

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**

SIMONE FINOTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL
DE NOVOS COMPOSTOS POLIMÉRICOS
BASEADOS EM DISSELENETOS DE MERCÚRIO
(II) PRECURSORES DE MATERIAIS FUNCIONAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

DOURADOS/MS

MARÇO/2013

SIMONE FINOTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL
DE NOVOS COMPOSTOS POLIMÉRICOS
BASEADOS EM DISSELENETOS DE MERCÚRIO
(II) PRECURSORES DE MATERIAIS FUNCIONAIS**

**ORIENTADOR: PROF. DR. GLEISON ANTÔNIO
CASAGRANDE**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO JOSÉ DE
ARRUDA**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia na área de concentração em Tecnologia Ambiental.

DOURADOS/MS

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central - UFGD

547.7
F515s Finoto, Simone.
 Síntese e caracterização de novos compostos
 poliméricos baseados em disselenetos de mercúrio (II)
 precursores de materiais funcionais / Simone Finoto –
 Dourados-MS : UFGD, 2013.
 81 f.

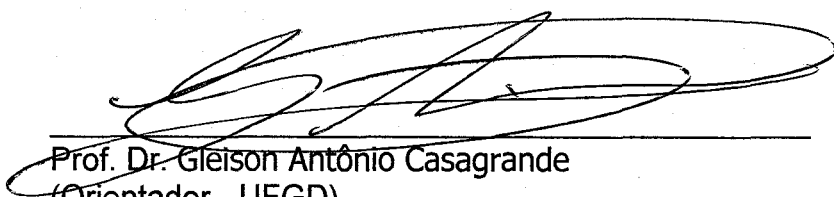
Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia
Ambiental) Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Compostos poliméricos – Química. 2. Química
inorgânica. 3. Disselenetos de mercúrio (II). 4.
Difração de raios-X. I. Títulos.

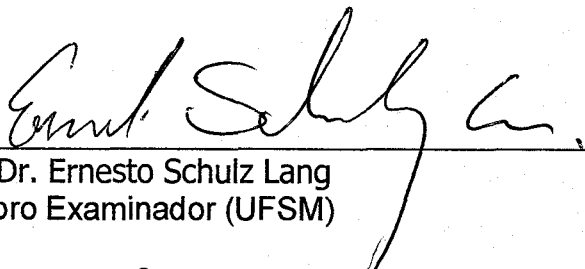


Termo de Aprovação

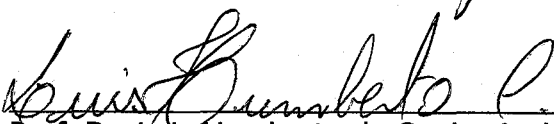
Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Síntese e Caracterização Estrutural de Novos Compostos Poliméricos Baseados em Disselenetos de Mercúrio (II) Precursores de Materiais Funcionais”**, de autoria de Simone Finoto, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande
(Orientador - UFGD)
Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Membro Examinador (UFSM)



Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade
Membro Examinador (UEMS)

*À todos que me apoiaram nos momentos difíceis,
torceram pelas minhas conquistas, e vibraram
com minhas vitórias.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo tom da vida, e por mais esta graça concedida. À minha família, meus amigos, e meu noivo Joaquim por toda paciência, carinho e apoio.

Agradeço ao Prof. Gleison Antônio Casagrande pela confiança e oportunidade de realizar este trabalho, por toda orientação, dedicação e ensinamentos transmitidos.

Ao Prof. Eduardo José de Arruda pela co-orientação e apoio.

Ao Prof. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira (Universidade Federal do Paraná – UFPR), por fornecer o composto (4-CIPhSe)₂.

Aos Professores, Ernesto Schulz Lang e Davi Fernando Back (Universidade Federal de Santa Maria – UFSM), pela colaboração com as análises de difração de raios-X em monocristal.

Ao Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – UEMS), Professores Sandro Márcio Lima e Luís Humberto da Cunha Andrade pela colaboração com as análises raman e infravermelho.

Ao Prof. Samuel Leite Oliveira (Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS) pela colaboração com as análises espectroscópicas na região do ultravioleta-visível e energia dispersiva de raios-X.

À todos os amigos do LSCM, em especial, Andressa, Lis, Maisy, Mayara, Fernanda, Givago, Alan, e Letícia, obrigado não só pela colaboração e ajuda, mas pela amizade e os bons momentos que pude partilhar com vocês.

À todos os meus colegas da FACET, e dos mestrados CTA e Química.

