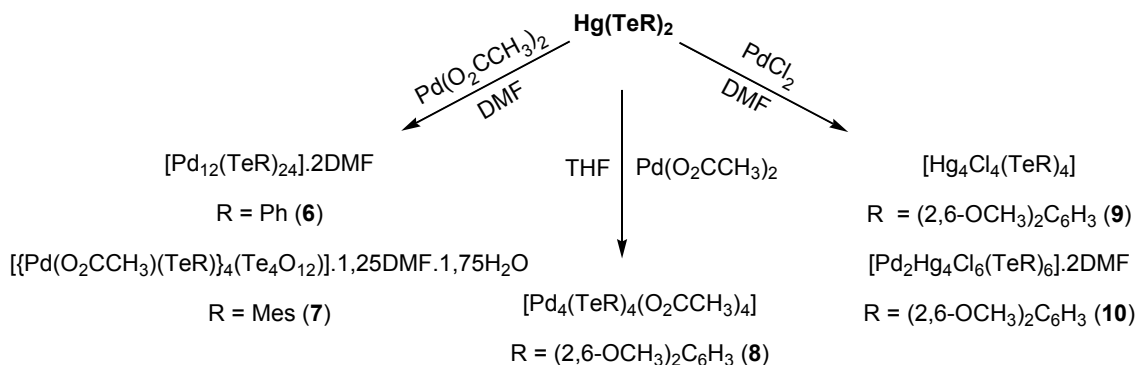
Na primeira etapa deste trabalho investigou-se o uso de Hg(SePh)₂ como precursor para a síntese de novos compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) (M = Hg^{II}; E = Se; R = Ph). A estratégia de síntese utilizada baseia-se nos resultados prévios descritos por Lang e colaboradores. Dessa forma, o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio, na presença de haleto de mercúrio, através de reações de redistribuição, leva à formação do intermediário químico PhSe-Hg-X (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) *in situ*. Fez-se uso de diferentes ligantes (L = PCy₃, 2,2'-bipy, phen, DMF), visando avaliar o efeito destes na formação de estruturas diferenciadas, uma vez que a utilização de ligantes é importante na formação dos intermediários, interferindo na existência desses e na formação do produto final.

A obtenção dos compostos **1-5** é ilustrada no Esquema 7. Os resultados das sínteses e análises estruturais serão apresentados e discutidos no decorrer do trabalho.



Esquema 7. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos **1-5**.

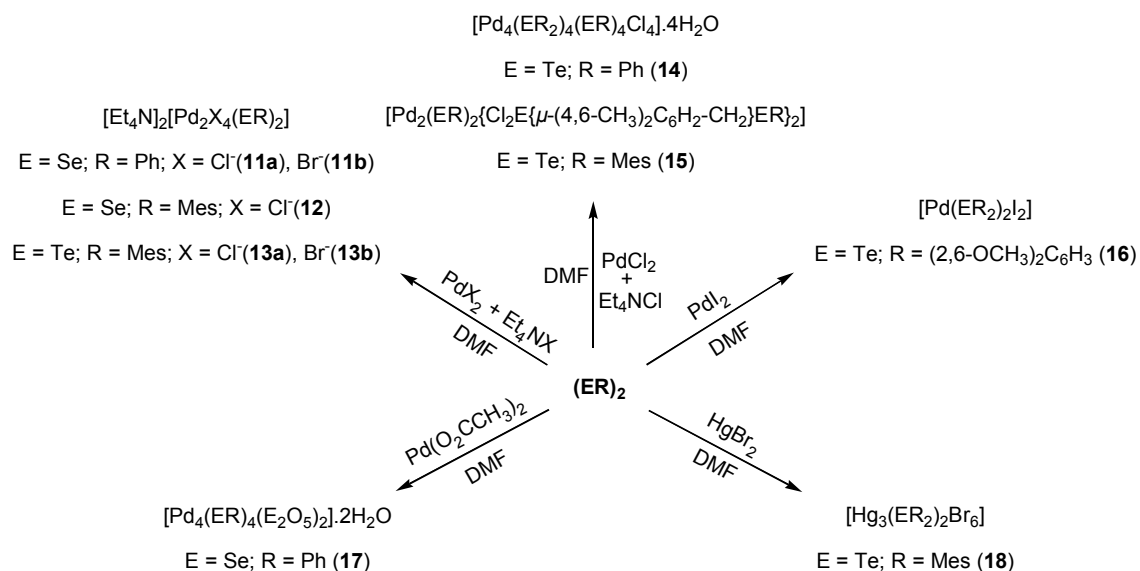
Em um segundo momento, planejou-se obter compostos heterometálicos, frente à incorporação de um segundo metal (M) na estrutura do composto. Para isso, buscou-se explorar reações do $\text{Hg}(\text{TeR})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Mes , $(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) com diferentes sais de Pd^{II} . Essas reações levaram à formação de um composto ternário $\{\text{HgTePd}\}$ e quatro compostos binários, sendo que três deles apresentam o núcleo constituído por $\{\text{TePd}\}$ e um por $\{\text{TeHg}\}$. O Esquema 8 ilustra as reações para obtenção dos compostos **6-10**.



Esquema 8. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos **6-10**.

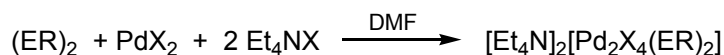
Em um terceiro momento, este trabalho deteve-se em explorar reações envolvendo o *bis*(organocalcogeneto) $(ER)_2$ ($E = Se, Te; R = Ph, Mes, (2,6-OCH_3)_2C_6H_3$) frente a sais de Pd^{II} e Hg^{II} , com o intuito de verificar a ocorrência da clivagem da ligação E-E e a formação de compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) com estruturas diferenciadas dos compostos propostos na primeira e segunda etapa deste trabalho. Também foram conduzidos experimentos na presença de sais do tipo Et_4NX ($X = Cl^-, Br^-$). No Esquema 9 estão ilustradas as reações para obtenção dos compostos **11-18**.

A síntese dos compostos **11-17** envolve reações de adição oxidativa e eliminação redutiva. Já o composto **18** trata-se de um derivado de telurolato de mercúrio, o qual foi obtido a partir de uma reação de desproporcionamento.

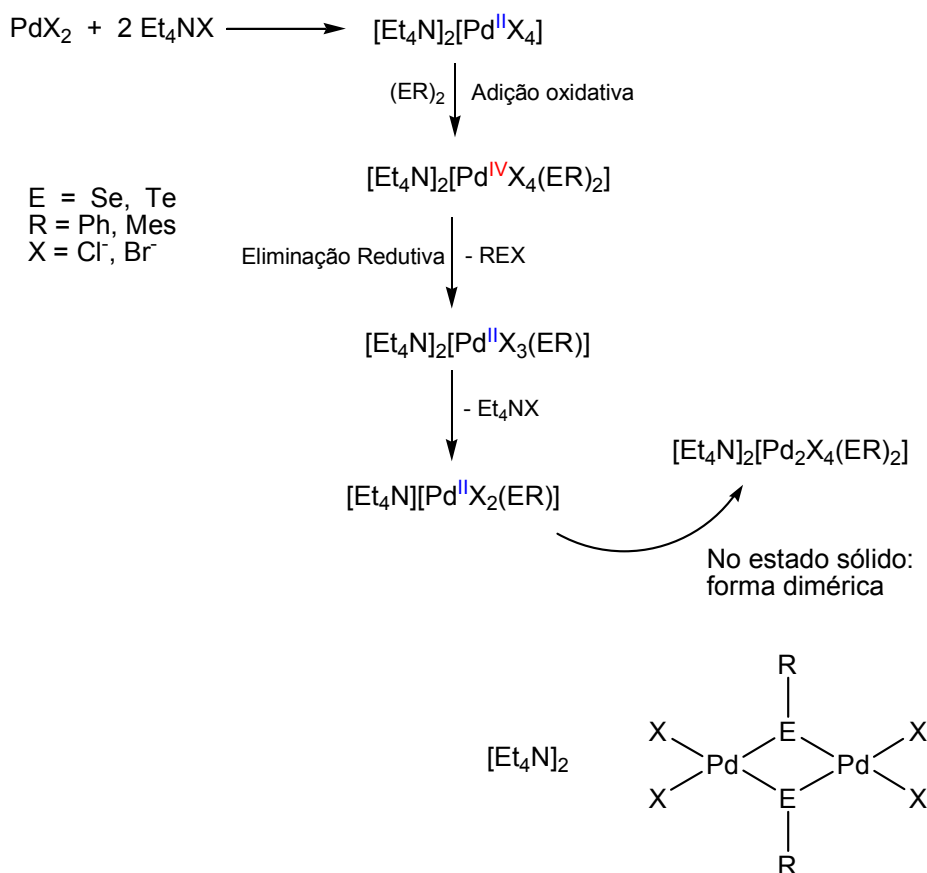


Esquema 9. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos **11-18**.

No Esquema 10 encontra-se uma proposta para a obtenção dos compostos **11-13** baseada em precedentes da literatura.⁵⁵⁻⁵⁷ A partir da reação do haleto de paládio com o haleto de tetraetilamônio ocorre a formação da espécie $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{X}_4]^{2-}$ que é estabilizada por dois cátions $[\text{Et}_4\text{N}]^+$. Em seguida, essa espécie de Pd^{II} sofre uma adição oxidativa do $(\text{ER})_2$ levando à formação de $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{X}_4(\text{ER})_2]$. Essa espécie de Pd^{IV} formada sofre uma eliminação redutiva com a perda de um grupamento REX , que leva à formação da espécie $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}^{\text{II}}\text{X}_3(\text{ER})]$. Após, ocorre a perda de Et_4NX , levando a formação do composto $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Pd}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{ER})]$, que no estado sólido se apresenta na forma dimérica $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2^{\text{II}}\text{X}_4(\text{ER})_2]$, a fim de satisfazer a geometria quadrática para o átomo de paládio.

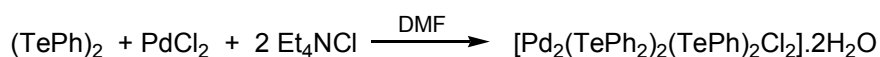


Proposta para a obtenção dos compostos **11 a 13**:

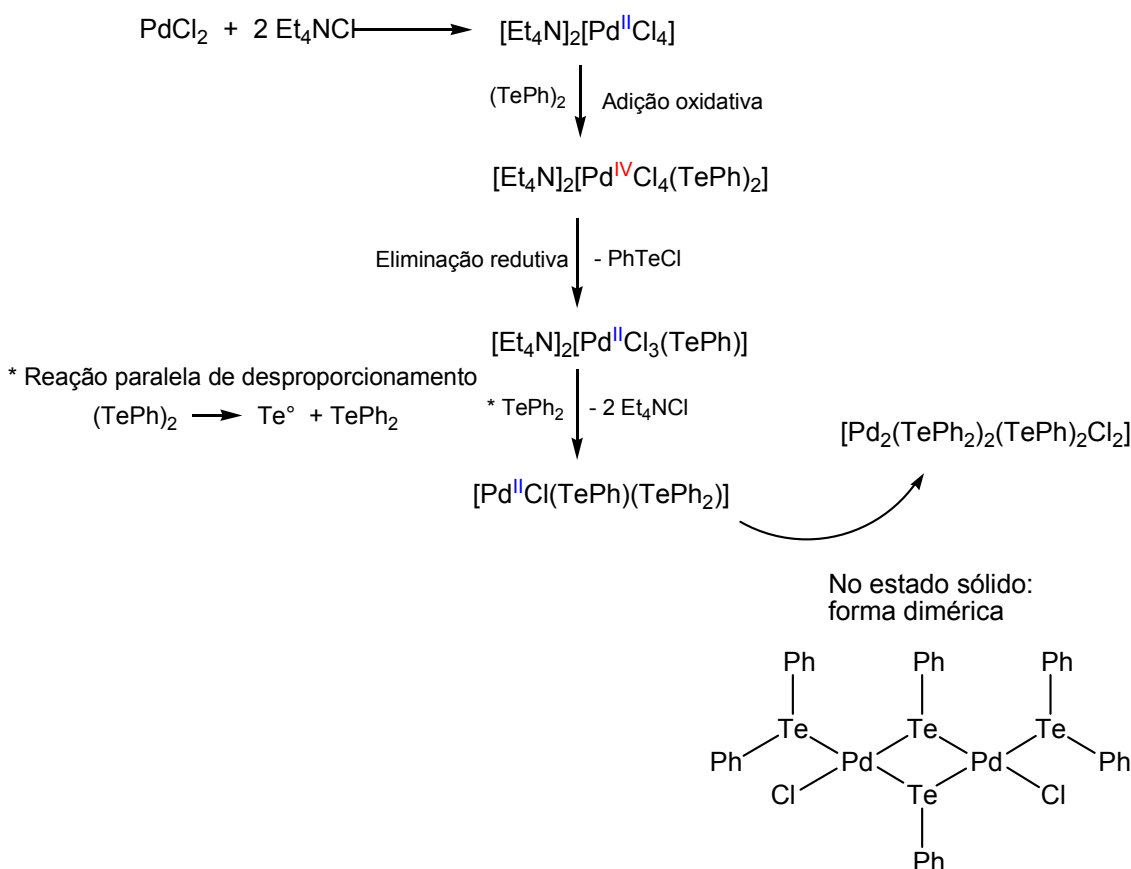


Esquema 10. Proposta para obtenção dos compostos **11-13**.

No Esquema 11 encontra-se uma proposta para a obtenção do composto **14** também baseada em precedentes da literatura.⁵⁵⁻⁵⁷ A proposta é similar à dos compostos **11-13**, porém, a espécie de Pd^{IV} formada sofre uma eliminação redutiva com a saída de um grupamento PhTeCl, que leva à formação da espécie [Et₄N]₂[Pd^{II}Cl₃(TePh)]. Em seguida ocorre a saída de dois grupamentos Et₄NCl e a entrada de um grupamento TePh₂, que é proveniente de uma reação paralela de desproporcionamento, levando à formação do composto [Pd^{II}Cl(TePh)(TePh₂)]. No estado sólido este composto se apresenta na forma dimérica, a fim de satisfazer a geometria quadrática para o átomo de paládio.

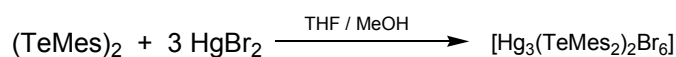


Proposta para a obtenção do composto **14**:

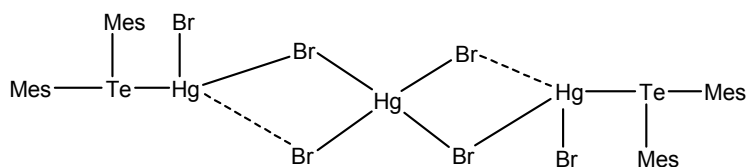
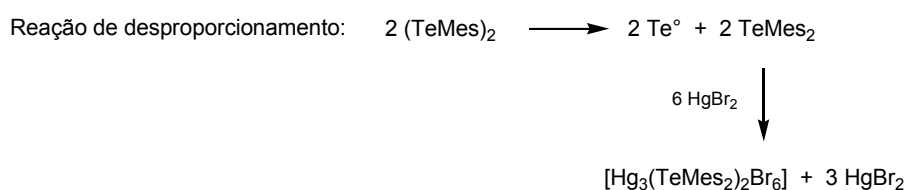


Esquema 11. Proposta para obtenção do composto **14**.

No Esquema 12 está apresentada uma proposta para a obtenção do composto **18** baseada em precedentes da literatura.⁵⁸ A partir de uma reação de desproporcionamento do (TeMes)₂ ocorre a formação de uma espécie teluroéter, a qual reage com HgBr₂ levando à formação do composto [Hg₃(TeMes₂)₂Br₆].



Proposta para a obtenção do composto **18**:



Esquema 12. Proposta para obtenção do composto **18**.

5.2 Apresentação e Discussão dos Compostos 1-18

5.2.1 Compostos [Hg₂X₂(SePh)₂(PCy₃)₂], onde X = Cl⁻ (**1a**), Br⁻ (**1b**)

Os compostos **1a** e **1b** foram obtidos através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com o respectivo haleto de mercúrio, utilizando-se PCy₃ como ligante, conforme descrito nas seções 4.3.2.1 e 4.3.2.2.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que os compostos **1a** e **1b** cristalizam no sistema monoclinico. 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 em questão. As condições de reflexão zonal (*h0l*) e serial (*h00*, *0k0*, *00l*) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria *n* e 2₁. De acordo com as informações

extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que os compostos **1a** e **1b** pertencem ao grupo espacial $P2_1/n$ (14). Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 9.

Tabela 9. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos **1a** e **1b** pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$.

<i>Domínio da condição</i>	<i>Reflexão</i>	<i>Condição de reflexão</i>	<i>Interpretação</i>
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	$h + l = 2n$	Operador $n \perp [0\ 1\ 0]$
Serial	$h00$	$h = 2n$	Operador $2_1 // [1\ 0\ 0]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 1\ 0]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 0\ 1]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P2_1/n$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P2_1/n$ (14), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 21.

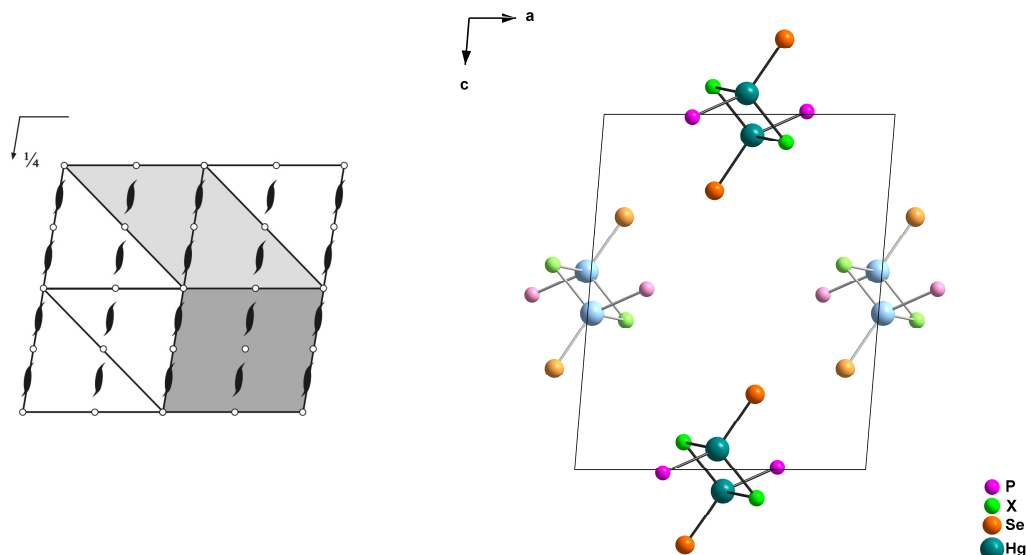


Figura 21. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclnica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclnica dos compostos **1a** e **1b** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos orgânicos.

A Tabela 1 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina destes compostos.

As estruturas moleculares dos compostos **1a** e **1b** se apresentam na forma de dímeros centrossimétricos. Essas estruturas são constituídas por duas unidades assimétricas e apresentam fórmula molecular $[\text{Hg}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (onde, $\text{X} = \text{Cl}^-$ (**1a**), Br^- (**1b**)). Os átomos de halogênio atuam como ponte $[\mu\text{-X}]$ fazendo a conexão dessas duas unidades, que estão relacionadas por um centro de inversão existente no centro de cada molécula, conforme pode ser verificado na Figura 22. Os átomos de mercúrio apresentam geometria de coordenação tetraédrica e são conectados através de ligações do tipo $[\mu\text{-X}]$. A esfera de coordenação dos átomos de mercúrio é formada por dois átomos de halogênio, um ligante $[\text{SePh}]$ e um ligante PCy_3 .

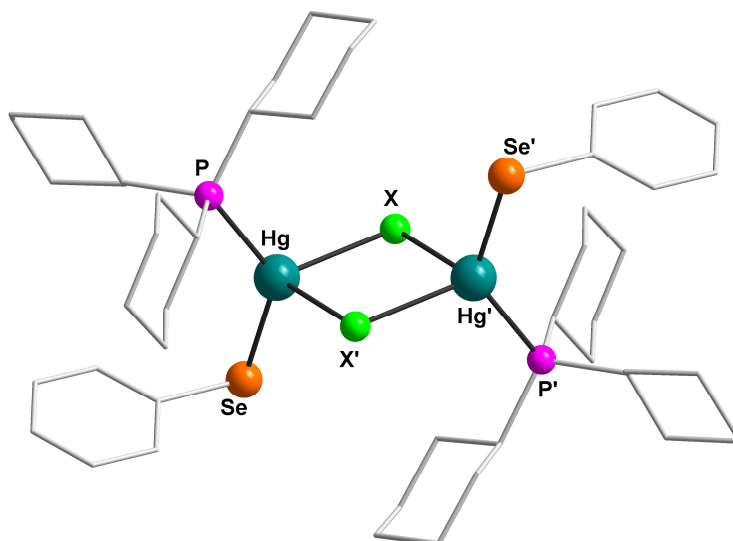


Figura 22. Projeção da estrutura molecular dos compostos **1a** e **1b** $[\text{Hg}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (onde, X = Cl^- (**1a**), Br^- (**1b**)). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operação de simetria: (') $-x, -y, -z$.

Para o composto **1a**, os comprimentos de ligação Hg-Cl são de 2,5928(14) e 2,8978(14) Å, Hg-Se é de 2,5134(6) Å e Hg-P é de 2,4467(12) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de $83,55(9)^\circ$ [P-Hg-Se] a $113,94(5)^\circ$ [P-Hg-Cl], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **1a** estão selecionados na Tabela 10. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **1a** pode ser observada na Figura A.1 do Anexo A.

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

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação ($^\circ$)	
Hg-Cl	2,5928(14)	P-Hg-Se	83,55(9)
Hg-Se	2,5134(6)	P-Hg-Cl	113,94(5)
Hg-P	2,4467(12)	Se-Hg-Cl	109,19(4)
Hg'-Cl	2,8978(14)	Hg-Cl-Hg'	95,49(4)
		Se-Hg-Cl'	108,74(3)
		P-Hg-Cl'	93,53(4)
		Cl-Hg-Cl'	84,51(4)

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

Para o composto **1b**, os comprimentos de ligação Hg-Br são de 2,7122(3) e 3,0037(3) Å, Hg-Se é de 2,5107(3) Å e Hg-P é de 2,4494(6) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 108,34(2)° [Se-Hg-Br] a 133,97(2)° [P-Hg-Br], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **1b** estão selecionados na Tabela 11. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **1b** pode ser observada na Figura A.2 do Anexo A.

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

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg-Br	2,7122(3)	P-Hg-Se	133,42(2)
Hg-Se	2,5107(3)	P-Hg-Br	133,97(2)
Hg-P	2,4494(6)	Se-Hg-Br	108,34(2)
Hg'-Br	3,0037(3)	Hg-Br-Hg'	93,261(8)
		Se-Hg-Br'	106,14(2)
		P-Hg-Br'	95,029(2)
		Br-Hg-Br'	86,739(8)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para os compostos **1a** e **1b** estão de acordo com os valores já relatados na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]^{30}$, $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]_n^{60}$ e $[\text{Hg}_7\text{Br}_3(\text{SePh})_{11}]_n^{60}$.

Os espectros de infravermelho obtidos para os compostos **1a** e **1b** são bastante similares, apresentando o mesmo aspecto de distribuição de bandas de absorção. Nos espectros de infravermelho dos compostos **1a** e **1b**, representados nas Figuras 23 e 24, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenil, provenientes dos ligantes $[\text{SePh}]^-$, e aos ligantes PCy_3 . De modo geral, nos espectros destes compostos foi encontrada uma banda na região entre 3100 e 3000 cm^{-1} , que corresponde à banda de absorção do estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes $[\text{SePh}]^-$, duas bandas na

região entre 3000 e 2850 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção dos estiramentos $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$ dos ligantes PCy_3 . Também se destacam três bandas na região entre 1600 e 1400 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático dos ligantes $[\text{SePh}]^-$ e mais duas bandas em destaque na região entre 800 e 650 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes $[\text{SePh}]^-$. Outra banda importante a destacar nos espectros obtidos, é a que se encontra na região entre 520 e 500 cm^{-1} , que corresponde à banda de absorção do estiramento $\nu(\text{C}-\text{P})$ dos ligantes PCy_3 e, a banda entre 500 e 400 cm^{-1} , da deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 12 reúne as principais bandas de absorção encontradas nos espectros de infravermelho destes dois compostos.^{61,62}

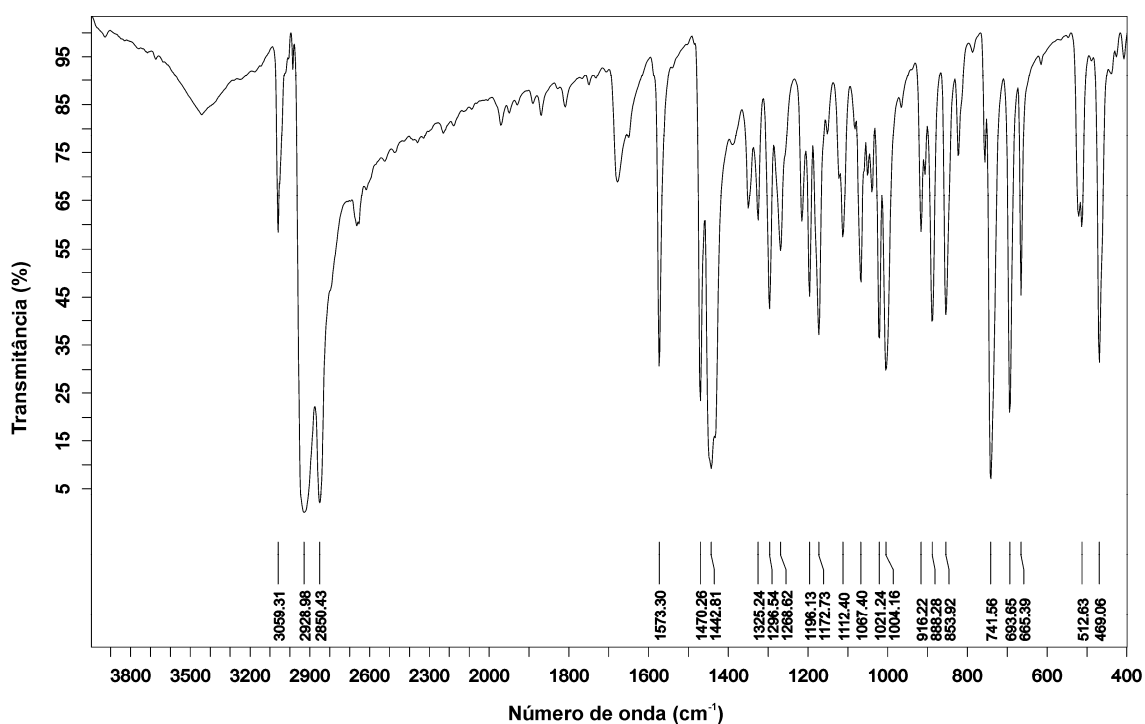


Figura 23. Espectro de infravermelho do composto 1a.

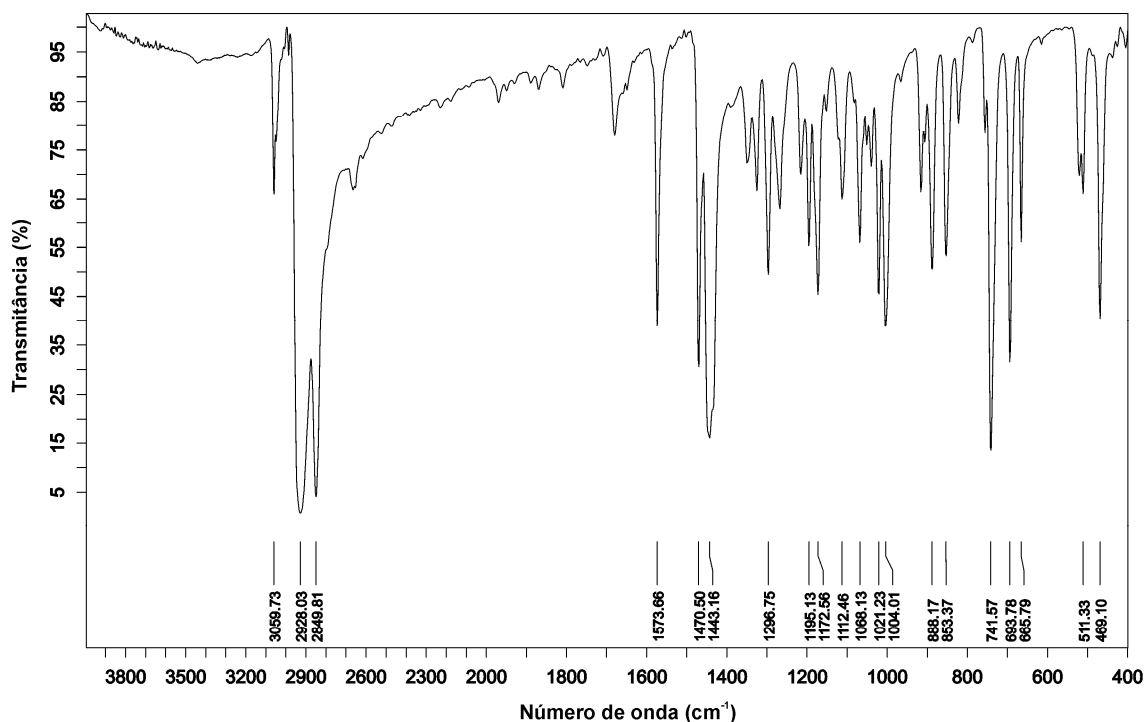


Figura 24. Espectro de infravermelho do composto **1b**.

Tabela 12. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos **1a** e **1b**.

	1a	1b
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3059	3060
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$	2929	2928
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$	2850	2850
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1573	1574
	1470	1470
	1443	1443
$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1067	1068
	1021	1021
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	742	742
	694	694
$\nu(\text{C}-\text{P})$	513	511
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	469	469

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

As análises de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) dos compostos **1a** e **1b** foram realizadas em um Espectrofotômetro equipado com acessório de reflectância difusa, com a finalidade de estimar qualitativamente o *band gap* dos compostos no estado sólido. Os *band gap* dos compostos foram estimados a partir da conversão dos espectros de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ Os valores de *band gap* estimados para os compostos **1a** e **1b** são 2,96 eV e 3,03 eV, respectivamente. Os espectros de absorção dos compostos **1a** e **1b** estão representados nas Figuras 25 e 26. Observa-se que a simples mudança do átomo de halogênio na estrutura dos compostos provoca uma pequena alteração no valor do *band gap*.

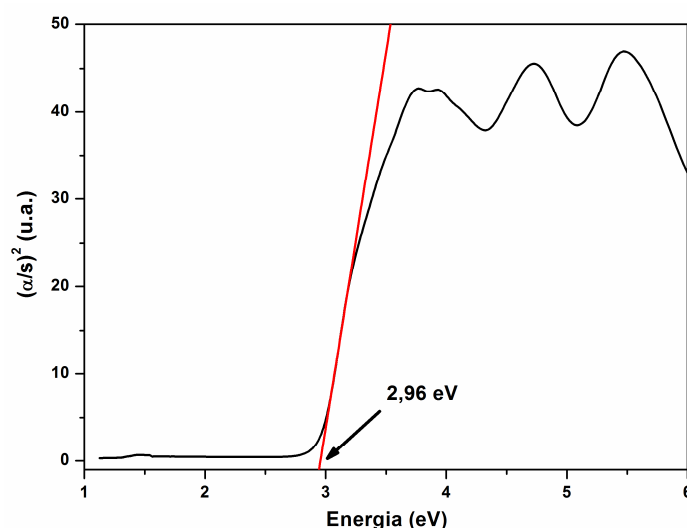


Figura 25. Espectro de absorção do composto **1a** na região do UV-Vis.

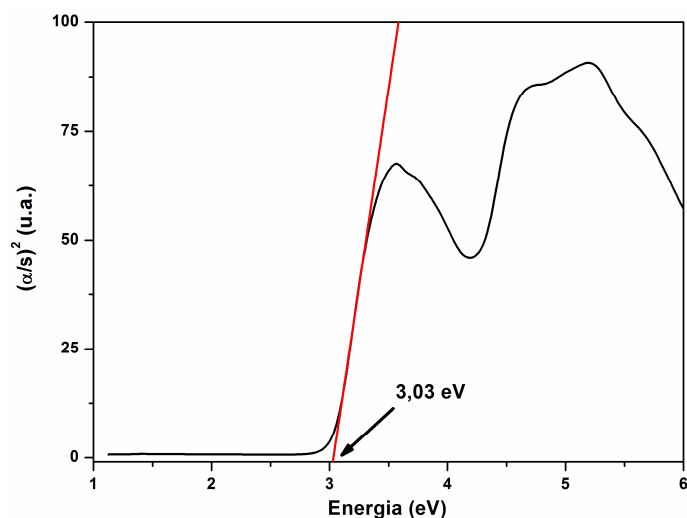


Figura 26. Espectro de absorção do composto **1b** na região do UV-Vis.

5.2.2 Composto $[Hg_8Br_5Se(SePh)_9(2,2'-bipy)_2]$ (**2**)

O composto **2** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com o brometo de mercúrio, utilizando-se 2,2'-bipy como ligante, conforme descrito na seção 4.3.2.3.

A partir da análise por difração de raios X em monocristal verificou-se que composto **2** cristaliza no sistema monoclinico. Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicou-se um tipo de Bravais C para a cela unitária em questão. As condições de reflexão zonal ($h0l$, $0kl$, $hk0$) e serial ($0k0$, $h00$, $00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria c , b , n e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **2** pertence ao grupo espacial $C2/c$ (15). Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 13.

Tabela 13. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto **2** pertencente ao grupo espacial $C2/c$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	$h+k = 2n$	Tipo de Bravais C
Zonal	$h0l$	$h,l = 2n$	Operador $c \perp [0\ 1\ 0]$
Zonal	$0kl$	$k = 2n$	Operador $b \perp [1\ 0\ 0]$
Zonal	$hk0$	$h+k = 2n$	Operador $n \perp [0\ 0\ 1]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 1\ 0]$
Serial	$h00$	$h = 2n$	Operador $2_1 // [1\ 0\ 0]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 0\ 1]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $C2/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de quatro moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $C2/c$ (15), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixo de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixo de rotação de ordem 2 (2) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 27.

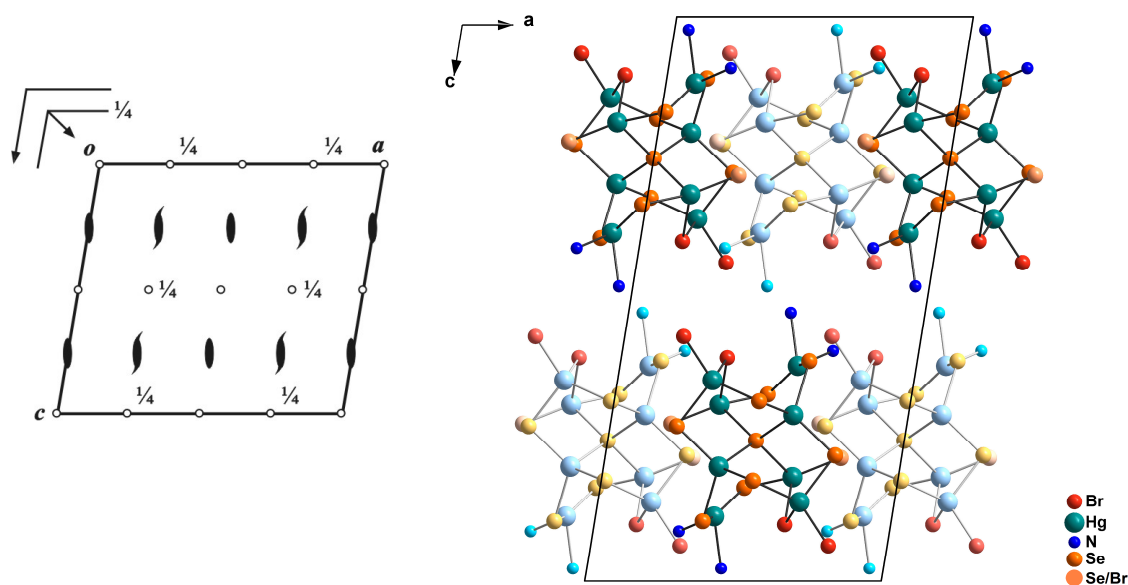


Figura 27. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **2** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos orgânicos.

A Tabela 1 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular do composto **2** é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[Hg_8Br_5Se(SePh)_9(2,2'-bipy)_2]$, conforme representado na Figura 28. Observa-se que a estrutura desse composto cresce a partir do seu núcleo, uma unidade tetraédrica $[SeHg_4]$, e esta é a única posição em que o átomo de selênio está ligado a quatro átomos de mercúrio. O ambiente de coordenação tetraédrico do átomo de selênio

central, $[\mu_4\text{-Se}]$, confere a ele um número de oxidação -2. A estrutura molecular desse composto é constituída por oito átomos de mercúrio, oito ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$, um ligante terminal $[\text{SePh}]^-$, um ligante $[\mu_4\text{-Se}]^{2-}$ e cinco ligantes Br^- , sendo que três são terminais e outros dois atuam como ponte $[\mu\text{-Br}]$, cada um deles conectando dois átomos de mercúrio. Esse composto também apresenta, em sua estrutura, duas moléculas de 2,2'-bipy que atuam como ligante. Os átomos de mercúrio apresentam geometria de coordenação tetraédrica.

Na estrutura do composto **2** ocorre uma desordem substitucional na posição representada por Br(3)/Se(5). Os átomos de Br(3)/Se(5) e Br(3)'/Se(5)' estão desordenados sobre duas posições simetricamente equivalentes na molécula. Essa mesma posição é ocupada por um átomo de Br(3) e um átomo de Se(5), ambos com 50% de ocupação. Uma discussão mais detalhada sobre a desordem resolvida para a estrutura deste composto se encontra ao final do Capítulo 4 - Parte Experimental.

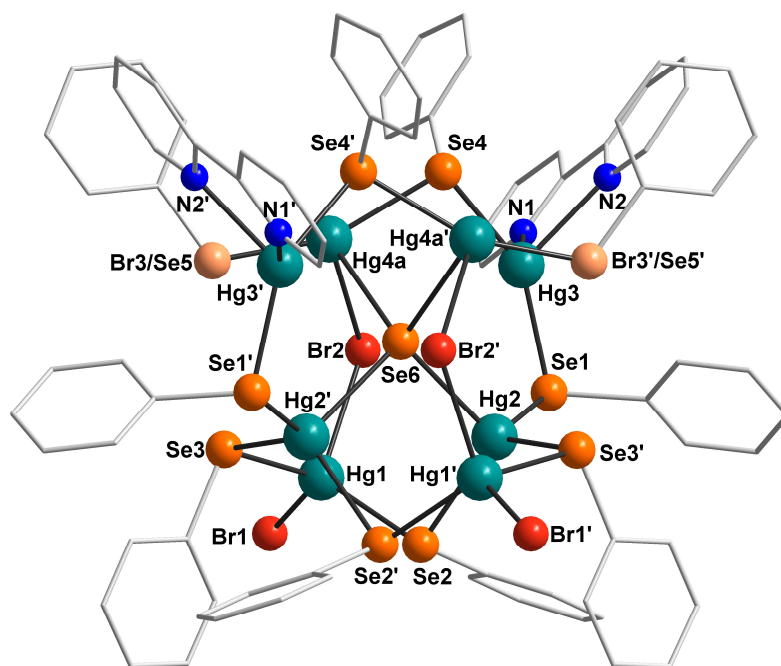


Figura 28. Projeção da estrutura molecular do composto **2** $[\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{Se}(\text{SePh})_9(2,2'\text{-bipy})_2]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operação de simetria: (') $-x+1, y, -z+0,5$.

Para o composto **2**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,344(4) a 3,006(3) Å, Hg-Br de 2,5726(16) a 3,009(3) Å e Hg-N de 2,393(16) a 2,459(17) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 68,9(6)° [N2-Hg3-N1] a 158,00(16)° [Se5-Hg4a-Br2], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para os átomos de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **2** estão selecionados na Tabela 14. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **2** pode ser observada na Figura A.3 do Anexo A.

Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Br(1)	2,5726(16)	Hg(1)-Br(2)-Hg(4A)	110,32(7)
Hg(1)-Br(2)	2,7185(17)	Br(1)-Hg(1)-Se(2)	117,31(6)
Hg(1)-Se(2)	2,6200(17)	Br(1)-Hg(1)-Se(3)	111,97(5)
Hg(1)-Se(3)	2,6544(16)	Se(2)-Hg(1)-Se(3)	107,17(5)
Hg(2)-Se(1)	2,6574(15)	Br(1)-Hg(1)-Br(2)	102,65(6)
Hg(2)-Se(2)	2,6459(17)	Se(2)-Hg(1)-Br(2)	112,58(5)
Hg(2)-Se(3)'	2,5910(16)	Se(3)-Hg(1)-Br(2)	104,46(6)
Hg(2)-Se(6)	2,7227(15)	Se(3)'-Hg(2)-Se(2)	120,12(6)
Hg(3)-N(1)	2,459(17)	Se(3)'-Hg(2)-Se(1)	117,62(5)
Hg(3)-N(2)	2,393(16)	Se(2)-Hg(2)-Se(1)	101,17(5)
Hg(3)-Se(1)	2,5010(16)	Se(3)'-Hg(2)-Se(6)	102,29(4)
Hg(3)-Se(4)	2,5694(18)	Se(2)-Hg(2)-Se(6)	105,82(5)
Hg(4A)-Br(2)	3,009(3)	Se(1)-Hg(2)-Se(6)	109,15(4)
Hg(4A)-Se(4)	2,551(3)	N(2)-Hg(3)-N(1)	68,9(6)
Hg(4A)-Se(5)	2,344(4)	N(2)-Hg(3)-Se(1)	121,7(4)
Hg(4A)-Se(6)	3,006(3)	N(1)-Hg(3)-Se(1)	100,7(4)
Se(1)-C(11)	1,926(8)	N(2)-Hg(3)-Se(4)	89,6(4)
Se(2)-C(21)	1,936(7)	N(1)-Hg(3)-Se(4)	103,7(3)
Se(3)-C(31)	1,915(10)	Se(1)-Hg(3)-Se(4)	145,82(6)
Se(4)-C(41)	1,937(8)	Se(5)-Hg(4A)-Se(4)	158,00(16)

Se(5)-C(51)	1,78(2)	Se(5)-Hg(4A)-Se(6)	100,78(13)
		Se(4)-Hg(4A)-Se(6)	88,31(9)
		Se(5)-Hg(4A)-Br(2)	103,47(15)
		Se(4)-Hg(4A)-Br(2)	97,65(9)
		Se(6)-Hg(4A)-Br(2)	81,38(7)
		Hg(2)-Se(6)-Hg(2)'	95,56(7)
		Hg(2)-Se(6)-Hg(4A)	122,96(5)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **2** estão de acordo com os valores já relatados na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]^{31}$ e $[\text{Hg}_7\text{Br}_3(\text{SePh})_{11}]_n^{60}$.

No espectro de infravermelho do composto **2**, representado na Figura 29, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenil dos ligantes $[\text{SePh}]^-$ e aos ligantes 2,2'-bipy. A Tabela 15 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto. Pode-se destacar uma banda de absorção entre 3100 e 3000 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes, sinais intensos na região entre 1600 e 1400 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$ dos ligantes, bandas intensas entre 800 e 650 cm^{-1} , que correspondem à deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes e, uma banda entre 500 e 400 cm^{-1} , da deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes.^{61,62}

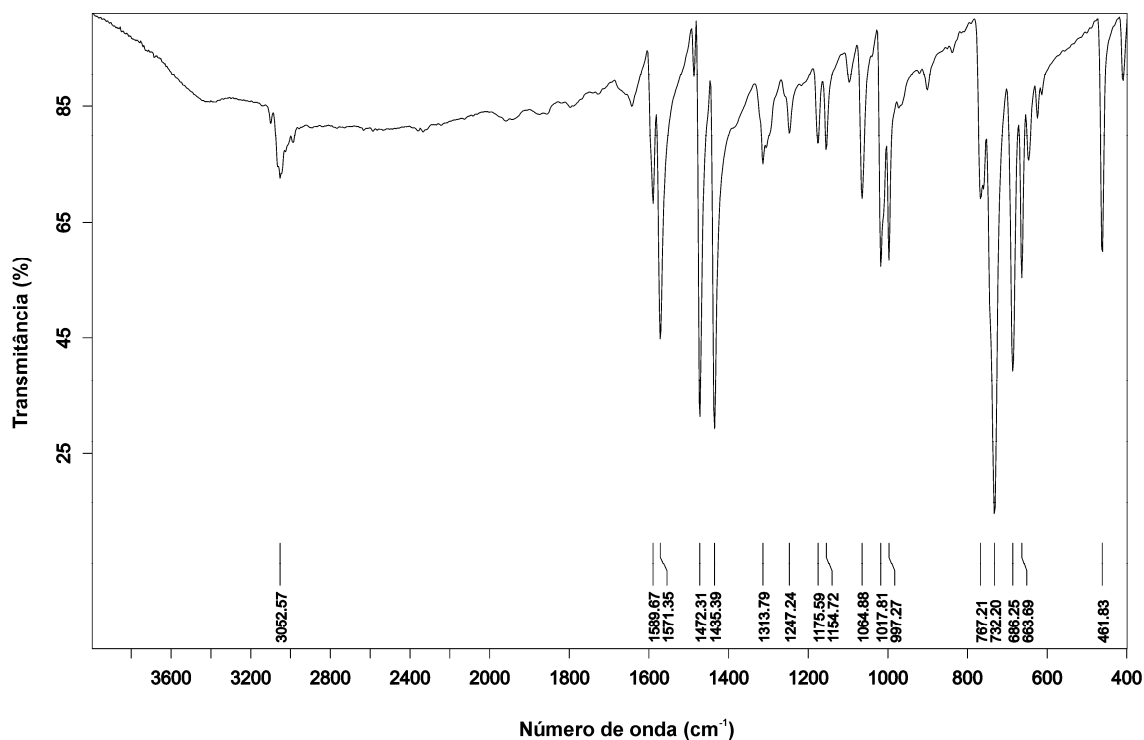


Figura 29. Espectro de infravermelho do composto 2.

Tabela 15. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 2.

	2
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3053
$\nu(\text{C}=\text{C})$ e (C-N)	1571
	1472
	1435
$\delta_p(\text{C}=\text{C-H})$	1065
	1018
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-H})$	732
	686
	664
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-C})$	462

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **2** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para o composto **2** é de 2,75 eV, e está representado na Figura 30.

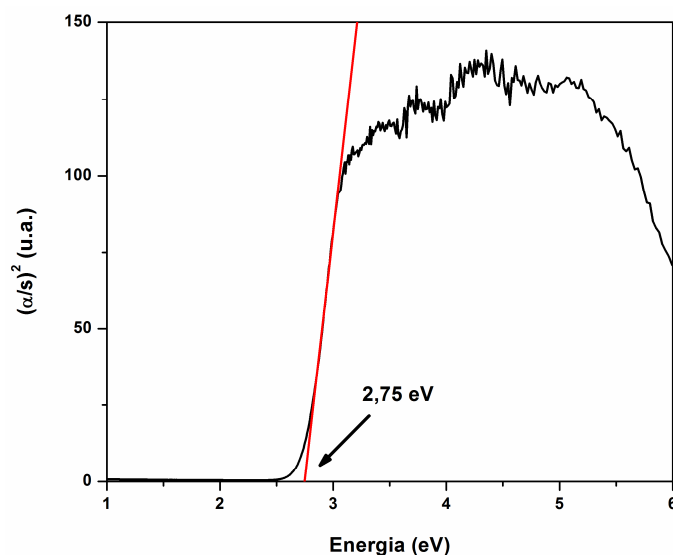


Figura 30. Espectro de absorção do composto **2** na região do UV-Vis.

5.2.3 Composto $[\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_4(2,2'\text{-bipy})_2]\cdot 2\text{DMF}$ (**3**)

O composto **3** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com o iodeto de mercúrio, utilizando-se 2,2'-bipy como ligante, conforme descrito na seção 4.3.2.4.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **3** cristaliza no sistema monoclinico. A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (*hkl*) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais *P* para a cela unitária do composto **3**. As condições de reflexão zonal (*h0l*) e serial (*0k0*, *00l*) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria *c* e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **3** pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ (14). Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 16.

Tabela 16. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto **3** pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	Operador $c \perp [0\ 1\ 0]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 1\ 0]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 0\ 1]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P2_1/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P2_1/c$ (14), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 31.

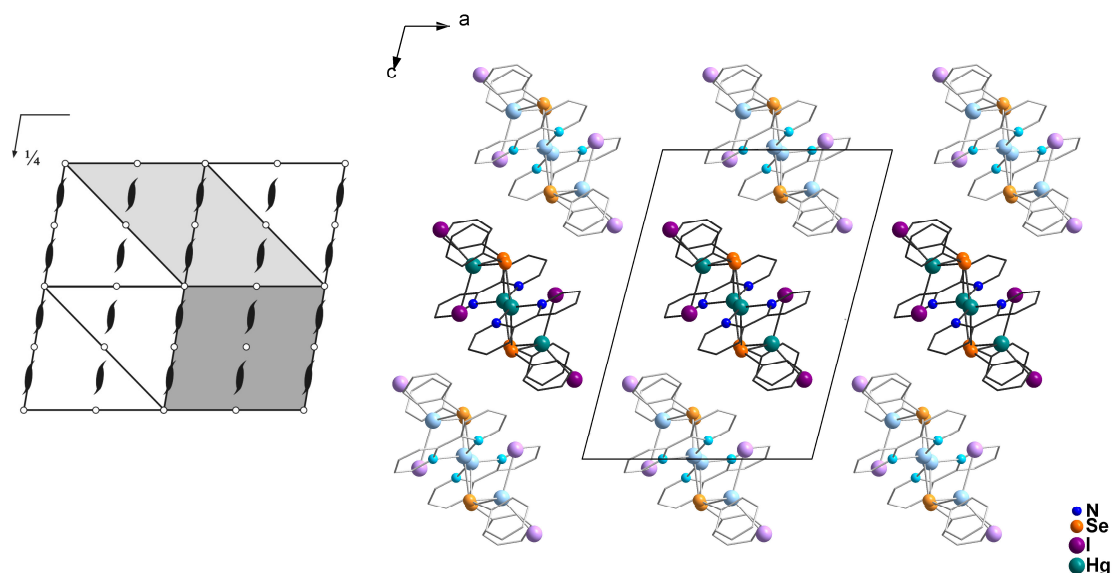


Figura 31. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **3** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (DMF).

A Tabela 2 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular do composto **3** é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{Se}(\text{SePh})_9(2,2'\text{-bipy})_2]$, conforme representado na Figura 32. Para cada fórmula molecular verifica-se a existência de duas moléculas de DMF presentes na rede cristalina como solvato. O composto **3** é constituído por um anel principal de oito átomos, alternando os átomos de selênio e mercúrio. Sua estrutura molecular consiste de dois grupamentos $\{\text{Hg}(\text{SePh})_2\}$ estabilizados por dois ligantes 2,2'-bipy, que são conectados a dois grupamentos $\{\text{HgI}_2\}$ através de átomos de selênio provenientes de ligantes $[\mu\text{-SePh}]$. O átomo de Hg(1) apresenta uma geometria de coordenação tetraédrica. A geometria de coordenação primária para o átomo de Hg(2) é tetraédrica. No entanto, ao se levar em conta as ligações secundárias $\text{Hg}\cdots\text{I}$, de natureza intramolecular, a geometria passa para octaédrica distorcida. O comprimento da ligação secundária $\text{Hg}(2)\cdots\text{I}(2)/\text{Hg}(2')\cdots\text{I}(2')$ é de 3,9469(12) Å, enquanto que $\text{Hg}(2')\cdots\text{I}(2)/\text{Hg}(2)\cdots\text{I}(2')$ é de 3,8033(12) Å, no entanto mais curta que a soma dos raios de van der Waals para os átomos envolvidos (4,15 Å).⁶³

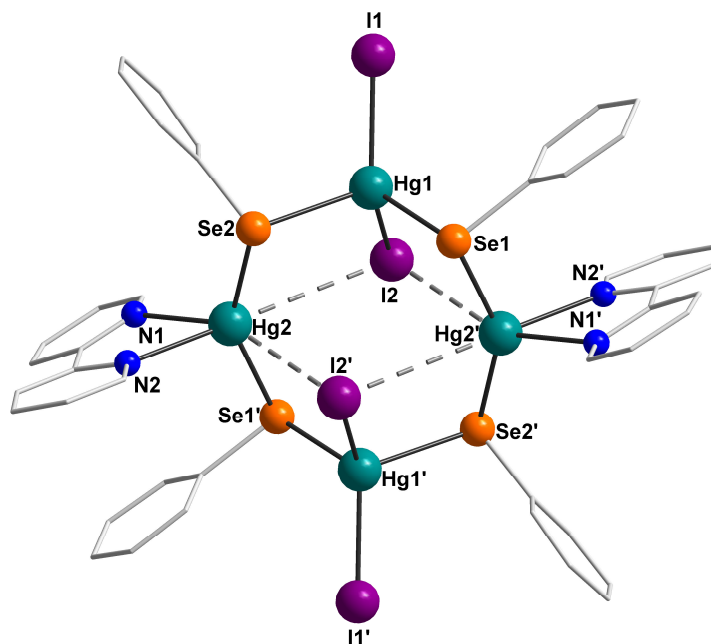


Figura 32. Projeção da estrutura molecular do composto **3** $[\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{Se}(\text{SePh})_9(2,2'\text{-bipy})_2]\cdot 2\text{DMF}$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (DMF). Operação de simetria: (') - $x + 1, -y, -z + 1$.

Para o composto **3**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,5124(12) a 2,7136(13) Å, Hg-I de 2,6921(11) a 2,7692(10) Å e Hg-N de 2,456(11) a 2,488(11) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 100,51(4)° [Se1-Hg1-Se2] a 122,24(4)° [I1-Hg1-I2] para Hg(1) e de 67,4(4)° [N2-Hg2-N1] a 147,18(4)° [Se2-Hg2-Br1'] para Hg(2), confirmando a geometria de coordenação tetraédrica e octaédrica distorcida para os átomos de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **3** estão selecionados na Tabela 17. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **3** pode ser observada na Figura A.4 do Anexo A.

Tabela 17. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **3**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-I(1)	2,6921(11)	I(1)-Hg(1)-Se(1)	112,60(4)
Hg(1)-I(2)	2,7692(10)	I(1)-Hg(1)-Se(2)	108,53(4)
Hg(1)-Se(1)	2,7000(13)	Se(1)-Hg(1)-Se(2)	100,51(4)
Hg(1)-Se(2)	2,7136(13)	I(1)-Hg(1)-I(2)	122,24(4)
Hg(2)-N(1)	2,488(11)	Se(1)-Hg(1)-I(2)	104,76(3)
Hg(2)-N(2)	2,456(11)	Se(2)-Hg(1)-I(2)	105,90(3)
Hg(2)-Se(2)	2,5124(12)	N(2)-Hg(2)-N(1)	67,4(4)
Hg(2)-Se(1)'	2,5369(12)	N(2)-Hg(2)-Se(2)	99,0(3)
Se(1)-C(11)	1,952(11)	N(1)-Hg(2)-Se(2)	117,7(2)
Se(2)-C(21)	1,937(12)	N(2)-Hg(2)-Se(1)'	108,1(3)
		N(1)-Hg(2)-Se(1)'	90,3(2)
		Se(2)-Hg(2)-Se(1)'	147,18(4)
		C(11)-Se(1)-Hg(2)'	98,4(3)
		C(11)-Se(1)-Hg(1)	103,4(4)
		Hg(2)''-Se(1)-Hg(1)	98,87(4)
		C(21)-Se(2)-Hg(2)	102,7(3)
		C(21)-Se(2)-Hg(1)	98,5(3)
		Hg(2)-Se(2)-Hg(1)	100,42(4)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **3** estão de acordo com os valores encontrados na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_4\text{I}(\text{SePh})_7(\text{DMF})]$ e $[\text{Hg}_4\text{Cl}(\text{SePh})_7(\text{Py})]^{24}$.

Realizou-se a análise termogravimétrica do composto **3**, a fim de comprovar a existência das moléculas de DMF presentes na rede cristalina como solvato. Para a realização desta análise, utilizou-se uma faixa de temperatura de 25 a 600°C, taxa de aquecimento de 10°C/minuto e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Na Figura 33 está representada a decomposição térmica de **3**.

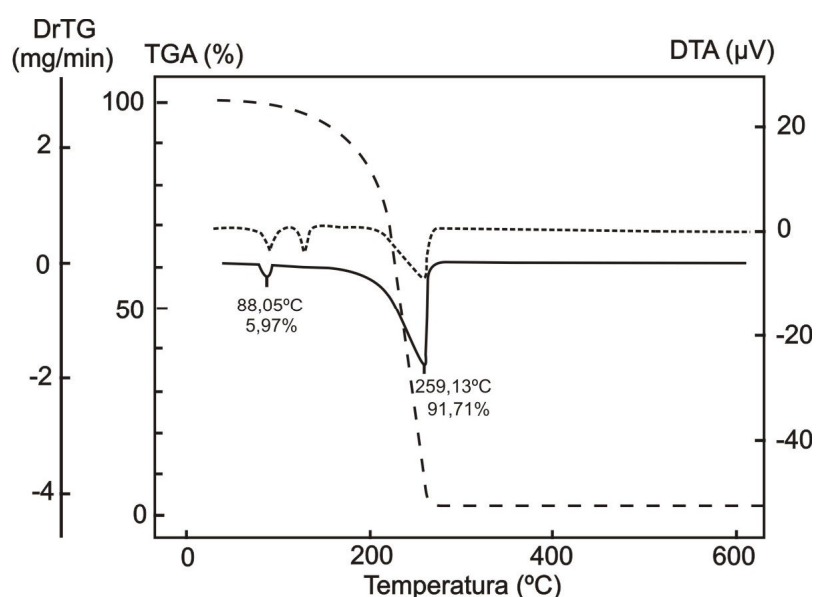


Figura 33. Termograma do composto **3**.

A decomposição térmica de **3** ocorre em duas etapas. A primeira perda de massa de 5,97% ($T = 88,05^\circ\text{C}$) corresponde à perda de duas moléculas de DMF, existentes como solvato (calculado 6,11%). O resíduo resultante após a primeira perda de massa foi submetido à análise de espectroscopia de infravermelho. Em seguida, comparou-se o espectro de infravermelho do composto **3** com o espectro do resíduo da termólise ($T = 150^\circ\text{C}$) e verificou-se o desaparecimento da banda de $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1666 cm^{-1} , referente ao DMF, conforme demonstrado nas Figuras 34 e 35, assim como na Tabela 18. A segunda perda de massa de 91,71% ($T = 259,13^\circ\text{C}$) é atribuída à clivagem do composto $[\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_4(2,2'\text{-bipy})_2]$, que não foi comprovada.

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização do composto **3** e para a caracterização do resíduo da termólise deste composto ($T = 150^{\circ}\text{C}$). Os espectros de infravermelho do composto **3** e do resíduo da termólise deste composto apresentam o mesmo padrão do composto **2**, visto que os grupamentos fenil, provenientes dos ligantes $[\text{SePh}]^{-}$, e os ligantes 2,2'-bipy são comuns entre eles. A principal diferença é a existência de uma banda de absorção intensa em 1666 cm^{-1} , que caracteriza o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ do DMF que atua como solvato no composto **3**. No espectro de infravermelho do resíduo da termólise observa-se o desaparecimento desta banda de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1666 cm^{-1} , que comprova a perda das moléculas de DMF. Os espectros de infravermelho do composto **3** e do resíduo da termólise de **3** estão apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. A Tabela 18 reúne as principais bandas de absorção encontradas nos espectros de infravermelho do composto **3** e do resíduo da termólise deste composto.^{61,62}

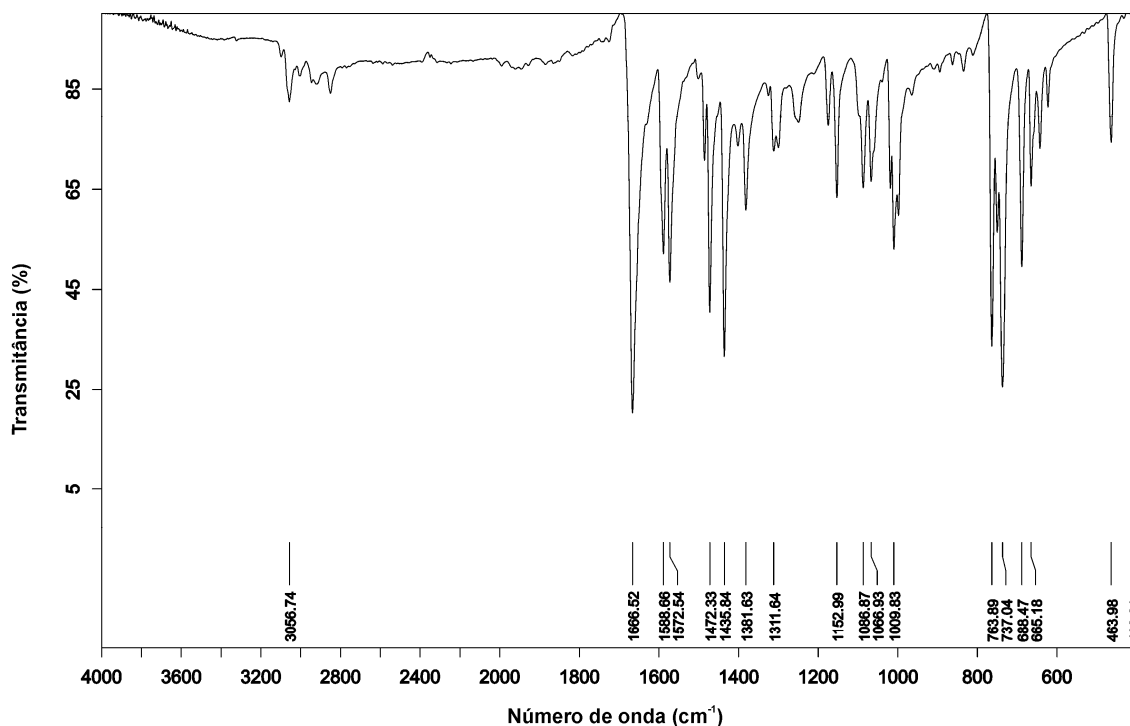


Figura 34. Espectro de infravermelho do composto **3**.

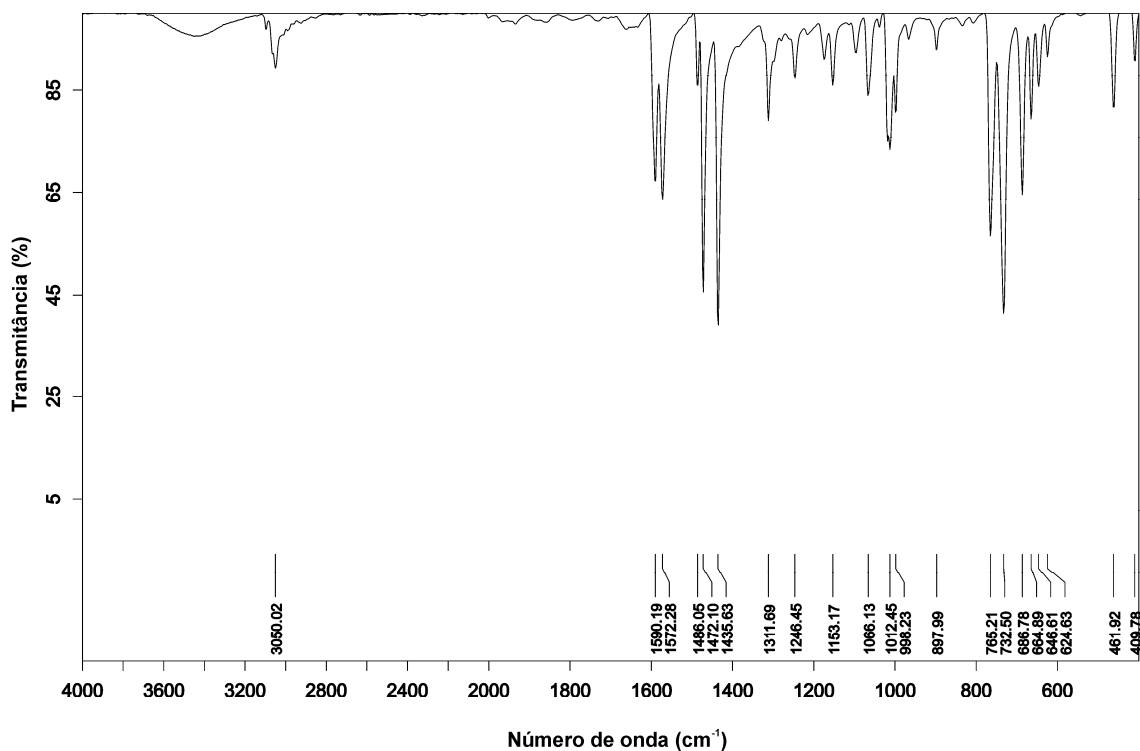


Figura 35. Espectro de infravermelho do resíduo da termólise do composto **3** ($T = 150^{\circ}\text{C}$).

Tabela 18. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **3** e do resíduo da termólise de **3** ($T = 150^{\circ}\text{C}$).

	3	Resíduo da termólise de 3
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3057	3050
$\nu(\text{C=O})$	1666	-
$\nu(\text{C=C}) / (\text{C-N})$	1572	1572
	1472	1472
	1436	1436
$\delta_p(\text{C=C-H})$	1067	1066
	1010	1012
$\delta_{fp}(\text{C=C-H})$	737	732
	688	687
	665	665
$\delta_{fp}(\text{C=C-C})$	464	462

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **3** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para esse composto é de 3,08 eV, e está representado na Figura 36.

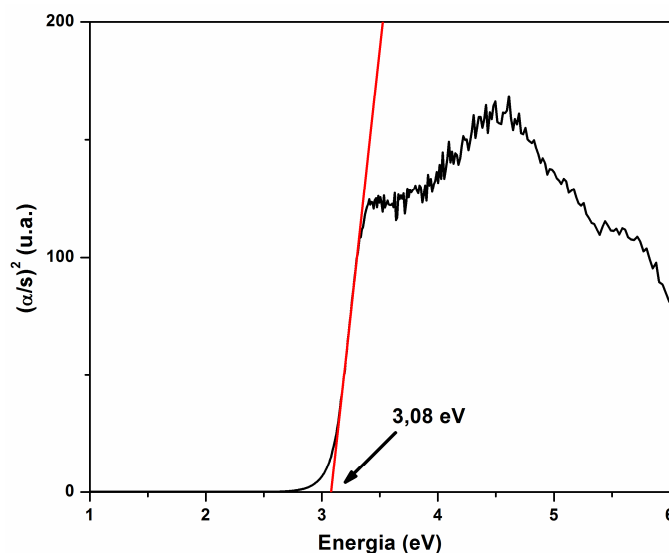


Figura 36. Espectro de absorção do composto **3** na região do UV-Vis.

5.2.4 Composto $[\text{Hg}_4\text{I}_2(\text{SePh})_6(\text{phen})_2]$ (**4**)

O composto **4** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com o iodeto de mercúrio, utilizando-se 1,10-fenantrolina como ligante, conforme descrito na seção 4.3.2.5.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **4** cristaliza no sistema triclinico. 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 em questão. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **4** pertence ao grupo espacial $P\bar{1}(2)$. O grupo espacial $P\bar{1}$ é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão.

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P\bar{1}$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de uma molécula do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P\bar{1}$ (2), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se 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, conforme representado na Figura 37.

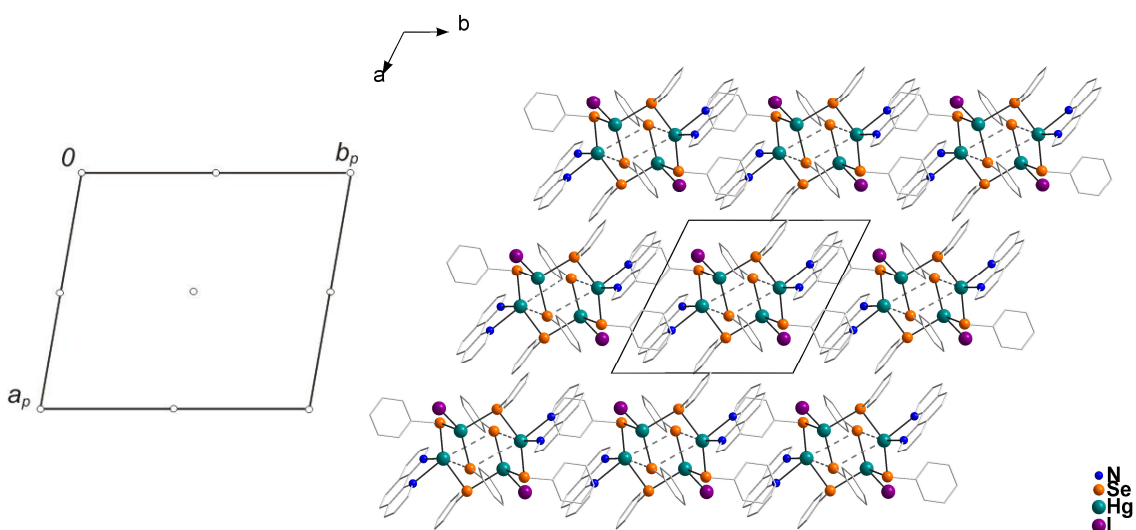


Figura 37. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto **4** na direção cristalográfica [0 0 1] (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A Tabela 2 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular do composto **4** é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[\text{Hg}_4\text{I}_2(\text{SePh})_6(\text{phen})_2]$, conforme representado na Figura 38. O composto **4** pode ser descrito como um composto tetranuclear $\{\text{Hg}_4\text{I}_2(\text{SePh})_2(\mu\text{-SePh})_4\}$ estabilizado por dois ligantes fenantrolina. É formado por um anel principal de oito átomos, alternando os átomos de selênio e mercúrio. Sua estrutura molecular consiste de dois grupamentos $\{\text{Hg}(\text{SePh})_2\}$ estabilizados por dois ligantes fenantrolina, que são conectados a dois grupamentos $\{\text{HgI}(\text{SePh})\}$ através de átomos de selênio provenientes de ligantes $[\text{SePh}]$. O átomo de Hg(1) apresenta uma geometria de coordenação tetraédrica. A geometria de coordenação primária para o átomo de Hg(2) é tetraédrica. No entanto, ao se levar em conta as ligações secundárias $\text{Hg}\cdots\text{Se}$, de natureza intramolecular, a geometria passa para octaédrica distorcida. Neste composto, as ligações secundárias ocorrem entre $\text{Hg}\cdots\text{Se}$, ao contrário do composto **3**, que ocorrem entre $\text{Hg}\cdots\text{I}$. O comprimento da ligação secundária $\text{Hg}(2')\cdots\text{Se}(1)/\text{Hg}(2)\cdots\text{Se}(1')$ é de 3,7473(15) Å, enquanto $\text{Hg}(2)\cdots\text{Se}(1)/\text{Hg}(2')\cdots\text{Se}(1')$ é de 3,5142(11) Å. Os comprimentos dessas ligações secundárias estão acima da soma dos raios covalentes e abaixo da soma dos raios de van der Waals dos respectivos elementos, visto que a soma dos raios de van der Waals para Hg e Se é de 3,95 Å.⁶³

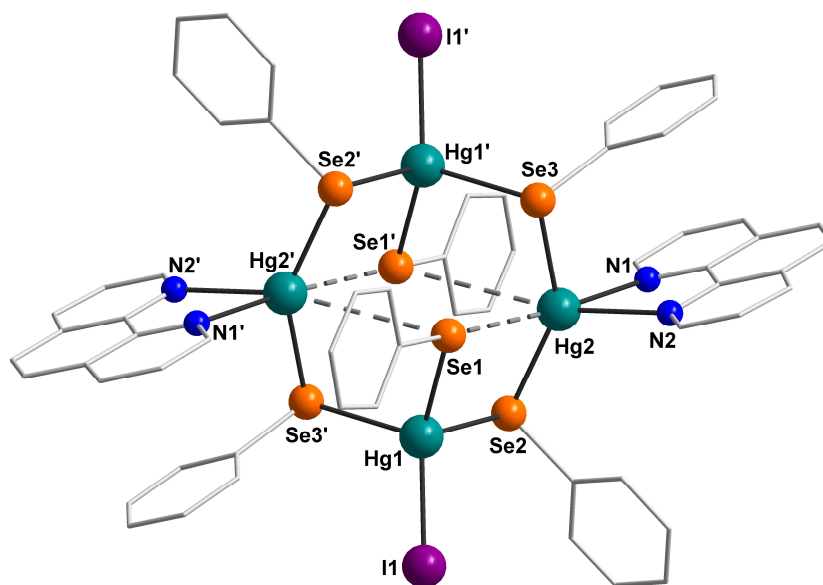


Figura 38. Projeção da estrutura molecular do composto **4** $[\text{Hg}_4\text{I}_2(\text{SePh})_2(\text{phen})_2]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operação de simetria: (') $-x+1, -y+1, -z+2$.

Para o composto **4**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,5102(9) a 2,8254(10) Å, Hg-N de 2,431(8) a 2,483(7) Å e Hg-I é 2,6569(8) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 96,22(3)° [Se3'-Hg1-Se2] a 137,47(3)° [Se1-Hg1-I1] para Hg(1) e de 67,7(3)° [N1-Hg2-N2] a 146,29(3)° [Se2-Hg2-Se3] para Hg(2), confirmando a geometria de coordenação tetraédrica e octaédrica distorcida para os átomos de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **4** estão selecionados na Tabela 19. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **4** pode ser observada na Figura A.5 do Anexo A.

Tabela 19. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-I(1)	2,6569(8)	Se(1)-Hg(1)-I(1)	137,47(3)
Hg(1)-Se(1)	2,5439(10)	Se(1)-Hg(1)-Se(3)'	104,14(3)
Hg(1)-Se(2)	2,8254(10)	I(1)-Hg(1)-Se(3)'	108,63(3)
Hg(1)-Se(3)'	2,7735(9)	Se(1)-Hg(1)-Se(2)	99,04(3)
Hg(2)-N(1)	2,431(8)	I(1)-Hg(1)-Se(2)	103,51(3)
Hg(2)-N(2)	2,483(7)	Se(3)'-Hg(1)-Se(2)	96,22(3)
Hg(2)-Se(2)	2,5102(9)	N(1)-Hg(2)-Se(3)	101,3(2)
Hg(2)-Se(3)	2,5418(9)	N(2)-Hg(2)-Se(3)	88,55(18)
Se(1)-C(11)	1,868(10)	Se(2)-Hg(2)-Se(3)	146,29(3)
Se(2)-C(21)	1,933(8)	C(11)-Se(1)-Hg(1)	105,5(3)
Se(3)-C(31)	1,920(9)	C(21)-Se(2)-Hg(2)	105,7(3)
		Hg(2)-Se(2)-Hg(1)	96,60(3)
		C(31)-Se(3)-Hg(1)'	106,1(2)
		Hg(2)-Se(3)-Hg(1)'	97,71(3)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **4** estão de acordo com os valores já relatados na literatura, como nos compostos [Hg₄(SePh)₇I(DMF)]_n²⁴ e [Hg₃₂Se₁₄(SePh)₃₆]³¹.

No espectro de infravermelho do composto **4**, representado na Figura 39, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenil, provenientes dos ligantes [SePh]⁻, e aos ligantes fenantrolina. Neste espectro pode-se destacar uma banda de absorção entre 3100 e 3000 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes, sinais intensos na região entre 1600 e 1400 cm⁻¹, que correspondem às bandas de absorção dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$ dos ligantes, bandas intensas entre 800 e 650 cm⁻¹, que correspondem às bandas de deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes e, entre 500 e 400 cm⁻¹, a banda de deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 20 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto.^{61,62}

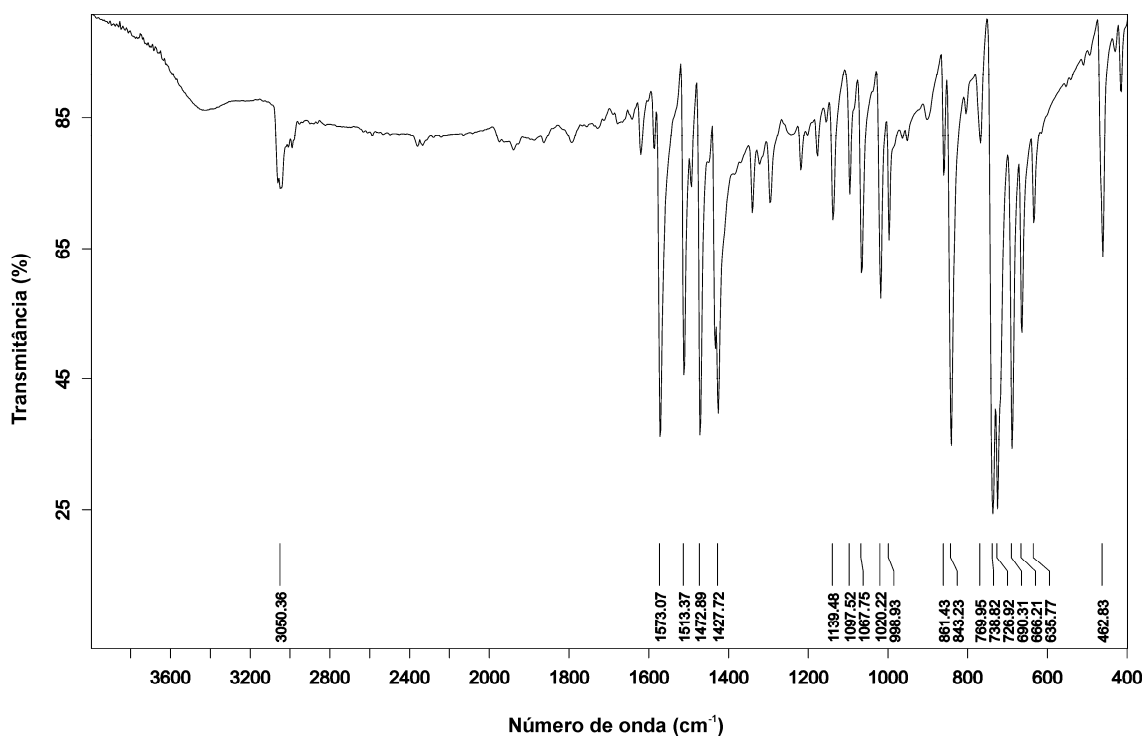


Figura 39. Espectro de infravermelho do composto **4**.

Tabela 20. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **4**.

4	
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3050
$\nu(\text{C}=\text{C}) / (\text{C}-\text{N})$	1573
	1473
	1428
$\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1068
	1020
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	843
	739
	666
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	463

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **4** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para esse composto é de 3,32 eV, e está representado na Figura 40.

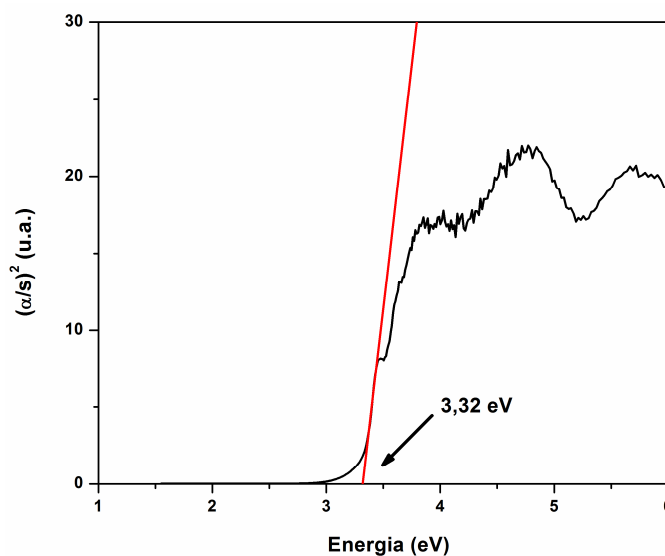


Figura 40. Espectro de absorção do composto **4** na região do UV-Vis.

5.2.5 Composto $[\text{Hg}_8\text{I}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{DMF})_2]$ (**5**)

O composto **5** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com o iodeto de mercúrio, utilizando-se trifenilfosfina como ligante, conforme descrito nas seções 4.3.2.6.

A partir da análise por difração de raios X em monocristal verificou-se que composto **5** cristaliza no sistema ortorrômbico. A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária do composto **5**. As condições de reflexão zonal ($0kl$, $h0l$, $hk0$) e serial ($0k0$, $h00$, $00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria b , c , n e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **5** pertence ao grupo espacial $Pbcn$ (60). Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue mmm . As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 21.

Tabela 21. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica do composto **5** pertencente ao grupo espacial $Pbcn$.

<i>Domínio da condição</i>	<i>Reflexão</i>	<i>Condição de reflexão</i>	<i>Interpretação</i>
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais P
Zonal	$0kl$	$k = 2n$	$b \perp [1\ 0\ 0]$
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	$c \perp [0\ 1\ 0]$
Zonal	$hk0$	$h+k = 2n$	$n \perp [0\ 0\ 1]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1 // [0\ 1\ 0]$
Serial	$h00$	$h = 2n$	$2_1 // [1\ 0\ 0]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1 // [0\ 0\ 1]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $Pbcn$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de quatro moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $Pbcn$ (60), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (b) perpendicular a direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$, eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos as direções cristalográficas $[1\ 0\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$, eixos de rotação de ordem 2 (2) paralelos a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 41.

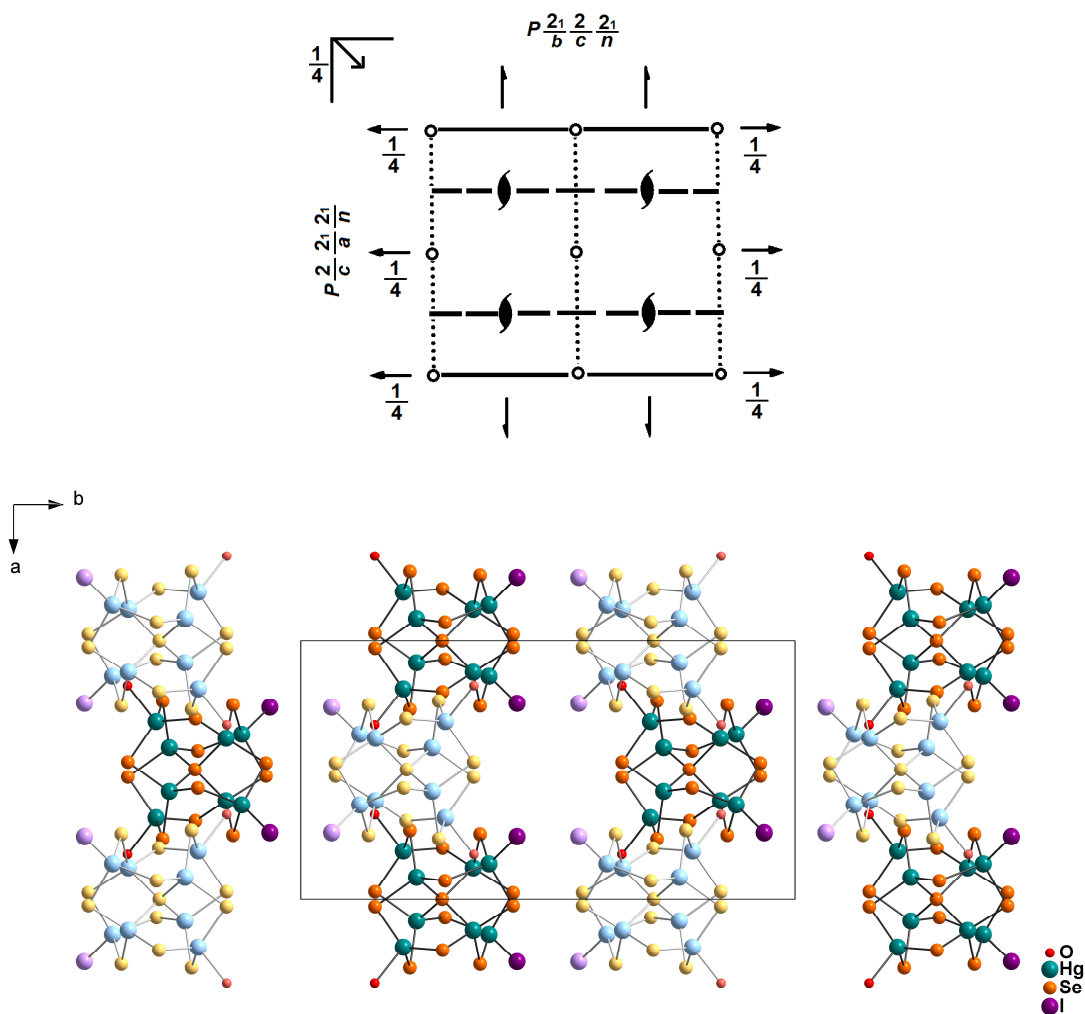


Figura 41. Operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica vinculada ao grupo espacial $Pbcn$ (acima) e projeção do conteúdo da cela unitária ortorrômbica do composto **5** na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ (abaixo). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de nitrogênio, carbono e hidrogênio das moléculas de DMF e as fenilas dos ligantes [SePh].

A Tabela 2 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular do composto **5** é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[\text{Hg}_8\text{I}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{DMF})_2]$, conforme representado na Figura 42. Pode ser descrito como um composto octanuclear $\{\text{Hg}_8\text{I}_2(\mu_4\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_{12}\}$ estabilizado por dois ligantes DMF. O núcleo central é formado pela unidade $\{\text{Hg}_8(\mu_4\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_{12}\}$ e cercado por ligantes I^- e DMF. A estrutura do composto **5** cresce a partir do seu núcleo, uma unidade tetraédrica $[\text{SeHg}_4]$, e esta é a única posição em que o átomo de selênio esta ligado a quatro átomos de mercúrio. O ambiente de coordenação tetraédrico do átomo de selênio central, $[\mu_4\text{-Se}]$, confere a ele um número de oxidação -2. A estrutura molecular desse composto é constituída por oito átomos de mercúrio, um ligante $[\mu_4\text{-Se}]^{2-}$, doze ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ e dois ligantes I^- . Esse composto também apresenta em sua estrutura duas moléculas de DMF atuando como ligante. Com exceção de $\text{Hg3}/\text{Hg3}'$ e $\text{Hg4}/\text{Hg4}'$, que tem suas esferas de coordenação tetraédrica completadas por ligantes DMF e I^- , todos os outros átomos de mercúrio são ligados tetraedricamente a quatro ligantes $[\text{SePh}]^-$.

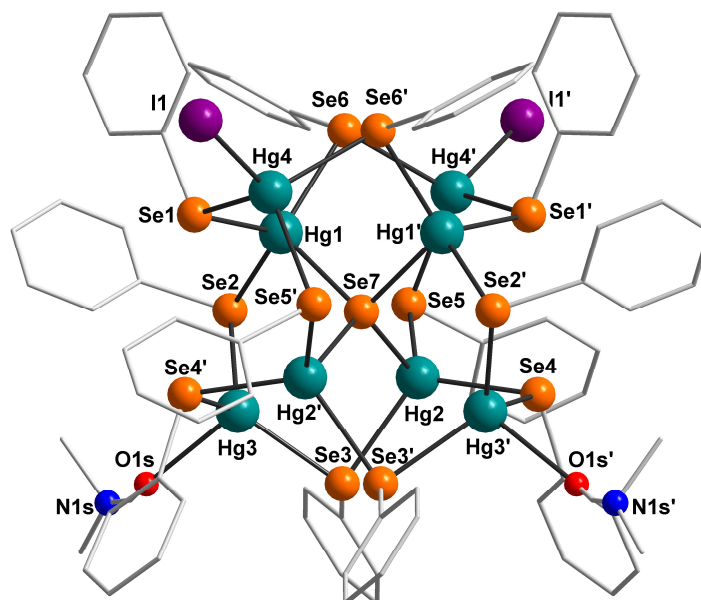


Figura 42. Projeção da estrutura molecular do composto **5** $[\text{Hg}_8\text{I}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{DMF})_2]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operação de simetria: (') $-x+2, y, -z+0,5$.

Para o composto **5**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,578(3) a 2,7033(15) Å, Hg-I é de 2,7303(11) Å e Hg-O é de 2,603(13) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 96,55(8)° [Se7-Hg2-Se3] a 121,26(5)° [Se3-Hg3-Se4'], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para os átomos de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **5** estão selecionados na Tabela 22. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **5** pode ser observada na Figura A.6 do Anexo A.

Tabela 22. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Se(1)	2,6372(14)	Se(7)-Hg(1)-Se(6)	109,42(7)
Hg(1)-Se(2)	2,6788(15)	Se(7)-Hg(1)-Se(1)	100,33(3)
Hg(1)-Se(6)	2,5956(15)	Se(6)-Hg(1)-Se(1)	117,65(5)
Hg(1)-Se(7)	2,578(3)	Se(7)-Hg(1)-Se(2)	100,80(8)
Hg(2)-Se(3)	2,6565(15)	Se(6)-Hg(1)-Se(2)	116,14(5)
Hg(2)-Se(4)	2,6488(16)	Se(1)-Hg(1)-Se(2)	109,90(4)
Hg(2)-Se(5)	2,5910(15)	Se(5)-Hg(2)-Se(7)	106,11(8)
Hg(2)-Se(7)	2,602(2)	Se(5)-Hg(2)-Se(4)	115,87(5)
Hg(3)-O(1S)	2,603(13)	Se(7)-Hg(2)-Se(4)	101,73(4)
Hg(3)-Se(2)	2,6215(15)	Se(5)-Hg(2)-Se(3)	118,76(5)
Hg(3)-Se(3)	2,6083(17)	Se(7)-Hg(2)-Se(3)	96,55(8)
Hg(3)-Se(4)'	2,6193(16)	Se(4)-Hg(2)-Se(3)	113,70(5)
Hg(4)-I(1)	2,7303(11)	O(1S)-Hg(3)-Se(3)	102,0(4)
Hg(4)-Se(1)	2,6685(15)	O(1S)-Hg(3)-Se(4)'	98,9(4)
Hg(4)-Se(5)'	2,7032(15)	Se(3)-Hg(3)-Se(4)'	121,26(5)
Hg(4)-Se(6)'	2,6785(16)	O(1S)-Hg(3)-Se(2)	98,5(4)
Se(1)-C(11)	1,873(8)	Se(3)-Hg(3)-Se(2)	114,33(5)
Se(2)-C(21)	1,925(7)	Se(4)'-Hg(3)-Se(2)	115,82(5)
Se(3)-C(31)	1,928(7)	Se(1)-Hg(4)-Se(6)'	106,71(5)
Se(4)-C(41)	1,914(8)	Se(1)-Hg(4)-Se(5)'	112,14(5)
Se(5)-C(51)	1,935(15)	Se(6)'-Hg(4)-Se(5)'	105,79(5)

Se(6)-C(61)	1,947(10)	Se(1)-Hg(4)-I(1)	108,73(4)
		Se(6)'-Hg(4)-I(1)	113,25(5)
		Se(5)'-Hg(4)-I(1)	110,21(4)
		Hg(1)-Se(1)-Hg(4)	102,83(5)
		Hg(3)-Se(2)-Hg(1)	90,27(4)
		Hg(3)-Se(3)-Hg(2)	91,14(5)
		Hg(3)'-Se(4)-Hg(2)	88,32(5)
		Hg(2)-Se(5)-Hg(4)'	96,94(5)
		Hg(1)-Se(6)-Hg(4)'	98,08(5)
		Hg(1)'-Se(7)-Hg(1)	102,13(15)
		Hg(1)-Se(7)-Hg(2)	105,70(2)
		Hg(2)-Se(7)-Hg(2)'	118,24(16)

Operação de simetria: (') -x+2, y, -z+0,5.

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **5** estão de acordo com os valores já relatados na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{DMF})]_n$ ²⁴ e $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$ ³¹.

Realizou-se a análise termogravimétrica do composto **5**, a fim de comprovar a existência das moléculas de DMF presentes na estrutura molecular, que atuam como ligante. Para a realização dessa análise, utilizou-se uma faixa de temperatura de 25 a 600°C, taxa de aquecimento de 10°C/minuto e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Na Figura 43 está representada a decomposição térmica de **5**, que ocorre em duas etapas.

A primeira perda de massa de 3,71% (T = 142 °C) corresponde à perda de duas moléculas de DMF (calculado 3,70%). O resíduo resultante após a primeira perda de massa foi submetido à análise de espectroscopia de infravermelho. Em seguida, comparou-se o espectro de infravermelho do composto **5** com o espectro do resíduo da termólise (T = 150 °C) e verificou-se o desaparecimento da banda de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1663 cm^{-1} , referente ao DMF, conforme demonstrado nas Figuras 44 e 45, assim como na Tabela 23. A segunda perda de massa de 95,41% (T = 240 °C) é atribuída à clivagem do composto $[\text{Hg}_8\text{I}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}]$, que não foi comprovada.

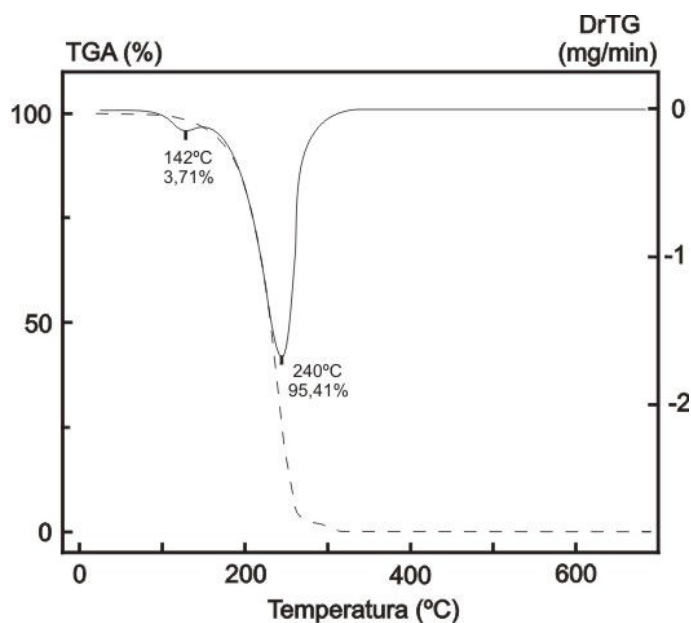


Figura 43. Termograma do composto 5.

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização do composto **5** e para a caracterização do resíduo da termólise deste composto ($T = 150^{\circ}\text{C}$). A principal diferença entre os dois espectros é a existência de uma banda intensa em 1663 cm^{-1} , que caracteriza o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ do DMF que atua como ligante no composto **5**. No espectro de infravermelho do resíduo da termólise observa-se o desaparecimento desta banda de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1663 cm^{-1} , que comprova a perda das moléculas de DMF. Também podemos destacar nestes espectros uma banda de absorção entre 3100 e 3000 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes $[\text{SePh}]^{-}$, sinais intensos na região entre 1600 e 1400 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático dos ligantes, bandas intensas entre 800 e 650 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes e, entre 500 e 400 cm^{-1} , a banda de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. Os espectros de infravermelho do composto **5** e do resíduo da termólise de **5** estão apresentados nas Figuras 44 e 45, respectivamente. A Tabela 23 reúne as principais bandas de absorção encontradas nesses espectros.^{61,62}

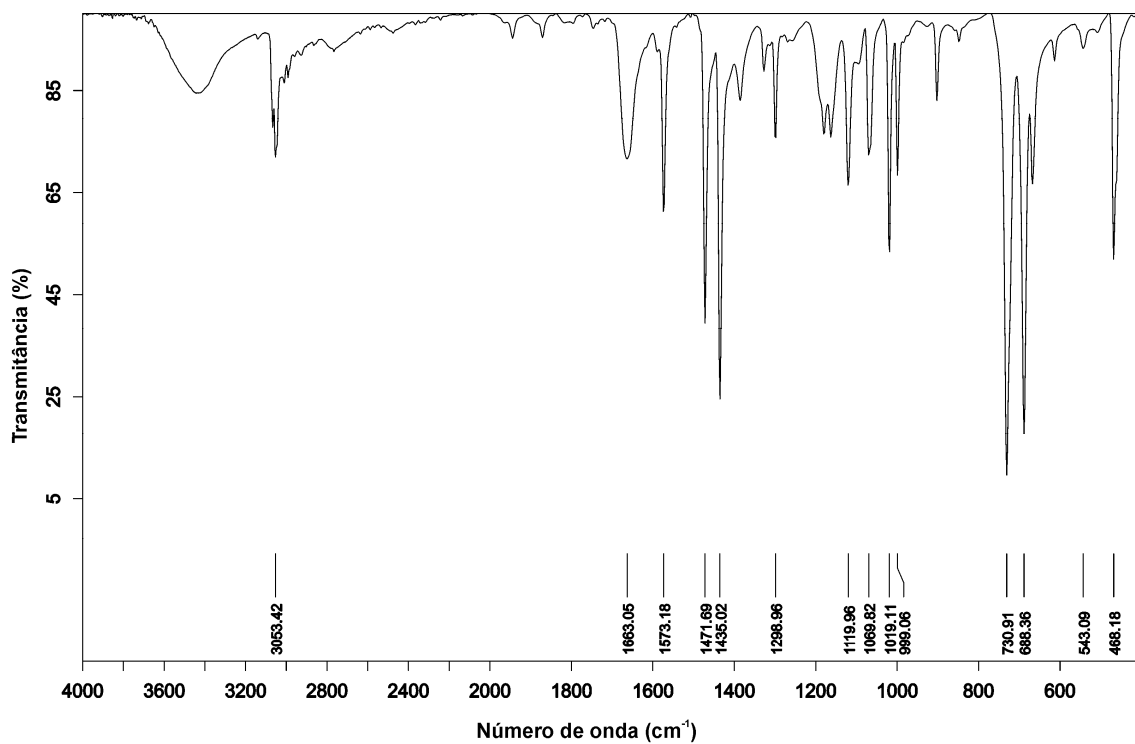


Figura 44. Espectro de infravermelho do composto 5.