À CAPES, pela bolsa concedida, ao CNPq e Fundect-MS por todo auxílio fornecido.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(-)	ausente
E	calcogênio (S, Se ou Te)
EDX	espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
(F)	forte intensidade
(f)	fraca intensidade
LMCT	transferência de carga do ligante para o metal
M	átomo metálico
(M)	média intensidade
Me	metil
Ph	substituinte orgânico fenil
Pr	<i>n</i> -propil
Py	piridina
R	substituinte orgânico
t.a	temperatura ambiente
<i>t</i> Bu	<i>terc</i> -butil
THF	tetrahidrofurano
Uv-vis	ultravioleta-visível
δ	deformação
v	estiramento

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 1 e 2	44
Tabela 2. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$	49
Tabela 3. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1	52
Tabela 4. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/n$	54
Tabela 5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2	55
Tabela 6. Análise Elementar e EDX para o composto 1 $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$	60
Tabela 7. Análise Elementar e EDX para o composto 2 $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$	61
Tabela 8. Principais bandas em λ (cm^{-1}), e intensidades, obtidas e interpretadas para $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, compostos 1 $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ e 2 $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ no Infravermelho.....	63
Tabela 9. Principais bandas em λ (cm^{-1}), e intensidades, obtidas e interpretadas para $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, compostos 1 $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ e 2 $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ no Raman.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Possibilidades de interação entre um átomo de calcogênio e átomos metálicos.....	16
Figura 2. Estrutura do cluster $(\text{NH}_2\text{Me})[\text{W}_3\text{S}_4(\text{TTHA})]$, utilizado como agente de contraste.....	22
Figura 3. Estrutura do aerogel formada por átomos de enxofre, germânio e platina.....	22
Figura 4. Amostra de células solares de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ em poliimida.....	23
Figura 5. Estrutura molecular do composto $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ obtida através da técnica de difração de raios-X em monocristal.....	24
Figura 6. Representação da estrutura polimérica do composto $[(\text{PhSe})_2\text{Hg}]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	25
Figura 7. Estrutura polimérica do composto $[(\mu\text{-SePh})_6\text{Cd}_4(\mu\text{-SePh})_{4/2}]_n$ formada por adamantóides Se–Cd, átomos de hidrogênio e carbono foram omitidos para maior clareza.....	26
Figura 8. Representação estrutural catiônica do complexo $[\text{Hg}(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_5)(\text{bpy})]_n[\text{PF}_6]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	27
Figura 9. Representação estrutural do núcleo do cluster $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2\text{Pr})_4]$, átomos de hidrogênio, e carbono foram omitidos para maior clareza.....	28
Figura 10. Representação estrutural catiônica do cluster $[\text{Au}_5\text{Se}_2(\text{PPh}_3)_4]\text{Cl}$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	29
Figura 11. Representação estrutural do núcleo do cluster $[\text{Hg}_{34}\text{Te}_{16}(\text{SePh})_{36}\text{P}_4]$, átomos de hidrogênio, e carbono foram omitidos para maior clareza.....	30
Figura 12. Representação estrutural do cluster $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{HgTePh})_2]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	31
Figura 13. Representação da cadeia polimérica do cluster $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{BrPy}]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	32
Figura 14. Representação do cluster polimérico bidimensional $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	33

Figura 15. Representação da estrutura polimérica do composto $[(\text{PhS})_2\text{Sn}]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	34
Figura 16. Representação da estrutura polimérica do composto $[(\text{PhSe})_2\text{Sn}]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	35
Figura 17. Estrutura aniônica $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6]^{2-}$ do cluster $[\text{Mg}(\text{dppmo})_3][\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6].4\text{dmf}.\text{H}_2\text{O}$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	36
Figura 18. Estrutura do cluster $[(\text{PhTe})_{12}\text{Hg}_8\text{SBr}_2(\text{Py})_2].\text{Py}$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	37
Figura 19. Estrutura do cluster $[\text{Hg}_8\text{S}(\text{SCN})_2(\text{SePh})_{12}(\text{dmf})_2]$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	38
Figura 20. Estrutura do polímero $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{SePh})]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	39
Figura 21. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do cluster $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	50
Figura 22.a) Estrutura de uma gaiola adamantóide, b) Estrutura do composto 1 na forma de gaiola adamantóide.....	51
Figura 23. Cadeia polimérica do composto 1 , ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> . Os átomos de hidrogênio, e os grupamentos fenilas foram omitidos para maior clareza.....	51
Figura 24. Geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de Hg(2). Os átomos de hidrogênio, e os grupamentos fenilas foram omitidos para maior clareza.....	52
Figura 25. a) Representação dos operadores de simetria glide plane (<i>c</i>) e centros de inversão (<i>b</i>) pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$, b) Reprodução sistemática do composto 1 $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$, pelos operadores (2_1) e (<i>c</i>). Os átomos de hidrogênio, e os grupamentos fenilas foram omitidos para maior clareza.....	53
Figura 26. Representação dos operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$, com ênfase no operador (2_1) , b) Reprodução sistemática da unidade assimétrica do cluster $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ pelos operadores (2_1) e (<i>c</i>). Os átomos de hidrogênio, e os grupamentos fenilas foram omitidos para maior	54