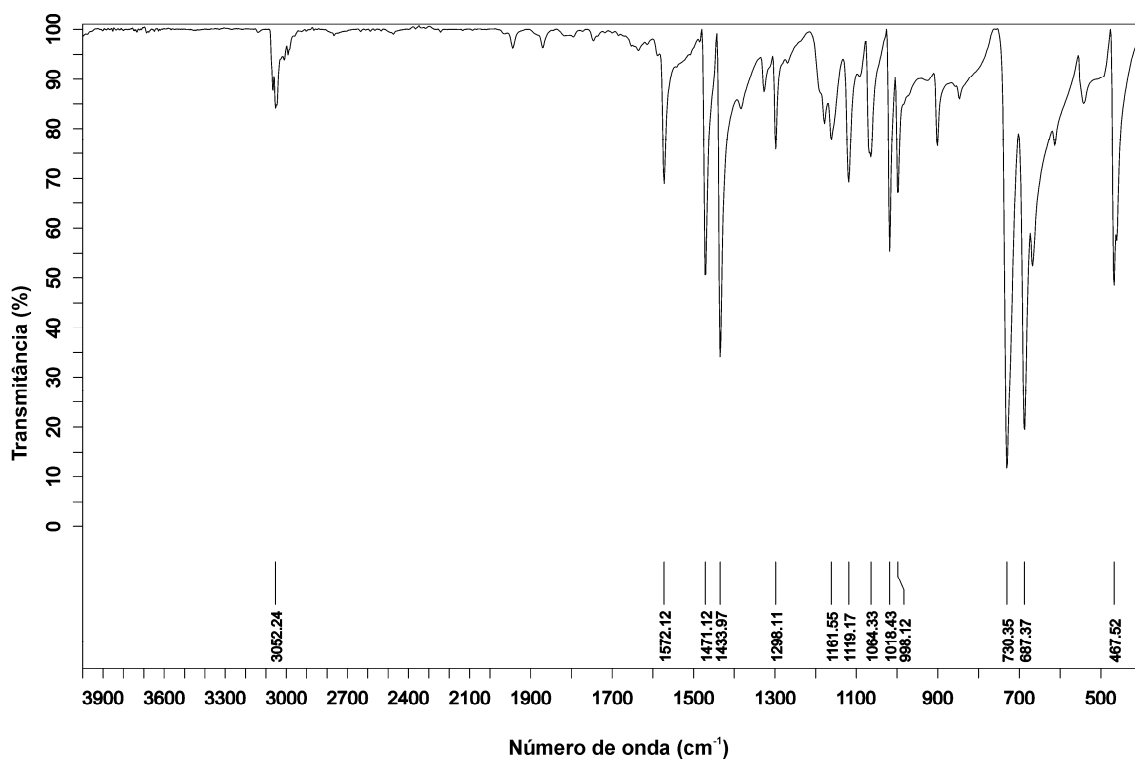


Figura 45. Espectro de infravermelho do resíduo da termólise do composto 5 (T = 150 °C).

Tabela 23. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **5** e do resíduo da termólise de **5** ($T = 150^\circ\text{C}$).

	5	Resíduo da termólise de 5
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3053	3052
$\nu(\text{C=O})$	1663	-
$\nu(\text{C=C})$	1573	1572
	1472	1471
	1435	1434
$\delta_p(\text{C=C-H})$	1070	1064
	1019	1018
$\delta_{fp}(\text{C=C-H})$	731	730
	688	687
$\delta_{fp}(\text{C=C-C})$	468	467

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **5** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para esse composto é de 2,70 eV, e está representado na Figura 46.

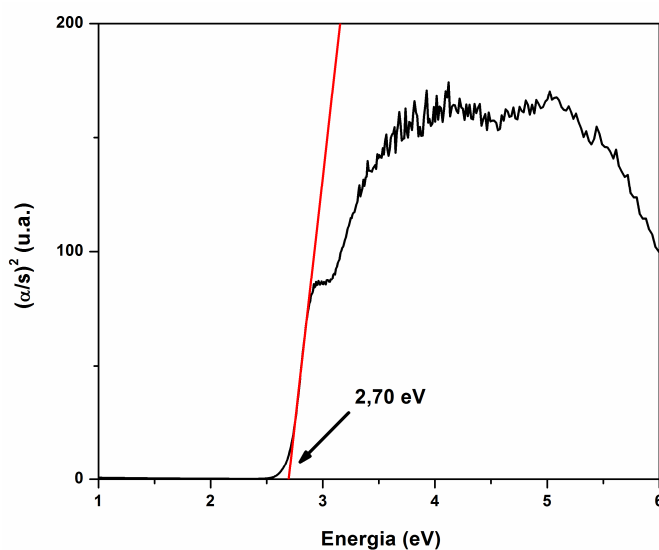


Figura 46. Espectro de absorção do composto **5** na região do UV-Vis.

5.2.6 Composto $[Pd_{12}(TePh)_{24}] \cdot 2DMF$ (6)

O composto **6** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilteluroolato) de mercúrio com o acetato de paládio, conforme descrito na seção 4.3.2.7.

A partir da análise por difração de raios X em monocristal verificou-se que composto **6** cristaliza no sistema monoclinico. Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicou-se um tipo de Bravais C para a cela unitária em questão. As condições de reflexão zonal ($h0l$, $0kl$, $hk0$) e serial ($0k0$, $h00$, $00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria c , b , n e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **6** pertence ao grupo espacial $C2/c$ (15). Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 13 (seção 5.2.2).

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $C2/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de quatro moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $C2/c$ (15), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixo de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixo de rotação de ordem 2 (2) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 47.

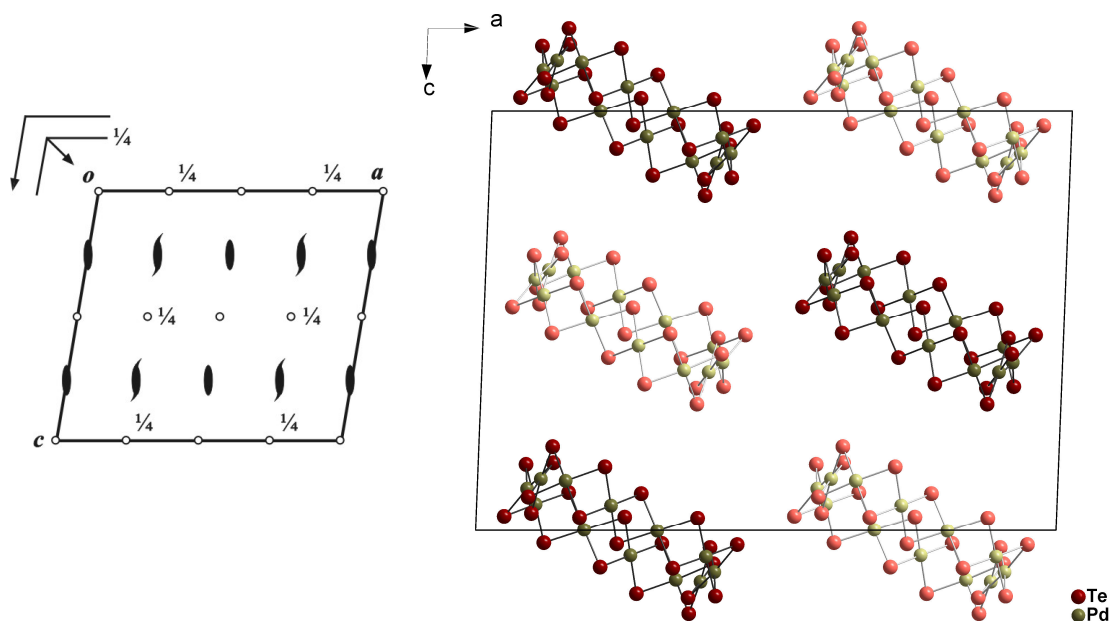


Figura 47. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclinica do composto **6** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos orgânicos e as moléculas de solvato (DMF).

A Tabela 3 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular do composto **6** é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[Pd_{12}(TePh)_{24}]$, conforme representado na Figura 48. Para cada fórmula molecular verifica-se a existência de duas moléculas de DMF presentes na rede cristalina como solvato. A estrutura molecular desse composto apresenta-se na forma de um macrociclo, que é constituído por doze átomos de paládio e vinte e quatro ligantes $[\mu\text{-}TePh]^-$. Os átomos de paládio são conectados por ligantes $[\mu\text{-}TePh]^-$ e apresentam geometria de coordenação quadrática distorcida.

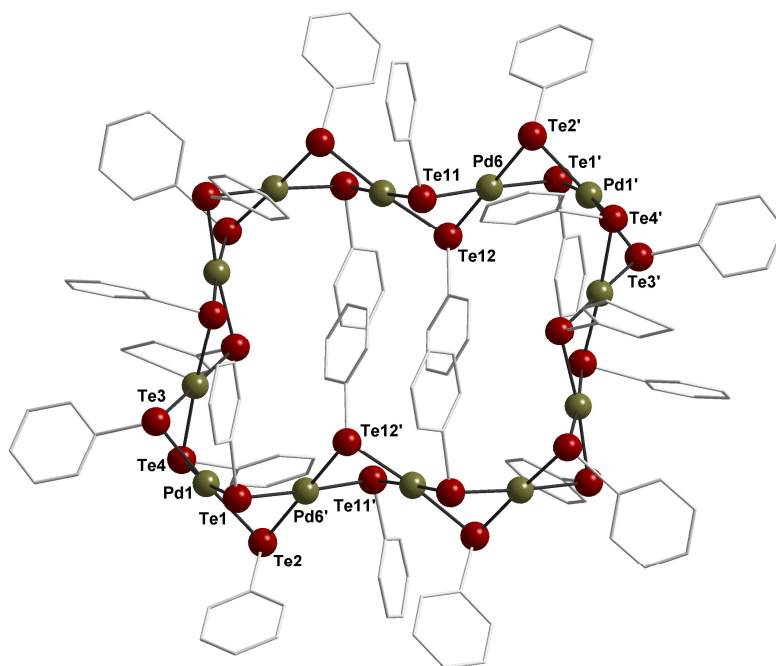


Figura 48. Projeção da estrutura molecular do composto **6** $[Pd_{12}(TePh)_{24}] \cdot 2DMF$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (DMF). Operação de simetria: (') $-x+0,5, -y+0,5, -z+1$.

Para o composto **6**, os comprimentos de ligação Pd-Te se encontram na faixa de 2,5847(15) a 2,6085(16) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 83,23(5)° [Te3-Pd1-Te4] a 97,92(5)° [Te4-Pd1-Te2], confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para os átomos de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **6** estão selecionados na Tabela 24. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **6** pode ser observada na Figura A.7 do Anexo A.

Tabela 24. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-Te(1)	2,5909(16)	Te(3)-Pd(1)-Te(1)	94,76(5)
Pd(1)-Te(2)	2,6085(16)	Te(3)-Pd(1)-Te(4)	83,23(5)
Pd(1) -Te(3)	2,5908(16)	Te(1)-Pd(1)-Te(4)	172,29(6)
Pd(1)-Te(4)	2,5965(16)	Te(3)-Pd(1)-Te(2)	174,78(6)

Pd(6)-Te(1)'	2,5906(14)	Te(1)-Pd(1)-Te(2)	83,43(5)
Pd(6)-Te(2)'	2,6014(15)	Te(4)-Pd(1)-Te(2)	97,92(5)
Pd(6)-Te(11)	2,5993(14)	Te(12)-Pd(6)-Te(1)'	94,66(5)
Pd(6)-Te(12)	2,5847(15)	Te(12)-Pd(6)-Te(11)	84,88(4)
Pd(1)-Pd(6)'	3,1872(17)	Te(1)''-Pd(6)-Te(11)	177,27(6)
Te(1)-C(11)	2,124(15)	Te(12)-Pd(6)-Te(2)'	177,76(5)
Te(2)-C(21)	2,135(8)	Te(1)''-Pd(6)-Te(2)'	83,58(4)
Te(3)-C(31)	2,107(13)	Te(11)-Pd(6)-Te(2)'	96,95(5)
Te(4)-C(41)	2,142(7)	C(11)-Te(1)-Pd(6)'	107,2(4)
		C(11)-Te(1)-Pd(1)	106,4(4)
		Pd(6)''-Te(1)-Pd(1)	75,92(4)
		C(21)-Te(2)-Pd(6)'	95,7(3)
		C(21)-Te(2)-Pd(1)	100,7(3)
		Pd(6)''-Te(2)-Pd(1)	75,43(4)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **6** estão de acordo com os valores existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Pd}_6\text{Cl}_2\text{Te}_4(\text{TePh})_2(\text{PPh}_3)_6] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ²⁹ e $[\text{Pd}_6\text{Te}_4(\text{TePh})_4(\text{PPh}_3)_6] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$ ³⁸.

5.2.7 Composto $[\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{TeMes})\}_4(\text{Te}_4\text{O}_{12})] \cdot 1,25\text{DMF} \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ (**7**)

O composto **7** foi obtido através da reação entre o *bis*(mesitilteluroolato) de mercúrio com o acetato de paládio, conforme descrito na seção 4.3.2.8.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **7** cristaliza no sistema triclinico. 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 em questão. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **7** pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$ (2). O grupo espacial $P\bar{1}$ é

centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão.

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P\bar{1}$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de quatro moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P\bar{1}$ (2), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se 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, conforme representado na Figura 49.

A Tabela 3 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

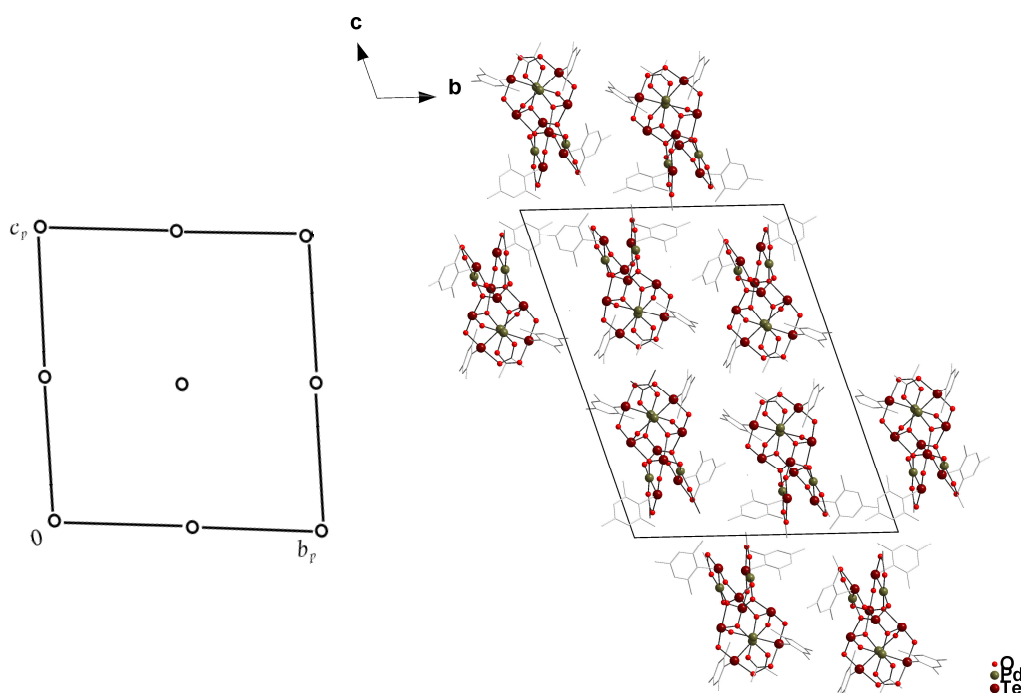


Figura 49. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto **7** na direção cristalográfica [1 0 0] (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (DMF e H₂O).

A estrutura molecular do composto **7** apresenta fórmula $[\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{TeMes})\}_4(\text{Te}_4\text{O}_{12})] \cdot 1,25\text{DMF} \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$, conforme representado na Figura 50.

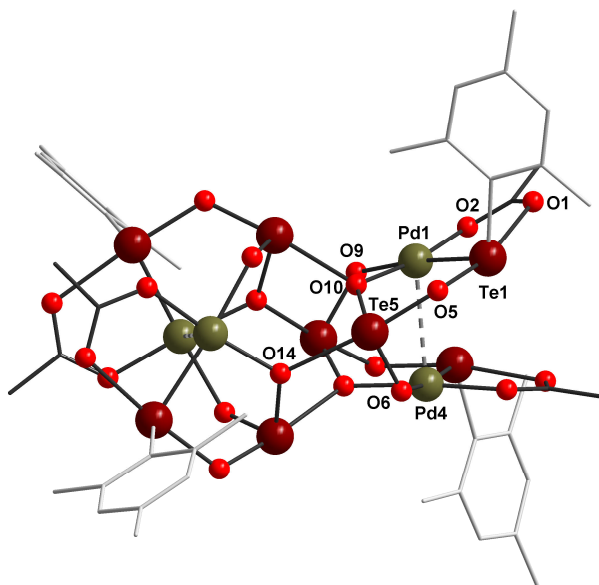


Figura 50. Projeção da estrutura molecular do composto **7** $[\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{TeMes})\}_4(\text{Te}_4\text{O}_{12})] \cdot 1,25\text{DMF} \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (DMF e H_2O).

Na estrutura molecular do composto **7**, a unidade $[\text{Te}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, representado na Figura 51, conecta outras quatro unidades $\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{TeMes})\}^{2+}$. Observa-se que o ligante $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$ atua como ponte entre os átomos de paládio e telúrio das unidades $\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{TeMes})\}^{2+}$, e cada átomo de paládio apresenta uma geometria de coordenação quadrática distorcida. Observa-se a existência de ligações secundárias $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$. O comprimento da ligação secundária $\text{Pd}(1) \cdots \text{Pd}(4)$, representada na Figura 50, é de $2,9740(6) \text{ \AA}$, no entanto mais curta que a soma dos raios de van der Waals para os átomos envolvidos ($4,10 \text{ \AA}$).⁶³

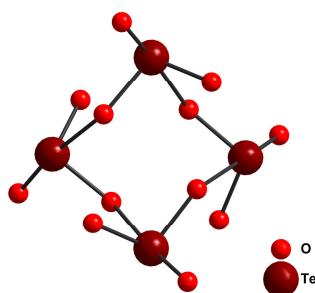


Figura 51. Representação da unidade $[\text{Te}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ presente na estrutura do composto **7**.

A presença da unidade $[\text{Te}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ na estrutura desse composto pode ser justificada pela ocorrência da hidrólise parcial do $\text{Hg}(\text{TeMes})_2$ utilizado como material de partida, em decorrência da presença de água no meio. Esse tipo de comportamento para alguns compostos derivados de calcogenolatos, quando na presença de água, já foi relatado em pesquisas anteriores. Nesses trabalhos os autores descrevem que a ação da água favorece a clivagem da ligação C-Te.^{39,64,65}

Para o composto **7**, os comprimentos de ligação Pd-Te se encontram na faixa de 2,4773(7) a 2,5019(6) Å, Pd-O de 2,003(4) a 2,109(4) Å e Te-O de 1,839(4) a 2,466(4) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 87,48(17)° [O10-Pd1-O9] a 92,26(13)° [O10-Pd1-Te1], confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para os átomos de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **7** estão selecionados na Tabela 25. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **7** pode ser observada na Figura A.8 do Anexo A.

Tabela 25. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **7**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-O(1)	2,389(5)	O(10)-Pd(1)-O(2)	171,02(18)
Te(1)-O(5)	2,015(5)	O(10)-Pd(1)-O(9)	87,48(17)
Te(1)-C(1)	2,133(7)	O(2)-Pd(1)-O(9)	88,97(17)
Te(1)-Pd(1)	2,4773(7)	O(10)-Pd(1)-Te(1)	92,26(13)
Te(5)-O(5)	1,935(5)	O(2)-Pd(1)-Te(1)	92,14(13)
Te(5)-O(6)	1,839(4)	O(9)-Pd(1)-Te(1)	173,92(11)
Te(5)-O(10)	1,909(4)	O(5)-Te(1)-C(1)	92,9(2)
Te(5)-O(14)	2,466(4)	O(5)-Te(1)-O(1)	166,76(19)
Pd(1)-O(2)	2,005(4)	C(1)-Te(1)-O(1)	77,7(2)
Pd(1)-O(9)	2,109(4)	O(5)-Te(1)-Pd(1)	94,46(13)
Pd(1)-O(10)	2,003(4)	C(1)-Te(1)-Pd(1)	112,2(2)
Pd(4)-Te(3)	2,5019(6)	O(1)-Te(1)-Pd(1)	80,77(12)
Pd(1)-Pd(4)	2,9740(6)	O(6)-Te(5)-O(10)	98,97(18)

Pd(2)-Pd(3)	2,9626(7)	O(6)-Te(5)-O(5)	98,4(2)
		O(10)-Te(5)-O(5)	90,19(19)
		O(6)-Te(5)-O(14)	84,54(16)
		O(10)-Te(5)-O(14)	82,50(16)
		O(5)-Te(5)-O(14)	172,48(17)

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **7** estão de acordo com os valores já relatados na literatura, como nos compostos [Pd(SePh)(O₂CCH₃)]₄,¹³ [(*o*-toluil-Te)₂OPd(O₂CCH₃)₂]³⁹ e [Pd(*o*-toluil)(di-*o*-toluil-Te)]₂Pd(μ -O₂CCH₃)₂.³⁹

No espectro de infravermelho do composto **7**, representado na Figura 52, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos mesitol dos ligantes [TeMes]⁻, ligantes [O₂CCH₃]⁻, grupamentos [Te₄O₁₂]⁸⁻ e aos solvatos DMF e H₂O. Pode-se destacar neste espectro uma banda na região entre 3600 a 3400 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento ν (O-H) das moléculas de H₂O, uma banda intensa entre 1710 e 1650 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento ν (C=O) do DMF, duas bandas intensas na região entre 1650 e 1400 cm⁻¹, que correspondem aos estiramentos ν_{as} (COO) e ν_s (COO) dos ligantes [O₂CCH₃]⁻, duas bandas intensas na região entre 800 e 650 cm⁻¹, que correspondem à deformação δ_{fp} (C=C-H) fora do plano do anel aromático dos ligantes [TeMes]⁻, uma banda intensa entre 650 e 550 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento ν (Te-O) dos grupamentos [Te₄O₁₂]⁸⁻ e, entre 450 e 550 cm⁻¹, a banda de estiramento δ_{fp} (C=C-C) fora do plano do anel aromático do ligante [TeMes]⁻. A Tabela 26 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto.^{61,62}

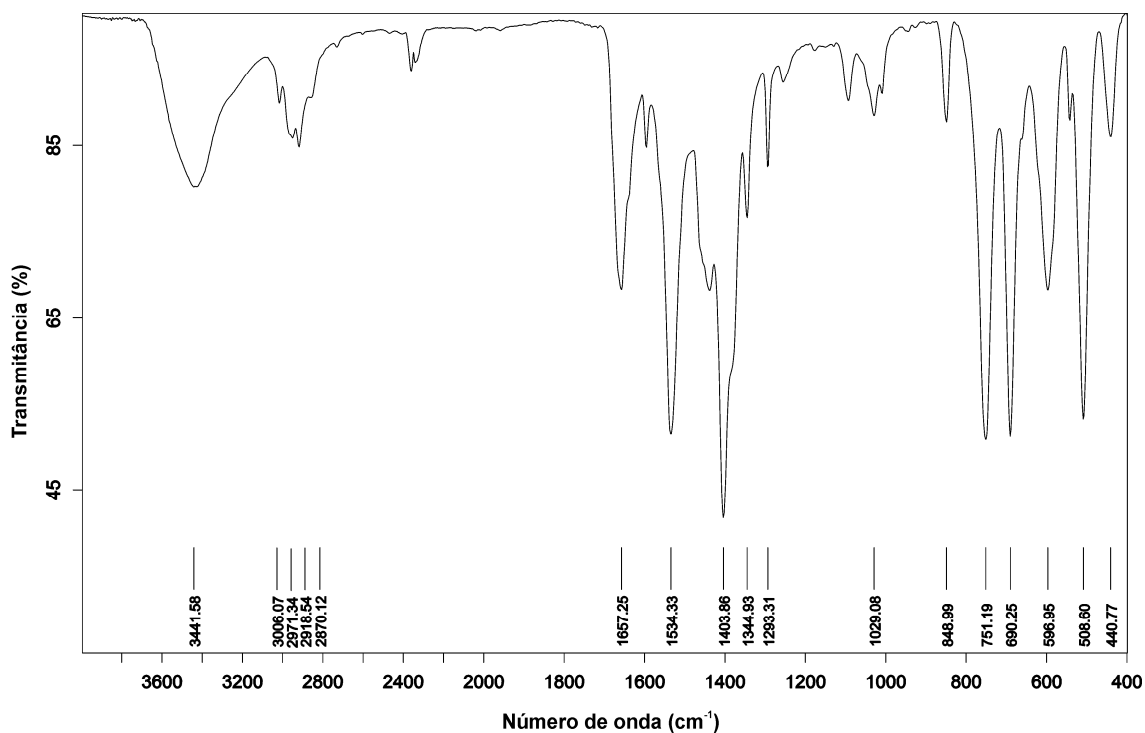


Figura 52. Espectro de infravermelho do composto 7.

Tabela 26. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 7.

	7
$\nu(\text{O-H})$	3441
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3006
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$	2971
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2918
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2870
$\nu(\text{C=O})$	1657
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1534
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1404
$\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H})$	1029
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$	751
	690
$\nu(\text{Te-O})$	597
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C})$	509

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ = deformação; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O valor de *band gap* obtido para o composto **7** é de 2,61 eV. O espectro de absorção na região do UV-Vis está representado na Figura 53.

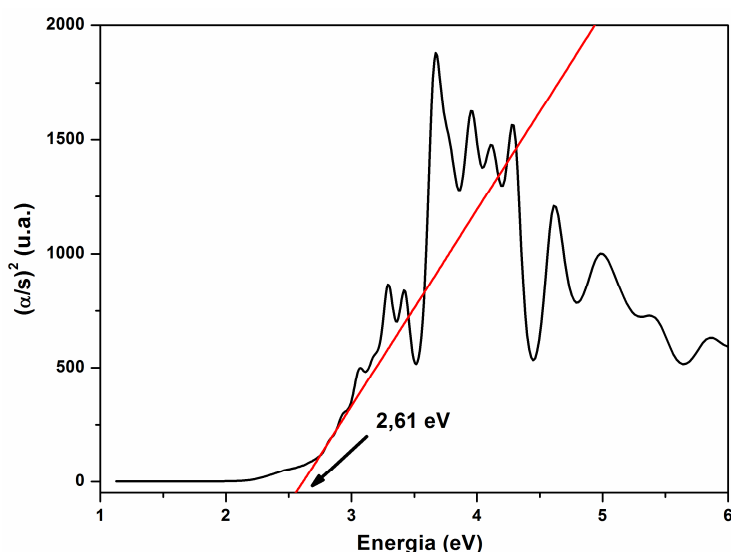


Figura 53. Espectro de absorção do composto **7** na região do UV-Vis.

5.2.8 Composto $[Pd_4(Te(2,6-OCH_3)_2C_6H_3)_4(O_2CCH_3)_4]$ (**8**)

O composto **8** foi obtido através da reação entre o $Hg\{Te(2,6-OCH_3)_2C_6H_3\}_2$ com o acetato de paládio, conforme descrito na seção 4.3.2.9.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **8** cristaliza no sistema monoclinico. 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 em questão. As condições de reflexão zonal (*h0l*) e serial (*0k0*, *00l*) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria *c* e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **8** pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ (14). Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 16 (seção 5.2.3).

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P2_1/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de

programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P2_1/c$ (14), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 54.

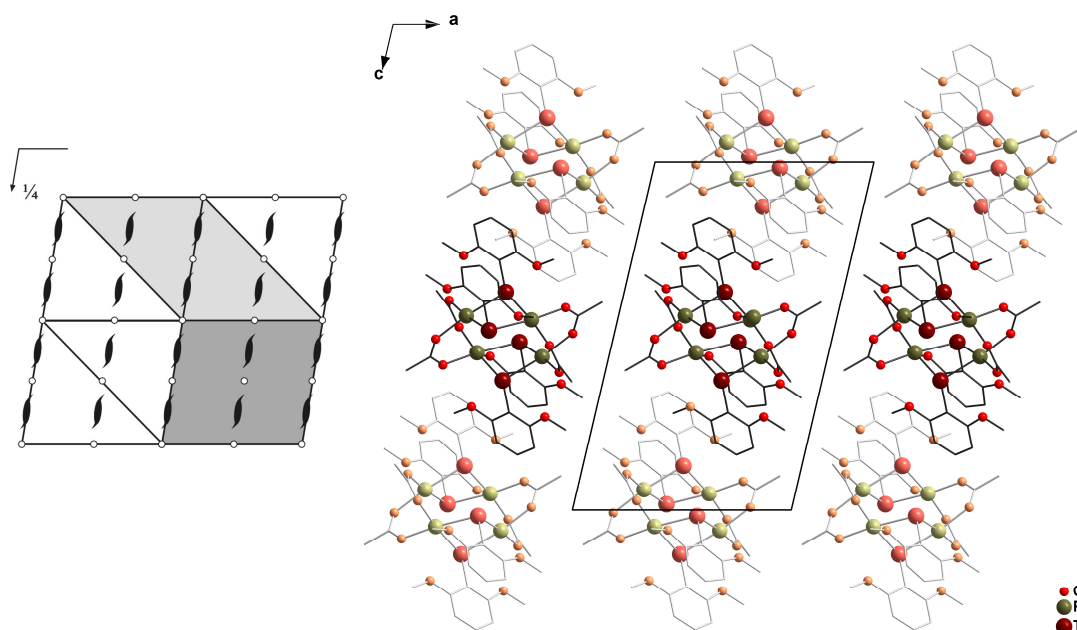


Figura 54. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **8** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A Tabela 3 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular do composto **8** é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[\text{Pd}_4(\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$, conforme representado na Figura 55. A estrutura molecular desse composto é formada por quatro átomos de paládio, quatro ligantes $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$ e quatro ligantes $[\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$. Os átomos de paládio são conectados através de ligações do tipo $[\mu\text{-Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ e

também por ligantes $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$. Cada átomo de paládio tem coordenado a ele dois átomos de oxigênio, provenientes dos ligantes $[\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$, e dois átomos de telúrio provenientes dos ligantes $[\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$, conferindo a eles uma geometria de coordenação quadrática. Os quatro átomos de paládio estão dispostos na forma de um retângulo, com duas unidades $\{\text{Pd}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\}^{2+}$ ($\text{Pd}(1)\cdots\text{Pd}(2)$: 2,925(7) Å) conectadas por quatro ligantes $[\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ através de ligações do tipo $[\mu\text{-Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ ($\text{Pd}(1)\cdots\text{Pd}(2')$: 3,753(2) Å).

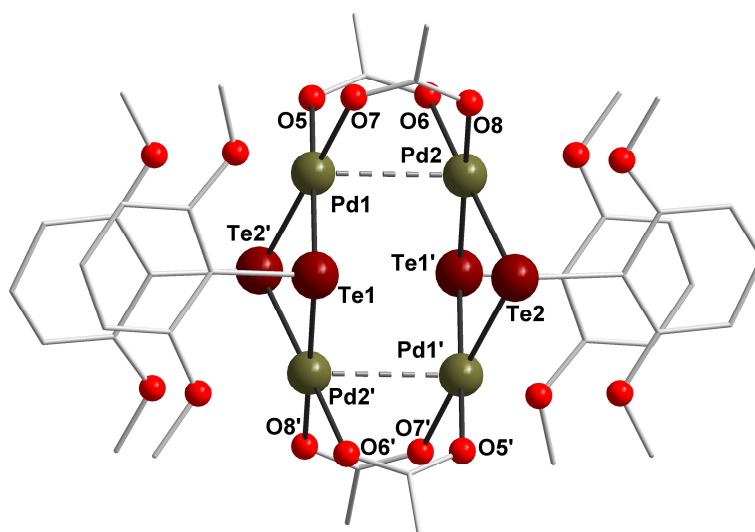


Figura 55. Projeção da estrutura do composto **8** $[\text{Pd}_4(\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operação de simetria: (') $-x+1, -y, -z+1$.

Para o composto **8**, os comprimentos de ligação Pd-Te se encontram na faixa de 2,5193(7) a 2,5239(7) Å e Pd-O de 2,106(6) a 2,120(5) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 79,68(2)° [$\text{Te}1\text{-Pd}1\text{-Te}2'$] a 95,45(17)° [$\text{O}7\text{-Pd}1\text{-Te}1$], confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para os átomos de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **8** estão selecionados na Tabela 27. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **8** pode ser observada na Figura A.9 do Anexo A.

Tabela 27. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **8**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-O(5)	2,117(5)	O(5)-Pd(1)-O(7)	91,1(2)
Pd(1)-O(7)	2,120(5)	O(5)-Pd(1)-Te(1)	172,87(18)
Pd(1)-Te(1)	2,5216(7)	O(7)-Pd(1)-Te(1)	95,45(17)
Pd(1)-Te(2)'	2,5232(7)	O(5)-Pd(1)-Te(2)'	93,87(18)
Pd(2)-O(6)	2,106(6)	O(7)-Pd(1)-Te(2)'	174,35(16)
Pd(2)-O(8)	2,115(6)	Te(1)-Pd(1)-Te(2)'	79,68(2)
Pd(2)-Te(1)'	2,5193(7)	O(6)-Pd(2)-O(8)	90,4(3)
Pd(2)-Te(2)	2,5239(7)	O(6)-Pd(2)-Te(1)'	95,5(2)
Pd(1)-Pd(2)	2,9251(7)	O(8)-Pd(2)-Te(1)'	173,6(2)
Te(1)-C(1)	2,134(6)	O(6)-Pd(2)-Te(2)	174,47(18)
Te(2)-C(9)	2,131(7)	O(8)-Pd(2)-Te(2)	94,5(2)
		Te(1)'-Pd(2)-Te(2)	79,71(2)
		C(1)-Te(1)-Pd(2)'	105,20(19)
		C(1)-Te(1)-Pd(1)	103,24(18)
		Pd(2)'-Te(1)-Pd(1)	96,24(2)
		C(9)-Te(2)-Pd(1)'	103,9(2)
		C(9)-Te(2)-Pd(2)	100,0(2)
		Pd(1)'-Te(2)-Pd(2)	96,08(2)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **8** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[(o\text{-toluil-Te})_2\text{OPd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ ³⁹ e $[\text{Pd}(o\text{-toluil})(\text{di-}o\text{-toluil-Te})]_2\text{Pd}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2$ ³⁹.

No espectro de infravermelho do composto **8**, representado na Figura 56, estão evidentes as bandas pertinentes aos ligantes $[\text{O}_2\text{CCH}_3]$ e aos grupamentos $[(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ provenientes dos ligantes $[\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$. Pode-se destacar neste espectro uma banda intensa entre 1650 e 1550 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ dos ligantes $[\text{O}_2\text{CCH}_3]$, duas bandas intensas na região entre 1500 e 1350 cm^{-1} , que correspondem

aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático dos ligantes $[\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ e $\nu_s(\text{COO})$ dos ligantes $[\text{O}_2\text{CCH}_3]$, duas bandas intensas entre 1300 e 1000 cm^{-1} , que correspondem aos estiramentos $\nu_{as}(\text{C-O-C})$ e $\nu_s(\text{C-O-C})$ dos ligantes $[\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$, duas bandas intensas na região entre 800 e 650 cm^{-1} , que correspondem à deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes e, entre 650 e 500 cm^{-1} , a banda de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-C})$ do anel aromático dos ligantes. A Tabela 28 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto.^{61,62}

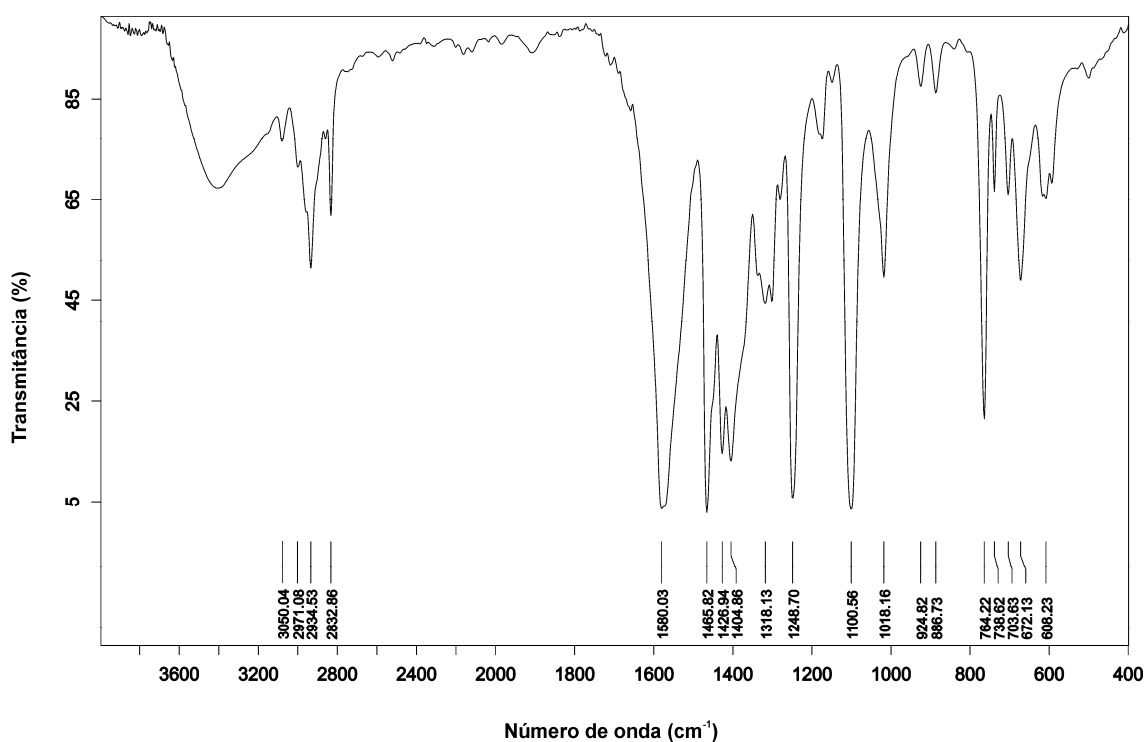


Figura 56. Espectro de infravermelho do composto 8.

Tabela 28. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **8**.

	8
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3050
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$	2971
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2934
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2833
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1580
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1466
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1405
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	1249
$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$	1100
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C-H})$	764
	672
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C-C})$	608

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ = deformação; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **8** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para esse composto é de 2,09 eV, e está representado na Figura 57.

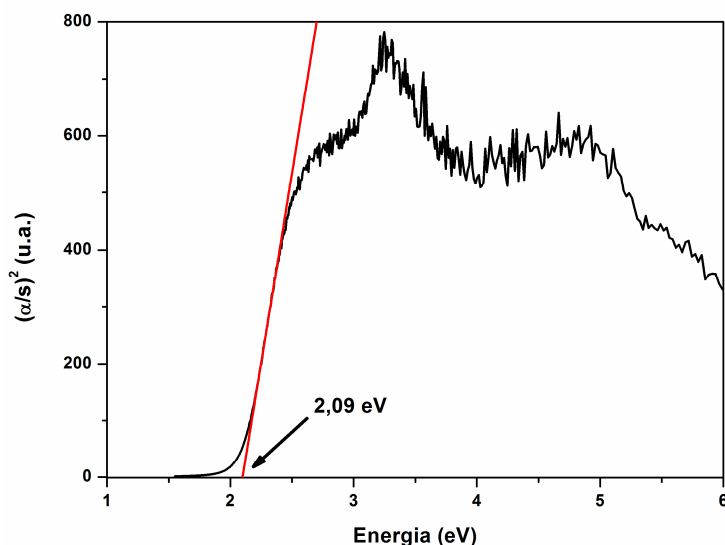


Figura 57. Espectro de absorção do composto **8** na região do UV-Vis.

5.2.9 Composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ (**9**)

O composto **9** foi obtido através da reação entre o $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ com o cloreto de paládio, conforme descrito na seção 4.3.2.10.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que composto **9** cristaliza no sistema monoclinico. 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 em questão. As condições de reflexão zonal ($h0l$) e serial ($0k0$, $00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria c e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **9** pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ (14). Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 16 (seção 5.2.3).

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P2_1/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P2_1/c$ (14), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 58.

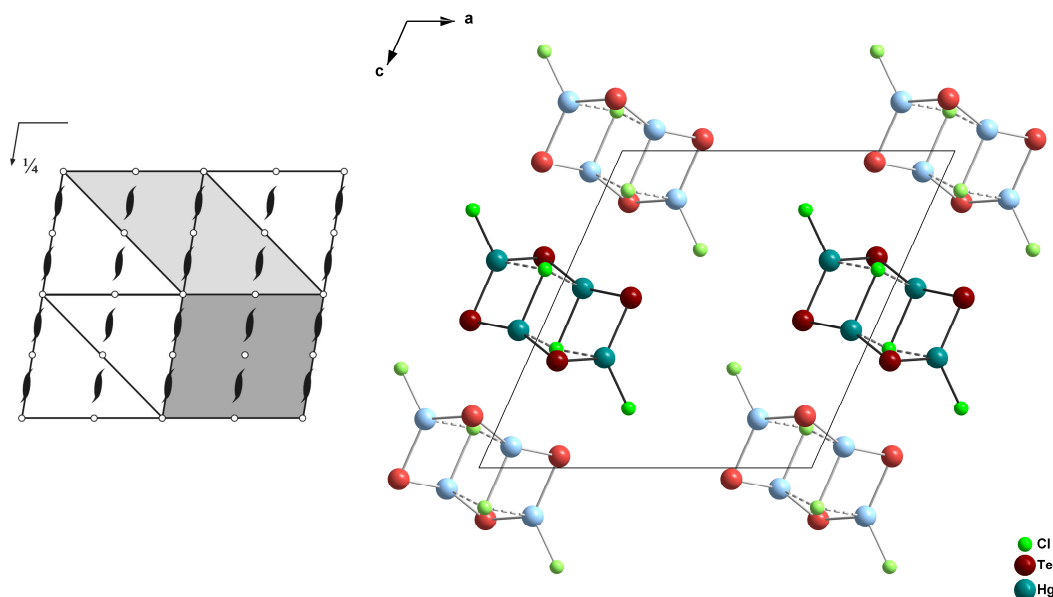


Figura 58. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **9** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos orgânicos.

A Tabela 4 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular do composto **9** é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$, conforme representado na Figura 59. O composto **9** é formado por um anel principal de oito átomos, alternando os átomos de telúrio e mercúrio. Sua estrutura molecular é composta por dois grupamentos $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ estabilizados por dois ligantes Cl^- , que são conectados a dois grupamentos $\{\text{HgCl}\}$ através de átomos de telúrio provenientes de ligantes $[\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$. A geometria de coordenação primária dos átomos de mercúrio é trigonal plana. No entanto, ao se levar em conta as ligações secundárias $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$, de natureza intramolecular, os átomos de mercúrio apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica. O átomo de $\text{Hg}(1)$ encontra-se ligado covalentemente ao $\text{Te}(1)$, $\text{Te}(2')$ e $\text{Cl}(2)$ e através de ligações secundárias ao $\text{Cl}(1)$. Enquanto o átomo de $\text{Hg}(2)$ encontra-se ligado covalentemente ao $\text{Te}(1)$, $\text{Te}(2)$ e $\text{Cl}(1')$ e através de ligações secundárias ao $\text{Cl}(1)$. O comprimento da ligação secundária $\text{Hg}(1)\cdots\text{Cl}(1)/\text{Hg}(1')\cdots\text{Cl}(1')$ é de $2,9652(9)$ Å, enquanto

Hg(2)⋯Cl(1)/Hg(2')⋯Cl(1') é de 2,9601(9) Å. Os comprimentos dessas ligações secundárias estão acima da soma dos raios covalentes e abaixo da soma dos raios de van der Waals dos respectivos elementos, de modo que a soma dos raios de van der Waals para Hg e Cl é de 3,85 Å.⁶³

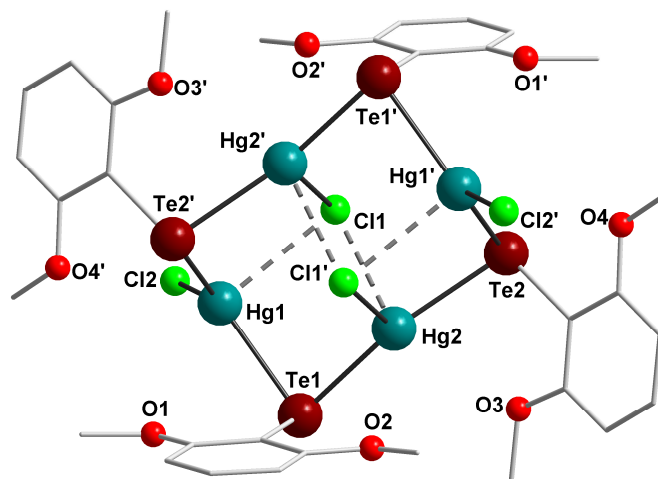


Figura 59. Projeção da estrutura do composto **9** [Hg₄Cl₄(Te(2,6-OCH₃)₂C₆H₃)₄]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operação de simetria: (') -x, -y+2, -z+1.

Para o composto **9**, os comprimentos de ligação Hg-Te encontram-se na faixa de 2,6874(3) a 2,7682(3) Å e Hg-Cl de 2,4281(10) a 2,9652(9) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 83,055(19)° [Te2-Hg2-Cl1] a 159,756(9)° [Te1-Hg2-Te2], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para os átomos de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **9** estão selecionados na Tabela 29. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **9** pode ser observada na Figura A.10 do Anexo A.

Tabela 29. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **9**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Cl(1)	2,9652(9)	Cl(2)-Hg(1)-Te(2)'	122,06(3)
Hg(1)-Cl(2)	2,4281(10)	Cl(2)-Hg(1)-Te(1)	118,48(3)
Hg(1)-Te(1)	2,7682(3)	Te(2)''-Hg(1)-Te(1)	118,100(8)

Hg(1)-Te(2)'	2,7525(3)	Cl(2)-Hg(1)-Cl(1)	97,83(3)
Hg(1)''-Te(2)	2,7525(3)	Te(2)''-Hg(1)-Cl(1)	89,781(17)
Hg(2)-Cl(1)	2,9601(9)	Te(1)-Hg(1)-Cl(1)	94,011(18)
Hg(2)-Cl(1)'	2,7280(8)	Te(1)-Hg(2)-Te(2)	159,756(9)
Hg(2)''-Cl(1)	2,7280(8)	Te(1)-Hg(2)-Cl(1)'	103,90(2)
Hg(2)-Te(1)	2,6874(3)	Te(2)-Hg(2)-Cl(1)'	96,28(2)
Hg(2)-Te(2)	2,6938(3)	Te(1)-Hg(2)-Cl(1)	95,840(19)
Te(1)-C(1)	2,117(3)	Te(2)-Hg(2)-Cl(1)	83,055(19)
Te(2)-C(9)	2,116(3)	Cl(1)''-Hg(2)-Cl(1)	88,24(2)
		C(1)-Te(1)-Hg(2)	96,37(10)
		C(1)-Te(1)-Hg(1)	95,09(9)
		Hg(2)-Te(1)-Hg(1)	85,441(7)
		C(9)-Te(2)-Hg(2)	99,04(10)
		C(9)-Te(2)-Hg(1)'	95,14(9)
		Hg(2)-Te(2)-Hg(1)'	89,129(8)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **9** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_6\text{Cl}_4(\text{TePh})_8(\text{Py})_2]^{23}$ e $[\text{Hg}_5\text{Cl}_4(\text{TePh})_6(\text{PPh}_3)_2]^{23}$.