clareza.....	
Figura 27. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto 2 [(4-ClPhSe) ₂ Hg] _n , átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	55
Figura 28. Representação da estrutura dimérica do composto 2 , com destaque as ligações secundárias Hg···Se(1)#2 de 2,9566(6) Å.....	56
Figura 29. Representação da estrutura polimérica do composto 2 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	57
Figura 30. Representação da estrutura polimérica, enfatizando as diferentes ligações secundárias para o composto 2 . Os átomos de hidrogênio, cloro, e carbono foram omitidos para maior clareza.....	57
Figura 31. Representação da esfera de coordenação do átomo de mercúrio do composto 2 , formando a geometria de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida.....	58
Figura 32.a) Representação dos operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$, b) Projeção do plano cristalográfico ac para o composto 2 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	59
Figura 33.a) Representação dos operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$, b) Projeção do plano cristalográfico ab para o composto 2 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	60
Figura 34. Espectros de Infravermelho obtidos para (PhSe) ₂ , (PhSe) ₂ Hg, Hg(SCN) ₂ , composto 1 [(PhSe) ₇ Hg ₄ (SCN)Py] _n , e composto 2 [(4-ClPhSe) ₂ Hg] _n	62
Figura 35. Espectros Raman obtidos para (PhSe) ₂ , (PhSe) ₂ Hg, Hg(SCN) ₂ , composto 1 [(PhSe) ₇ Hg ₄ (SCN)Py] _n , e composto 2 [(4-ClPhSe) ₂ Hg] _n	65
Figura 36. Espectro Raman obtido para o sulfeto de mercúrio (HgS).....	68
Figura 37. Espectro de Uv-vis em solução obtido para (PhSe) ₂ , (PhSe) ₂ Hg, e composto 1 [(PhSe) ₇ Hg ₄ (SCN)Py] _n	71
Figura 38. Espectro de Uv-vis no estado sólido obtido para (PhSe) ₂ , (PhSe) ₂ Hg, e composto 1 [(PhSe) ₇ Hg ₄ (SCN)Py] _n	72
Figura 39. Espectro de Uv-vis no estado sólido obtido para (4-ClPhSe) ₂ , e composto 2 [(4-ClPhSe) ₂ Hg] _n	73

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental
Universidade Federal da Grande Dourados

Síntese e Caracterização Estrutural de Novos Compostos Poliméricos Baseados em Disselenetos de Mercúrio (II) Precursores de Materiais Funcionais

AUTOR: SIMONE FINOTO

ORIENTADOR: GLEISON ANTÔNIO CASAGRANDE

Local e Data da Defesa: Dourados, 22 de Março de 2013.

Neste trabalho apresentamos a síntese e caracterização estrutural de dois novos compostos poliméricos baseados em disselenetos de mercúrio (II), visando aplicações na área de materiais funcionais. O composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ é apresentado como um cluster polimérico, e foi sintetizado a partir do material de partida $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, utilizado como fonte de Hg–Se. O composto **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ é apresentado como um polímero de coordenação, que apresenta ligações secundárias intermoleculares do tipo $\text{Hg}\cdots\text{Se}$, no estado sólido. A caracterização completa dos compostos **1** e **2**, bem como os respectivos precursores, envolve a difração de raios-X, espectroscopia Uv-vis, espectroscopia vibracional no infravermelho e raman, EDX e análise elementar.

Palavras-chave: compostos poliméricos, difração de raios-X, calcogenetos metálicos.

ABSTRACT

Master Dissertation

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental

Universidade Federal da Grande Dourados

Synthesis and Structural Characterization of New Polymeric Compounds Based on Mercury (II) Disselenides Precursors of Functional Materials

AUTHOR: SIMONE FINOTO

ACADEMIC ADVISOR: GLEISON ANTÔNIO CASAGRANDE

Place and Date: Dourados, March 22th 2013.

In this work we present the synthesis and structural characterization of two new polymeric compounds based on Mercury(II) disselenides, aiming the application in the functional materials area. The compound **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ is presented as a polymeric cluster, and was synthesized from the $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ starting material used as Hg–Se source. The compound **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ is presented as a coordination polymer that features intermolecular secondary bonds of the type $\text{Hg}\cdots\text{Se}$ in the solid state. The complete characterization of the compounds **1** and **2**, as well as the respective precursors, involves X-Ray diffractometry, Uv-vis spectroscopy, infrared and raman vibrational spectroscopy, EDX and elemental analyses.

Keywords: polymeric compounds, X-ray diffraction, metal chalcogenides.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo Principal.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Algumas Aplicações de Compostos Baseados em Calcogenetos Metálicos.....	21
3.2 Compostos Derivados de Organilcalcogenetos Metálicos.....	23
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	41
4.1 Materiais e Métodos.....	41
4.1.1 Análise Elementar.....	41
4.1.2 Ponto de Fusão.....	41
4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	41
4.1.4 Espectroscopia Raman.....	41
4.1.5 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível.....	41
4.1.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.....	42
4.1.7 Difração de Raios-X em Monocristal.....	42
4.2 Síntese dos Materiais de Partida.....	43
4.2.1 Síntese do (PhSe) ₂ Hg.....	43
4.2.2 Síntese do Hg(SCN) ₂	43
4.3 Síntese dos Compostos.....	44
4.3.1 Síntese do Composto 1: [(PhSe) ₇ Hg ₄ (SCN)Py] _n	44
4.3.2 Síntese do Composto 2: [(4-ClPhSe) ₂ Hg] _n	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47

5.1 Considerações Gerais Envolvendo a Síntese dos Compostos 1 e 2.....	47
5.2 Estrutura Cristalina e Molecular do Composto 1.....	49
5.3 Estrutura Cristalina e Molecular do Composto 2.....	54
5.4 Análise Elementar e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X..	60
5.5 Espectroscopias no Infravermelho e Raman.....	61
5.6 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível.....	69
6 CONCLUSÕES.....	75
7 REFERÊNCIAS.....	78
8 ANEXO	
Espectros de EDX	
Artigo Publicado	
Resumos de Congressos	

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O selênio é um calcogênio de número atômico 34 e massa atômica 78,96 g/mol, foi isolado e identificado pelo químico Jöns Jacob Berzelius em 1817.^{1a,b}

O termo “cluster” foi introduzido em 1964 por Cotton, para representar compostos que possuem um arranjo central de átomos metálicos unidos por ligações metal-metal e rodeados por uma camada externa de ligantes.² Ao longo do tempo, com os avanços das pesquisas nesta área, esta definição sofreu alterações e hoje definimos como clusters, os compostos que apresentam um arranjo central de átomos com uma distribuição espacial tridimensional, não sendo necessariamente formado por metais, e rodeados por uma camada externa de ligantes.³

Os complexos ou clusters contendo calcogenetos metálicos são considerados moléculas interessantes, podendo ser classificados como semicondutores ou precursores de semicondutores, dependendo de suas características de condutividade elétrica.⁴⁻⁶

Outro fato importante nos calcogenetos metálicos está relacionado às múltiplas possibilidades de coordenação dos átomos de calcogênio (E), e a versatilidade dos ligantes, estes átomos podem arranjar-se de inúmeras maneiras com os átomos metálicos (M), levando à formação de diversos compostos, inclusive com ligações intermetálicas, como representa a Figura 1.⁷

¹ (a) Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5^a ed., Edgar Blucher, São Paulo, **1999**.

(b) Shriver, D. F.; Atkins, P. *Química Inorgânica*, 4^a ed., Bookman, Porto Alegre, **2008**.

² Cotton, F. A. *Inorg. Chem.*, **2**, 1217, **1964**.

³ Fehlner, T. P.; Halet, J. F.; Saillard, J. Y. *Molecular Clusters: a Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.

⁴ DeGroot, M. W.; Taylor, N. J.; Corrigan, J. F. *Inorg. Chem.*, **44**, 5447, **2005**.

⁵ Corrigan, J. F.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Adv. Mater.*, **21**, 1867, **2009**.

⁶ Fedorov, V. E.; Mironov, Y. V.; Naumov, N. G.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P. *Russian Chem. Rev.*, **76**, 539, **2007**.

⁷ Cotton, F. A. *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 6th ed., New York, 496, **1999**.