No espectro de infravermelho do composto **9**, representado na Figura 60, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos $[(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ dos ligantes $[\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$. Nesse espectro são encontradas três bandas de absorção na região entre 1600 e 1400 cm^{-1} , que correspondem às bandas de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático do ligante $[\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$, duas bandas intensas entre 1300 e 1000 cm^{-1} , que correspondem aos estiramentos $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ e $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ dos ligantes, duas bandas na região entre 800 e 650 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes e, entre 650 e 500 cm^{-1} , a banda de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 30 reúne as principais bandas encontradas no espectro de infravermelho do composto **9**.^{61,62}

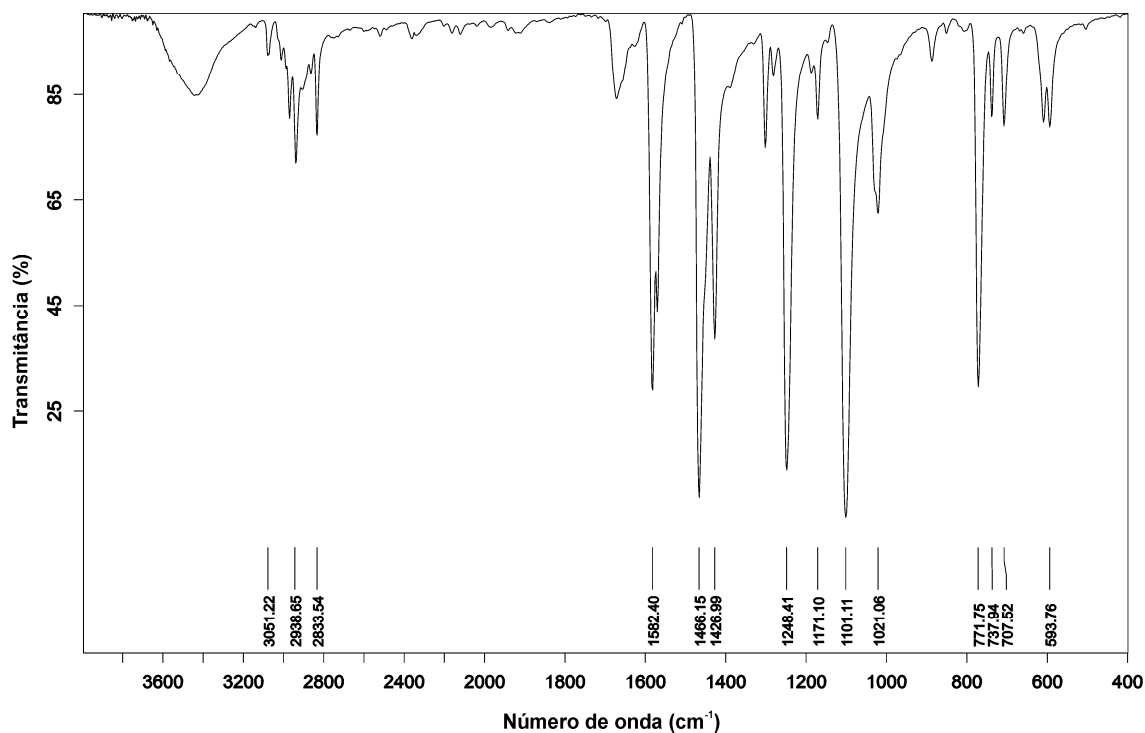


Figura 60. Espectro de infravermelho do composto **9**.

Tabela 30. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **9**.

	9
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3051
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2939
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2833
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1582
	1466
	1427
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	1248
$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$	1101
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C-H})$	772
	738
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C-C})$	594

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **9** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para esse composto é de 2,04 eV, e está representado na Figura 61.

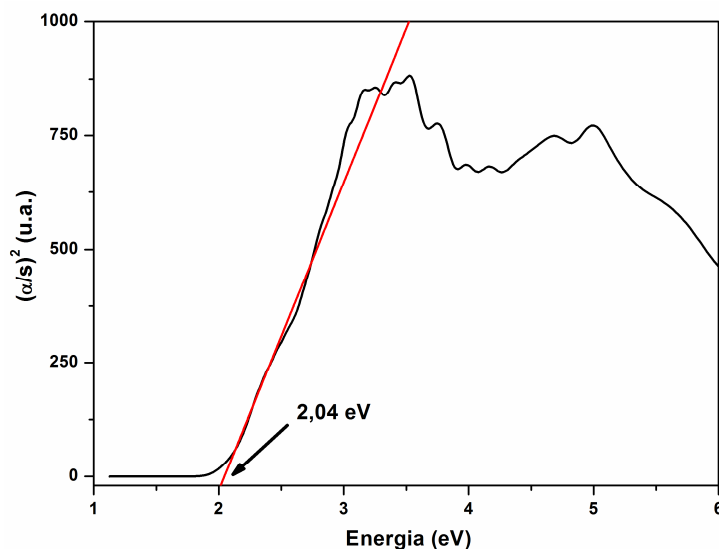


Figura 61. Espectro de absorção do composto **9** na região do UV-Vis.

5.2.10 Composto $[\text{Pd}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_6(\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_6] \cdot 2\text{DMF}$ (**10**)

O composto **10** foi obtido através da reação entre o $\text{Hg}\{\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ com o cloreto de paládio, conforme descrito na seção 4.3.2.11.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **10** cristaliza no sistema triclinico. 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 em questão. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **10** pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$ (2). O grupo espacial $P\bar{1}$ é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão.

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P\bar{1}$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵

Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de uma molécula do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P\bar{1}$ (2), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se 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, conforme representado na Figura 62.

A Tabela 4 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

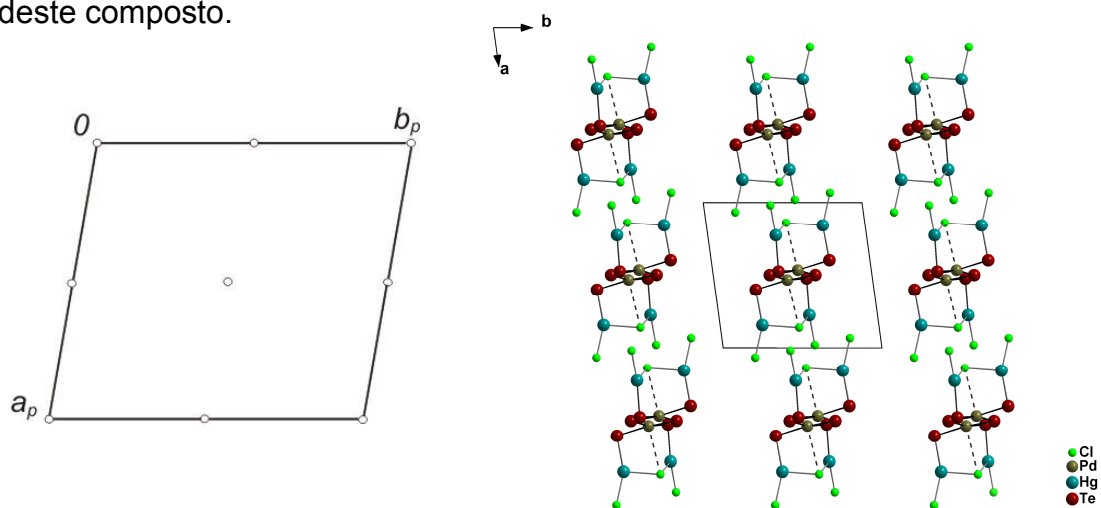


Figura 62. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto **10** na direção cristalográfica [0 0 1] (direita). Para maior clareza, foram omitidos os grupamentos orgânicos e as moléculas de solvato (DMF).

A estrutura molecular do composto **10** é constituída por duas unidades $\{PdHg_2[TeC_6H_3(2,6-OCH_3)_2]_2Cl_3\}$ que são conectadas por dois ligantes $[Te(2,6-OCH_3)_2C_6H_3]^-$. Essas unidades estão relacionadas por um centro de inversão existente no centro de cada molécula. Para cada fórmula molecular verifica-se a existência de duas moléculas de DMF presente na rede cristalina como solvato. Trata-se de um composto ternário $\{HgTePd\}$, o qual apresenta um núcleo constituído por quatro átomos de mercúrio, dois átomos de paládio e seis átomos de telúrio. Nessa estrutura, os centros metálicos são conectados

Esses valores de comprimentos de ligações observados encontram-se acima da soma dos raios covalentes e abaixo da soma dos raios de van der Waals dos respectivos elementos, de modo que a soma dos raios de van der Waals para Hg e O é de 3,60 Å, Pd e Cl é de 3,85 Å e Pd e O é de 3,60 Å.⁶³ Já a interação Hg(2)⋯η⁶-π-aril esta de acordo com os valores encontrados para outros compostos similares descritos na literatura.⁶⁶

Para o composto **10**, os comprimentos de ligação Pd-Te se encontram na faixa de 2,5700(7) a 2,6210(8) Å, Pd-O é de 2,85514(51) Å, Pd-Cl é de 3,4994(22), Hg-Te de 2,6423(6) a 2,7035(69) Å, Hg-Cl de 2,355(2) a 2,690(3) Å e Hg-O de 2,665(2) a 2,6766(64) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de Pd(1) variam de 79,00(2)° [Te1-Pd1-Te1'] a 97,30(2)° [Te1-Pd1-Te2], confirmando a geometria de coordenação octaédrica distorcida. Já os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação do átomo de Hg(1) variam de 96,04(10)° [Cl1-Hg1-Cl2] a 156,98(9)° [Cl1-Hg1-Te2], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Para o átomo de Hg(2), os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação, variam de 97,08(9)° [Cl3-Hg2-Cl2] a 154,91(8)° [Cl3-Hg2-Te3], confirmando a geometria de coordenação quadrática piramidal distorcida. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **10** estão selecionados na Tabela 31. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **10** pode ser observada na Figura A.11 do Anexo A.

Tabela 31. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **10**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Cl(1)	2,355(2)	Te(1)-Pd(1)-Te(1)'	79,00(2)
Hg(1)-Cl(2)	2,690(3)	Te(1)-Pd(1)-Te(3)	166,31(3)
Hg(1)-Te(2)	2,7035(69)	Te(1)''-Pd(1)-Te(3)	90,67(2)
Hg(1)-O(3)	2,665(2)	Te(1)-Pd(1)-Te(2)	97,30(2)
Hg(2)-O(6)	2,6766(64)	Te(1)''-Pd(1)-Te(2)	169,59(3)
Hg(2)-Cl(2)	2,665(2)	Te(3)-Pd(1)-Te(2)	94,36(2)
Hg(2)-Cl(3)	2,365(2)	Cl(1)-Hg(1)-Te(2)	156,98(9)

Hg(2)-Te(3)	2,6423(6)	Cl(1)-Hg(1)-Cl(2)	96,04(10)
Pd(1)-Te(1)	2,5700(7)	Te(2)-Hg(1)-Cl(2)	106,91(5)
Pd(1)′-Te(1)	2,5945(8)	Cl(3)-Hg(2)-Te(3)	154,91(8)
Pd(1)-Te(2)	2,6210(8)	Cl(3)-Hg(2)-Cl(2)	97,08(9)
Pd(1)-Te(3)	2,6142(7)	Te(3)-Hg(2)-Cl(2)	107,36(5)
Pd(1)-Cl(2)	3,4994(22)	C(1)-Te(1)-Pd(1)	101,4(2)
Pd(1)-O(2)	2,85514(51)	C(1)-Te(1)-Pd(1)′	98,4(2)
Te(1)-C(1)	2,116(7)	Pd(1)-Te(1)-Pd(1)′	101,00(2)
Te(2)-C(9)	2,116(8)	C(9)-Te(2)-Hg(1)	97,2(2)
Te(3)-C(17)	2,120(8)	C(9)-Te(2)-Pd(1)	107,7(2)
		Hg(1)-Te(2)-Pd(1)	90,99(2)
		C(17)-Te(3)-Pd(1)	104,6(2)
		C(17)-Te(3)-Hg(2)	96,5(2)
		Pd(1)-Te(3)-Hg(2)	89,29(2)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **10** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_6\text{Cl}_4(\text{TePh})_8(\text{Py})_2]^{23}$, $[\text{Hg}_5\text{Cl}_4(\text{TePh})_6(\text{PPh}_3)_2]^{23}$ e $[\text{Pd}_6\text{Cl}_2\text{Te}_4(\text{TePh})_2(\text{PPh}_3)_6] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2^{29}$.

O espectro de infravermelho deste composto apresenta o mesmo padrão do composto **9**, visto que os grupamentos $[(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$, provenientes dos ligantes $[\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ são comuns entre eles. A principal diferença é a existência de uma banda de absorção intensa em 1672 cm^{-1} , que caracteriza o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ do DMF que atua como solvato no composto **10**. O espectro de infravermelho deste composto está representado na Figura 64. A Tabela 32 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto.^{61,62}

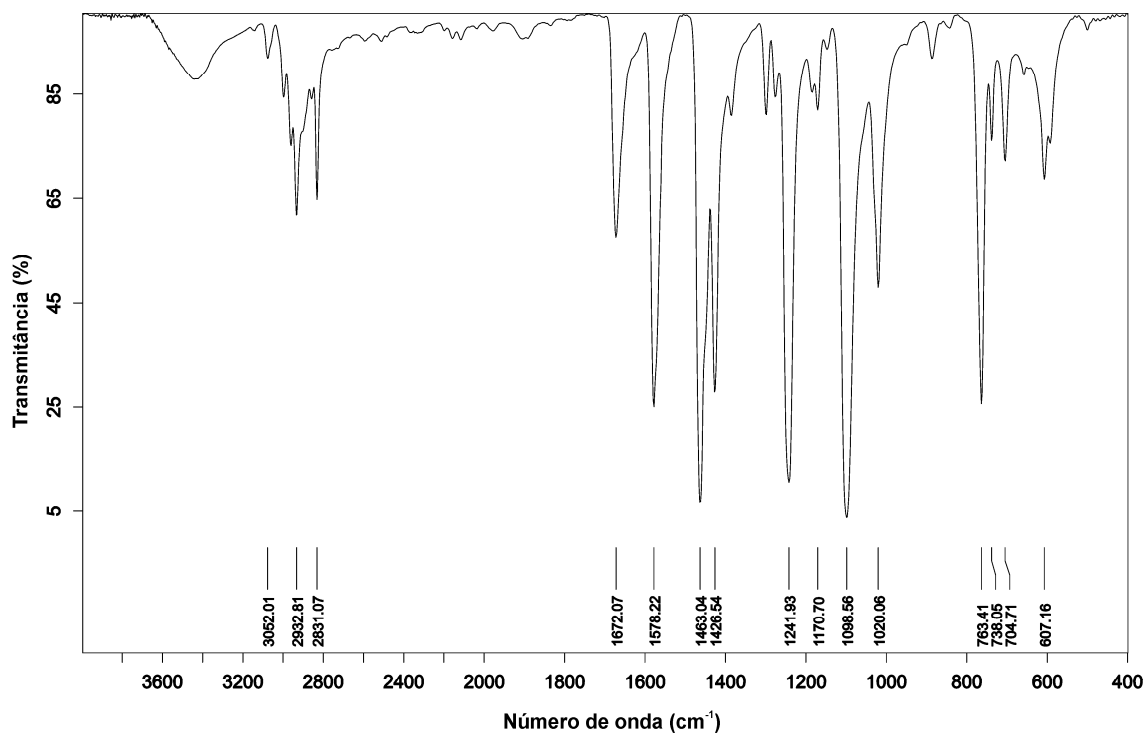


Figura 64. Espectro de infravermelho do composto 10.

Tabela 32. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 10.

	10
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3052
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2933
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2831
$\nu(\text{C=O})$	1672
$\nu(\text{C=C})$	1578
	1463
	1426
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	1242
$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$	1098
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$	763
	738
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C})$	607

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **10** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para esse composto é de 1,94 eV, e está representado na Figura 65.

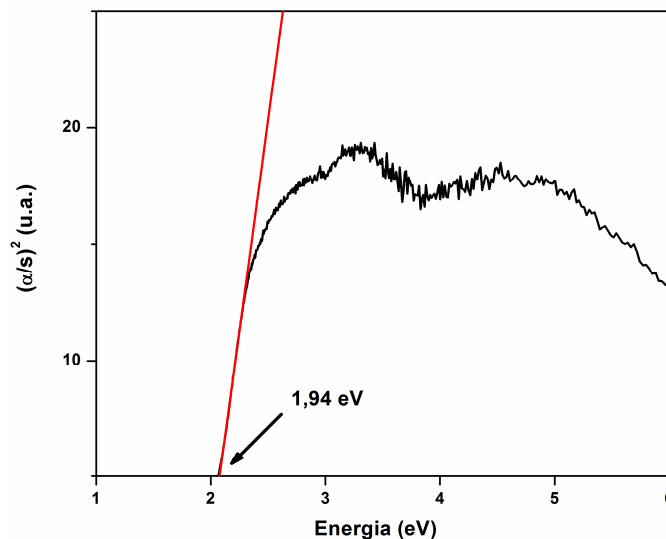


Figura 65. Espectro de absorção do composto **10** na região do UV-Vis.

5.2.11 Compostos $[Et_4N]_2[Pd_2X_4(SePh)_2]$, onde $X = Cl^-$ (**11a**), Br^- (**11b**)

Os compostos **11a** e **11b** foram obtidos através da reação entre o difenil disseleneto com o respectivo haleto de paládio, na presença do respectivo haleto de tetraetilamônio, conforme descrito nas seções 4.3.2.12 e 4.3.2.13. Uma proposta para obtenção desses compostos encontra-se no Esquema 10 na página 64.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que os compostos **11a** e **11b** cristalizam no sistema monoclinico. 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 destes compostos. Para o composto **11a**, as condições de reflexão zonal ($h0l$) e serial ($0k0, 00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria c e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **11a** pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ (14). Para o composto **11b**, as condições de reflexão zonal ($h0l$) e serial ($h00, 0k0, 00l$) observadas estão vinculadas aos

operadores de simetria n e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **11b** pertence ao grupo espacial $P2_1/n$ (14). Os grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n$ são centrossimétricos e apresentam simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação dos grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n$ se encontram listadas nas Tabelas 16 (seção 5.2.3) e 9 (seção 5.2.1), respectivamente.

Uma solução da estrutura do composto **11a** baseada no grupo espacial $P2_1/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P2_1/c$ (14), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 66.

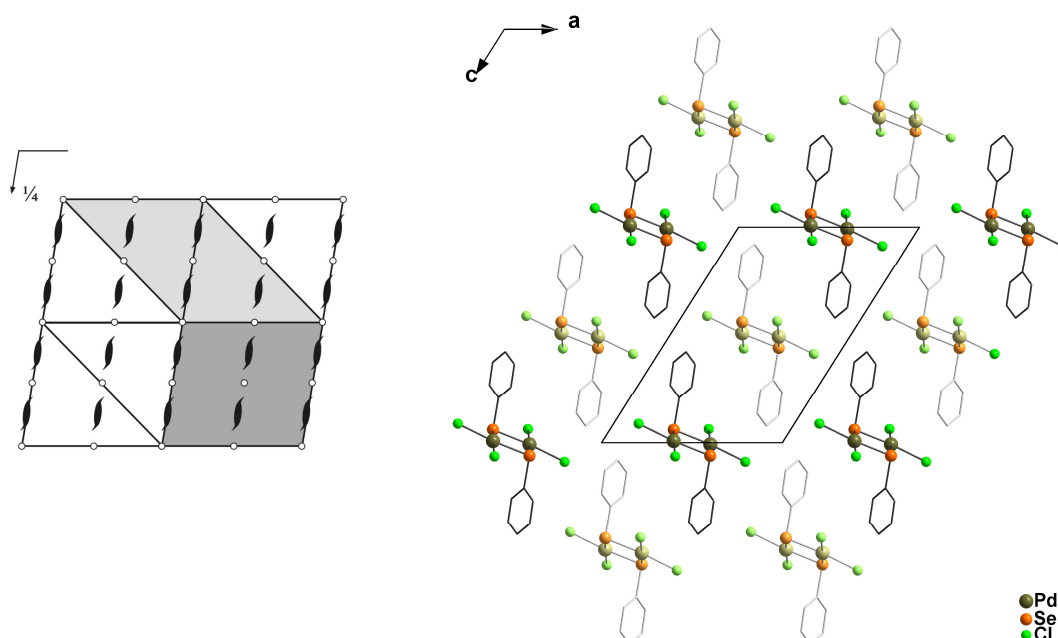


Figura 66. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **11a** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os cátions $[\text{Et}_4\text{N}]^+$.

Uma solução da estrutura do composto **11b** baseada no grupo espacial $P2_1/n$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto **11b** na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P2_1/n$ (14), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 67.

A Tabela 5 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas destes compostos.

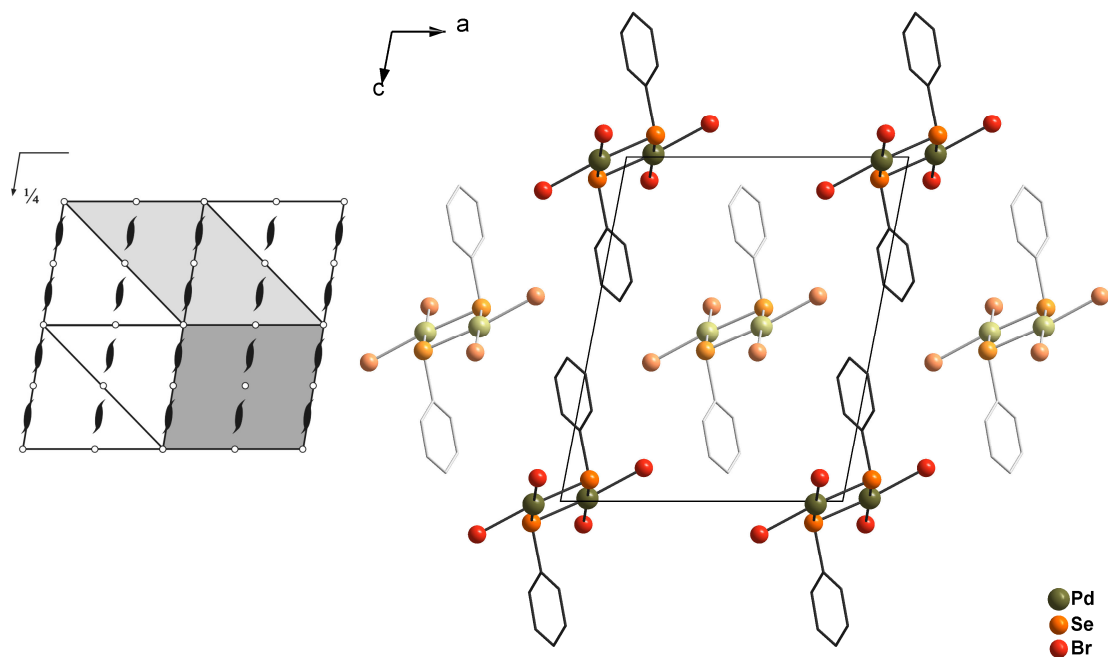


Figura 67. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **11b** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os cátions $[Et_4N]^+$.

As estruturas moleculares desses compostos são constituídas por duas unidades assimétricas e apresentam fórmula molecular $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{SePh})_2]$ (onde, X = Cl^- (**11a**), Br^- (**11b**)), conforme pode ser verificado na Figura 68.

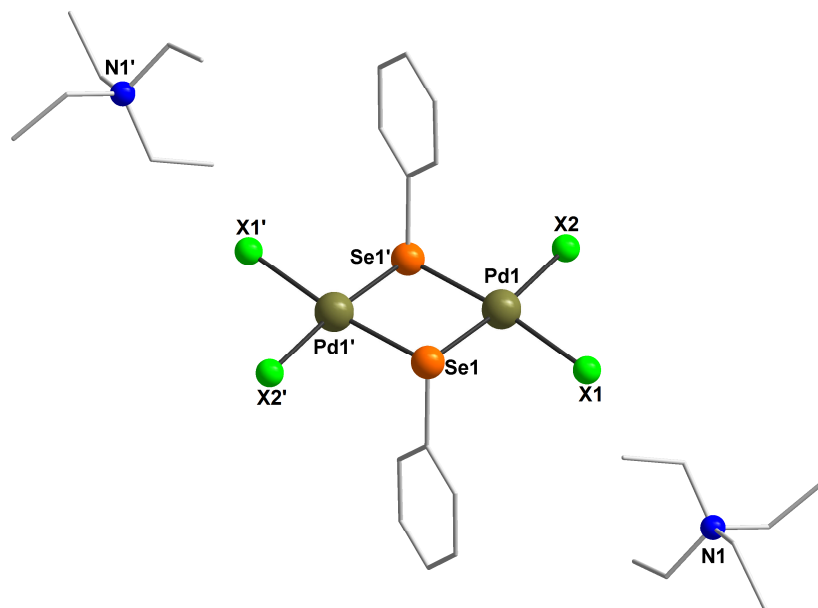


Figura 68. Projeção da estrutura molecular dos compostos **11a** e **11b** $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{SePh})_2]$ (onde, X = Cl^- (**11a**), Br^- (**11b**)). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operações de simetria: (') $-x+1, -y+2, -z+2$ (**11a**) e (') $-x+2, -y, -z+2$ (**11b**).

Os compostos **11a** e **11b** apresentam-se na forma de dímeros aniônicos, estabilizados por cátions tetraetilamônio. O núcleo deste dímero é composto por dois átomos de paládio e dois átomos de selênio provenientes dos ligantes $[\text{SePh}]^-$. Cada átomo de paládio faz quatro ligações, duas com os átomos de selênio dos ligantes $[\text{SePh}]^-$ e outras duas com dois átomos de halogênio terminais. Os dois ligantes em ponte $[\mu\text{-SePh}]^-$ e os dois ligantes X^- terminais definem a geometria de coordenação quadrática distorcida para cada átomo de paládio.

Em 1999, Liaw e colaboradores publicaram a síntese e a análise estrutural do composto $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]_2[\text{Cl}_2\text{Pd}(\mu\text{-SePh})_2\text{PdCl}_2] \cdot \text{MeCN}$, cuja estrutura é semelhante à do composto **11a** descrito anteriormente.⁶⁷

Para o composto **11a**, os comprimentos de ligação Pd-Se são de 2,3860(3) e 2,3904(3) Å e Pd-Cl de 2,3365(7) e 2,3525(7) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 82,922(10)° $[\text{Se1-Pd1-Se1}']$ a 93,32(3)° $[\text{Cl2-Pd1-Cl1}]$, confirmando a

geometria de coordenação quadrática distorcida para o átomo de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **11a** estão selecionados na Tabela 33. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **11a** pode ser observada na Figura A.12 do Anexo A.

Tabela 33. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **11a**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-Cl(1)	2,3525(7)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	93,32(3)
Pd(1)-Cl(2)	2,3365(7)	Cl(2)-Pd(1)-Se(1)	173,75(2)
Pd(1)-Se(1)	2,3860(3)	Cl(1)-Pd(1)-Se(1)	92,36(2)
Pd(1)-Se(1)'	2,3904(3)	Cl(2)-Pd(1)-Se(1)'	91,64(2)
Se(1)-C(1)	1,925(2)	Cl(1)-Pd(1)-Se(1)'	173,18(2)
Se(1)-Pd(1)'	2,3904(3)	Se(1)-Pd(1)-Se(1)'	82,922(10)
N(1)-C(7)	1,505(4)	C(1)-Se(1)-Pd(1)	101,89(6)
N(1)-C(9)	1,504(4)	C(1)-Se(1)-Pd(1)'	105,48(7)
N(1)-C(11)	1,509(3)	Pd(1)-Se(1)-Pd(1)'	97,078(10)
N(1)-C(13)	1,513(3)	C(9)-N(1)-C(7)	109,4(2)
		C(7)-N(1)-C(11)	107,7(2)
		C(9)-N(1)-C(13)	108,0(2)
		C(7)-N(1)-C(13)	111,2(2)

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

Para o composto **11b**, os comprimentos de ligação Pd-Se são de 2,3946(3) e 2,3987(3) Å e Pd-Br de 2,4582(4) e 2,4735(4) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 83,119(11)° [Se1-Pd1-Se1'] a 93,423(14)° [Br1-Pd1-Br2], confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para o átomo de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **11b** estão selecionados na Tabela 34. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **11b** pode ser observada na Figura A.13 do Anexo A.

Tabela 34. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **11b**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-Br(1)	2,4582(4)	Se(1)-Pd(1)-Se(1)'	83,119(11)
Pd(1)-Br(2)	2,4735(4)	Se(1)-Pd(1)-Br(1)	173,555(14)
Pd(1)-Se(1)	2,3946(3)	Se(1)''-Pd(1)-Br(1)	91,298(13)
Pd(1)-Se(1)'	2,3987(3)	Se(1)-Pd(1)-Br(2)	92,415(13)
Se(1)-C(1)	1,925(3)	Se(1)''-Pd(1)-Br(2)	173,270(13)
Se(1)-Pd(1)'	2,3987(3)	Br(1)-Pd(1)-Br(2)	93,423(14)
N(1)-C(7)	1,511(4)	C(1)-Se(1)-Pd(1)	102,30(8)
N(1)-C(9)	1,515(4)	C(1)-Se(1)-Pd(1)'	105,71(8)
N(1)-C(11)	1,489(4)	Pd(1)-Se(1)-Pd(1)'	96,881(11)
N(1)-C(13)	1,513(4)	C(11)-N(1)-C(7)	109,9(3)
		C(11)-N(1)-C(13)	108,1(2)
		C(7)-N(1)-C(13)	111,2(2)
		C(11)-N(1)-C(9)	112,1(3)
		C(7)-N(1)-C(9)	107,0(2)
		C(13)-N(1)-C(9)	108,5(3)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para os compostos **11a** e **11b** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)]^{36}$ e $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]_2[\text{Cl}_2\text{Pd}(\mu\text{-SePh})_2\text{PdCl}_2]\cdot\text{MeCN}^{67}$.

Os espectros de infravermelho dos compostos **11a** e **11b** são bastante similares, apresentando o mesmo aspecto de distribuição de bandas de absorção. Nos espectros de infravermelho dos compostos **11a** e **11b**, representados nas Figuras 69 e 70, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ e aos grupamentos fenil que são provenientes dos ligantes $[\text{SePh}]^-$. De modo geral, nos espectros destes compostos foi encontrado uma banda na região entre 3100 e 3000 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes $[\text{SePh}]^-$, um sinal na região entre 3000 e 2950 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$ dos

grupamentos $[\text{Et}_4\text{N}]^+$. Também se destacam três bandas na região entre 1600 e 1400 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático dos ligantes $[\text{SePh}]^-$ e sinais intensos na região entre 800 e 650 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes $[\text{SePh}]^-$. Outra banda importante a destacar nos espectros obtidos, é a que se encontra na região entre 500 e 400 cm^{-1} , que corresponde à deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 35 reúne as principais bandas de absorção encontradas nos espectros de infravermelho destes dois compostos.^{61,62}

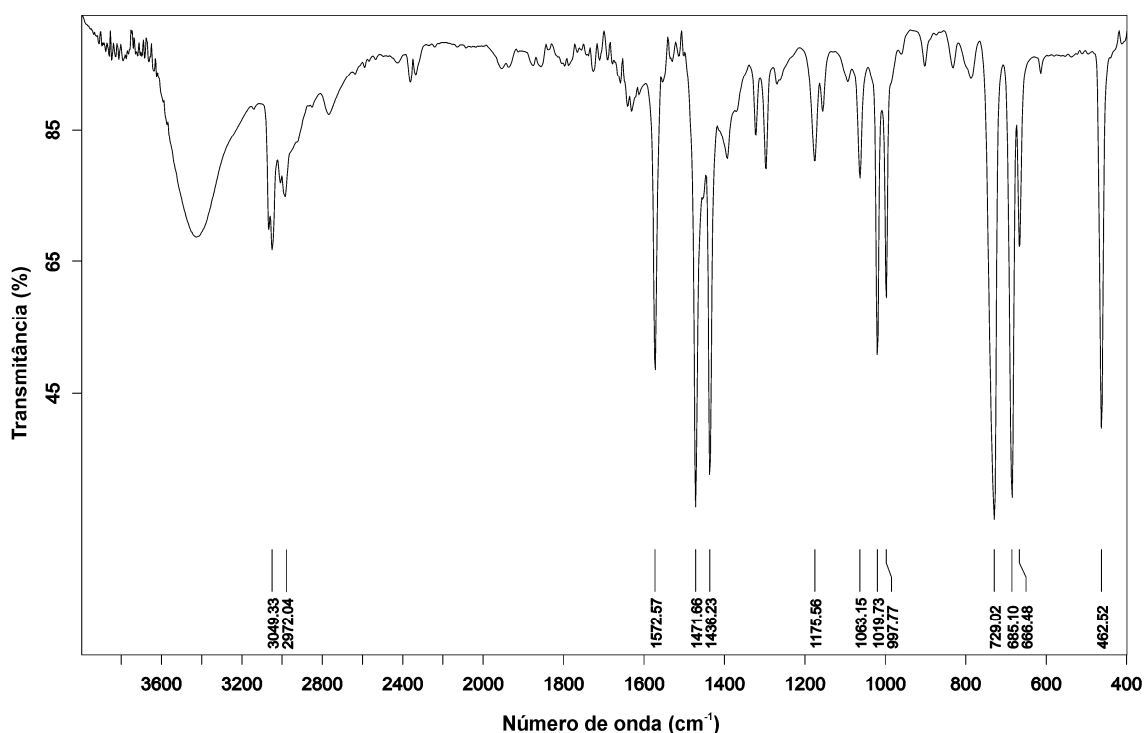


Figura 69. Espectro de infravermelho do composto 11a.

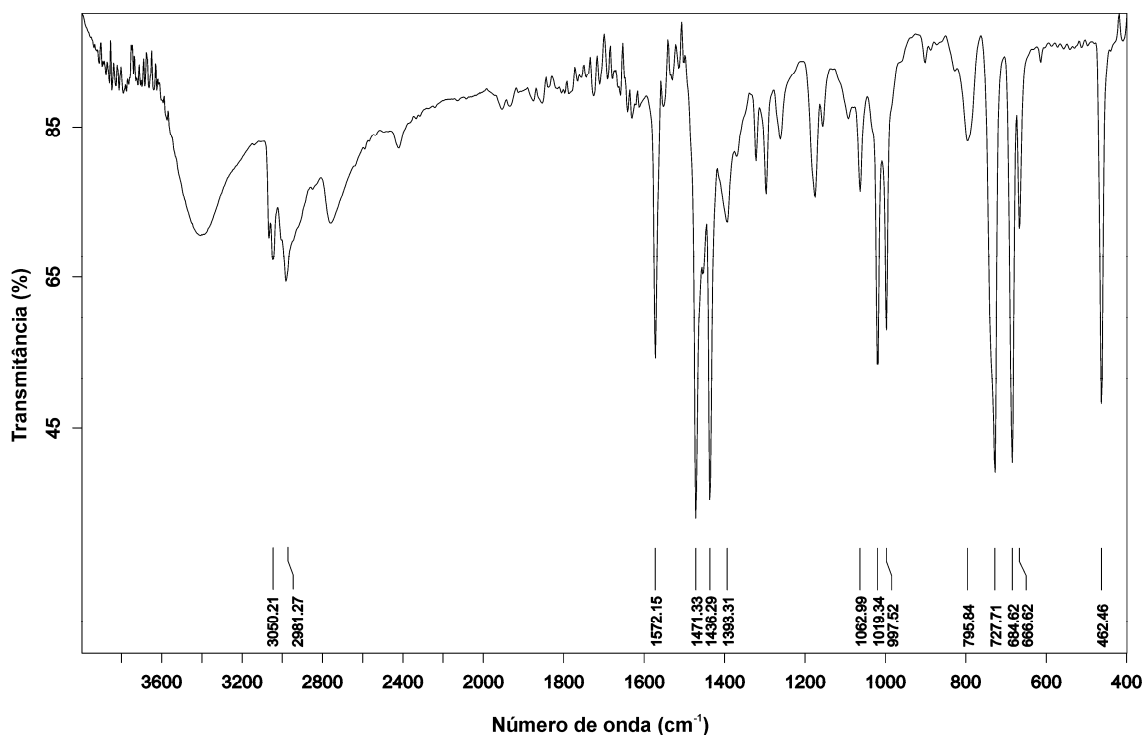


Figura 70. Espectro de infravermelho do composto 11b.

Tabela 35. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 11a e 11b.

	11a	11b
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3049	3050
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$	2972	2981
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1572	1572
	1472	1471
	1436	1436
$\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1063	1063
	1020	1019
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	729	796
	685	727
	666	684
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	462	462

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

Os *band gap* dos compostos **11a** e **11b** foram estimados a partir da conversão dos espectros de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ Os *band gap* obtidos para os compostos **11a** e **11b** são 2,10 eV e 2,03 eV, respectivamente. Os espectros de absorção dos compostos **11a** e **11b** estão representados nas Figuras 71 e 72. Assim como observado para os compostos **1a** e **1b**, apenas a mudança dos átomos de halogênio na estrutura dos compostos provoca uma pequena alteração no valor do *band gap*.

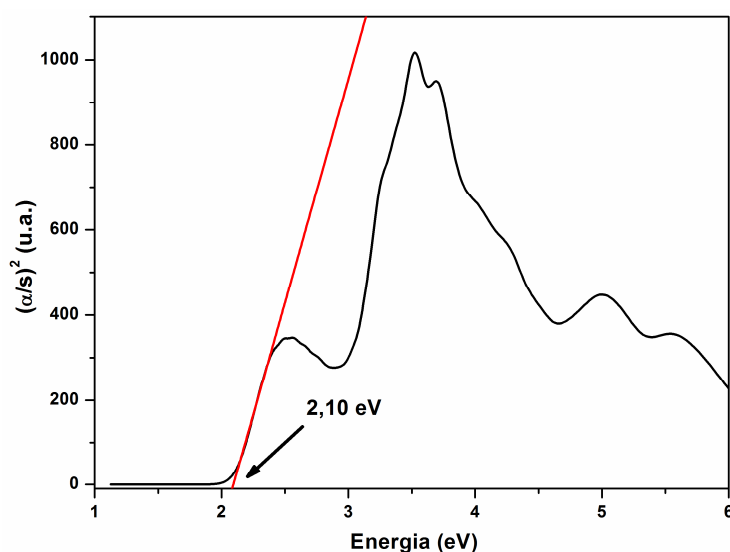


Figura 71. Espectro de absorção do composto **11a** na região do UV-Vis.

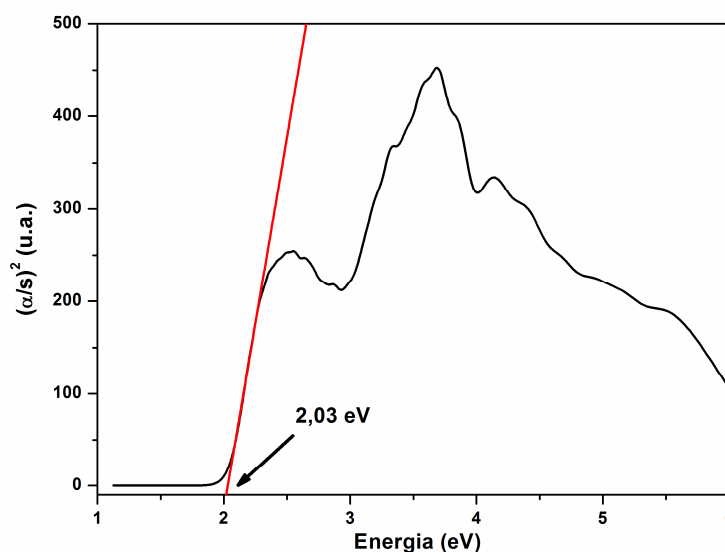


Figura 72. Espectro de absorção do composto **11b** na região do UV-Vis.

5.2.12 Composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SeMes})_2]$ (**12**)

O composto **12** foi obtido através da reação entre o dimesitil disseleneto com o cloreto paládio, na presença do cloreto de tetraetilamônio, conforme descrito na seção 4.3.2.14. Uma proposta para obtenção desse composto encontra-se no Esquema 10 na página 64.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **12** cristaliza no sistema monoclinico. 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 deste composto. Para o composto **12**, as condições de reflexão zonal ($h0l$) e serial ($0k0$, $00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria c e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que este composto pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ (14). O grupo espacial $P2_1/c$ é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial $P2_1/c$ se encontram listadas na Tabela 16 (seção 5.2.3).

Uma solução da estrutura do composto **12** baseada no grupo espacial $P2_1/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P2_1/c$ (14), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 73.

A Tabela 5 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

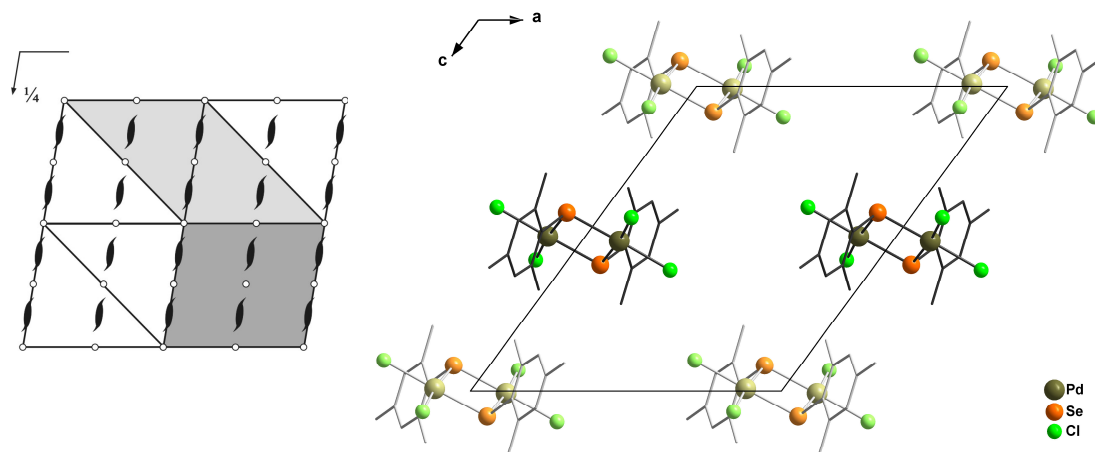


Figura 73. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **12** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os cátions $[\text{Et}_4\text{N}]^+$.

A estrutura molecular deste composto é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SeMes})_2]$, conforme pode ser verificado na Figura 74.

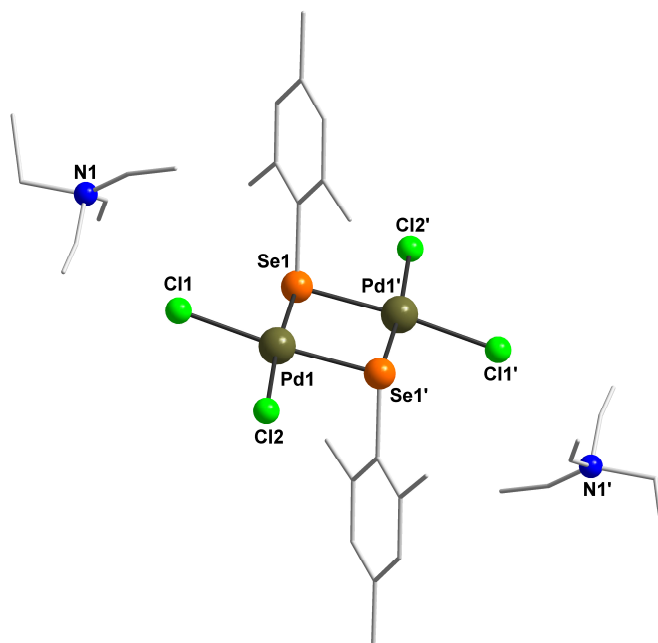


Figura 74. Projeção da estrutura molecular do composto **12** $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SeMes})_2]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operação de simetria ($'$) $-x, -y+1, -z$.

O composto **12** apresenta-se na forma de um dímero aniônico, o qual é estabilizado por cátions tetraetilamônio. A estrutura é muito similar à dos compostos **11a** e **11b**, anteriormente discutidos. O núcleo deste dímero é composto por dois átomos de paládio e dois átomos de selênio provenientes dos ligantes [SeMes]⁻. Cada átomo de paládio faz quatro ligações, duas com os átomos de selênio dos ligantes [SeMes]⁻ e outras duas com dois átomos de cloro terminais. Os dois ligantes em ponte [μ -SeMes]⁻ e os dois ligantes Cl⁻ terminais definem a geometria de coordenação quadrática distorcida para cada átomo de paládio. Observa-se a presença de um centro de inversão no centro do dímero.

Para o composto **12**, os comprimentos de ligação Pd-Se são de 2,3945(8) e 2,3964(8) Å e Pd-Cl de 2,3468(18) e 2,3494(18) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 82,98(2)° [Se1'-Pd1-Se1] a 94,16(7)° [Cl2-Pd1-Cl1], confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para o átomo de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **12** estão selecionados na Tabela 36. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **12** pode ser observada na Figura A.14 do Anexo A.

Tabela 36. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **12**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-Cl(1)	2,3494(18)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	94,16(7)
Pd(1)-Cl(2)	2,3468(18)	Cl(2)-Pd(1)-Se(1)'	91,19(5)
Pd(1)-Se(1)	2,3964(8)	Cl(1)-Pd(1)-Se(1)'	174,47(5)
Pd(1)-Se(1)'	2,3945(8)	Cl(2)-Pd(1)-Se(1)	173,33(6)
Se(1)-C(1)	1,935(6)	Cl(1)-Pd(1)-Se(1)	91,75(5)
Se(1)-Pd(1)'	2,3945(8)	Se(1)'-Pd(1)-Se(1)	82,98(2)
N(1)-C(10)	1,32(2)	C(1)-Se(1)-Pd(1)'	104,58(18)
N(1)-C(12)	1,307(17)	C(1)-Se(1)-Pd(1)	110,45(17)
N(1)-C(14)	1,277(13)	Pd(1)'-Se(1)-Pd(1)	97,02(2)
N(1)-C(16)	1,493(13)	C(14)-N(1)-C(12)	108(2)
		C(14)-N(1)-C(10)	97,3(12)

C(12)-N(1)-C(10)	116(3)
C(14)-N(1)-C(16)	139(2)
C(12)-N(1)-C(16)	101,0(13)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **12** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)]^{36}$ e $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]_2[\text{Cl}_2\text{Pd}(\mu\text{-SePh})_2\text{PdCl}_2]\cdot\text{MeCN}^{67}$.

No espectro de infravermelho do composto **12**, representado na Figura 75, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ e aos grupamentos mesitil provenientes dos ligantes $[\text{SeMes}]^-$. Pode-se destacar neste espectro um sinal na região entre 3100 e 3000 cm^{-1} , que corresponde à banda de absorção do estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes $[\text{SeMes}]^-$, um sinal na região entre 3000 e 2950 cm^{-1} , que corresponde à banda de absorção do estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$ dos grupamentos $[\text{Et}_4\text{N}]^+$, sinais na região entre 2950 e 2800 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$ dos mesitil dos ligantes. Também se destacam três bandas na região entre 1600 e 1350 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático dos ligantes $[\text{SeMes}]^-$ e sinais intensos na região entre 850 e 700 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. Outra banda importante a destacar no espectro obtido, é a que se encontra na região entre 600 e 500 cm^{-1} , que corresponde à deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 37 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto.^{61,62}

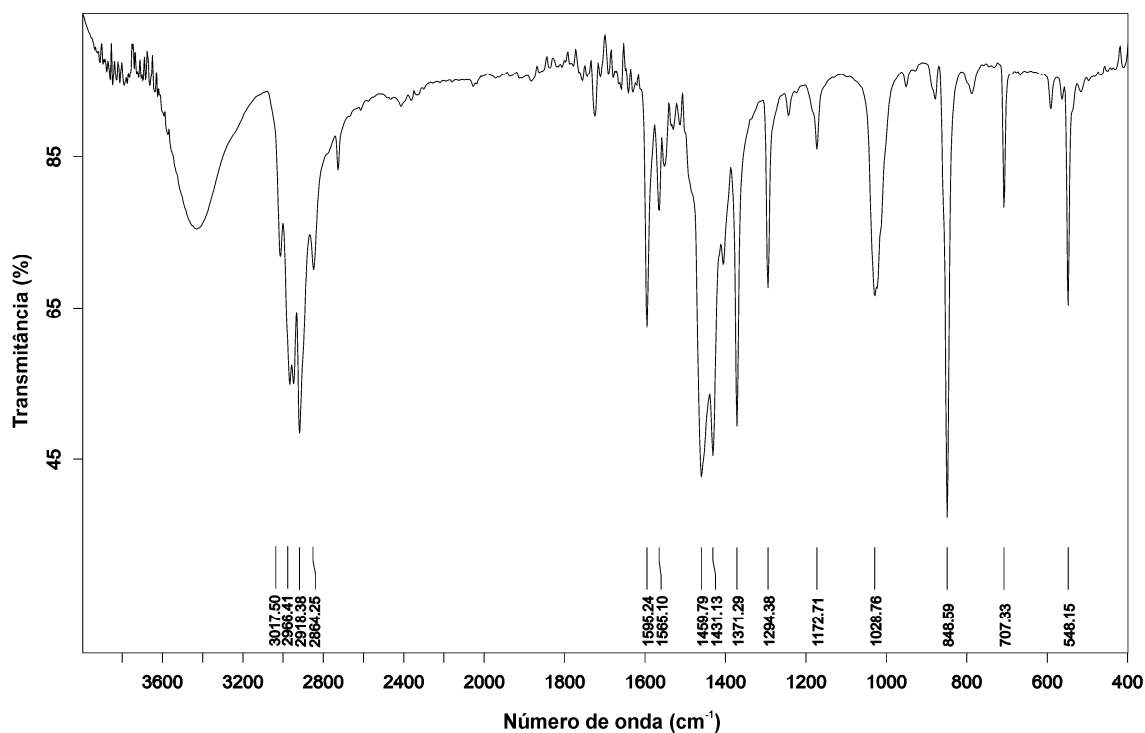


Figura 75. Espectro de infravermelho do composto 12.