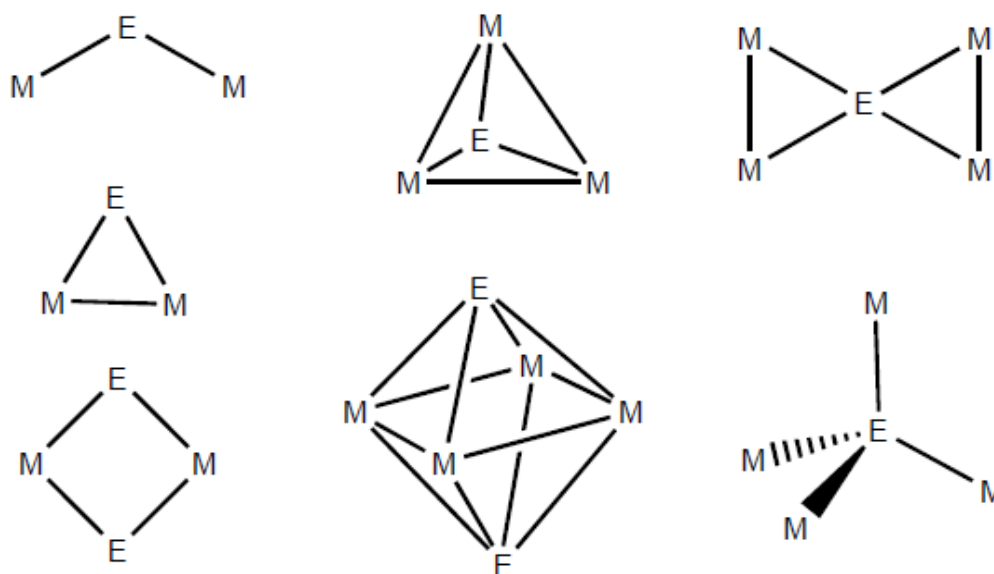


Figura 1. Possibilidades de interação entre um átomo de calcogênio e átomos metálicos.

Materiais funcionais são geralmente caracterizados por possuírem propriedades com diversas aplicações tecnológicas, como os dispositivos eletrônicos das células solares, laser, impressão de circuitos integrados, e dispositivos de detecção biológica. Além desses exemplos, várias aplicações dessa classe de materiais podem ser encontradas em tecnologias que envolvem transmissão de energia, comunicações, áreas biomédicas, aplicações ambientais, entre outros.^{5,8}

O uso potencial dos clusters de semicondutores do grupo IIb-VI atrai crescente interesse, devido as diversas aplicações que possuem, indo desde áreas biológicas até as aplicações tecnológicas.^{4,9,10} São utilizados no desenvolvimento de inúmeros materiais funcionais, como em dispositivos ópticos para armazenamento de informações, mídia de imagens, dispositivos termo eletrônicos, células solares, semicondutores, entre outros.¹¹⁻¹⁴ Assim também, os polímeros de coordenação tem atraído um interesse

⁸ Mahmoudi, G.; Morsali, A. *Cryst. Eng. Comm.*, *11*, 50, **2009**.

⁹ Henkel, G.; Krebs, B. *Chem. Rev.*, *104*, 801, 2004.

¹⁰ Klein, D. L.; Roth, R.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature*, *389*, 699, 1997.

¹¹ Schmid, G.; Fenske, D. *Phil. Trans. R. Soc.*, *386*, 1207, **2010**.

¹² Chivers, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1185, **1996**.

¹³ Barger, K. K.; Jin, M. H. C.; Harris, J. D.; Fanwick, P. E.; Hepp, A. F. *Inorg. Chem.*, *42*, 7713, **2003**.

significativo, pois representam uma importante interface entre a química sintética e a ciência dos materiais, e ainda possuem estruturas, propriedades e reatividades específicas, que não são encontrados em compostos mononucleares.¹⁵

Materiais poliméricos, e clusters envolvendo átomos de calcogênios apresentam aplicações de suma importância, que proporcionam diversos benefícios à saúde humana e ao meio ambiente, entre inúmeras aplicações destacam-se os detectores de radiação infravermelha,¹² novos agentes de contraste de raios-X,¹⁶ e o desenvolvimento de aerogéis nanoporosos.¹⁷

Através da análise da estrutura cristalina pela difração de raios-X em monocristal, podemos avaliar as possibilidades de aplicações destes compostos, pois esta técnica nos permite verificar detalhes tridimensionais das estruturas, e assim obter a previsão das propriedades físicas e químicas.¹²⁻¹⁴

Clusters derivados de calcogenetos metálicos exibem ainda uma dependência de suas propriedades ópticas e eletrônicas com o seu tamanho, este efeito está relacionado às mudanças entre os estados de energia em função do tamanho do núcleo, e da característica do elemento.^{4,11} Assim, a pesquisa sobre estes novos compostos, envolve também o domínio da síntese, pois o controle destas variáveis é imprescindível para as aplicações que se espera para tais materiais.

A síntese e caracterização de novos materiais derivados de calcogenetos metálicos apresentam um forte apelo, levando-se em conta a vasta gama de aplicações que apresentam.^{18,19} Assim, neste trabalho apresentaremos a síntese e caracterização de duas estruturas inéditas, sendo um cluster metálico polimérico, e um polímero de coordenação, baseados em disselenetos de mercúrio (II).

¹⁴ Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Roither, J.; Kovalenko, M.; Pillwein, G.; Heiss, W. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1095, **2006**.

¹⁵ Morsali, A.; Massomi, M. Y. *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 1882, **2009**.

¹⁶ Yu, S. B.; Watson, A. D. *Chem. Reviews*, **99**, 2353, **1999**.

¹⁷ Bag, S.; Trikalitis, P. N.; Chupas, P. J.; Armatas, G. S.; Kanatzidis, M. G. *Science*, **317**, 490, **2007**.

¹⁸ Chopra, N.; Damude, L. C.; Dean, P. A. W.; Vittal, J. J. *Can. J. Chem.*, **74**, 2095, **1996**.

¹⁹ Lang, E. S.; de Oliveira, G. N. M.; Tirloni, B.; Lago, A. B.; Vázquez-López, E. M. *J. Clust. Sci.*, **20**, 467, **2009**.

2 OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

Preparar e caracterizar novos derivados de disselenetos de mercúrio (II), contribuindo desta forma com o avanço da química de calcogenetos metálicos, ampliando a gama de compostos relatados na literatura, possibilitando assim futuras aplicações dentro da temática de materiais, envolvendo a ciência dos materiais funcionais.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese dos materiais de partida utilizados no preparo dos compostos de interesse;
- Síntese de novos materiais poliméricos baseados em disselenetos de mercúrio (II);
- Avaliação estrutural no estado sólido dos compostos preparados, através da técnica de Difração de Raios-X em Monocristal;
- Caracterizar os compostos obtidos através de métodos complementares como Análise Elementar, e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X;
- Avaliação do comportamento espectroscópico, utilizando-se de técnicas convencionais, como as Espectroscopias de Infravermelho, Raman, e Ultravioleta-Visível;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Algumas Aplicações de Compostos Baseados em Calcogenetos Metálicos

Os complexos ou clusters de calcogenetos metálicos são compostos considerados interessantes pois apresentam diversas aplicações, incluindo desde áreas biológicas e até aplicações tecnológicas, desta forma proporcionando diversos benefícios à saúde humana e ao meio ambiente.^{4,9,10}

Em 2006, Günes e colaboradores¹⁴ apresentaram um novo conceito sobre células solares híbridas, em que nanocristais de HgTe são usados para melhorar o desempenho das células fotovoltaicas, bem como para estender a região espectral de operação. Estes nanocristais de HgTe oferecem a possibilidade de aumentar o comprimento de onda limite das células solares híbridas, para comprimentos de onda ainda mais longos, que não são acessíveis por corantes convencionais ou polímeros conjugados, tornando esses dispositivos híbridos interessantes não apenas para células solares, mas também para fotodetectores híbridos sensíveis a radiação infravermelha. Assim, possibilitam a utilização, por exemplo, para o monitoramento ambiental.

Em 1999, Yu e Watson¹⁶ descreveram a aplicação de clusters derivados de tio complexos como agentes de contraste de raios-X, e estes apresentaram vantagens em relação aos outros recursos utilizados para estas finalidades, como melhor qualidade da imagem, uma menor dose de exposição do paciente, e ainda estes clusters possuem baixa toxicidade e não sofrem hidrólise, como os compostos iodados.

A Figura 2. representa a estrutura aniônica do cluster $(\text{NH}_2\text{Me})[\text{W}_3\text{S}_4(\text{TTHA})]$, que foi estudado para aplicação como agente de contraste de raios-X, sendo o ligante TTHA (trietilenotetraminoexaacético).

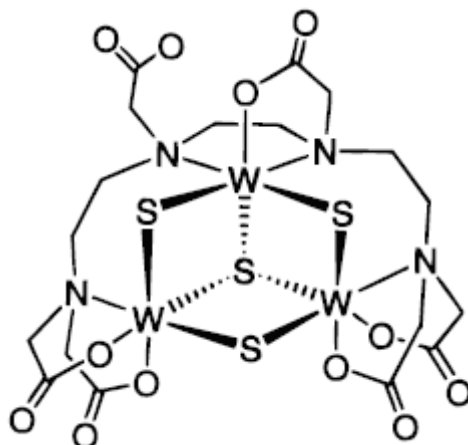


Figura 2. Estrutura aniônica do cluster $(\text{NH}_2\text{Me})[\text{W}_3\text{S}_4(\text{TTHA})]$, utilizado como agente de contraste.