Tabela 37. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 12.

	12
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3017
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$	2966
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2918
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2864
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1595
	1460
	1371
$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1294
	1173
	1029
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	849
	707
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	548

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **12** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para este composto é de 2,01 eV e está representado na Figura 76.

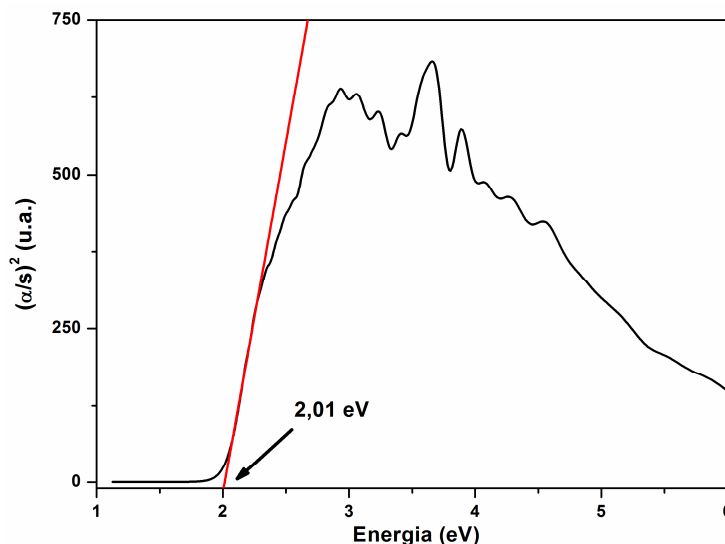


Figura 76. Espectro de absorção do composto **12** na região do UV-Vis.

5.2.13 Compostos $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{TeMes})_2]$, onde $\text{X} = \text{Cl}^-$ (**13a**), Br^- (**13b**)

Os compostos **13a** e **13b** foram obtidos através da reação entre o dimesitil ditelureto com o respectivo haleto de paládio, na presença do respectivo haleto de tetraetilamônio, conforme descrito nas seções 4.3.2.15 e 4.3.2.16. Uma proposta para obtenção desses compostos encontra-se no Esquema 10 na página 64.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que os compostos **13a** e **13b** cristalizam no sistema monoclinico e triclinico, respectivamente. 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 destes compostos. Para o composto **13a**, as condições de reflexão zonal ($h0l$) e serial ($h00$, $0k0$, $00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria n e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **13a** pertence ao grupo espacial $P2_1/n$ (14). O grupo espacial $P2_1/n$ é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue $2/m$. As

condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial $P2_1/n$ se encontram listadas na Tabelas 9 (seção 5.2.1). Para o composto **13b** realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **13b** pertence ao grupo espacial $P\bar{1}(2)$. O grupo espacial $P\bar{1}$ é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão ($\bar{1}$).

Uma solução da estrutura do composto **13a** baseada no grupo espacial $P2_1/n$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto **13a** na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P2_1/n$ (14), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 77.

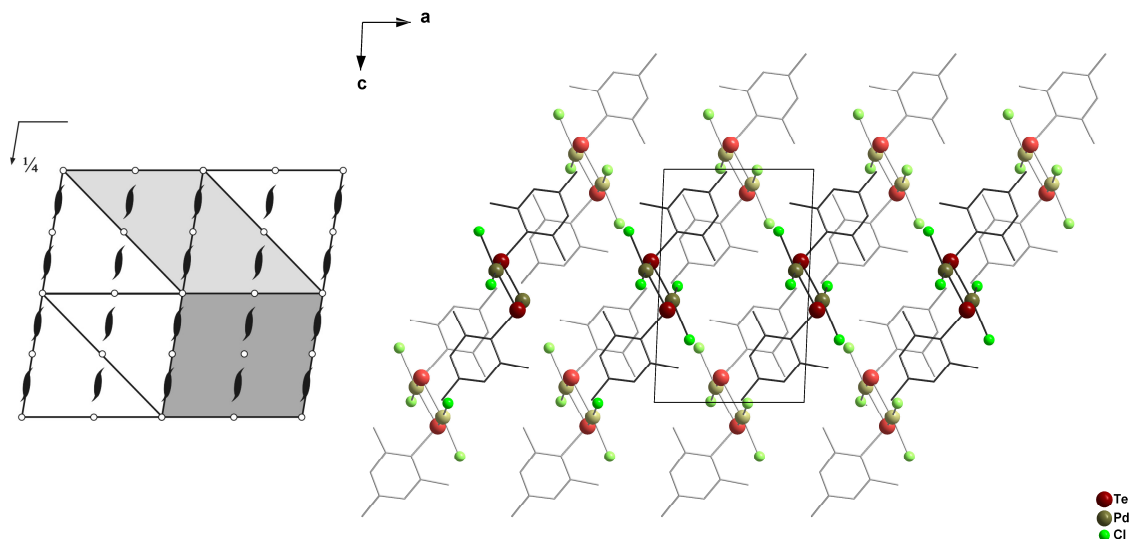


Figura 77. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **13a** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os cátions $[Et_4N]^+$.

Uma solução da estrutura do composto **13b** baseada no grupo espacial $P\bar{1}$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P\bar{1}$ (2), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto **13b**, verifica-se 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, conforme representado na Figura 78.

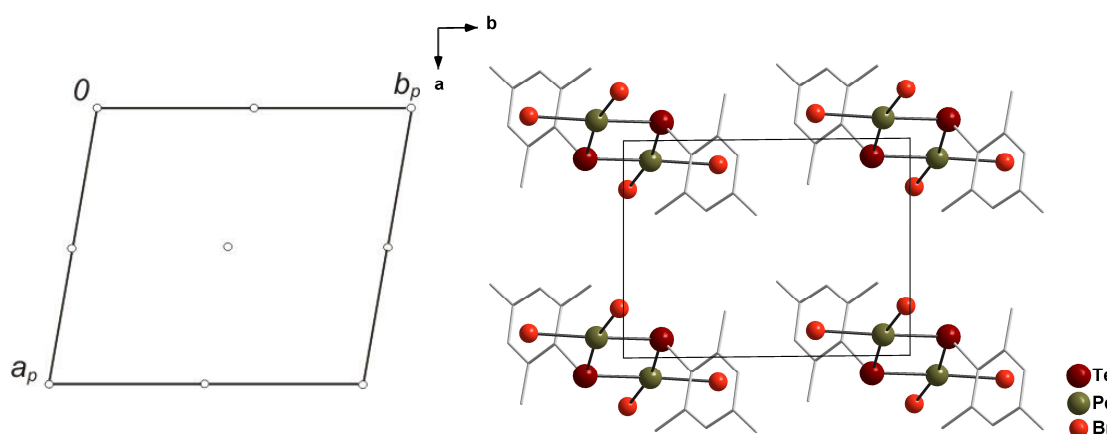


Figura 78. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto **13b** na direção cristalográfica [0 0 1] (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os cátions $[\text{Et}_4\text{N}]^+$.

A Tabela 6 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas destes compostos.

As estruturas moleculares desses compostos são constituídas por duas unidades assimétricas e apresentam fórmula molecular $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{TeMes})_2]$ (onde, X = Cl^- (**13a**), Br^- (**13b**)), conforme pode ser verificado na Figura 79. As estruturas desses compostos são muito similares às estruturas dos compostos **11a** e **11b**, anteriormente discutidos. Os compostos **13a** e **13b** apresentam-se na forma de dímeros aniônicos, estabilizados por cátions tetraetilamônio. O núcleo deste dímero é composto por dois átomos de paládio e dois átomos de

telúrio provenientes dos ligantes [TeMes]⁻. Cada átomo de paládio faz quatro ligações, duas com os átomos de telúrio dos ligantes [TeMes]⁻ e outras duas com dois átomos de halogênio terminais. Os dois ligantes em ponte [μ -TeMes]⁻ e os dois ligantes X⁻ terminais definem a geometria de coordenação quadrática distorcida para cada átomo de paládio. Observa-se a presença de um centro de inversão no centro do dímero.

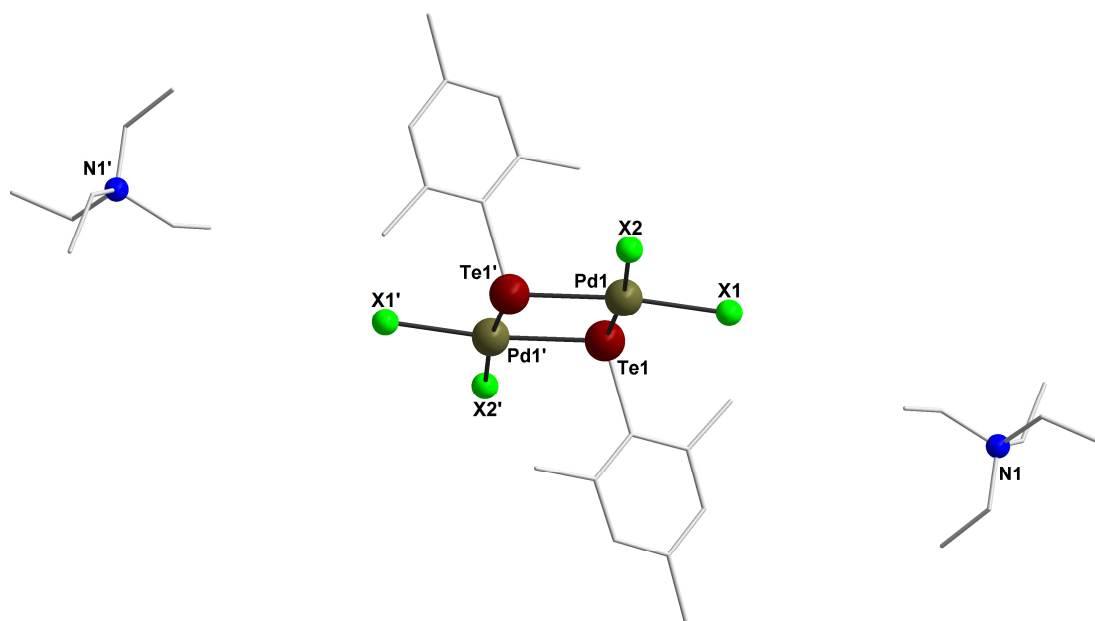


Figura 79. Projeção da estrutura molecular dos compostos **13a** e **13b** [Et₄N]₂[Pd₂X₄(TeMes)₂] (onde, X = Cl⁻ (**13a**), Br⁻ (**13b**)). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operações de simetria: (') -x+1, -y+1, -z (**13a**) e (') -x+2, -y+2, -z+1 (**13b**).

Para o composto **13a**, os comprimentos de ligação Pd-Te são de 2,5328(5) e 2,5329(4) Å e Pd-Cl de 2,3670(13) e 2,3818(14) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 81,080(14)° [Te1-Pd1-Te1'] a 94,78(5)° [Cl1-Pd1-Cl2], confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para o átomo de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **13a** estão selecionados na Tabela 38. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **13a** pode ser observada na Figura A.15 do Anexo A.

Tabela 38. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **13a**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-Cl(1)	2,3670(13)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	94,78(5)
Pd(1)-Cl(2)	2,3818(14)	Cl(1)-Pd(1)-Te(1)	92,00(4)
Pd(1)-Te(1)	2,5328(5)	Cl(2)-Pd(1)-Te(1)	172,39(4)
Pd(1)-Te(1)'	2,5329(4)	Cl(1)-Pd(1)-Te(1)'	172,07(4)
Te(1)-C(1)	2,148(4)	Cl(2)-Pd(1)-Te(1)'	92,38(4)
Te(1)-Pd(1)'	2,5329(4)	Te(1)-Pd(1)-Te(1)'	81,080(14)
N(1)-C(10)	1,489(9)	C(1)-Te(1)-Pd(1)	105,64(12)
N(1)-C(12)	1,498(9)	C(1)-Te(1)-Pd(1)'	107,80(11)
N(1)-C(14)	1,537(8)	Pd(1)-Te(1)-Pd(1)'	98,920(14)
N(1)-C(16)	1,443(9)	C(16)-N(1)-C(10)	112,5(6)
		C(16)-N(1)-C(12)	111,6(7)
		C(10)-N(1)-C(12)	105,8(6)
		C(16)-N(1)-C(14)	109,5(6)
		C(10)-N(1)-C(14)	108,5(6)

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

Para o composto **13b**, os comprimentos de ligação Pd-Te são de 2,5338(7) e 2,5375(8) Å e Pd-Br de 2,4999(10) e 2,5091(11) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 80,13(2)° [Te1'-Pd1-Te1] a 96,85(4)° [Br1-Pd1-Br2], confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para o átomo de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **13b** estão selecionados na Tabela 39. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **13b** pode ser observada na Figura A.16 do Anexo A.

Tabela 39. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **13b**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-Br(1)	2,4999(10)	Br(1)-Pd(1)-Br(2)	96,85(4)
Pd(1)-Br(2)	2,5091(11)	Br(1)-Pd(1)-Te(1)'	167,53(4)
Pd(1)-Te(1)	2,5375(8)	Br(2)-Pd(1)-Te(1)'	92,78(3)
Pd(1)-Te(1)'	2,5338(7)	Br(1)-Pd(1)-Te(1)	91,21(3)
Te(1)-C(1)	2,146(7)	Br(2)-Pd(1)-Te(1)	169,96(4)
Te(1)-Pd(1)'	2,5339(7)	Te(1)'-Pd(1)-Te(1)	80,13(2)
N(1)-C(10)	1,62(2)	C(1)-Te(1)-Pd(1)'	109,01(19)
N(1)-C(12)	1,48(3)	C(1)-Te(1)-Pd(1)	103,7(2)
N(1)-C(14)	1,33(2)	Pd(1)' -Te(1)-Pd(1)	99,87(2)
N(1)-C(16)	1,39(2)	C(14)-N(1)-C(16)	125,7(17)
		C(14)-N(1)-C(12)	114,0(16)
		C(16)-N(1)-C(12)	103,5(15)
		C(14)-N(1)-C(10)	107,2(15)
		C(16)-N(1)-C(10)	101,7(14)
		C(12)-N(1)-C(10)	101,7(15)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para os compostos **13a** e **13b** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Pd}_6\text{Cl}_2\text{Te}_4(\text{TePh})_2(\text{PPh}_3)_6] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ²⁹ e $[\text{Pd}_6\text{Te}_4(\text{TePh})_4(\text{PPh}_3)_6] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$ ³⁸.

Os espectros de infravermelho obtidos para os compostos **13a** e **13b** apresentam o mesmo padrão do composto **12**, visto que os grupamentos mesitil e $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ são comuns a eles. Nas Figuras 80 e 81 estão representados os espectros de infravermelho dos compostos **13a** e **13b**, respectivamente. A Tabela 40 reúne as principais bandas de absorção encontradas nos espectros de infravermelho destes dois compostos.^{61,62}

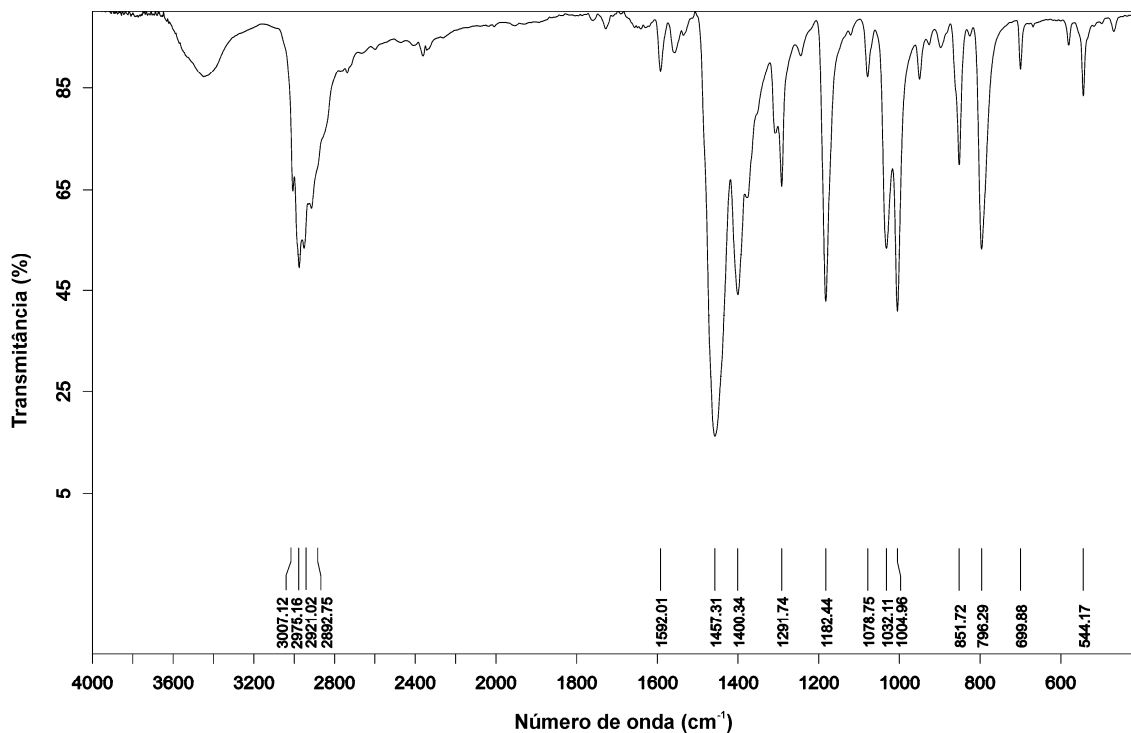


Figura 80. Espectro de infravermelho do composto 13a.

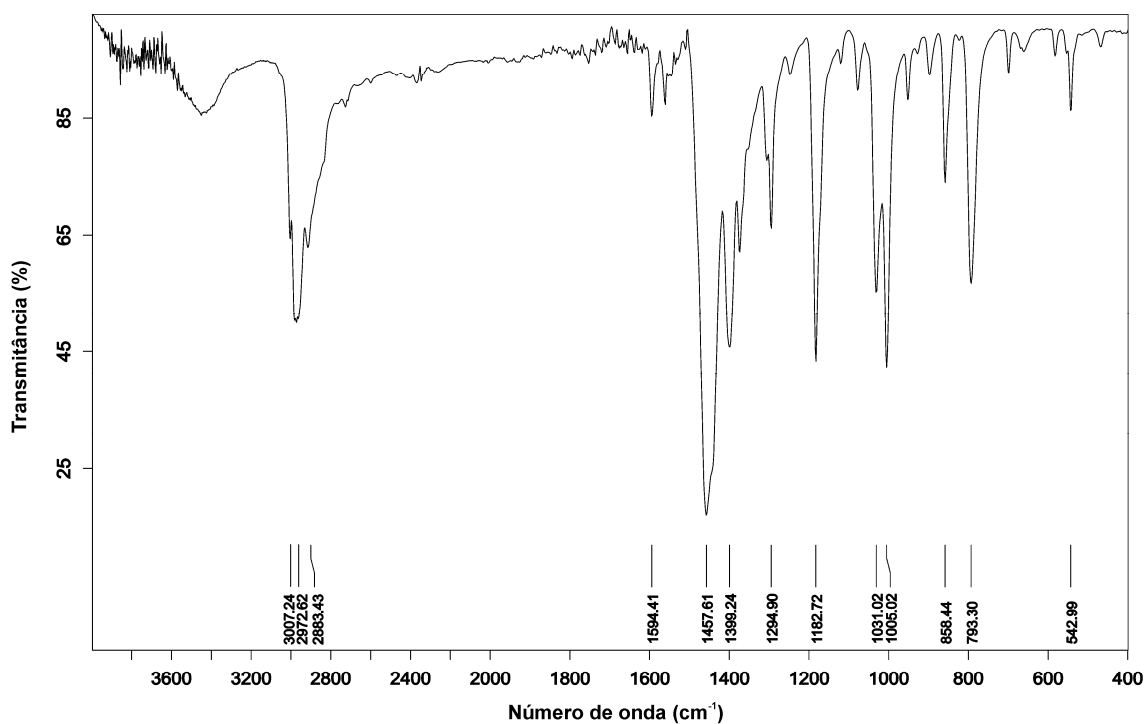


Figura 81. Espectro de infravermelho do composto 13b.

Tabela 40. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos **13a** e **13b**.

	13a	13b
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3007	3007
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$	2975	2973
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2921	-
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2893	2883
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1592	1594
	1457	1458
	1400	1400
$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1292	1295
	1182	1182
	1005	1005
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	851	858
	796	793
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	544	543

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

Os *band gap* dos compostos **13a** e **13b** foram estimados a partir da conversão dos espectros de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ Os valores de *band gap* obtidos para os compostos **13a** e **13b** são 2,31 eV e 2,14 eV, respectivamente. Os espectros de absorção dos compostos **13a** e **13b** estão representados nas Figuras 82 e 83. Assim como observado para os compostos (**1a**, **1b**) e (**11a**, **11b**), a mudança dos átomos de halogênio nos compostos provoca uma pequena alteração no valor do *band gap*.

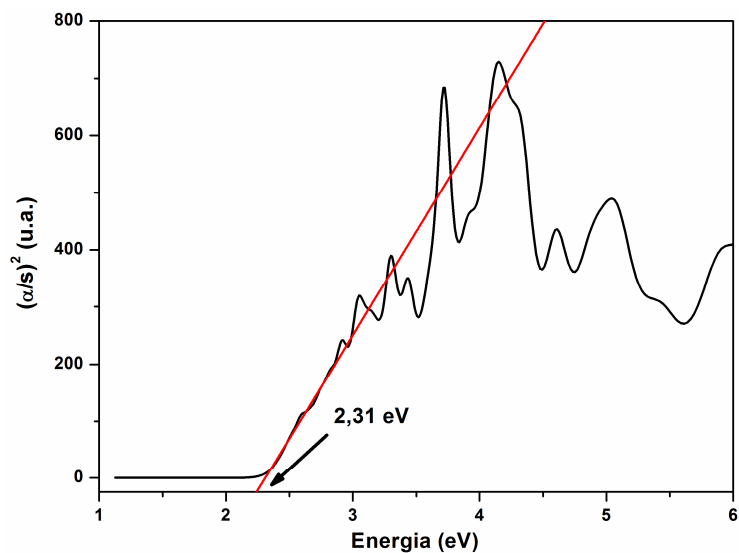


Figura 82. Espectro de absorção do composto **13a** na região do UV-Vis.

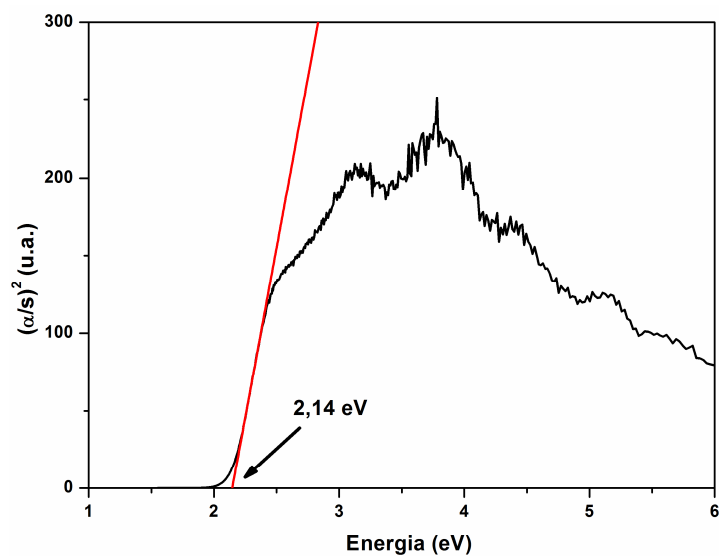


Figura 83. Espectro de absorção do composto **13b** na região do UV-Vis.

5.2.14 Composto $[\text{Pd}_4(\text{TePh}_2)_4(\text{TePh})_4\text{Cl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**14**)

O composto **14** foi obtido através da reação entre o difenil ditelureto com o cloreto paládio, na presença do cloreto de tetraetilamônio, conforme descrito na seção 4.3.2.17. Uma proposta para obtenção desse composto encontra-se no Esquema 11 na página 65.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **14** cristaliza no sistema monoclinico. 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 deste composto. Para o composto **14**, as condições de reflexão zonal ($h0l$) e serial ($0k0$, $00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria c e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que este composto pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ (14). O grupo espacial $P2_1/c$ é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial $P2_1/c$ se encontram listadas na Tabela 16 (seção 5.2.3).

Uma solução da estrutura do composto **14** baseada no grupo espacial $P2_1/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de duas moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P2_1/c$ (14), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 84.

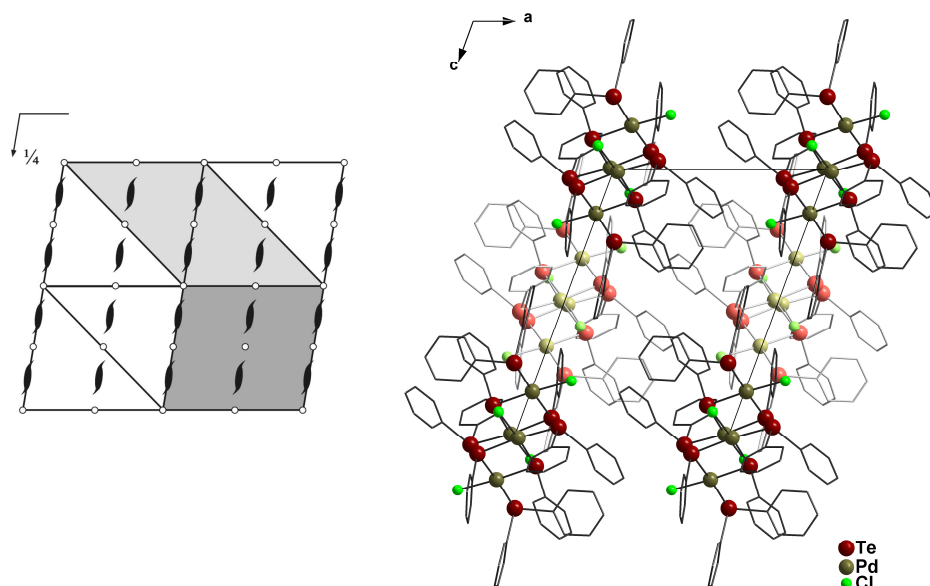


Figura 84. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **14** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (H_2O).

A Tabela 6 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular desse composto é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[Pd_4(TePh_2)_4(TePh)_4Cl_4]$, conforme pode ser verificado na Figura 85. Para cada fórmula molecular verifica-se a existência de quatro moléculas de H_2O presentes na rede cristalina como solvato. O composto é pseudo-dimérico, com duas unidades assimétricas interconectadas por ligações secundárias entre os átomos de paládio. O comprimento da ligação secundária $Pd\cdots Pd$ é de $3,4774(6)$ Å, no entanto mais curta que a soma dos raios de van der Waals para os átomos envolvidos ($4,10$ Å).⁶³ Analisando a estrutura do composto, verifica-se que os grupamentos orgânicos encontram-se orientados no mesmo plano, favorecendo as interações $Pd\cdots Pd$.

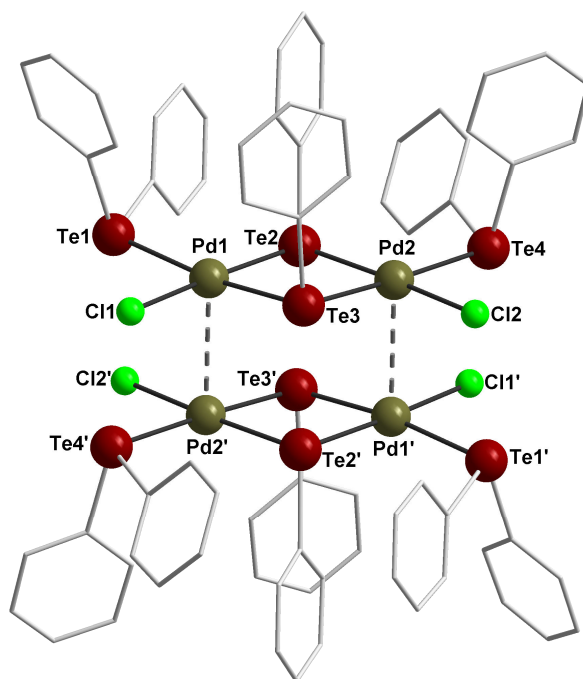


Figura 85. Projeção da estrutura do composto **14** $[\text{Pd}_4(\text{TePh}_2)_4(\text{TePh})_4\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (H_2O). Operação de simetria: (') $-x, -y, -z$.

Observa-se que a estrutura molecular deste composto é constituída por oito átomos de telúrio, sendo que quatro provenientes de ligantes $[\text{TePh}]^-$ e outros quatro de grupamentos teluroéter $[\text{TePh}_2]$, quatro átomos de paládio e quatro ligantes Cl^- terminais. Os átomos de paládio são conectados através de ligações do tipo $[\mu\text{-TePh}]^-$. Cada átomo de paládio faz quatro ligações, duas com os átomos de telúrio dos ligantes $[\text{TePh}]^-$, uma com átomo de telúrio do grupamento teluroéter $[\text{TePh}_2]$ e uma com o ligante Cl^- terminal. Os dois ligantes em ponte $[\mu\text{-TePh}]^-$, o grupamento teluroéter $[\text{TePh}_2]$ e o ligante Cl^- terminal definem a geometria de coordenação quadrática distorcida para cada átomo de paládio. Evidências experimentais^{58,68} nos permitem afirmar que o grupamento teluroéter $[\text{TePh}_2]$ presente na estrutura deste composto é gerado a partir de uma reação de desproporcionamento, conforme representado na Equação 13.



Precedentes da literatura confirmam que as reações de adição oxidativa em muitos casos são seguidas de reações de desproporcionamento.^{37,55}

Para o composto **14**, os comprimentos de ligação Pd-Te se encontram na faixa de 2,5286(5) a 2,6238(5) Å e Pd-Cl de 2,3634(16) a 2,3786(13) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 81,093(15)° [Te2-Pd2-Te3] a 100,244(16)° [Te2-Pd2-Te4], confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para o átomo de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **14** estão selecionados na Tabela 41. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **14** pode ser observada na Figura A.17 do Anexo A.

Tabela 41. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **14**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-Cl(1)	2,3634(16)	Cl(1)-Pd(1)-Te(2)	175,56(4)
Pd(1)-Te(1)	2,6134(5)	Cl(1)-Pd(1)-Te(3)	94,25(4)
Pd(1)-Te(2)	2,5286(5)	Te(2)-Pd(1)-Te(3)	81,319(15)
Pd(1)-Te(3)	2,5923(5)	Cl(1)-Pd(1)-Te(1)	85,49(4)
Pd(2)-Cl(2)	2,3786(13)	Te(2)-Pd(1)-Te(1)	98,925(17)
Pd(2)-Te(2)	2,5459(5)	Te(3)-Pd(1)-Te(1)	171,49(2)
Pd(2)-Te(3)	2,5872(5)	Cl(2)-Pd(2)-Te(2)	174,12(4)
Pd(2)-Te(4)	2,6238(5)	Cl(2)-Pd(2)-Te(3)	93,04(4)
Te(1)-C(1)	2,133(6)	Te(2)-Pd(2)-Te(3)	81,093(15)
Te(1)-C(7)	2,132(6)	Cl(2)-Pd(2)-Te(4)	85,58(4)
Te(2)-C(13)	2,126(6)	Te(2)-Pd(2)-Te(4)	100,244(16)
Te(3)-C(19)	2,125(6)	Te(3)-Pd(2)-Te(4)	176,180(19)
Te(4)-C(31)	2,112(7)	C(7)-Te(1)-C(1)	97,6(3)
Te(4)-C(25)	2,131(6)	C(7)-Te(1)-Pd(1)	107,39(15)
		C(1)-Te(1)-Pd(1)	98,21(17)
		C(13)-Te(2)-Pd(1)	101,99(17)
		C(13)-Te(2)-Pd(2)	102,64(14)
		Pd(1)-Te(2)-Pd(2)	99,982(16)
		C(19)-Te(3)-Pd(2)	100,37(17)
		C(19)-Te(3)-Pd(1)	94,44(14)
		Pd(2)-Te(3)-Pd(1)	97,255(16)

C(31)-Te(4)-C(25)	94,3(2)
C(31)-Te(4)-Pd(2)	96,5(2)
C(25)-Te(4)-Pd(2)	109,21(16)

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **14** estão de acordo com os já relatados na literatura, como nos compostos $[\text{Pd}_6\text{Cl}_2\text{Te}_4(\text{TePh})_2(\text{PPh}_3)_6] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ²⁹ e $[\text{Pd}_6\text{Te}_4(\text{TePh})_4(\text{PPh}_3)_6] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$ ³⁸.

No espectro de infravermelho do composto **14**, representado na Figura 86, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenil provenientes dos ligantes $[\text{TePh}]^-$ e $[\text{TePh}_2]$ e à H_2O . Pode-se destacar neste espectro uma banda na região entre 3600 e 3400 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de H_2O , um sinal na região entre 3100 e 3000 cm^{-1} , que corresponde à banda de absorção do estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes. Também se destacam três bandas na região entre 1600 e 1400 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático dos ligantes, duas bandas em destaque na região entre 800 e 650 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes e, a banda entre 500 e 400 cm^{-1} , da deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 42 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto.^{61,62}

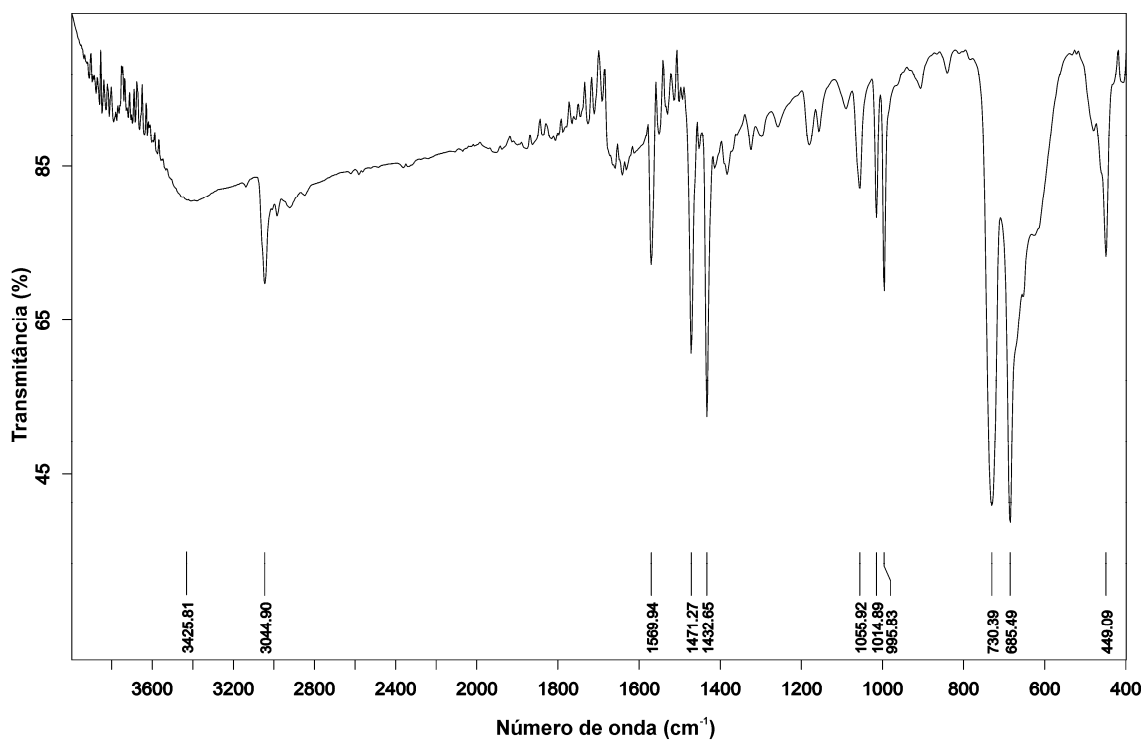


Figura 86. Espectro de infravermelho do composto 14.

Tabela 42. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 14.

	14
$\nu(\text{O-H})$	3426
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3045
$\nu(\text{C=C})$	1570
	1471
	1433
$\delta_p(\text{C=C-H})$	1056
	1015
$\delta_{fp}(\text{C=C-H})$	730
	685
$\delta_{fp}(\text{C=C-C})$	449

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **14** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para este composto é de 1,83 eV e está representado na Figura 87.

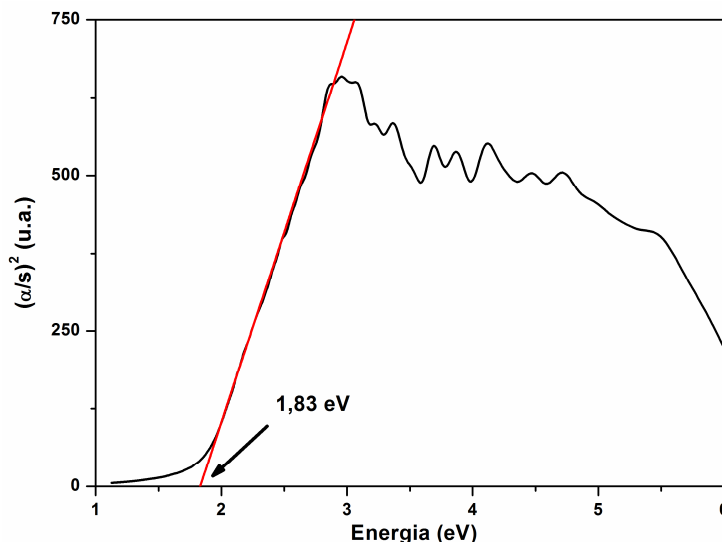


Figura 87. Espectro de absorção do composto **14** na região do UV-Vis.

5.2.15 Composto $[Pd_2(TeMes)_2\{Cl_2Te\{\mu-(4,6-CH_3)_2C_6H_2-CH_2\}TeMes\}_2]$ (**15**)

O composto **15** foi obtido através da reação entre o dimesitil ditelureto com o cloreto paládio, na presença do cloreto de tetraetilamônio, conforme descrito na seção 4.3.2.18. A partir da mesma reação foram obtidos dois produtos, os compostos **13a** e **15**. Acredita-se que o composto **13a** seja o produto cinético da reação, pois é obtido primeiro, e o composto **15** seja o produto termodinâmico da reação.

A partir da análise por difração de raios X em monocristal verificou-se que o composto **15** cristaliza no sistema monoclinico. Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (*hkl*) das reflexões coletadas, indicou-se um tipo de Bravais C para a cela unitária em questão. As condições de reflexão zonal (*h0l*, *0kl*, *hk0*) e serial (*0k0*, *h00*, *00l*) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria *c*, *b*, *n* e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **15** pertence ao grupo espacial *Cc* (9). O grupo espacial *Cc* é não centrossimétrico e apresenta

simetria de Laue m . As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 43.

Tabela 43. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto **15** pertencente ao grupo espacial Cc .

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	$h+k = 2n$	Tipo de Bravais C
Zonal	$h0l$	$h,l = 2n$	Operador $c \perp [0\ 1\ 0]$
Zonal	$0kl$	$k = 2n$	Operador $b \perp [1\ 0\ 0]$
Zonal	$hk0$	$h+k = 2n$	Operador $n \perp [0\ 0\ 1]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 1\ 0]$
Serial	$h00$	$h = 2n$	Operador $2_1 // [1\ 0\ 0]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 0\ 1]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial Cc foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de quatro moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial Cc (9), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, conforme representado na Figura 88.

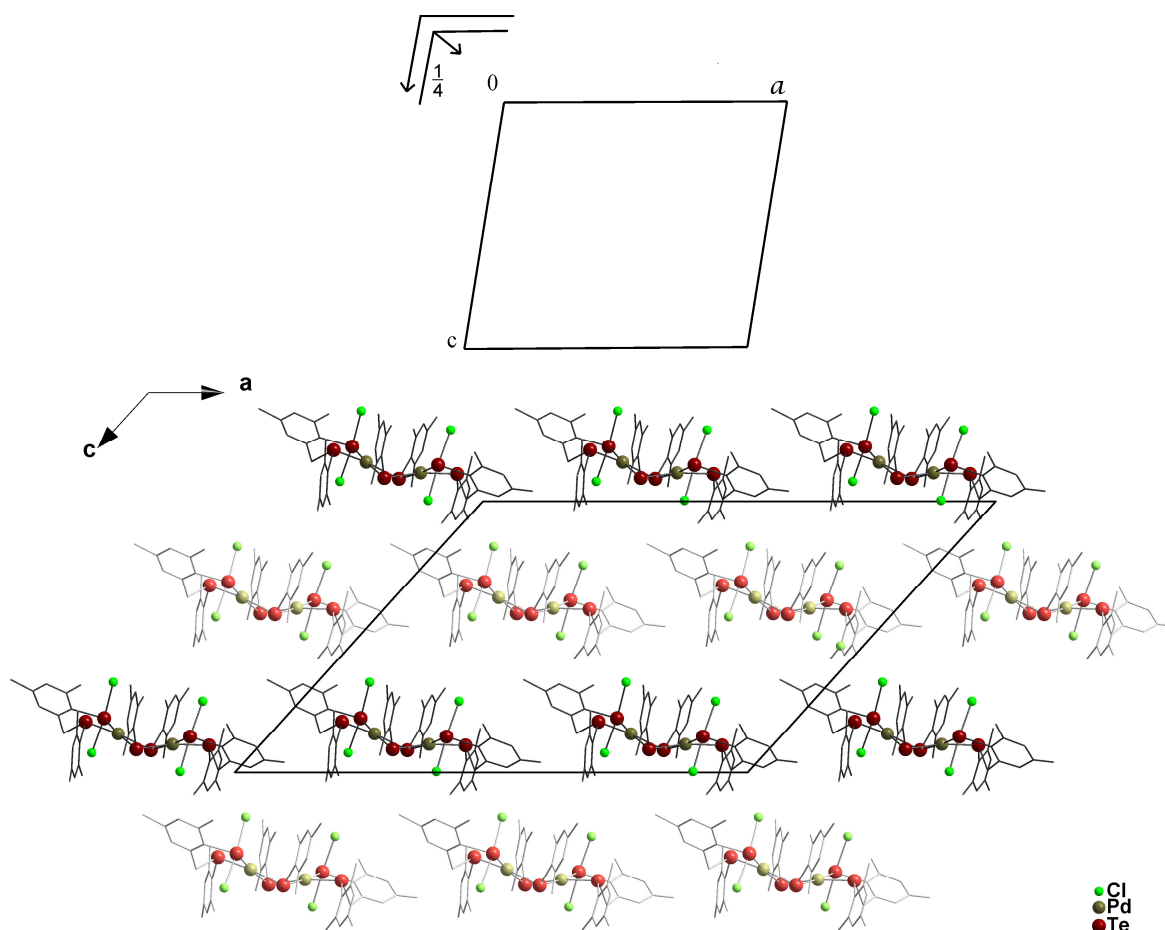


Figura 88. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial Cc (acima) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclinica do composto **15** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (abaixo). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A Tabela 7 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular desse composto é constituída por uma unidade assimétrica e apresenta fórmula molecular $[Pd_2(TeMes)_2\{Cl_2Te\{\mu-(4,6-CH_3)_2C_6H_2-CH_2\}TeMes\}_2]$, conforme pode ser verificado na Figura 89.

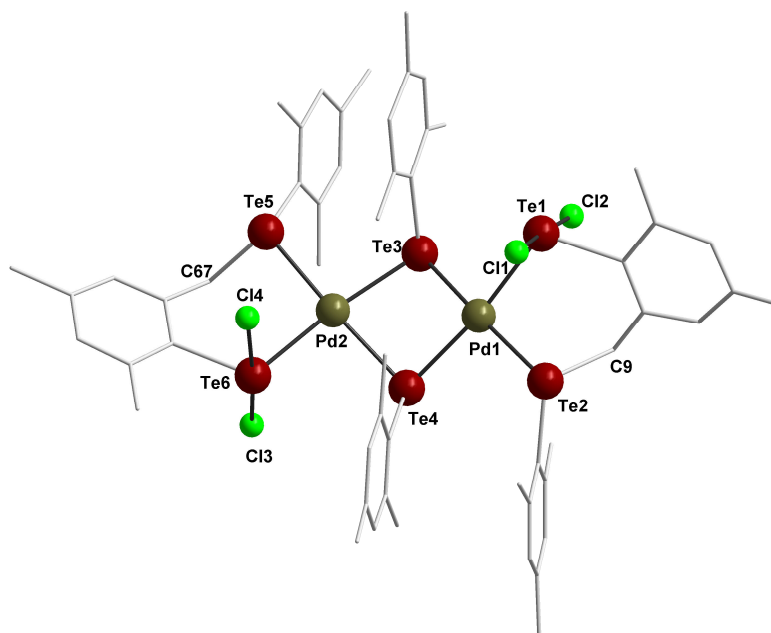


Figura 89. Projeção da estrutura molecular do composto **15** $[\text{Pd}_2(\text{TeMes})_2\{\text{Cl}_2\text{Te}\{\mu\text{-(4,6-CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2\}\text{TeMes}\}_2]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A estrutura do composto é constituída por uma unidade $[\text{Pd}_2(\text{TeMes})_2]^{2+}$, formada por dois átomos de paládio e dois ligantes $[\text{TeMes}]^-$, e outros dois ligantes $\{\text{Cl}_2\text{Te}\{\mu\text{-(4,6-CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2\}\text{TeMes}\}^-$. Os átomos de paládio são conectados através de ligações do tipo $[\mu\text{-TeMes}]^-$. Cada átomo de paládio faz quatro ligações, duas com os átomos de telúrio do ligante $\{\text{Cl}_2\text{Te}\{\mu\text{-(4,6-CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2\}\text{TeMes}\}^-$ e outras duas com átomos de telúrio dos ligantes $[\text{TeMes}]^-$, conferindo uma geometria de coordenação quadrática distorcida para cada átomo de paládio. Nessa estrutura, observa-se a formação de uma ligação entre o átomo de carbono da mesitila com o átomo de telúrio gerando uma espécie tipo teluroéter. Acredita-se que essas ligações se formam devido à remoção de um próton, considerado ácido, por espécies Cl^- presentes no meio, levando a formação de HCl .

Para o composto **15**, os comprimentos de ligação Pd-Te se encontram na faixa de 2,5601(14) a 2,6178(14) Å e Te-Cl de 2,522(6) a 2,570(5) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de paládio variam de 81,21(4)° $[\text{Te3-Pd1-Te4}]$ a 98,39(5)° $[\text{Te2-Pd1-Te4}]$, confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para o átomo de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **15** estão selecionados na Tabela 44. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **15** pode ser observada na Figura A.18 do Anexo A.

Tabela 44. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **15**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-Te(1)	2,6096(14)	Te(2)-Pd(1)-Te(3)	171,12(6)
Pd(1)-Te(2)	2,5687(14)	Te(2)-Pd(1)-Te(4)	98,39(5)
Pd(1)-Te(3)	2,5925(15)	Te(3)-Pd(1)-Te(4)	81,21(4)
Pd(1)-Te(4)	2,5941(14)	Te(2)-Pd(1)-Te(1)	88,59(5)
Pd(2)-Te(3)	2,5888(14)	Te(3)-Pd(1)-Te(1)	92,25(5)
Pd(2)-Te(4)	2,6178(14)	Te(4)-Pd(1)-Te(1)	172,65(5)
Pd(2)-Te(5)	2,5601(14)	C(1)-Te(1)-Cl(2)	87,8(4)
Pd(2)-Te(6)	2,5993(15)	C(1)-Te(1)-Cl(1)	88,7(4)
Te(1)-Cl(1)	2,567(5)	Cl(2)-Te(1)-Cl(1)	176,42(16)
Te(1)-Cl(2)	2,523(4)	C(1)-Te(1)-Pd(1)	111,0(4)
Te(1)-C(1)	2,151(14)	Cl(2)-Te(1)-Pd(1)	92,62(11)
Te(2)-C(9)	2,225(16)	Cl(1)-Te(1)-Pd(1)	89,28(12)
Te(2)-C(21)	2,117(14)	C(21)-Te(2)-C(9)	102,0(5)
Te(3)-C(31)	2,113(14)	C(21)-Te(2)-Pd(1)	112,8(4)
Te(3)-Pd(2)	2,5888(14)	C(9)-Te(2)-Pd(1)	89,8(4)
Te(6)-Cl(3)	2,522(6)	C(31)-Te(3)-Pd(2)	106,9(4)
Te(6)-Cl(4)	2,570(5)	C(31)-Te(3)-Pd(1)	107,3(4)
		Pd(2)-Te(3)-Pd(1)	90,88(5)

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **15** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como no composto $[\text{Pd}_6\text{Cl}_2\text{Te}_4(\text{TePh})_2(\text{PPh}_3)_6] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ²⁹ e $[\text{Pd}_6\text{Te}_4(\text{TePh})_4(\text{PPh}_3)_6] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$ ³⁸.

No espectro de infravermelho do composto **15**, representado na Figura 90, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos mesítill. Pode-se destacar neste espectro um sinal na região entre 3100 e 3000 cm^{-1} , que corresponde à banda de absorção do estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes, sinais na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$ dos grupos mesítill dos ligantes. Também se destacam três bandas na região entre 1600 e 1350 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático dos ligantes, bandas na região entre 850 e 700 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. Outra banda importante a destacar no espectro obtido, é a que se encontra na região entre 600 e 500 cm^{-1} , que corresponde à deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 45 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto.^{61,62}

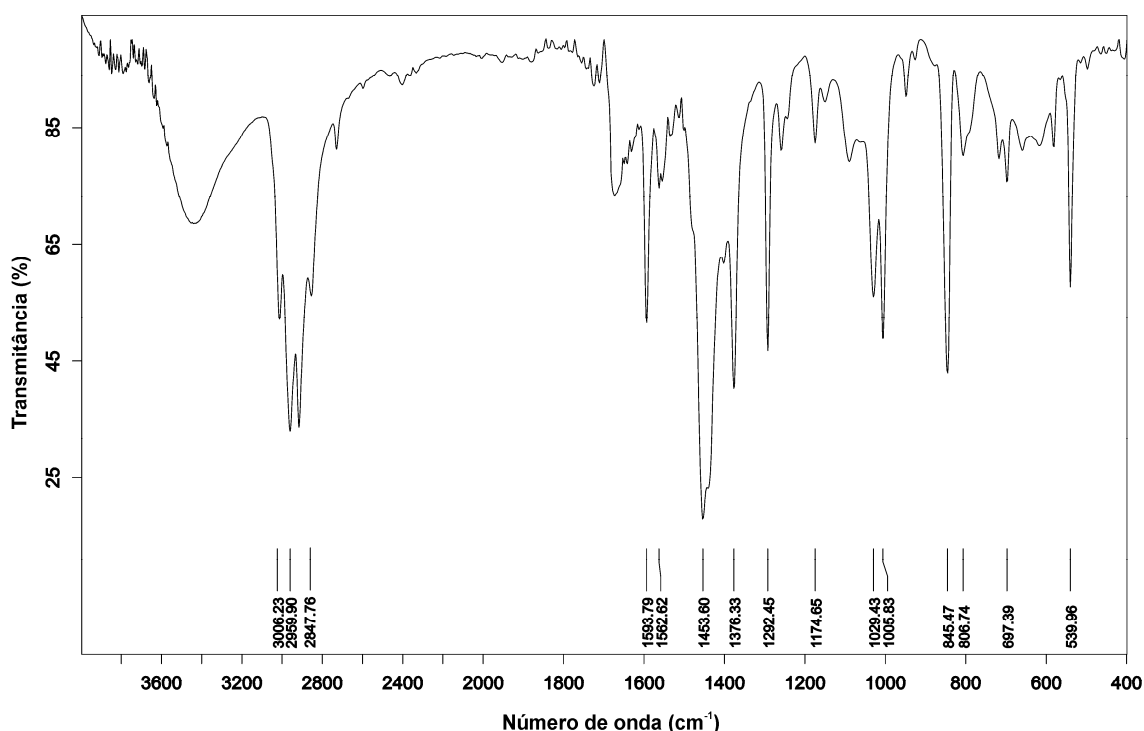


Figura 90. Espectro de infravermelho do composto **15**.

Tabela 45. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **15**.

	15
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3006
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2960
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2848
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1594
	1453
	1376
$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1293
	1029
	1006
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	845
	697
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	540

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **15** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para este composto é de 1,92 eV e está representado na Figura 91.

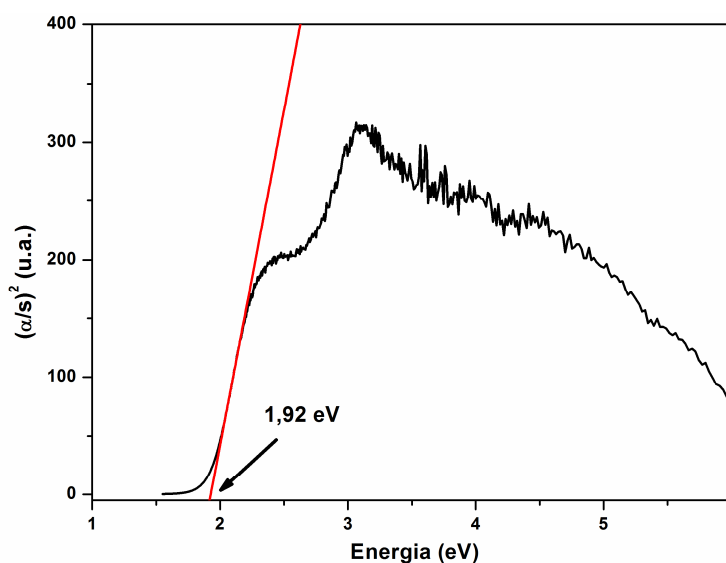


Figura 91. Espectro de absorção do composto **15** na região do UV-Vis.

5.2.16 Composto $[\text{Pd}\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2\text{I}_2]$ (**16**)

O composto **16** foi obtido através da reação entre o $\{\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2$ com o iodeto de paládio, conforme descrito nas seções 4.3.2.19.

A partir da análise por difração de raios X em monocristal verificou-se que composto **16** cristaliza no sistema monoclinico. Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicou-se um tipo de Bravais C para a cela unitária em questão. As condições de reflexão zonal ($h0l$, $0kl$, $hk0$) e serial ($0k0$, $h00$, $00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria c , b , n e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **16** pertence ao grupo espacial $C2/c$ (15). Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 13 (seção 5.2.2).

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $C2/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de quatro moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $C2/c$ (15), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixo de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixo de rotação de ordem 2 (2) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 92.

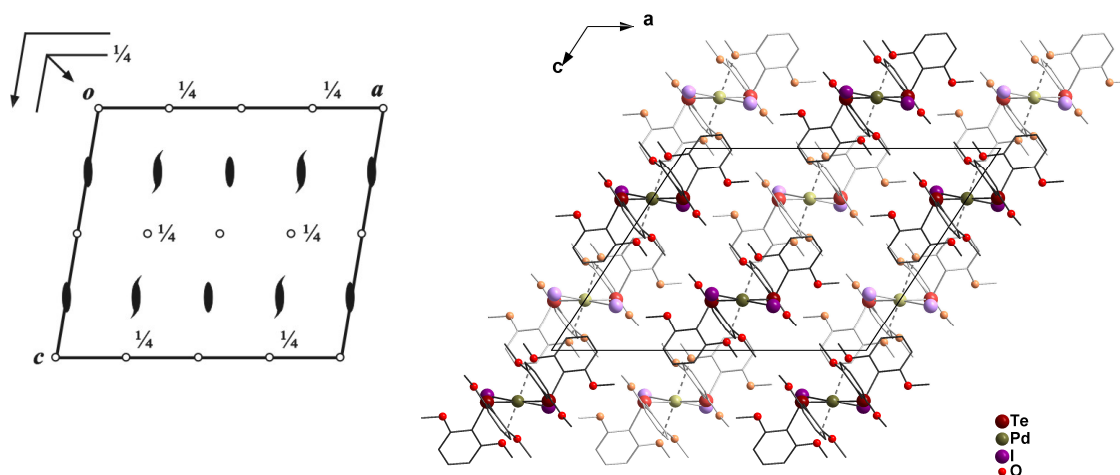


Figura 92. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **16** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A Tabela 7 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do composto **16**.

A estrutura molecular do composto **16** é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[\text{Pd}\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{I}_2\}_2]$, conforme representado na Figura 93.

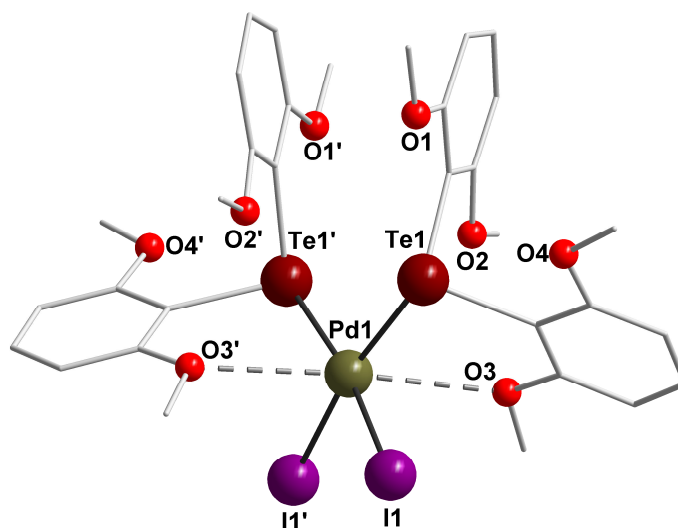


Figura 93. Projeção da estrutura do composto **16** $[\text{Pd}\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{I}_2\}_2]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operação de simetria: (') $-x, y, -z+0,5$.

A geometria de coordenação primária do átomo de paládio é quadrática. No entanto, ao se levar em conta as ligações secundárias Pd...O, de natureza intramolecular, o átomo de paládio apresenta uma geometria de coordenação octaédrica. O mesmo encontra-se ligado covalentemente a dois átomos de telúrio provenientes de grupamentos teluroéter [Te((2,6-OCH₃)₂C₆H₃)₂] e a dois ligantes I⁻, e através de ligações secundárias aos átomos de O(3) e O(3') dos grupamentos teluroéter. O comprimento da ligação secundária Pd(1)...O(3)/Pd(1)...O(3') é de 2,8474(32) Å, no entanto mais curta que a soma dos raios de van der Waals para os átomos envolvidos (3,60 Å).⁶³

Evidências experimentais⁵⁸ nos permitem afirmar que o grupamento teluroéter [Te((2,6-OCH₃)₂C₆H₃)₂] presente na estrutura desse composto é gerado a partir de uma reação de desproporcionamento.

Para o composto **16**, o comprimento de ligação Pd-Te é de 2,5297(3) Å e Pd-I é de 2,6583(4) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação do átomo de paládio variam de 83,200(9)° [Te1-Pd1-I1] a 99,928(17)° [Te1-Pd1-Te1'], confirmando a geometria de coordenação octaédrica distorcida para o átomo de paládio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **16** estão selecionados na Tabela 46. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **16** pode ser observada na Figura A.19 do Anexo A.

Tabela 46. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **16**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-I(1)	2,6583(4)	Te(1)-Pd(1)-Te(1)'	99,928(17)
Pd(1)-Te(1)	2,5297(3)	Te(1)-Pd(1)-I(1)'	170,478(9)
Te(1)-C(1)	2,122(4)	Te(1)-Pd(1)-I(1)	83,200(9)
Te(1)-C(9)	2,123(4)	I(1)'-Pd(1)-I(1)	95,162(18)
		C(1)-Te(1)-C(9)	94,10(14)
		C(1)-Te(1)-Pd(1)	114,34(9)
		C(9)-Te(1)-Pd(1)	99,63(9)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **16** estão de acordo com os valores encontrados na literatura, como nos compostos $[\text{Pd}_6\text{Te}_4(\text{TePh})_4(\text{PPh}_3)_6] \cdot 9\text{C}_6\text{H}_6$ ³⁸ e $[\{\text{Pd}(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{TeMe})\text{Te})\text{I}\}_4]$ ⁶⁹.

No espectro de infravermelho do composto **16**, representado na Figura 94, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos $[(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ dos ligantes teluroéter. Pode-se destacar nesse espectro três bandas de absorção na região entre 1600 e 1400 cm^{-1} , que correspondem às bandas de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático do ligante, duas bandas intensas entre 1300 e 1000 cm^{-1} , que correspondem aos estiramentos $\nu_{as}(\text{C-O-C})$ e $\nu_s(\text{C-O-C})$ dos ligantes, bandas na região entre 800 e 650 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes e, entre 650 e 500 cm^{-1} , a banda de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 47 reúne as principais bandas encontradas no espectro de infravermelho do composto **16**.^{61,62}

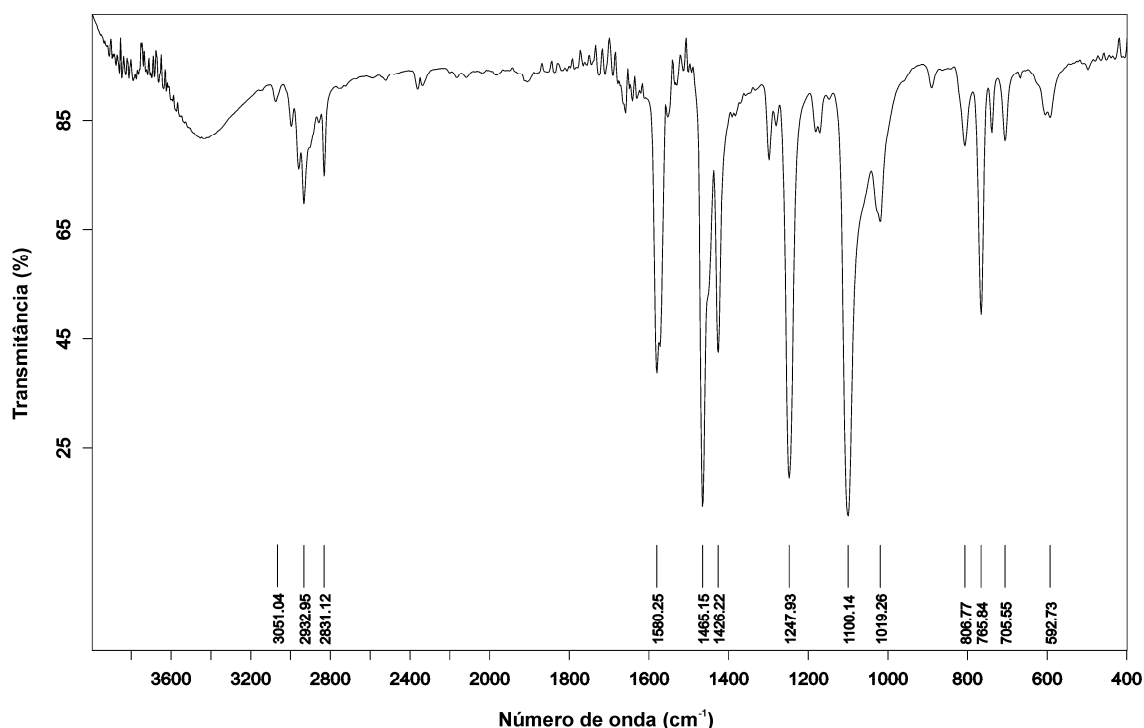


Figura 94. Espectro de infravermelho do composto **16**.

Tabela 47. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **16**.

	16
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3051
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2932
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2831
$\nu(\text{C=C})$	1580
	1465
	1426
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	1248
$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$	1100
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$	807
	766
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C})$	593

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **16** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para este composto é de 1,99 eV e está representado na Figura 95.

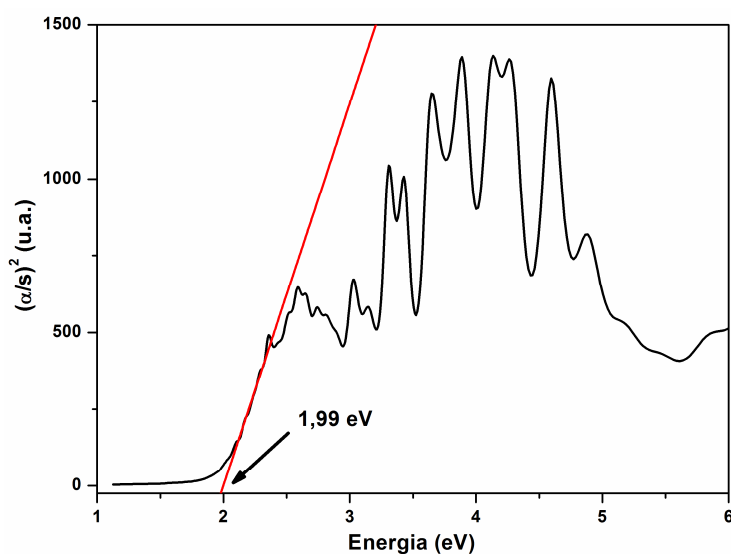


Figura 95. Espectro de absorção do composto **16** na região do UV-Vis.

5.2.17 Composto $[\text{Pd}_4(\text{SePh})_4(\text{Se}_2\text{O}_5)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17)

O composto **17** foi obtido através da reação entre o difenil disseleneto com o acetato de paládio, conforme descrito nas seções 4.3.2.20.

A partir da análise por difração de raios X em monocristal verificou-se que composto **17** cristaliza no sistema monoclinico. Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicou-se um tipo de Bravais C para a cela unitária em questão. As condições de reflexão zonal ($h0l$, $0kl$, $hk0$) e serial ($0k0$, $h00$, $00l$) observadas estão vinculadas aos operadores de simetria c , b , n e 2_1 . De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **17** pertence ao grupo espacial $C2/c$ (15). Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 13 (seção 5.2.2).

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $C2/c$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de quatro moléculas do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $C2/c$ (15), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixo de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, eixo de rotação de ordem 2 (2) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme representado na Figura 96.

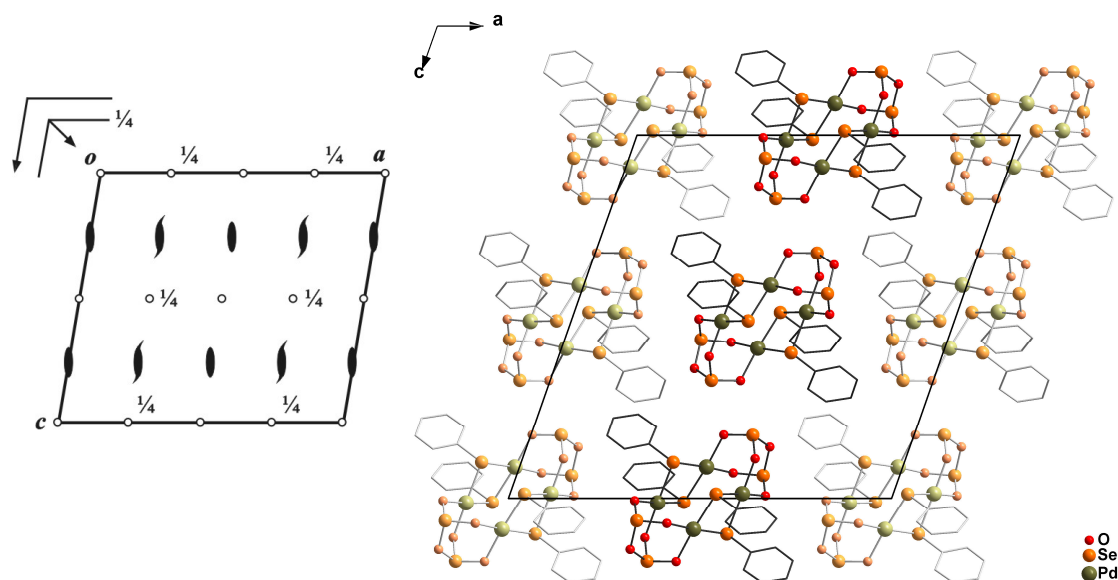


Figura 96. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $C2/c$ (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclinica do composto **17** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (H_2O).

A Tabela 7 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

A estrutura molecular do composto **17** é constituída por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular $[Pd_4(SePh)_4(Se_2O_5)_2]$, conforme representado na Figura 97. Para cada fórmula molecular verifica-se a existência de duas moléculas de H_2O presentes na rede cristalina como solvato. A arquitetura do composto **17** é similar a do composto **8**, a diferença entre elas esta no tipo de ligantes que conectam os átomos de paládio. A estrutura molecular do composto **17** é constituída por quatro átomos de paládio, dois ligantes $[Se_2O_5]^{2-}$ e quatro ligantes $[SePh]^-$. Os átomos de paládio são conectados através de ligações do tipo $[\mu-SePh]^-$ e também por ligantes $[Se_2O_5]^{2-}$. Cada átomo de paládio tem coordenado a ele dois átomos de oxigênio, provenientes dos ligantes $[Se_2O_5]^{2-}$, e dois átomos de selênio provenientes dos ligantes $[SePh]^-$, conferindo a ele uma geometria de coordenação quadrática. Pode-se observar que os quatro átomos de paládio estão dispostos na forma de um retângulo, com duas unidades $\{Pd_2(Se_2O_5)\}^{2+}$

Em 2009, Dehnen e colaboradores publicaram a síntese e a análise estrutural do composto $[\text{Pd}(\text{SePh})(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_4$, cuja estrutura é semelhante a do composto **17** descrita anteriormente.¹³

Tabela 48. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **17**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd(1)-O(1)	2,073(11)	O(1)-Pd(1)-O(2)	91,5(5)
Pd(1)-O(2)	2,083(12)	O(1)-Pd(1)-Se(1)	175,6(3)
Pd(1)-Se(1)	2,366(2)	O(2)-Pd(1)-Se(1)	92,4(3)
Pd(1)-Se(2)	2,394(2)	O(1)-Pd(1)-Se(2)	93,3(3)
Pd(2)-O(4)	2,070(11)	O(2)-Pd(1)-Se(2)	174,5(3)
Pd(2)-O(5)	2,091(11)	Se(1)-Pd(1)-Se(2)	82,74(7)
Pd(2)-Se(1)'	2,381(2)	O(4)-Pd(2)-O(5)	91,7(5)
Pd(2)-Se(2)'	2,380(2)	O(4)-Pd(2)-Se(2)'	174,0(3)
Se(3)-O(2)	1,663(12)	O(5)-Pd(2)-Se(2)'	93,7(3)
Se(3)-O(3)	1,802(12)	O(4)-Pd(2)-Se(1)'	91,8(3)
Se(3)-O(5)	1,650(11)	O(5)-Pd(2)-Se(1)'	176,2(3)
Se(4)-O(1)	1,662(11)	Se(2)'-Pd(2)-Se(1)'	82,71(7)
Se(4)-O(3)	1,850(12)	C(1)-Se(1)-Pd(1)	97,9(5)
Se(4)-O(4)	1,662(11)	C(1)-Se(1)-Pd(2)'	102,2(5)
Pd(1)···Pd(2)	2,9873(17)	Pd(1)-Se(1)-Pd(2)'	95,86(7)
Se(1)-C(1)	1,916(15)	C(7)-Se(2)-Pd(2)'	100,1(5)
Se(2)-C(7)	1,928(15)	C(7)-Se(2)-Pd(1)	102,7(5)
		Pd(2)'-Se(2)-Pd(1)	95,12(7)
		O(5)-Se(3)-O(2)	105,9(6)
		O(5)-Se(3)-O(3)	102,5(6)
		O(2)-Se(3)-O(3)	102,2(6)
		O(1)-Se(4)-O(4)	106,7(6)
		O(1)-Se(4)-O(3)	101,8(6)
		O(4)-Se(4)-O(3)	101,4(5)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **17** estão de acordo com os valores existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Pd}(\text{SePh})(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_4$ ¹³ e $[\text{Pd}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)]$ ⁷⁰.

No espectro de infravermelho do composto **17**, representado na Figura 98, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenil provenientes dos ligantes $[\text{SePh}]$, aos grupamentos $[\text{Se}_2\text{O}_5]^{2-}$ e à H_2O . Pode-se destacar neste espectro uma banda na região entre 3600 e 3400 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de H_2O , um sinal na região entre 3100 e 3000 cm^{-1} , que corresponde à banda de absorção do estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes. Também se destacam três bandas na região entre 1600 e 1400 cm^{-1} , que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático dos ligantes, uma banda na região entre 900 e 800 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\nu_s(\text{Se-O})$ dos ligantes $[\text{Se}_2\text{O}_5]^{2-}$, duas bandas na região entre 750 e 600 cm^{-1} , que correspondem às bandas de deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes e, a banda entre 500 e 400 cm^{-1} , da deformação $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 49 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto.^{61,62}

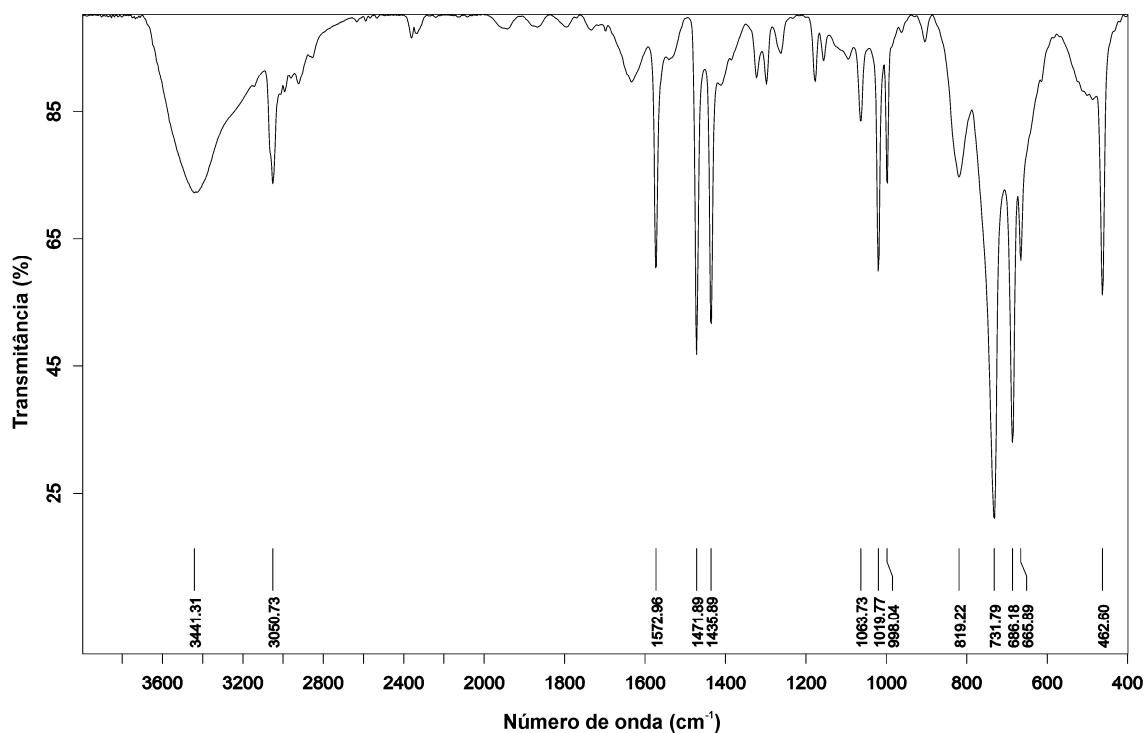


Figura 98. Espectro de infravermelho do composto **17**.

Tabela 49. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **17**.

17	
$\nu(\text{O-H})$	3441
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3051
$\nu(\text{C=C})$	1573
	1472
	1436
$\delta_p(\text{C=C-H})$	1064
	1020
$\nu_s(\text{Se-O})$	819
$\delta_{fp}(\text{C=C-H})$	732
	686
	666
$\delta_{fp}(\text{C=C-C})$	463

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

O *band gap* do composto **17** foi estimado a partir da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância, utilizando a função *Kubelka-Munk*.⁴³ O valor de *band gap* obtido para este composto é de 2,01 eV e está representado na Figura 99.

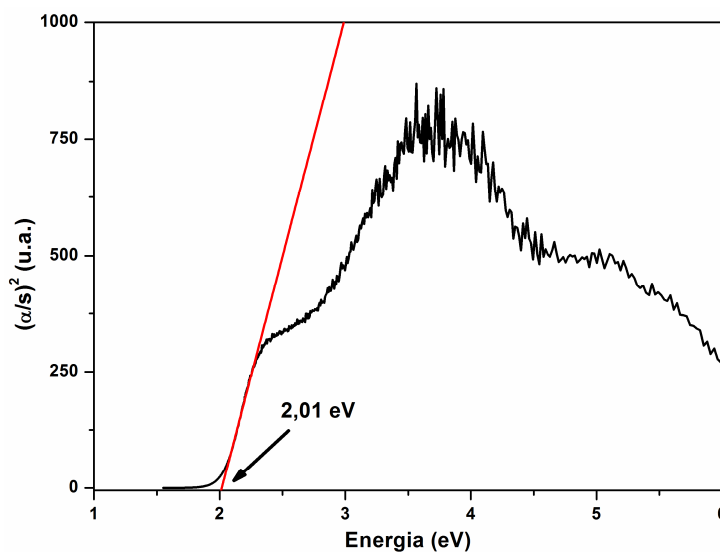


Figura 99. Espectro de absorção do composto **17** na região do UV-Vis.

5.2.18 Composto $[\text{Hg}_3(\text{TeMeS}_2)_2\text{Br}_6]$ (**18**)

O composto **18** foi obtido através da reação entre o dimesitil ditelureto com o brometo de mercúrio, conforme descrito nas seções 4.3.2.21. Uma proposta para obtenção desse composto encontra-se no Esquema 12 na página 66.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **18** cristaliza no sistema triclinico. 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 em questão. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. De acordo com as informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ referentes às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **18** pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$ (2). O grupo espacial $P\bar{1}$ é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão.

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P\bar{1}$ foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁵ Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴⁵. Após o refinamento foi constatado a existência de uma molécula do composto na cela unitária.

Ao comparar o diagrama do grupo espacial $P\bar{1}$ (2), extraído da *International Tables for Crystallography*,⁵⁹ com a projeção do conteúdo da cela do composto, verifica-se 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, conforme representado na Figura 100.

A Tabela 8 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto.

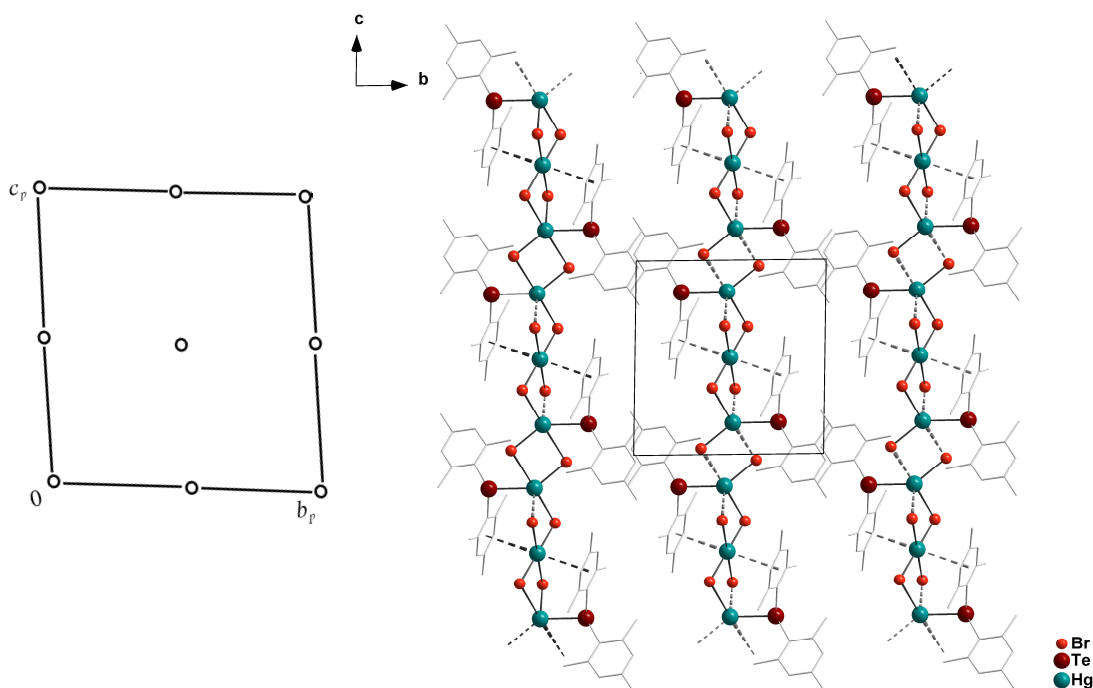


Figura 100. Operadores de simetria contidos na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto **18** na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A estrutura do composto **18** pode ser descrita como unidades centrossimétricas $[\{\text{HgBr}_2(\text{TeMes}_2)\}_2\text{HgBr}_2]$ com o centro de inversão situado no átomo de Hg(1). O átomo de Hg(1) encontra-se ligado covalentemente aos átomos de Br(1), Br(1'), Br(2) e Br(2') e através de ligações secundárias do tipo η^6 - π -aril com dois grupos mesitil dos ligantes $[\text{TeMes}_2]$, conferindo a ele uma geometria de coordenação octaédrica distorcida. Observa-se que o átomo de Hg(1) e os quatro átomos de bromo estão localizados no mesmo plano, e as ligações Hg(1)-Br formam ângulo próximo de 90° (Br1-Hg1-Br2: $89,008(26)^\circ$ e Br1-Hg1-Br2': $90,992(26)^\circ$), conforme representado na Figura 101. Já o átomo de Hg(2) apresenta uma geometria de coordenação primária trigonal plana. No entanto, ao se levar em consideração as ligações secundárias, a geometria passa para bipiramidal trigonal distorcida. O átomo de Hg(2) encontra-se ligado covalentemente aos átomos de Te, Br(2) e Br(3), e através de ligações secundárias aos átomos de Br(1) e Br(3'').

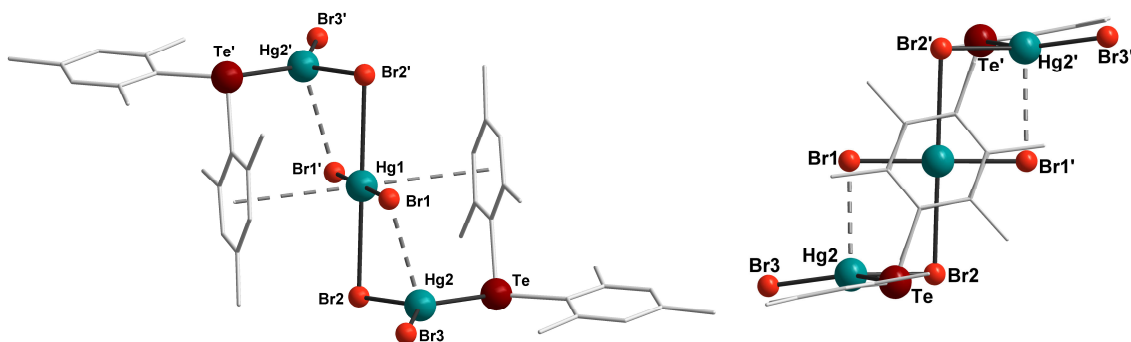


Figura 101. Projeção da unidade $[\{\text{HgBr}_2(\text{TeMes}_2)\}_2\text{HgBr}_2]$ do composto **18** em projeções diferentes, destacando as ligações secundárias do tipo $\text{Hg}\cdots\eta^6\text{-}\pi\text{-aril}$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operação de simetria: (') $-x+1, -y+1, -z+1$.

Enquanto o átomo de Hg(1) conecta duas unidades $[\text{HgBr}_2(\text{TeMes}_2)]$ através das ligações Hg-Br, os átomos de Hg(2) através de ligações secundárias, $\text{Hg}(2)\cdots\text{Br}(3)$, conectam as unidades $[\{\text{HgBr}_2(\text{TeMes}_2)\}_2\text{HgBr}_2]$ que estão relacionadas por um centro de inversão existente entre estas unidades, resultando em uma cadeia polimérica unidimensional, conforme representado na Figura 102.

Evidências experimentais^{58,68} nos permitem afirmar que o grupamento teluroéter $[\text{TeMes}_2]$ presente na estrutura deste composto é gerado a partir de uma reação de desproporcionamento.

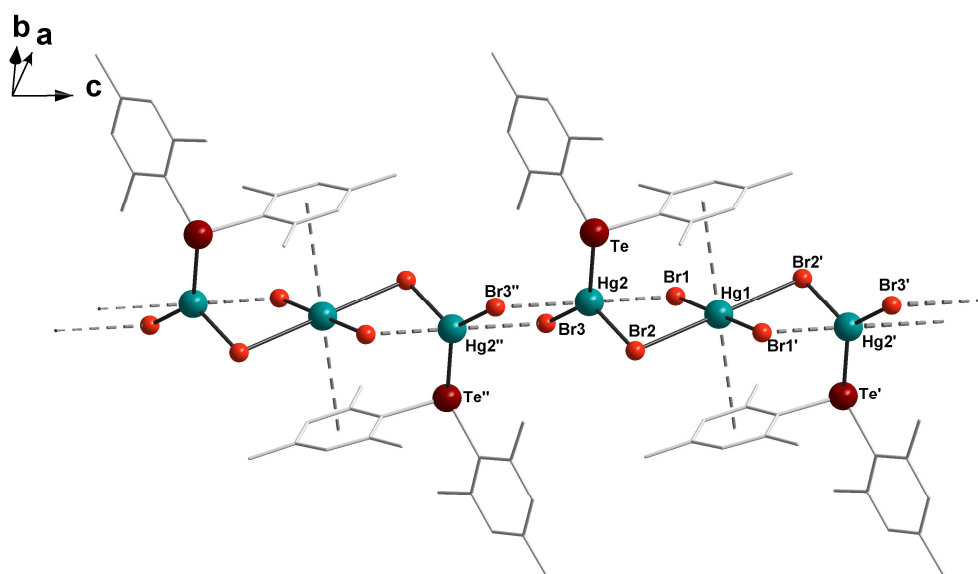


Figura 102. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto **18** ao longo do eixo cristalográfico *c*. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Operações de simetria: (') $-x+1, -y+1, -z+1$ e (") $-x+1, -y+1, -z$.

Os valores de comprimentos de ligações secundárias observados encontram-se acima da soma dos raios covalentes e abaixo da soma dos raios de van der Waals dos respectivos elementos, de modo que a soma dos raios de van der Waals para Hg e Br é de 3,95 Å.⁶³ Já a interação Hg(1)⋯η⁶-π-aril esta de acordo com os valores encontrados para outros compostos similares descritos na literatura.⁶⁶

Para o composto **18**, os comprimentos de ligação Hg-Br se encontram na faixa de 2,4227(8) a 3,495(2) Å, Hg-Te é de 2,7656(5) Å e Hg-centróide é de 3,663(2) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 89,01° [Br1-Hg1-Br2] a 138,22(3)° [Te-Hg2-Br3], confirmando a geometria de coordenação octaédrica e bipirâmide trigonal distorcida para os átomos de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **18** estão selecionados na Tabela 50. A Projeção ORTEP⁴⁷ do composto **18** pode ser observada na Figura A.21 do Anexo A.

Tabela 50. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **18**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Br(1)	2,4227(8)	Hg(1)-Br(2)-Hg(2)	88,70(2)
Hg(1)-Br(2)	3,1129(8)	Br(1)-Hg(1)-Br(2)	89,008(26)
Hg(1)-centróide	3,663(2)	Br(1)-Hg(1)-Br(2)'	90,992(26)
Hg(2)-Br(1)	3,1796(8)	Br(2)-Hg(2)-Br(3)	128,07(3)
Hg(2)-Br(2)	2,5850(8)	Te-Hg(2)-Br(3)	138,22(3)
Hg(2)-Br(2)''	3,495(2)	Te-Hg(2)-Br(2)	92,06(2)
Hg(2)-Br(3)	2,4719(8)	C(1)-Te-Hg(2)	118,59(15)
Hg(2)-Br(3)''	3,180(2)	Hg(2)-Te-centróide	99,23(1)
Hg(2)-Te	2,7656(5)	Hg(1)-centróide-Te	84,49(1)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **18** estão de acordo com os valores já relatados na literatura, como nos compostos [Hg₃Br₃(TePh)₃]-2DMSO²² e [Hg₆Br₄(TePh)₈(Py)₂]²².

No espectro de infravermelho do composto **18**, representado na Figura 103, estão evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos mesitil provenientes dos ligantes [TeMes₂]. Pode-se destacar neste espectro um sinal na região entre 3100 e 3000 cm⁻¹, que corresponde à banda de absorção do estiramento $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ do anel aromático dos ligantes, sinais na região entre 2950 e 2800 cm⁻¹, que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$ dos grupamentos mesitil dos ligantes. Também se destacam três bandas na região entre 1650 e 1350 cm⁻¹, que correspondem às bandas de absorção do estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático dos ligantes e bandas na região entre 850 e 700 cm⁻¹, que correspondem às bandas de deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. Outra banda importante a destacar no espectro obtido, é a que se encontra na região entre 600 e 500 cm⁻¹, que corresponde à deformação $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ fora do plano do anel aromático dos ligantes. A Tabela 51 reúne as principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho deste composto.^{61,62}

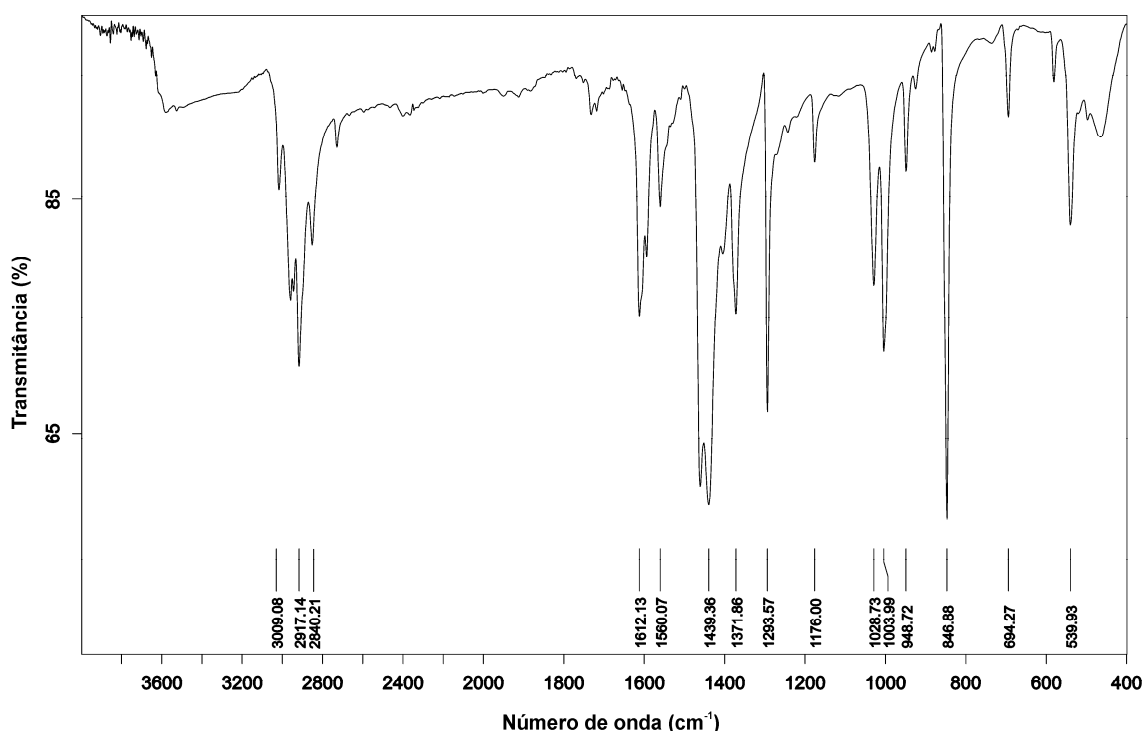


Figura 103. Espectro de infravermelho do composto **18**.

Tabela 51. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **18**.

	18
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	3009
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2917
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2840
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1612
	1560
	1439
$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1293
	1029
	1004
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	847
	694
$\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	540

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{p} = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

5.3 Aspectos gerais relacionados aos valores de *band gap* estimados para os compostos 1-5 e 7-17

Uma vez que os valores de *band gap* dos compostos estão relacionados com o tamanho do núcleo do composto e também com a composição do mesmo, não podemos fazer uma analogia aos valores de *band gap* para todos os compostos deste trabalho a partir do tamanho dos seus núcleos, uma vez que a maioria deles apresenta composição diferente um do outro. Assim, fazendo-se uma correlação dos valores de *band gap* dos compostos **3-5**, os quais apresentam composição semelhante, pode-se observar que o composto **5**, que possui um núcleo maior do que os compostos **3** e **4**, apresenta um valor de *band gap* menor. Isso pode ser explicado pelo efeito de confinamento quântico, que faz com que a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO diminua. Já para os compostos que apresentam um núcleo com o mesmo tamanho, mas alguma variação em sua composição, como é o caso dos compostos (**1a** e **1b**), (**11a**, **11b**, **12**, **13a** e **13b**), verificam-se variações nos

valores de *band gap* observados. Na Tabela 52 está representada uma relação dos compostos e seus respectivos valores de *band gap*, ao quais foram estimados a partir do espectro de absorção na região do UV-Vis.

Para compostos derivados de calcogenolatos metálicos que apresentam a mesma composição, uma relação bem definida é observada: quanto maior o núcleo do composto, menor é seu *band gap*, de modo que suas propriedades se assemelham cada vez mais com as propriedades do material semicondutor (*bulk material*).^{9,12}

Tabela 52. Valores de *band gap* (eV) obtidos para os compostos 1-5 e 7-17.

Composto	<i>band gap</i> (eV)
[Hg ₂ Cl ₂ (SePh) ₂ (PCy ₃) ₂] (1a)	2,96
[Hg ₂ Br ₂ (SePh) ₂ (PCy ₃) ₂] (1b)	3,03
[Hg ₈ Br ₅ Se(SePh) ₉ (2,2'-bipy) ₂] (2)	2,75
[Hg ₄ I ₄ (SePh) ₄ (2,2'-bipy) ₂]·2DMF (3)	3,08
[Hg ₄ I ₂ (SePh) ₆ (phen) ₂] (4)	3,32
[Hg ₈ I ₂ Se(SePh) ₁₂ (DMF) ₂] (5)	2,70
[{Pd(O ₂ CCH ₃)(TeMes)} ₄ (Te ₄ O ₁₂)]·1,25DMF·1,75H ₂ O (7)	2,61
[Pd ₄ (Te(2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₄ (O ₂ CCH ₃) ₄] (8)	2,09
[Hg ₄ Cl ₄ (Te(2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₄] (9)	2,04
[Pd ₂ Hg ₄ Cl ₆ (Te(2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₆]·2DMF (10)	1,94
[Et ₄ N] ₂ [Pd ₂ Cl ₄ (SePh) ₂] (11a)	2,10
[Et ₄ N] ₂ [Pd ₂ Br ₄ (SePh) ₂] (11b)	2,03
[Et ₄ N] ₂ [Pd ₂ Cl ₄ (SeMes) ₂] (12)	2,01
[Et ₄ N] ₂ [Pd ₂ Cl ₄ (TeMes) ₂] (13a)	2,31
[Et ₄ N] ₂ [Pd ₂ Br ₄ (TeMes) ₂] (13b)	2,14
[Pd ₄ (TePh ₂) ₄ (TePh) ₄ Cl ₄]·4H ₂ O (14)	1,83
[Pd ₂ (TeMes) ₂ {Cl ₂ Te{μ-(4,6-CH ₃) ₂ C ₆ H ₂ -CH ₂ }TeMes} ₂] (15)	1,92
[Pd{Te((2,6-OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₂ } ₂ I ₂] (16)	1,99
[Pd ₄ (SePh) ₄ (Se ₂ O ₅) ₂]·2H ₂ O (17)	2,01

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

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

- As metodologias de síntese utilizadas proporcionaram a obtenção de vinte e um novos compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) ($M = \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$; $E = \text{Se}, \text{Te}$; $R = \text{aril}$). Destes, vinte são compostos binários (ME) e um é ternário ($M'ME$).

- As rotas sintéticas que utilizam blocos de montagem básicos como $\text{Hg}(\text{ER})_2$ estão essencialmente vinculadas às reações de redistribuição e as que utilizam $(\text{ER})_2$ juntamente com derivados de paládio estão vinculadas às reações de adição oxidativa.

- O composto **10** é um composto ternário que tem seu núcleo constituído por $\{\text{HgTePd}\}$ e trata-se do primeiro exemplo de composto derivado de calcogenolato metálico com esta composição.