Bag e colaboradores¹⁷ apresentaram em 2007, o desenvolvimento de aerogéis altamente porosos a partir de clusters semicondutores baseados em calcogênios (S, Se). A Figura 3. representa a estrutura do aerogel formada por átomos de enxofre, germânio e platina. Os aerogéis são uma classe de materiais sólidos mesoporosos. O tamanho do poro depende dos precursores utilizados, assim podem ser úteis na remoção de metais pesados, e outros poluentes da água, e ainda como trocadores iônicos, para catálise.

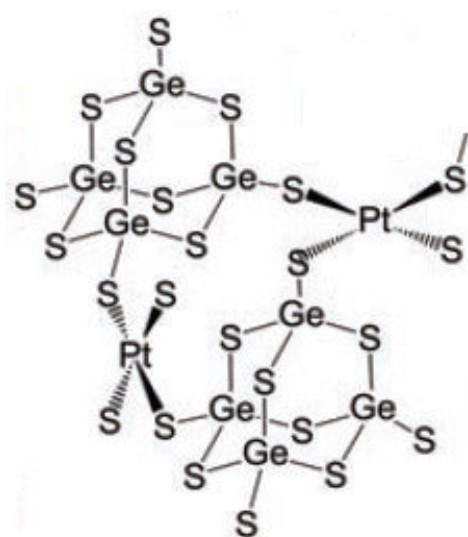


Figura 3. Estrutura do aerogel formada por átomos de enxofre, germânio e platina.

Em 2011, Chirilă e colaboradores²⁰ apresentaram novas células solares baseadas em camadas de Cu(In,Ga)Se₂ em poliimida, sendo que estas possuem maior eficiência de conversão de energia, entre as tecnologias de filmes finos.

O uso de filmes do polímero poliimida como substratos, proporcionam redução de custos na produção, e elevado grau de flexibilidade, quando comparadas com as tradicionais células solares de silício. Este novo processo permitiu atingir 18,7% na conversão de energia solar em energia elétrica, assim podem diminuir o custo da energia solar, e proporcionar seu uso em variadas aplicações. A Figura 4. representa uma amostra de células solares de Cu(In,Ga)Se₂ em poliimida.



Figura 4. Amostra de células solares de Cu(In,Ga)Se₂ em poliimida.

3.2 Compostos Derivados de Organilcalcogenetos Metálicos

Na literatura está relatada uma vasta gama de trabalhos, que apresentam diversos compostos derivados de organilcalcogenetos metálicos. Muitos destes apresentam estrutura polimérica, das quais algumas são formadas a partir de ligações secundárias intermoleculares. Segundo a definição dada por Alcock,²¹ uma ligação secundária

²⁰ Chirilă, A.; Buecheler, S.; Pianezzi, F.; Bloesch, P.; Gretener, C.; Uhl, A. R.; Fella, C.; Kranz, L.; Perrenoud, J.; Seyrling, S.; Verma, R.; Nishiwaki, S.; Romanyuk, Y. E.; Bilger, G.; Tiwari, A. N. *Nat. Materials*, 10, 857, 2011.

²¹ Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 15, 1, 1972.

apresenta forças de natureza intermediária entre uma ligação covalente e uma interação de van der Waals,²² e podem ser do tipo intra ou intermolecular. As ligações secundárias intramoleculares ocorrem entre átomos presentes na mesma molécula, enquanto que as ligações secundárias intermoleculares são aquelas que ocorrem entre átomos de moléculas adjacentes.

A seguir serão apresentados e discutidos alguns dos principais exemplos de compostos derivados de organilcalcogenetos metálicos.

O composto $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ merece destaque, por ter sido utilizado como precursor na preparação de inúmeros clusters de selênio, onde são considerados blocos básicos para a síntese de novas estruturas.¹⁹ Este composto foi descrito pela primeira vez em 1971, por Okamoto e Yano.²³ Em 2000, Lang e colaboradores²⁴ relataram uma nova síntese para este material, onde a inserção oxidativa do mercúrio elementar (Hg^0) ocorre através da quebra da ligação Se–Se do difenildisseleneto $(\text{PhSe})_2$, promovida por solventes (tolueno/ xileno) em sistema de refluxo. Através desta, obteve-se cristais, e assim sua estrutura foi caracterizada através da técnica de difração de raios-X em monocristal, Figura 5.