- As condições de reação, como tempo e estequiometria, tem influência direta na obtenção dos produtos, como observado para os compostos **9** e **10**. Ambos foram obtidos a partir dos mesmos materiais de partida, porém com relação estequiométrica e tempo de reação diferente. Neste caso, acredita-se que o tempo de reação seja o fator predominante na formação do composto **10**, o qual apresenta a inserção de Pd^{II} em seu núcleo.

- A utilização de diferentes ligantes interfere diretamente na formação do produto final, conforme foi verificado para os compostos **1-4**, nos quais a simples troca do ligante leva à formação de compostos com estruturas bem diversificadas. Pode-se observar que para a síntese dos compostos **1a** e **1b**, a utilização do ligante PCy_3 levou à formação de dímeros centrossimétricos.

Quando utilizados os ligantes 2,2'-bipy e 1,10-fenantrolina, verificou-se a formação de compostos com estruturas contendo um núcleo maior, como é o caso dos compostos **2**, **3** e **4**.

- Ficou demonstrado que as rotas sintéticas que utilizam $(ER)_2$ frente a sais de Pd^{II} , levam à clivagem da ligação E-E e à formação de compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER) com estruturas diferenciadas, como evidenciado para os compostos **11-17**.

- A presença de espécies $[Te_4O_{12}]^{8-}$ na estrutura do composto **7** e espécies $[Se_2O_5]^{2-}$ na estrutura do composto **17**, pode ser justificada pela ocorrência da hidrólise parcial do $Hg(TeMes)_2$ e $(SePh)_2$, utilizados como material de partida. Isso tudo em decorrência da presença de água no meio, visto que, a ação da água favorece a clivagem da ligação C-Te e C-Se.

- As espécies R_2Te presentes nas estruturas dos compostos **14**, **16** e **18** são geradas a partir de reações de desproporcionamento.

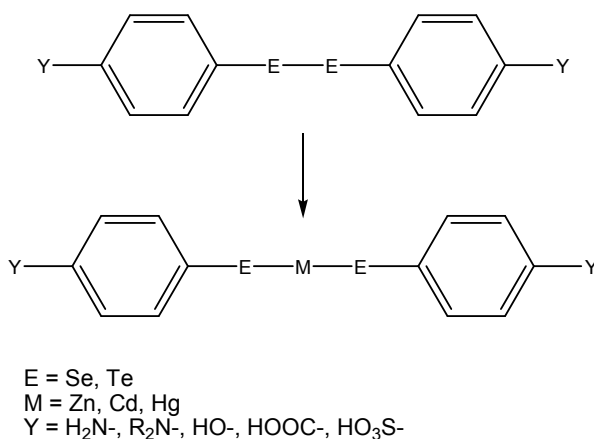
- Uma análise geral dos compostos sintetizados neste trabalho deixa claro que pequenas modificações no tamanho, bem como na composição desses compostos, levaram à variações nos valores de *band gap*. A relação entre o tamanho do núcleo dos compostos e o valor de *band gap* fica evidente nos compostos **3-5**, os quais apresentam composição semelhante, de modo que o composto **5**, por possuir um núcleo maior do que os compostos **3** e **4**, apresenta um valor de *band gap* menor. Isso vem a confirmar o efeito de confinamento quântico relacionado a esses compostos. Já os pares de compostos (**1a** e **1b**), (**11a** e **11b**) e (**13a** e **13b**) evidenciam que pequenas mudanças na composição dos mesmos levam à variações nos valores de *band gap*.

- Os compostos derivados de calcogenolatos de paládio apresentaram valores de *band gap* menores do que os compostos derivados de calcogenolatos de mercúrio.

6.2 Perspectivas

Como perspectivas, tendo como base os resultados obtidos, podemos propor um direcionamento futuro para o trabalho, explorando:

- O uso de diferentes grupamentos orgânicos ligados ao calcogênio, projetados para produzirem associações envolvendo ligações covalentes e ligações secundárias simultaneamente. Isso poderá ser feito a partir do preparo de novos blocos de montagem, nos quais o grupamento fenila se apresenta funcionalizado com substituintes do tipo ácidos e bases de Lewis, como demonstrado no Esquema 13.



Esquema 13. Preparo de novos blocos de montagem.

A presença de substituintes coordenantes nos novos blocos de montagem pode proporcionar a inclusão de outros metais na estrutura destes materiais e orientar sistemas supramoleculares pela combinação de centros coordenantes macios (calcogênios) e duros (localizados nos substituintes orgânicos).

- O estudo das propriedades fotofísicas dos compostos apresentados neste trabalho através de cálculos DFT (*Density Functional Theory*). A partir da comparação entre os espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos experimentalmente, com os espectros calculados (DFT), será possível a determinação das transições eletrônicas e os grupamentos envolvidos nestes processos de absorção.

- Realização de testes para alguns dos compostos sintetizados, visando a sua aplicação como catalisadores na fotólise da água para a produção de hidrogênio.

- Obtenção de nanopartículas a partir da termólise dos compostos derivados de calcogenolatos metálicos, levando a obtenção de nanopartículas de HgTe, PdTe, HgTePd ou PdSe com possíveis aplicações como semicondutores.

Capítulo 7
Referências Bibliográficas

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

1. Cotton, F. A. *Química Inorgânica*, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos 327, **1978**.
2. Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* 4639, 22, **2003**.
3. Klein, D. L.; Roth, R.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature* 699, 389, **1997**.
4. Klabunde, K. J.; Richards, R. M. *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, **2001**.
5. Yu, S.; Watson, A. D.; *Chem. Rev.* 2353, 99, **1999**.
6. Feng, P.; Bu, X.; Zheng, N. *Acc. Chem. Res.* 293, 38, **2005**.
7. Eichhöfer, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1245, **2005**.
8. Bag, S.; Arachchige, I. U.; Kanatzidis, M. G. *J. Mater. Chem.* 3628, 18, **2008**.
9. Corrigan, J. F.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Adv. Mater.* 1867, 21, **2009**.
10. Eichkorn, K.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* 235, 288, **1998**.
11. Eichhöfer, A.; Deglmann, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* 349, **2004**.
12. DeGroot, M. W.; Taylor, N. J.; Corrigan, J. F. *Inorg. Chem.* 5447, 44, **2005**.
13. Nayek, H. P.; Niedermeyer, H.; Dehnen, S. *Dalton Trans.* 4208, **2009**.
14. Xu, C.; Zhang, J. J.; Chen, Q.; Duan, T.; Leung, W. H.; Zhang, Q. F. *Inorg. Chem. Commun.* 1, 21, **2012**.
15. Henkel, G.; Krebs, B. *Chem. Rev.* 801, 104, **2004**.
16. Roof, L. C.; Kolis, J. W. *Chem. Rev.* 1037, 93, **1993**.
17. Brennan, J. G.; Siegrist, T.; Stuczynsky, S. M.; Steigerwald, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 9233, 112, **1990**.
18. Brennan, J. G.; Siegrist, T.; Stuczynsky, S. M.; Steigerwald, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 9240, 111, **1989**.
19. Steigerwald, M. L.; Siegrist, T.; Stuczynsky, S. M. *Inorg. Chem.* 4940, 30, **1991**.
20. Lee, G. S. H.; Fisher, K. J.; Craig, D. C.; Scudder, M. L.; Dance, I. G. *J. Am. Chem. Soc.* 6435, 112, **1990**.

21. Vittal, J. J.; Dean, P. A. W.; Payne, N. C. *Can. J. Chem.* 792, 70, **1992**.
22. Lang, E. S.; Zan, R. A.; Gatto, C. C.; Burrow, R. A.; Vázquez-López, E. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 331, **2002**.
23. Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Tirloni, B.; Villetti, M. A. *J. Clust. Sci.* 459, 19, **2008**.
24. Lang, E. S.; Tirloni, B.; Oliveira, G. M.; Villetti, M. A. *Inorg. Chim. Acta* 3114, 362, **2009**.
25. Lang, E. S.; Back, D. F.; Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* 1966, 695, **2010**.
26. Stieler, R.; Bublitz, F.; Lang, E. S.; Oliveira, G. M. *Polyhedron* 137, 35, **2012**.
27. Stieler, R.; Burrow, R. A.; Piquini, P.; Lang, E. S. *J. Organomet. Chem.* 9, 703, **2012**.
28. Stieler, R.; Bublitz, F.; Lang, E. S.; Oliveira, G. M. *Polyhedron* 596, 31, **2012**.
29. Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Ahlgrén, M. *J. Organomet. Chem.* 168, 623, **2001**.
30. Bettenhausen, M.; Fenske, D. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1245, 624, **1998**.
31. Behrens, S.; Bettenhausen, M.; Deveson, A. C.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Lohde, A.; Woggon, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2215, 35, **1996**.
32. Eichhöfer, A.; Tröster, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2253, **2002**.
33. Lang, E. S.; Dias, M. M.; Santos, S. S.; Vázquez-López, E. M.; Abram, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462, 630, **2004**.
34. Lang, E. S.; Burrow, R. A.; Stieler, R.; Villetti, M. A. *J. Organomet. Chem.* 3039, 694, **2009**.
35. Lang, E. S.; Stieler, R.; Oliveira, G. M. *Polyhedron* 1760, 29, **2010**.
36. H-Kuure, M. S.; Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Ahlgren, M. *Acta Cryst. Sec. E* 214, 60, **2004**.
37. Vigo, L.; Risto, M.; Jahr, E. M.; Bajorek, T.; Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Lahtinen, M.; Ahlgrén, M. *Crystal Growth & Desing* 2376, 6, **2006**.
38. Risto, M.; Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Ahlgrén, M. *Acta Cryst. Sec. E* 147, 66, **2010**.

39. Chakraborty, T.; Sharma, S.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Organometallics* 2525, 30, **2011**.
40. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A. *Química Inorgânica*, 4^a ed., Bookman, São Paulo-SP, **2006**.
41. Morrinson, M. A.; Estle, T. L.; Lane, N. F. *Quantum States of Atoms, Molecules and Solids*, Nova Jersey, Prentice-Hall, **1976**.
42. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3th ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1988**.
43. Wendlant, W. W. M.; Hecht, H. G. *Reflectance Spectroscopy - Chemical Analysis*, Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York, **1966**.
44. Derstroff, V.; Ensling, J.; Ksenofontov, V.; Gütlich, P.; Tremel, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1346, 628, **2002**.
45. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A* 112, 64, **2008**.
46. Branderburg, K.; Berndt, M. *J. Appl. Cryst.* 1028, 32, **1999**.
47. Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* 565, 30, **1997**.
48. Petragnani, N. *Tellurium in Organic Synthesis*, London, Academic Press, **1994**.
49. Lang, E. S.; Dias, M. M.; Abram, U.; Vázquez-Lopez, E. M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 784, 626, **2000**.
50. Dickson, P. M.; McGowan, M. A. D.; Yearwood, B.; Heeg, M. J.; Oliver, J. P. *J. Organomet. Chem.* 42, 588, **1999**.
51. Irgolic, K. J. *Methods of Organic Chemistry: Organotellurium Compounds (Houben-Weyl)*, 4th edition, Stuttgart, George Thieme Verlag, **1990**.
52. Bochmann, M., Webb, K. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2325, **1991**.
53. Faoro, E.; Oliveira, G. M.; Lang, E. S.; Pereira, C. B. *J. Organomet. Chem.* 807, 696, **2011**.
54. Müller, P.; Herbst-Irmer, R.; Speak, A. L.; Schneider, T. R.; Sawaya, M. R. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, **2007**.
55. Chakraborty, T.; Srivastava, K.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *J. Organomet. Chem.* 2782, 696, **2011**.
56. Dey, S.; Jain, V. K.; Varghese, B.; Schurr, T.; Niemeyer, M.; Kaim, W.; Butcher, R. J. *Inorg. Chim. Acta.* 1449, 359, **2006**.

57. Ghavale, N.; Wadawale, A.; Dey, S.; Jain, V. K. *Indian J. Chem.* 1510, 48A, **2009**.
58. Lang, E. S.; Gatto, C. C.; Abram, U. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 335, 628, **2002**.
59. Hahn, T. *International Tables for Crystallography, Vol. A Space-Group Symmetry*, 5th ed., **2002**.
60. Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Tirloni, B.; Lago, A. B.; Vázquez-López, E. M. *J. Clust. Sci.* 467, 20, **2009**.
61. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Academic Press, New York, **1975**.
62. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6^a ed., LTC, Rio de Janeiro, **2000**.
63. Batsanov, S. S. *Inorganic Materials* 1031, 37, **2001**.
64. Faoro, E.; Oliveira, G. M.; Lang, E. S. *Polyhedron* 63, 28, **2009**.
65. Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Duthie, A. *Chem. Eur. J.* 930, 17, **2011**.
66. Tikhonova, I. A.; Gribanyov, D. A.; Tugashov, K. I.; Dolgushin, F. M.; Peregudov, A. S.; Antonov, D. Y.; Rosenberg, V. I.; Shur, V. B. *J. Organomet. Chem.* 1949, 695, **2010**.
67. Liaw, W. F.; Chou, S. Y.; Jung, S. J.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *Inorg. Chim. Acta* 155, 286, **1999**.
68. Ledesma, G. N.; Lang, E. S.; Vázquez-López, E. M.; Abram, U. *Inorg. Chem. Comm.* 478, 7, **2004**.
69. Kemmitt, T.; Levason, W.; Spicer, M. D.; Webster, M. *Organometallics*, 1181, 9, **1990**.
70. Arndt, A.; Wickleder, M. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* 4335, **2007**.

Anexo A
Projeções ORTEP

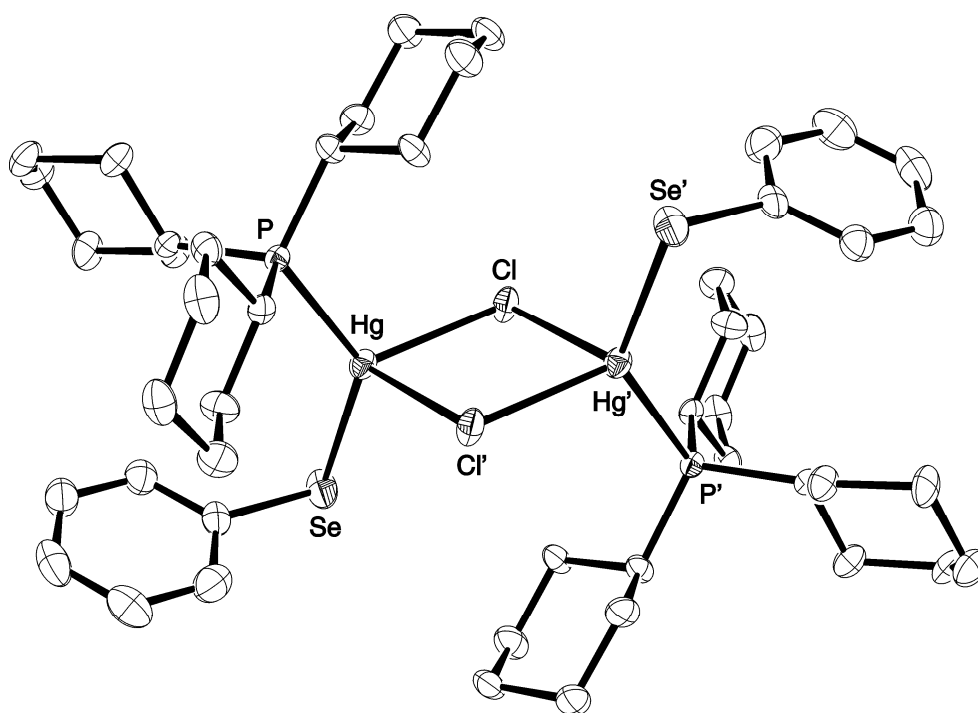


Figura A.1. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (1a). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

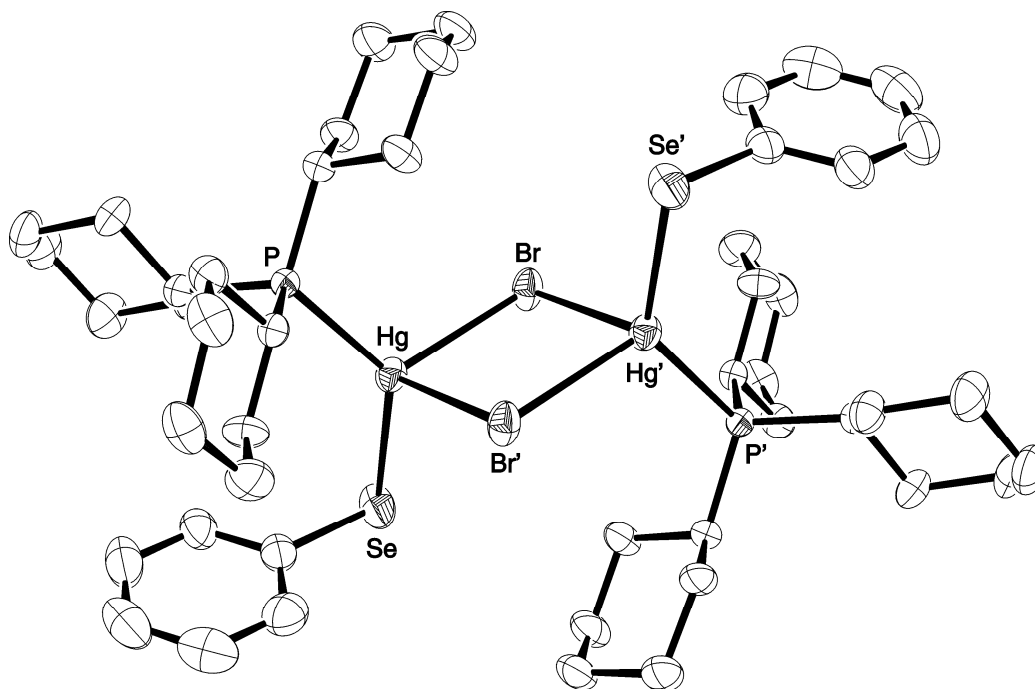


Figura A.2. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (1b). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

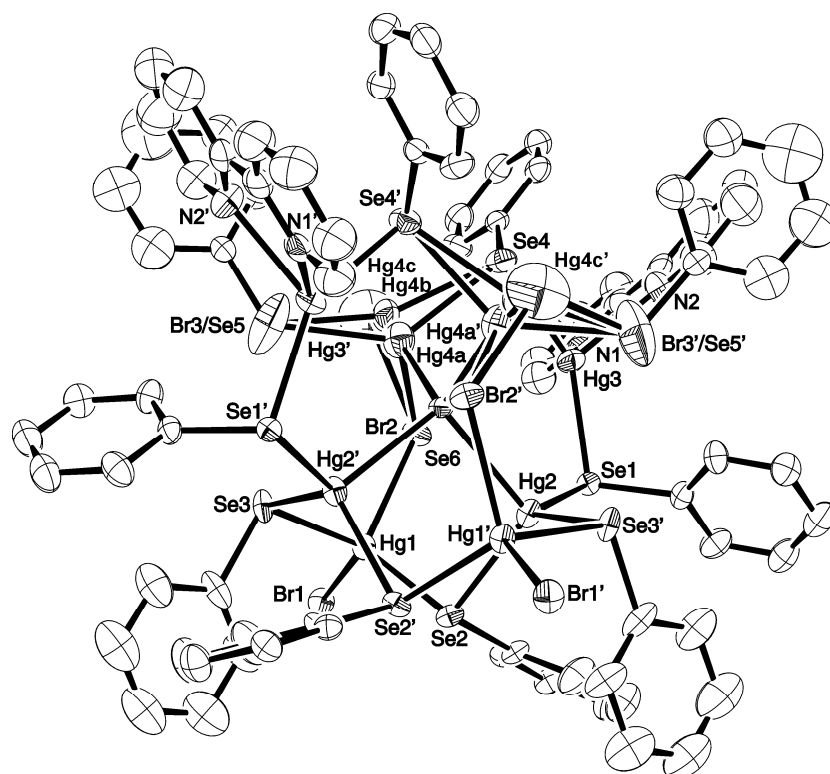


Figura A.3. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{Se}(\text{SePh})_9(2,2'\text{-bipy})_2]$ (**2**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

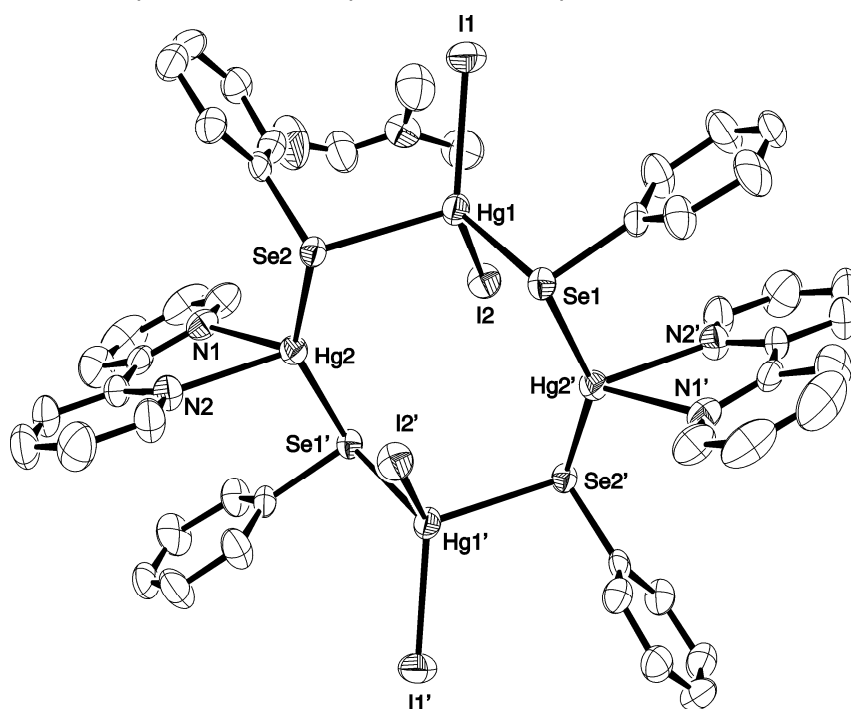


Figura A.4. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_4(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (**3**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

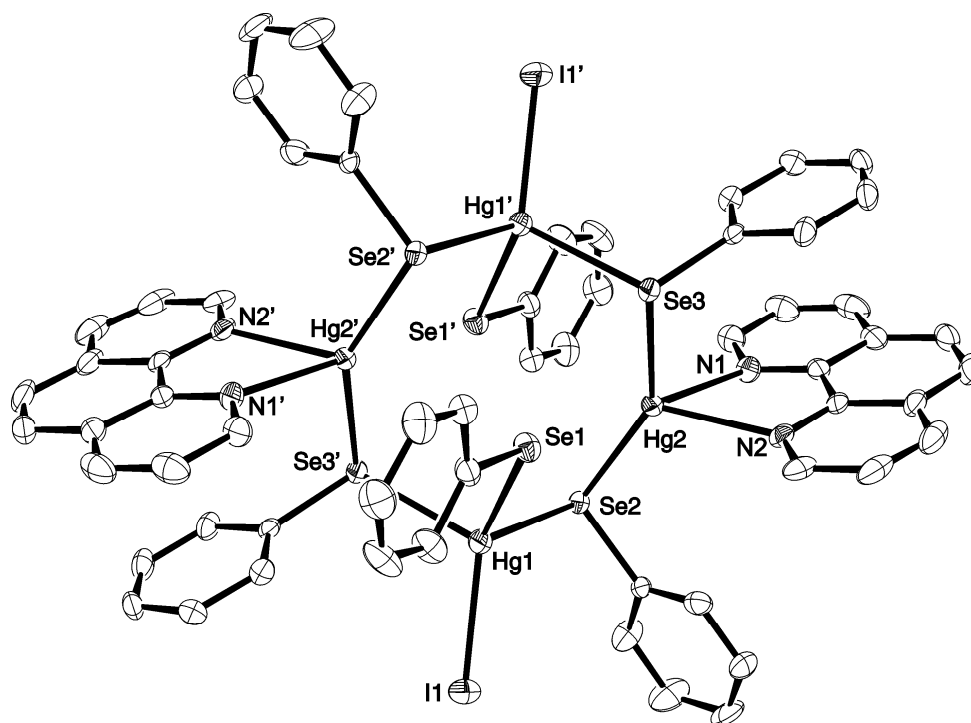


Figura A.5. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_4\text{I}_2(\text{SePh})_6(\text{phen})_2]$ (4). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

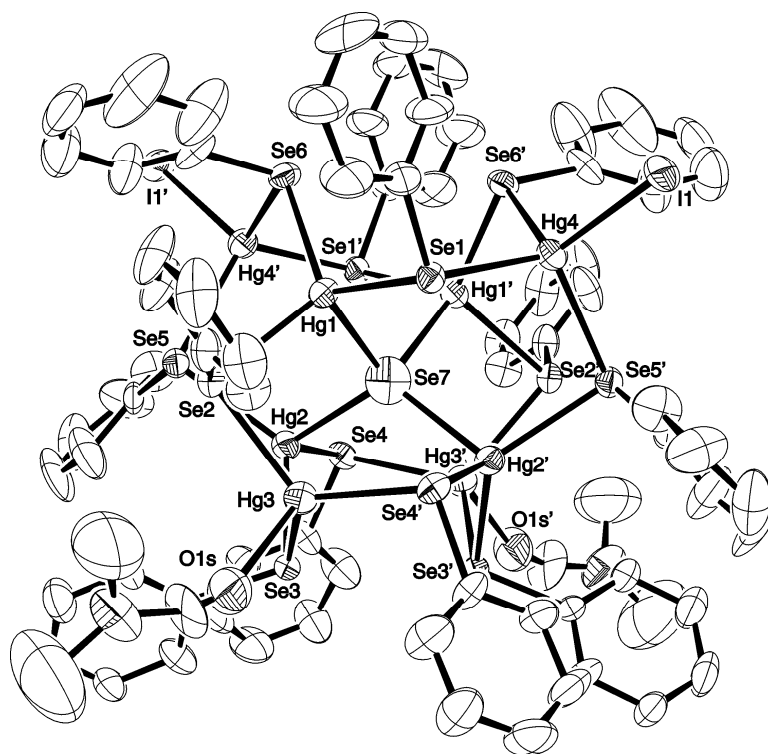


Figura A.6. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_8\text{I}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{DMF})_2]$ (5). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

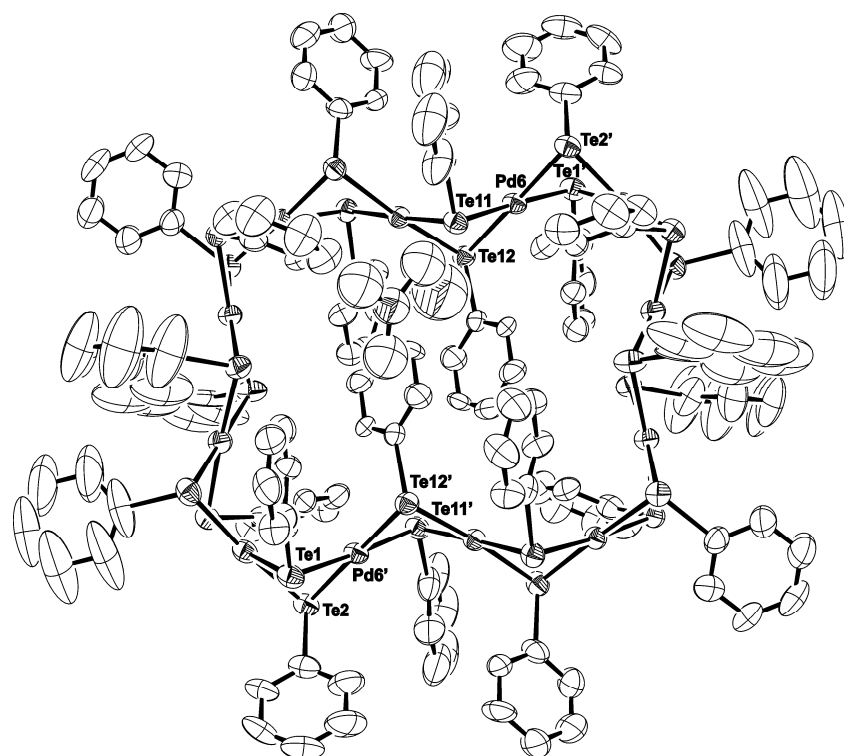


Figura A.7. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[Pd_{12}(TePh)_{24}] \cdot 2DMF$ (**6**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

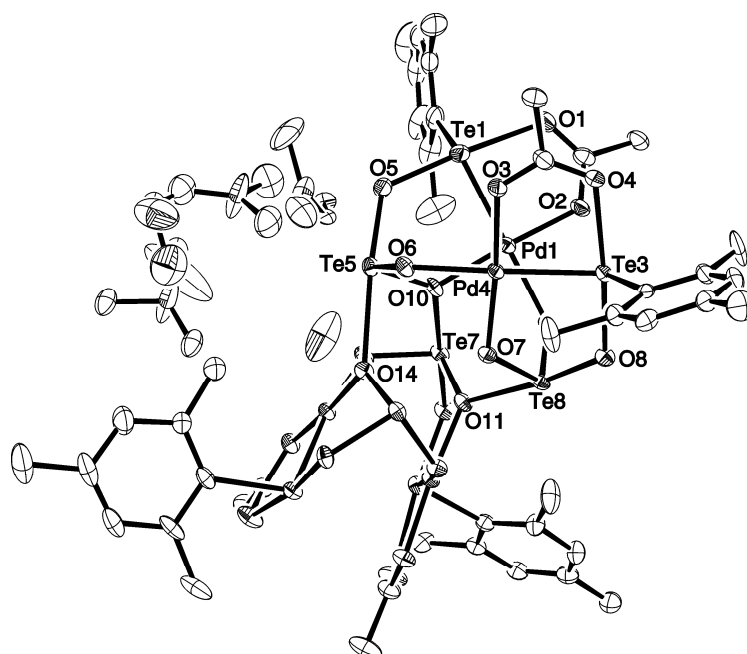


Figura A.8. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[(Pd(O_2CCH_3)(TeMes))_4(Te_4O_{12})] \cdot 1,25DMF \cdot 1,75H_2O$ (**7**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

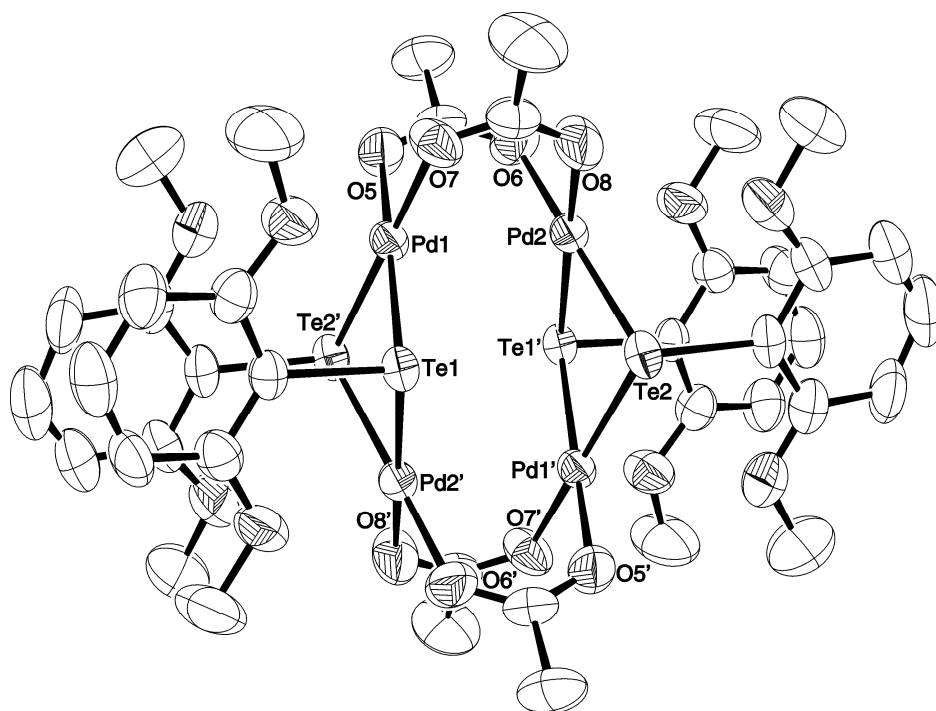


Figura A.9. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_4(\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (**8**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

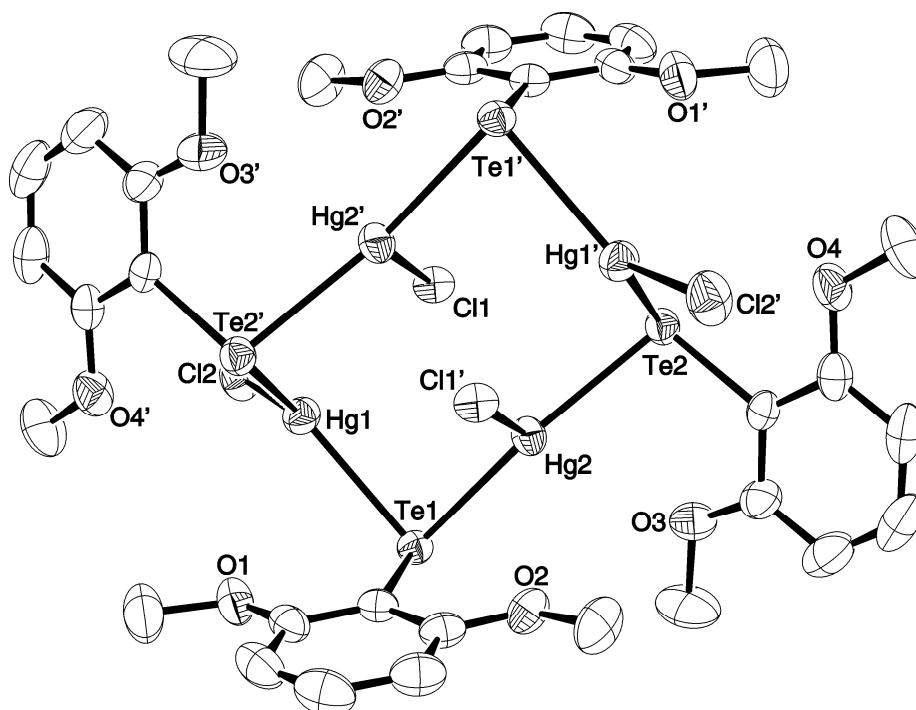


Figura A.10. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{Te}(\text{2,6-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ (**9**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

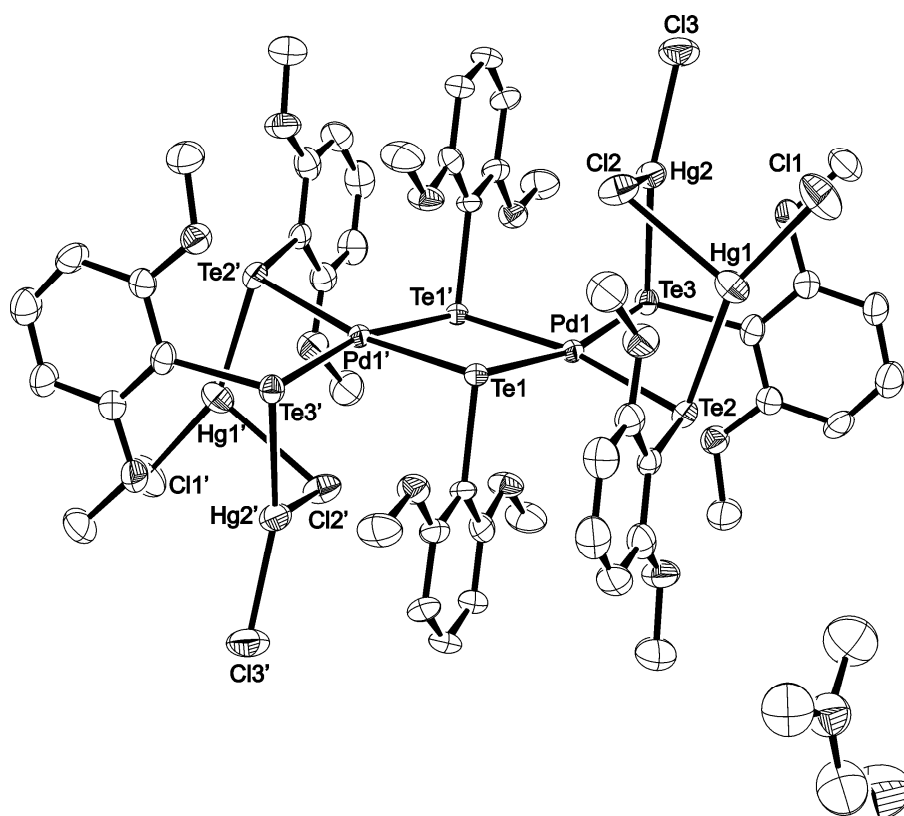


Figura A.11. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_6(\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_6]\cdot 2\text{DMF}$ (**10**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

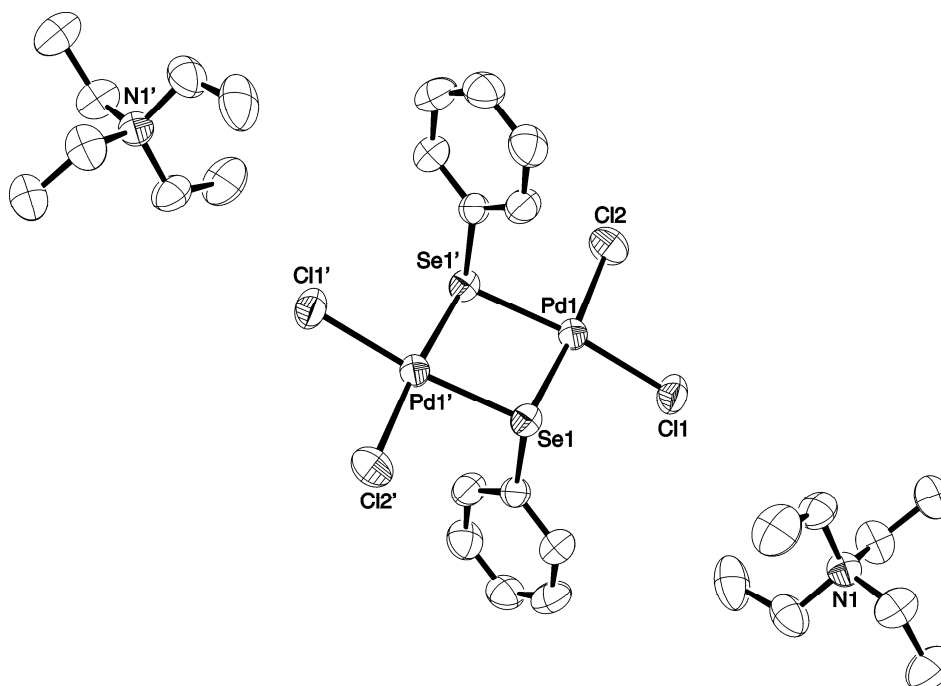


Figura A.12. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SePh})_2]$ (**11a**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

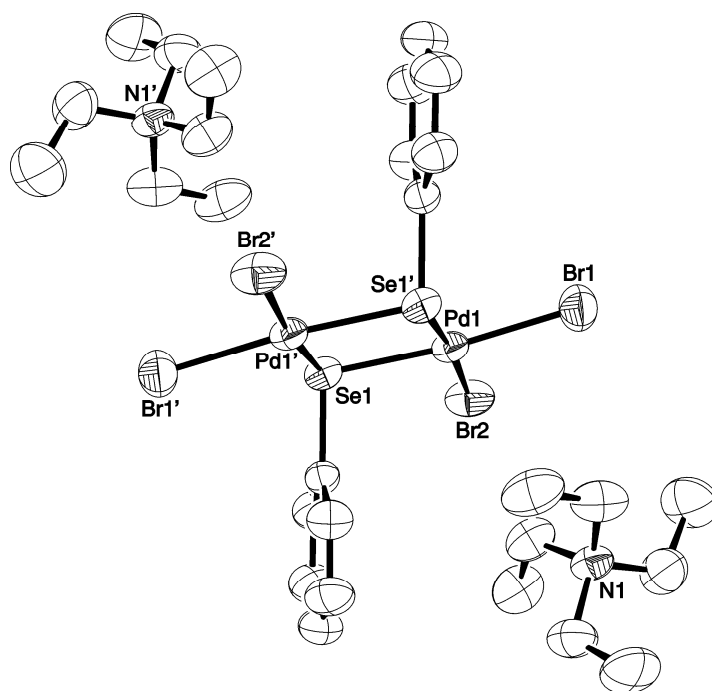


Figura A.13. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{SePh})_2]$ (11b). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

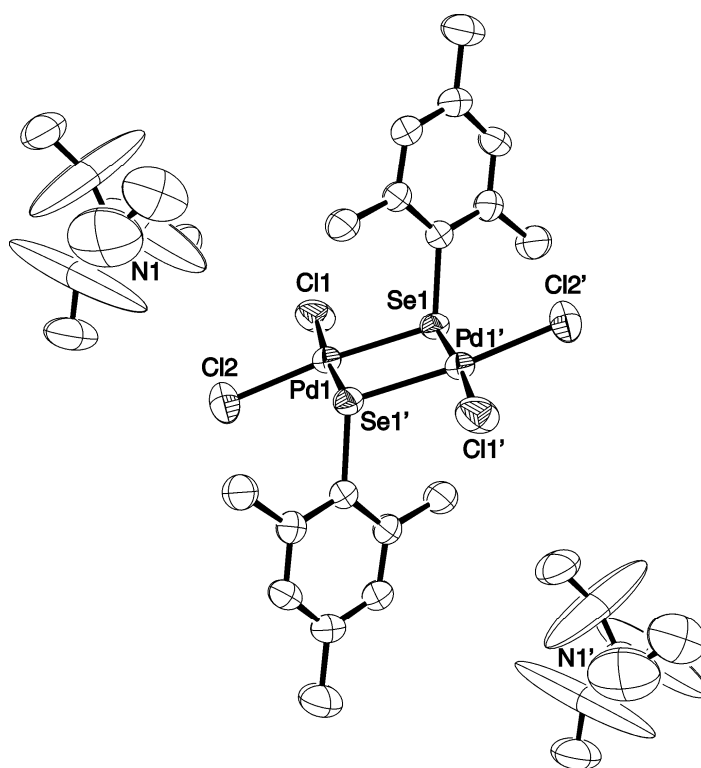


Figura A.14. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SeMes})_2]$ (12). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

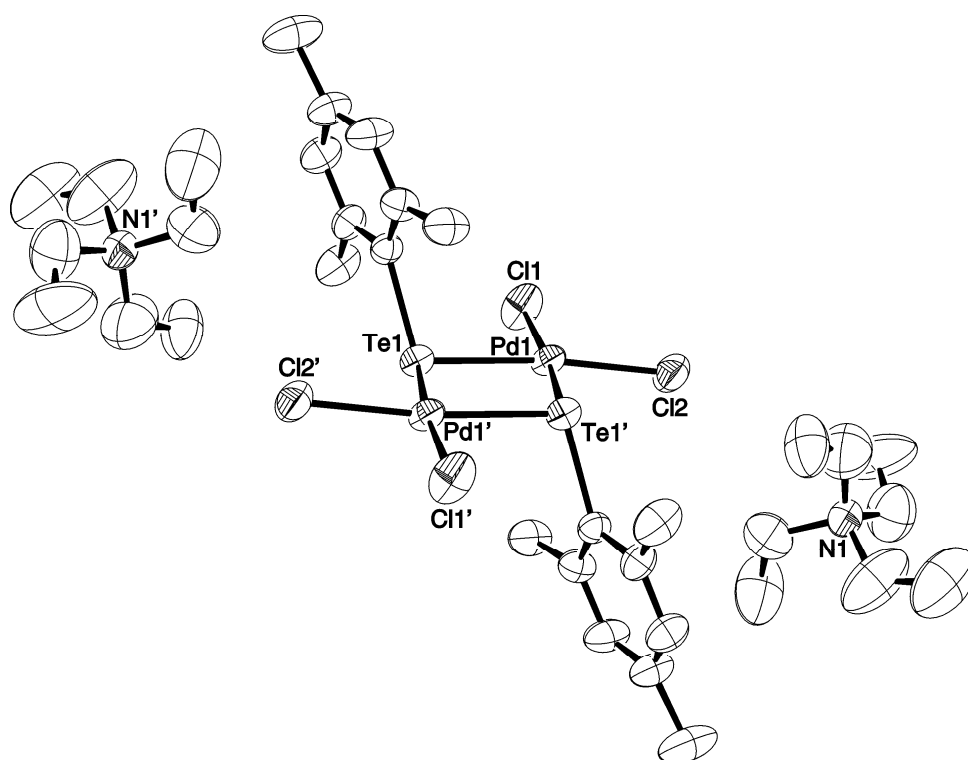


Figura A.15. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{TeMes})_2]$ (13a). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

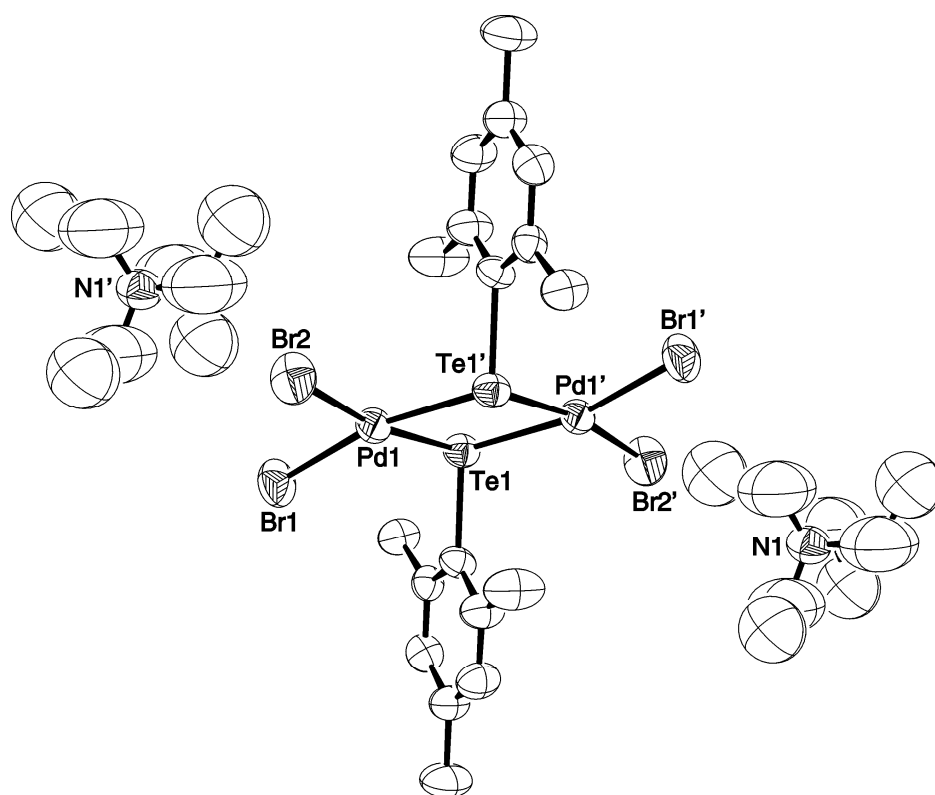


Figura A.16. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{TeMes})_2]$ (13b). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

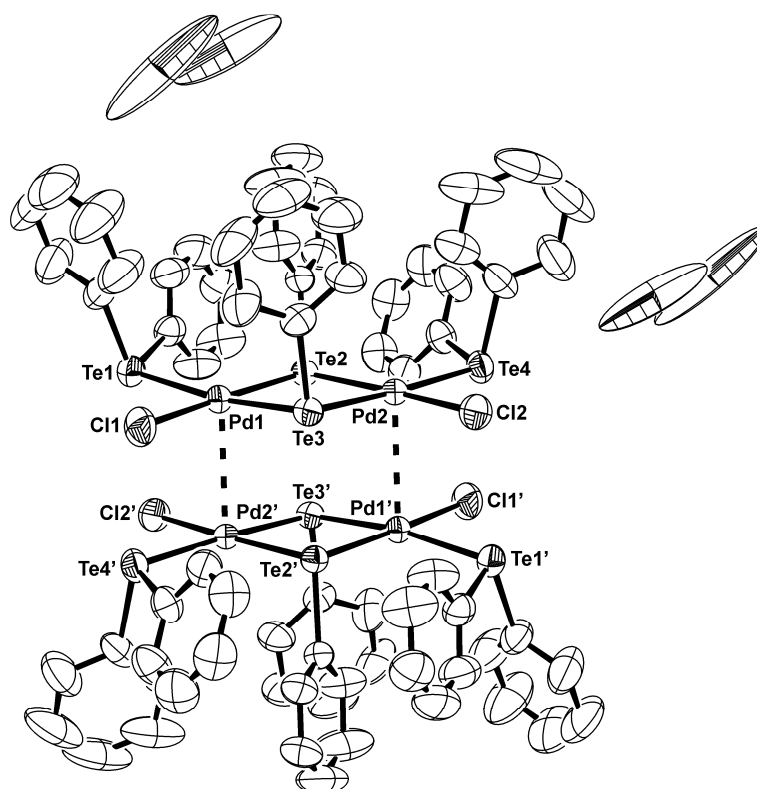


Figura A.17. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_4(\text{TePh}_2)_4(\text{TePh})_4\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**14**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

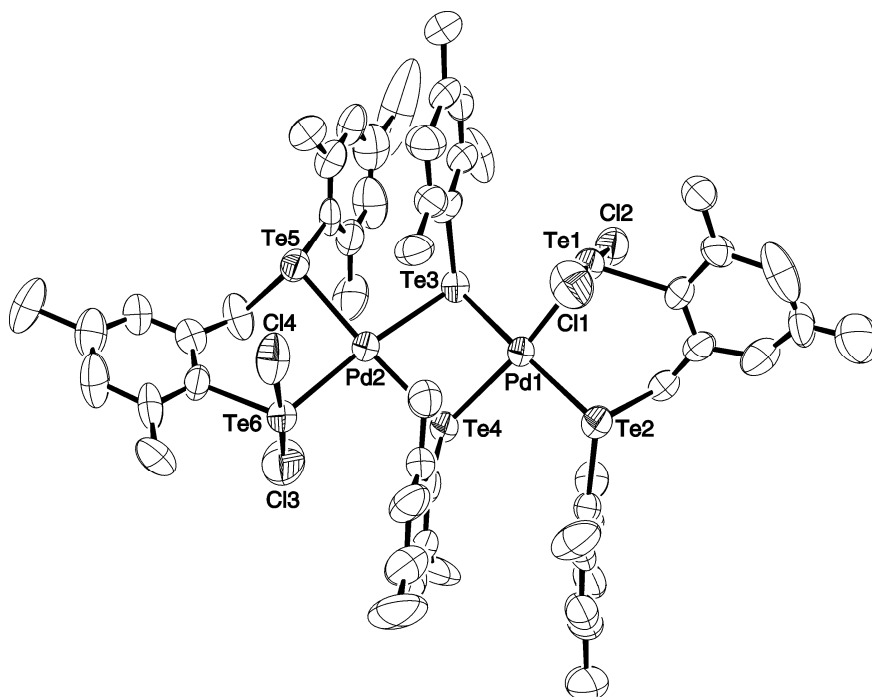


Figura A.18. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_2(\text{TeMes})_2\{\text{Cl}_2\text{Te}\{\mu\text{-}(4,6\text{-CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2\}\text{TeMes}\}_2]$ (**15**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

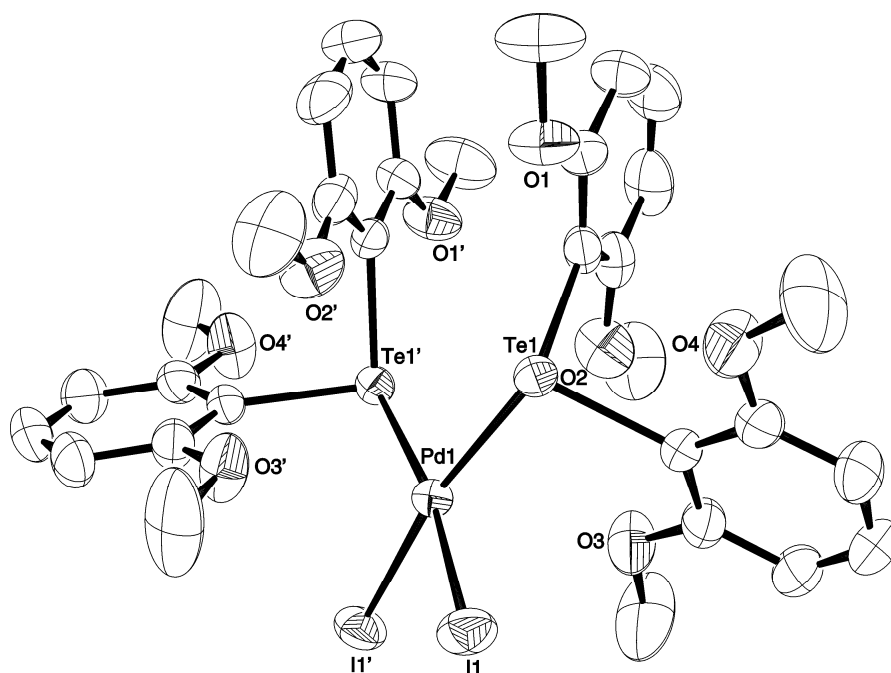


Figura A.19. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2]_2$ (**16**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

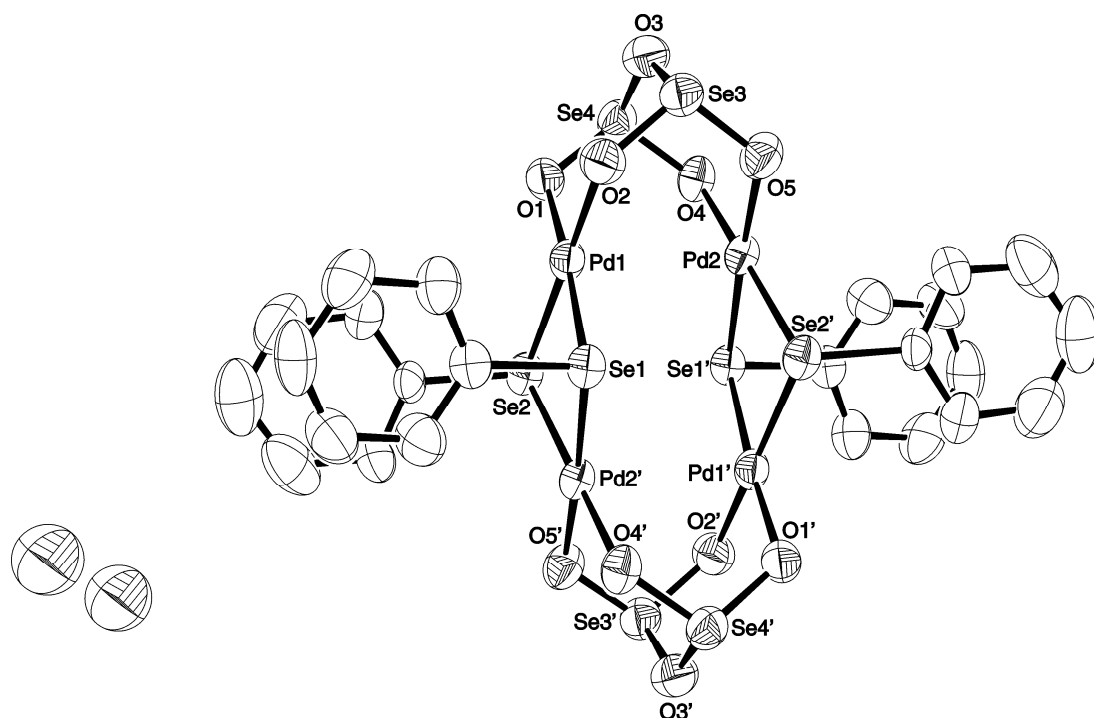


Figura A.20. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}_4(\text{SePh})_4(\text{Se}_2\text{O}_5)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**17**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

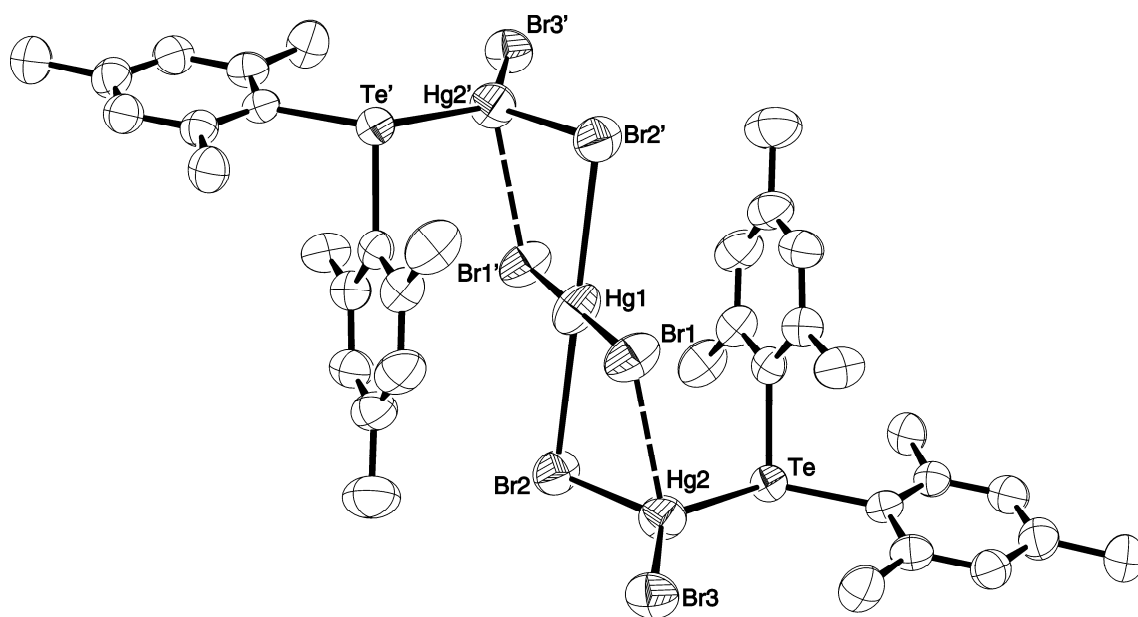


Figura A.21. Projeção ORTEP⁴⁷ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_3(\text{TeMes}_2)_2\text{Br}_6]$ (**18**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

Anexo B
Espectros de Reflectância Difusa

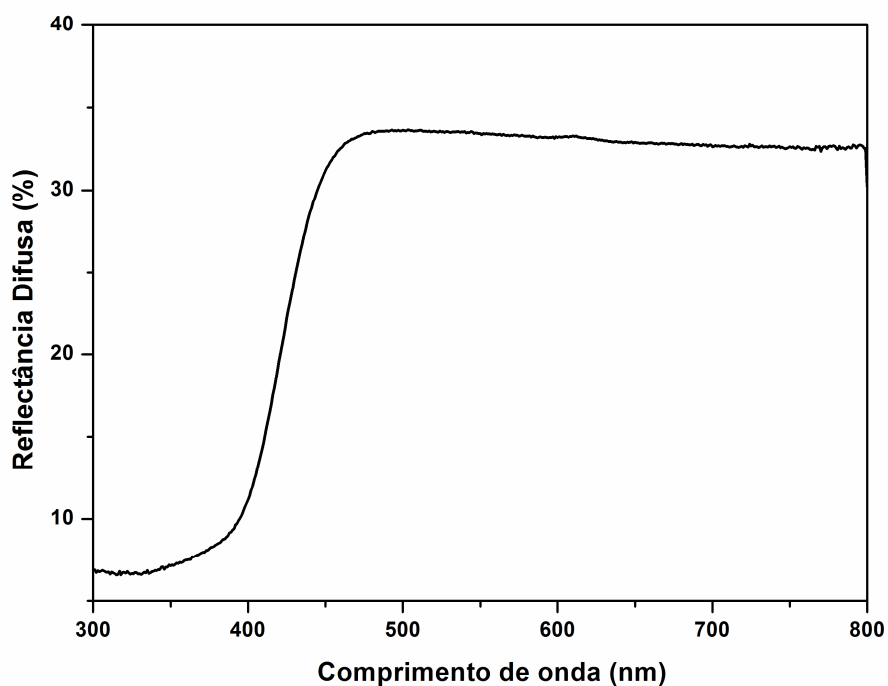


Figura B.1. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (1a) na região do UV-Vis.

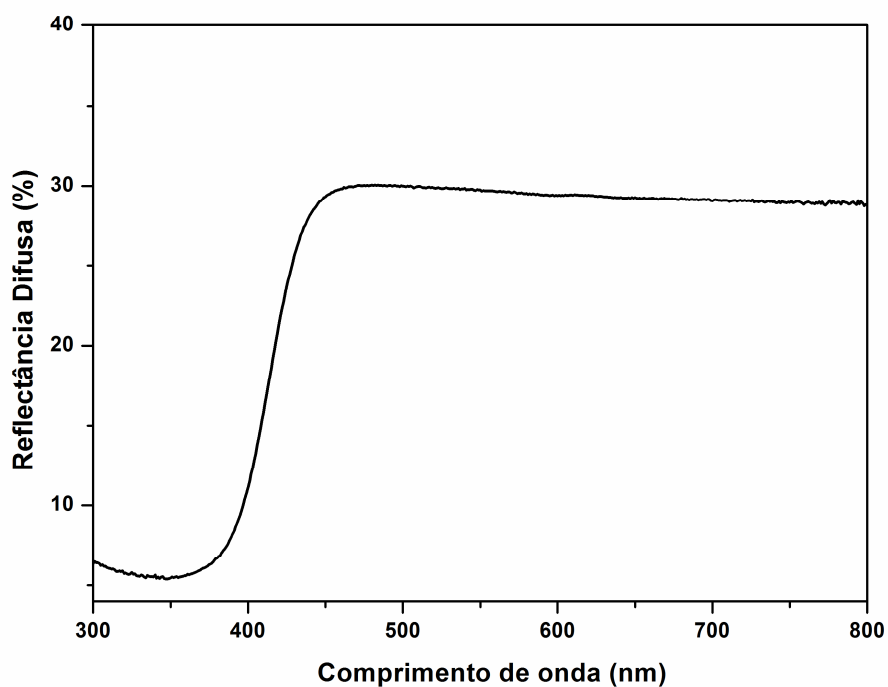


Figura B.2. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (1b) na região do UV-Vis.

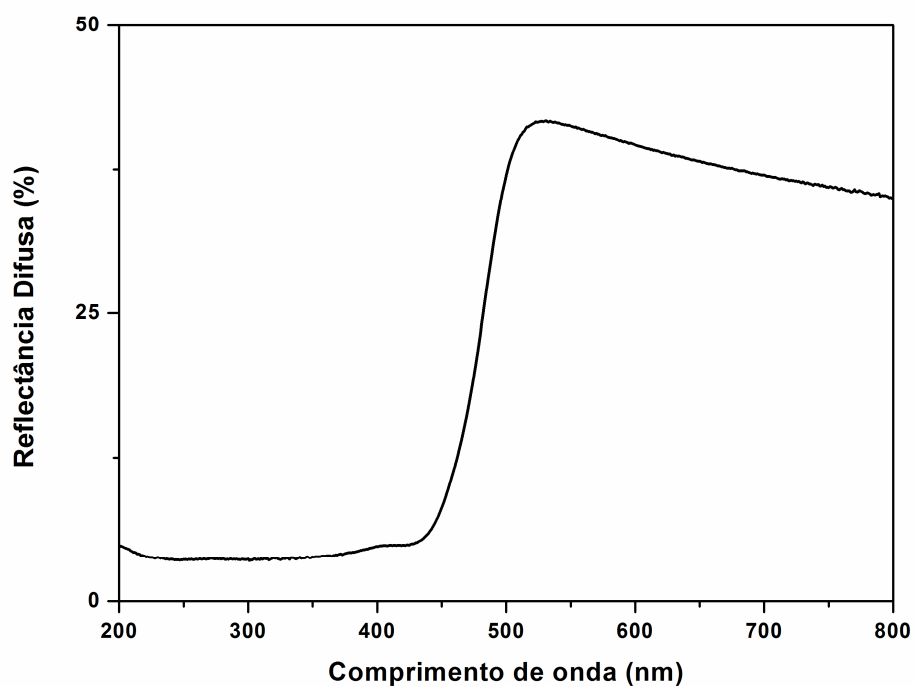


Figura B.3. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{Se}(\text{SePh})_9(2,2'\text{-bipy})_2]$ (2) na região do UV-Vis.

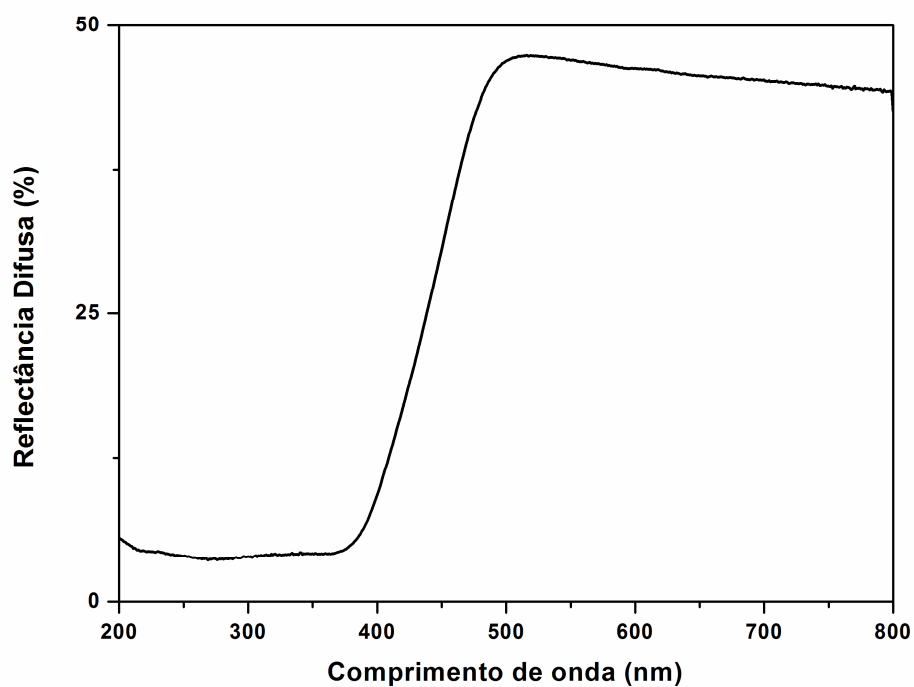


Figura B.4. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_4(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (3) na região do UV-Vis.

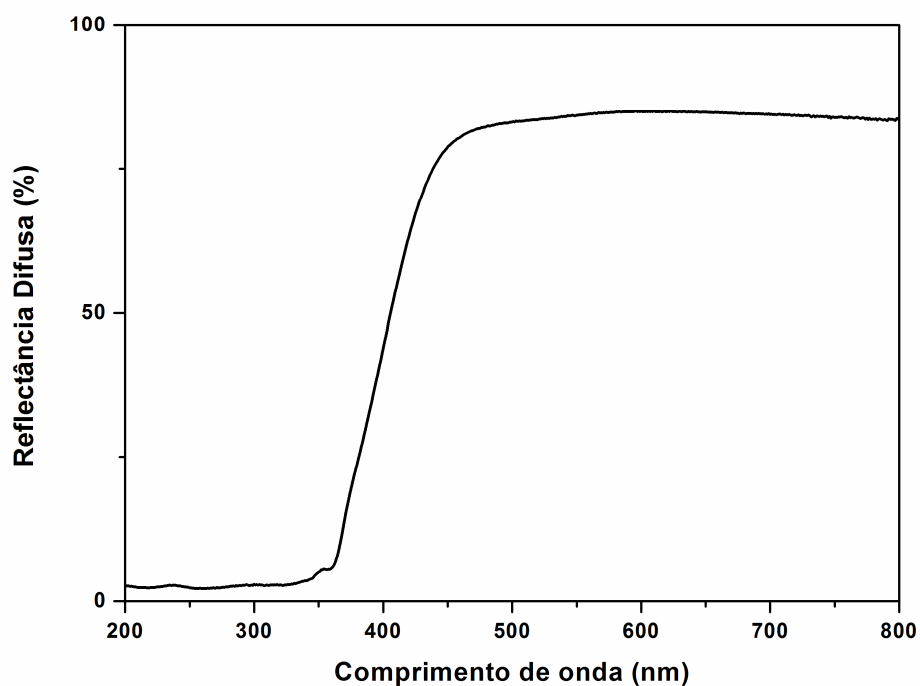


Figura B.5. Espectro de reflectância difusa do composto [Hg₄I₂(SePh)₆(phen)₂] (4) na região do UV-Vis.

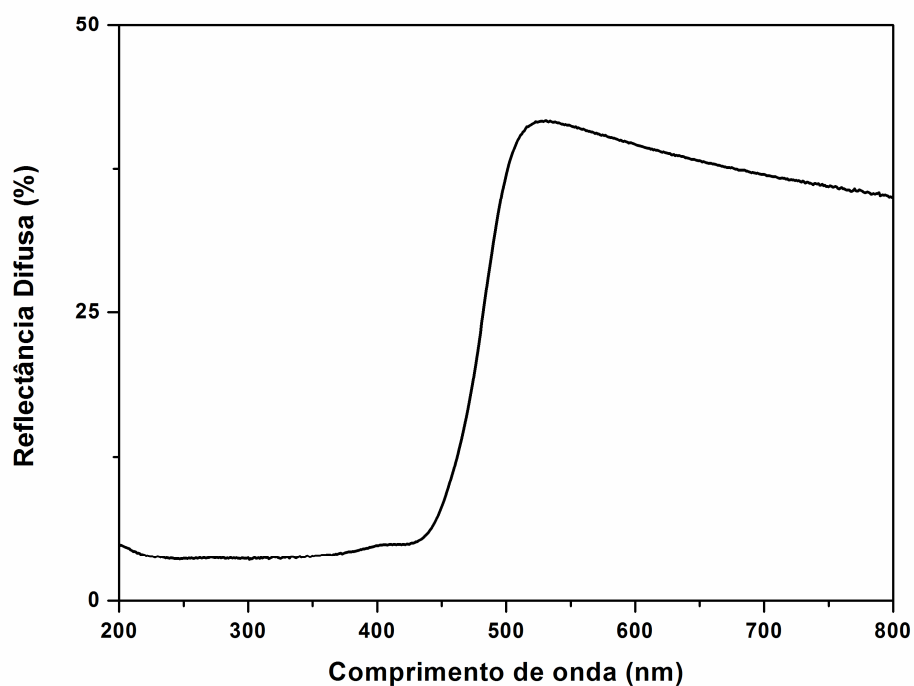


Figura B.6. Espectro de reflectância difusa do composto [Hg₈I₂Se(SePh)₁₂(DMF)₂] (5) na região do UV-Vis.

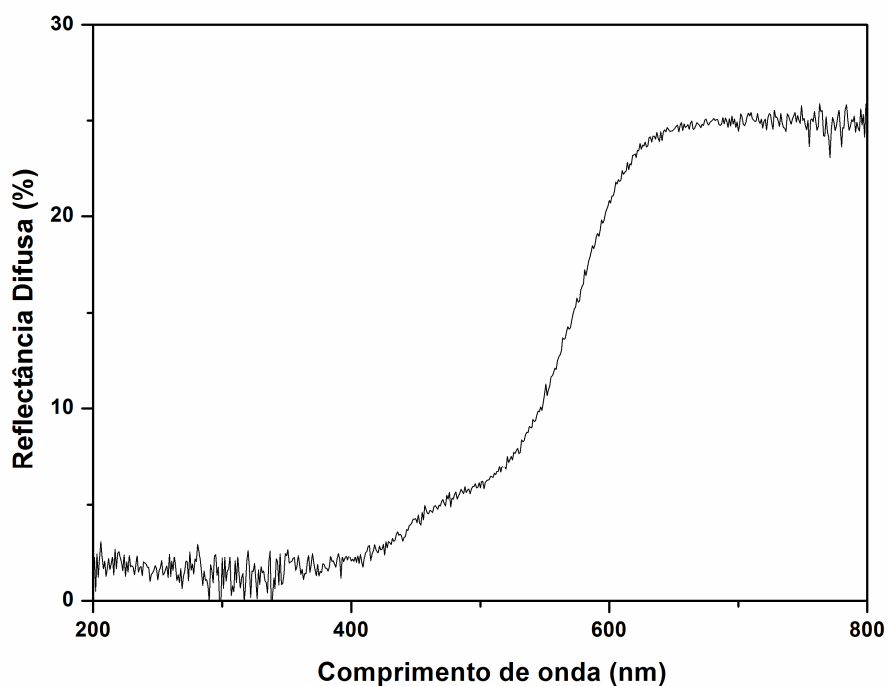


Figura B.7. Espectro de reflectância difusa do composto $[\{\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{TeMes})\}_4(\text{Te}_4\text{O}_{12})] \cdot 1,25\text{DMF} \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ (7) na região do UV-Vis.

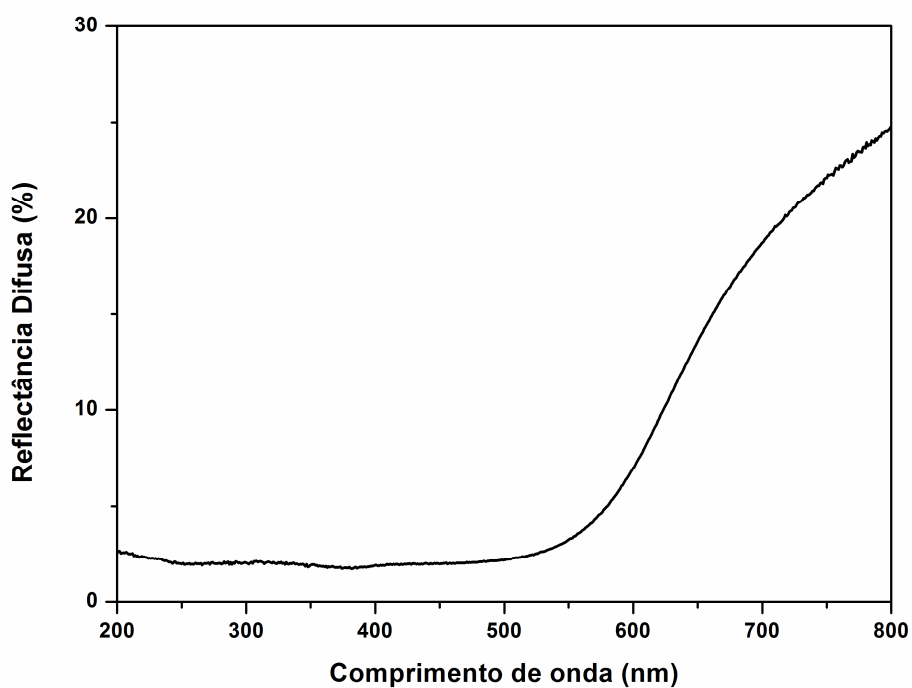


Figura B.8. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Pd}_4(\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (8) na região do UV-Vis.

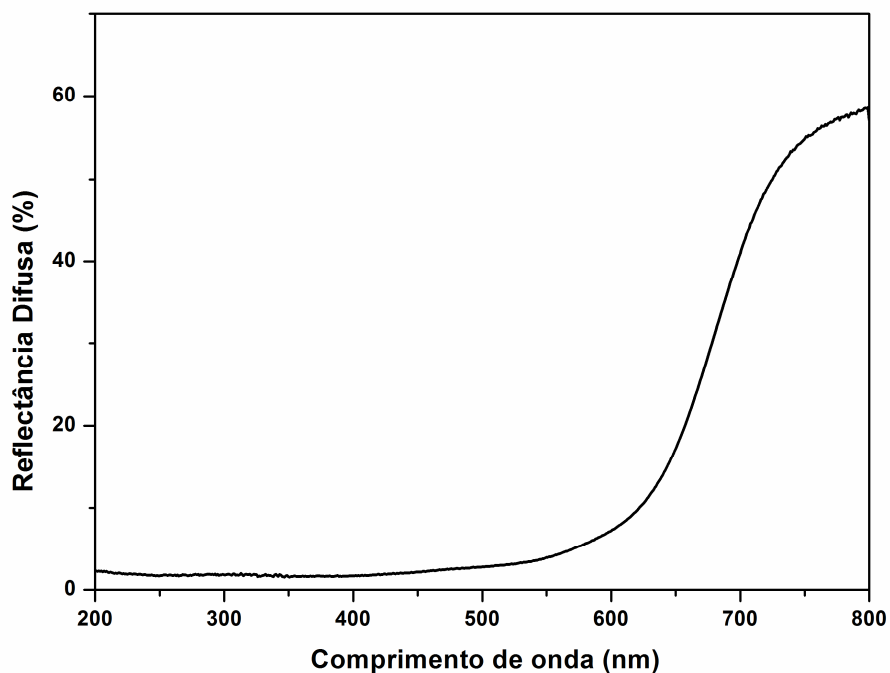


Figura B.9. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ (9) na região do UV-Vis.

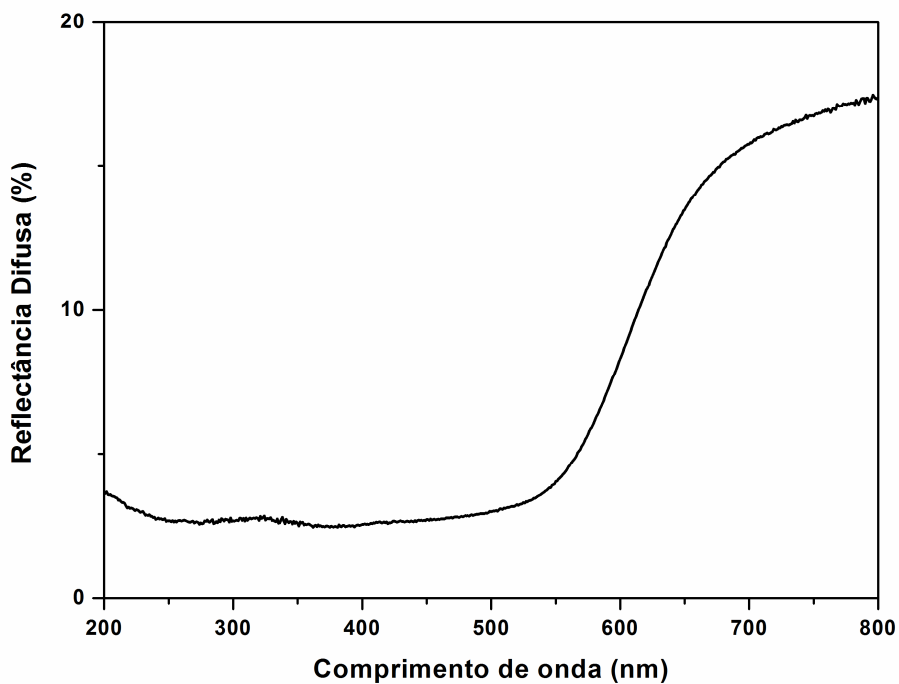


Figura B.10. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Pd}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_6(\text{Te}(2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_6] \cdot 2\text{DMF}$ (10) na região do UV-Vis.

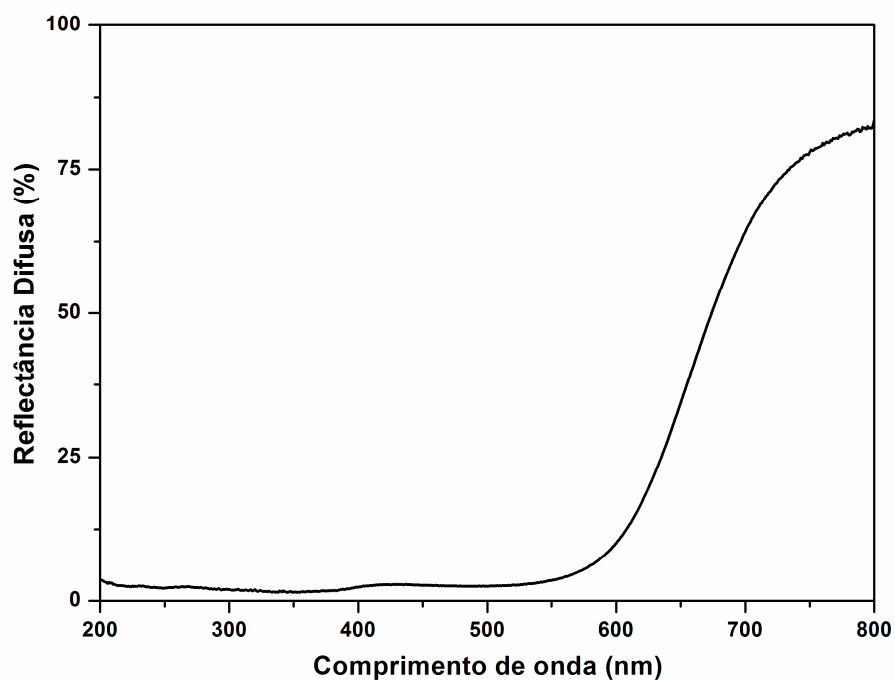


Figura B.11. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SePh})_2]$ (11a) na região do UV-Vis.

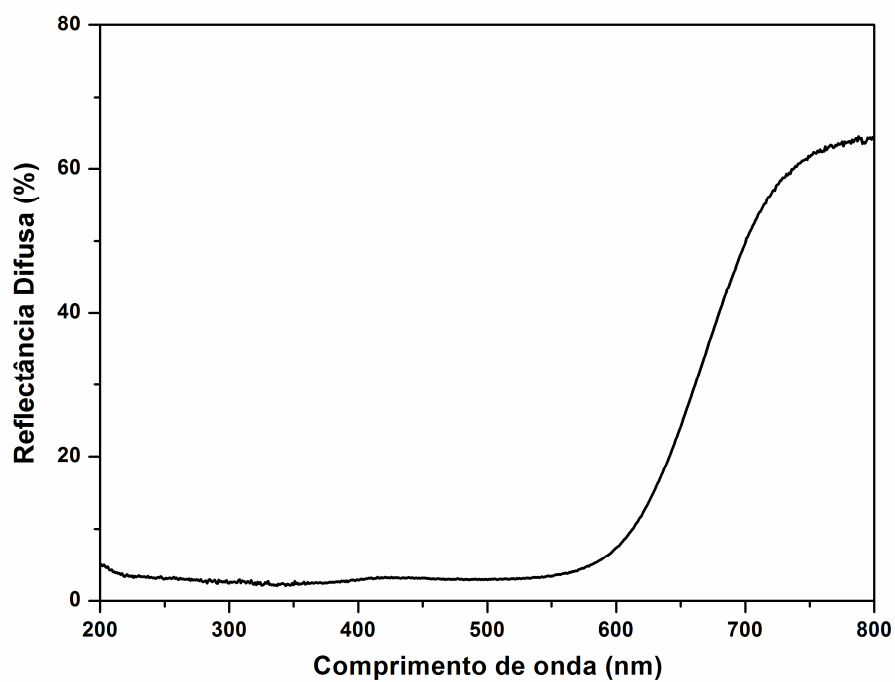


Figura B.12. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{SePh})_2]$ (11b) na região do UV-Vis.

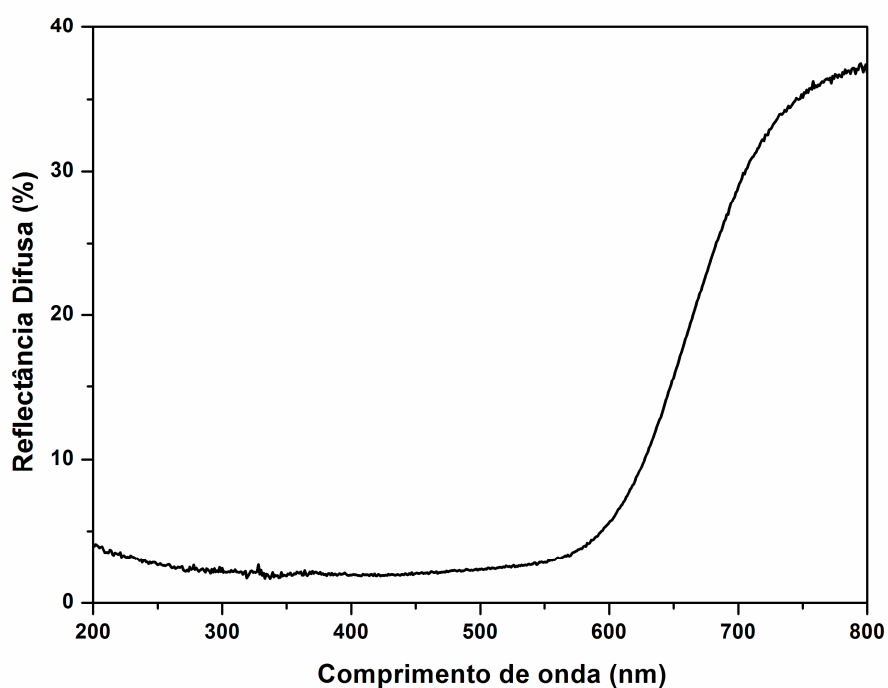


Figura B.13. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{SeMes})_2]$ (12) na região do UV-Vis.

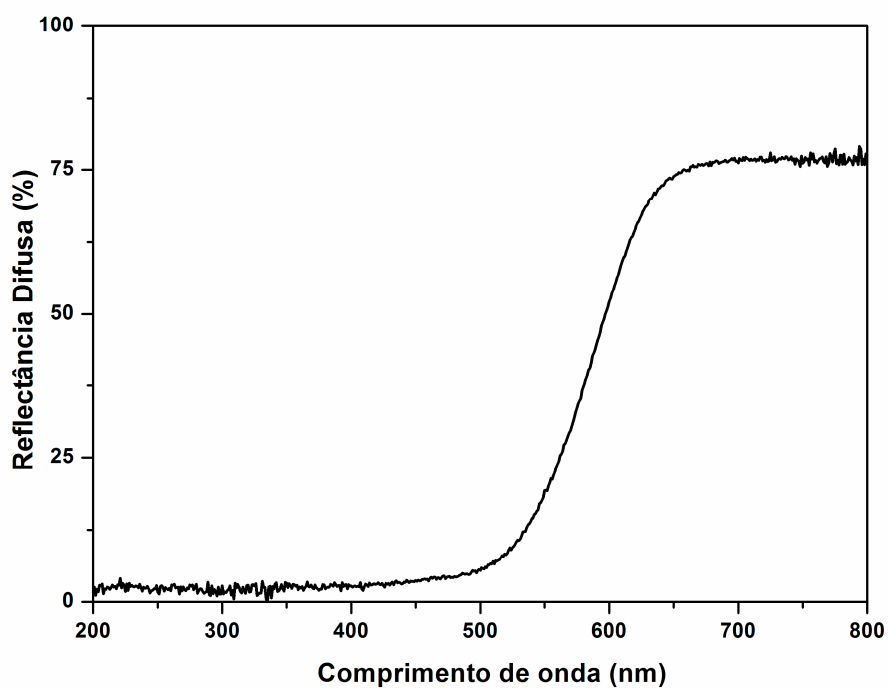


Figura B.14. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{TeMes})_2]$ (13a) na região do UV-Vis.

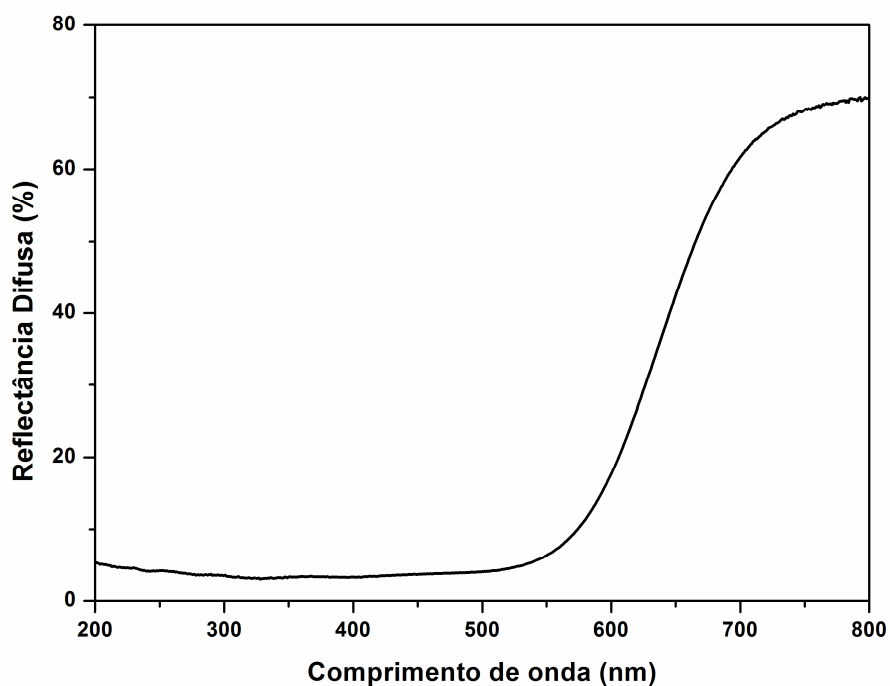


Figura B.15. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{TeMes})_2]$ (**13b**) na região do UV-Vis.

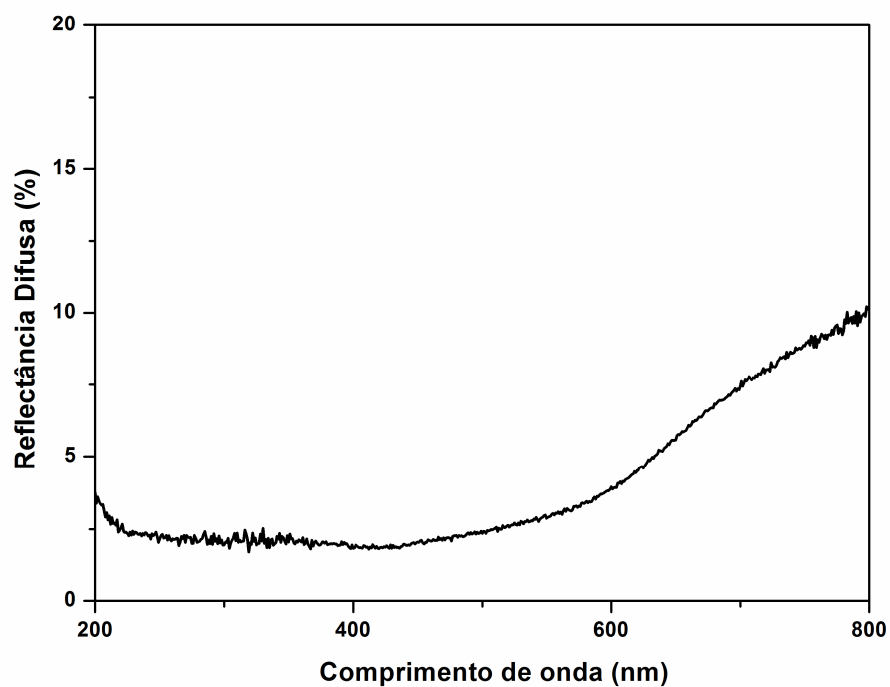


Figura B.16. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Pd}_4(\text{TePh}_2)_4(\text{TePh})_4\text{Cl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**14**) na região do UV-Vis.

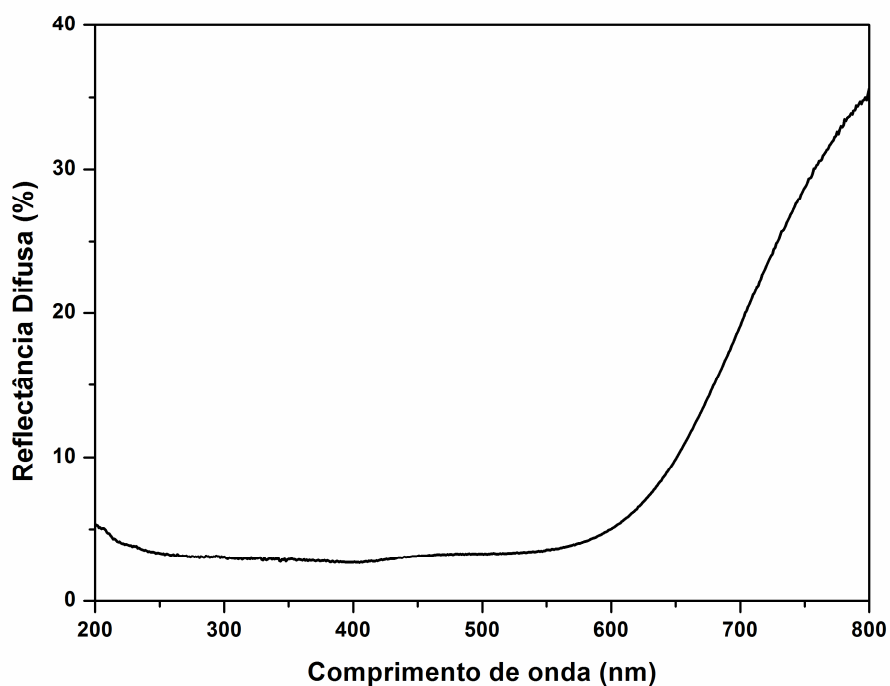


Figura B.17. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Pd}_2(\text{TeMes})_2(\text{Cl}_2\text{Te}\{\mu\text{-}(4,6\text{-CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2\}\text{TeMes})_2]$ (**15**) na região do UV-Vis.

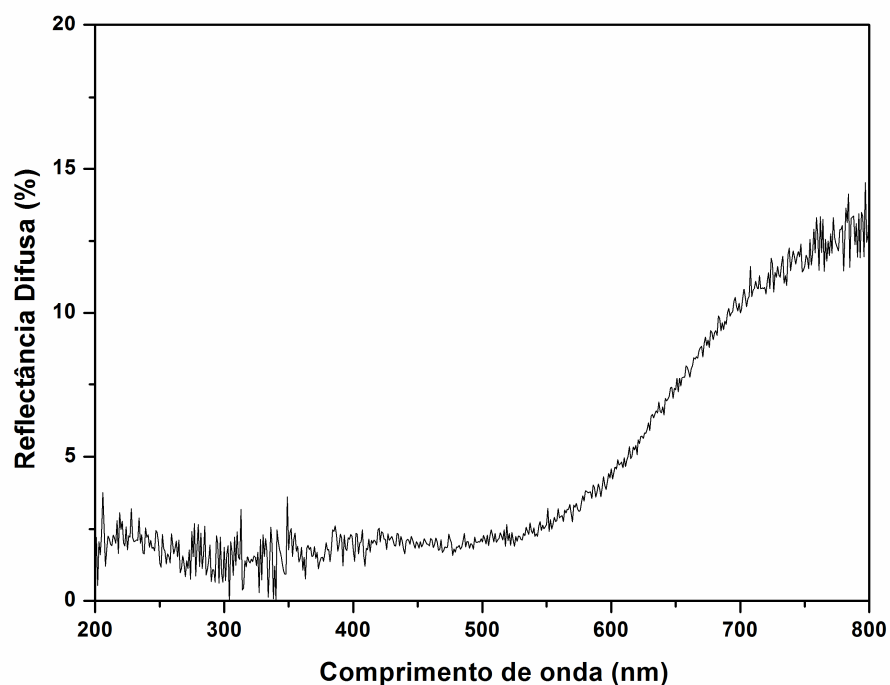


Figura B.18. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Pd}\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\}_2]$ (**16**) na região do UV-Vis.

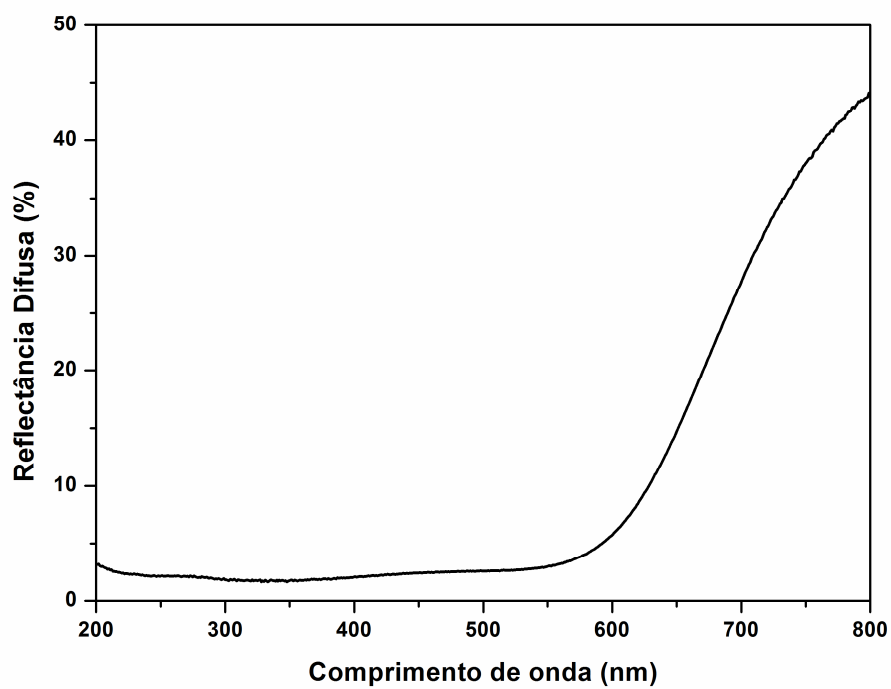


Figura B.19. Espectro de reflectância difusa do composto [Pd₄(SePh)₄(Se₂O₅)₂]·2H₂O (17) na região do UV-Vis.