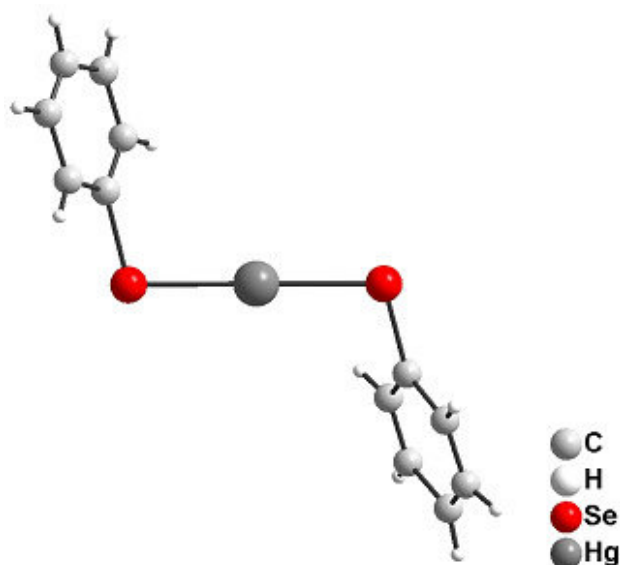


Figura 5. Estrutura molecular do composto $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ obtida através da técnica de difração de raios-X em monocristal.

²² Bondi, A. J. *Phys. Chem.*, 68, 441, **1964**.

²³ Okamoto, Y.; Yano, T. *J. Organometal. Chem.*, 29, 99, **1971**.

²⁴ Lang, E. S.; Dias, M. M.; Abram, U.; Vázquez-López, E. M. *Z. Anorg. Chem.*, 626, 784, **2000**.

Ao analisar a estrutura molecular do composto $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, observa-se que os seus átomos de mercúrio são estabilizados por mais quatro interações fracas com os átomos de selênio das moléculas vizinhas, sendo que estas interações $\text{Hg}\cdots\text{Se}$ são de 3,499(4) e 3,569(5) Å. Através destas ligações tem-se a formação da estrutura polimérica, onde os átomos de mercúrio tornam-se hexacoordenados e com geometria de coordenação octaédrica distorcida, a Figura 6. representa a estrutura polimérica do composto $[(\text{PhSe})_2\text{Hg}]_n$.

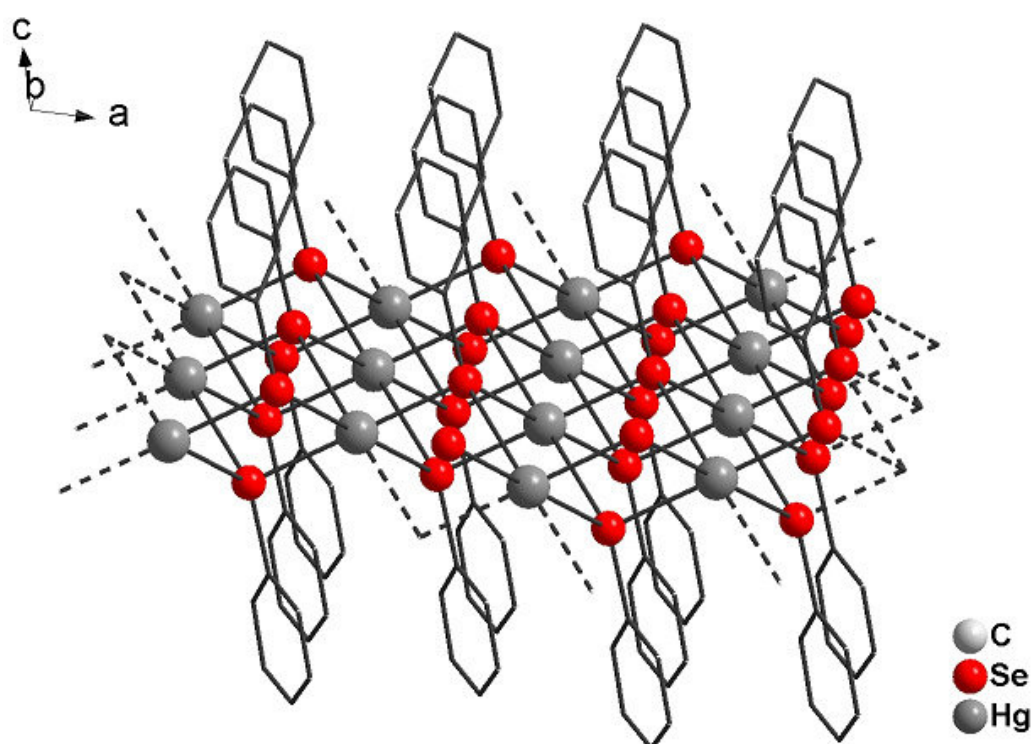


Figura 6. Representação da estrutura polimérica do composto $[(\text{PhSe})_2\text{Hg}]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 1986 Graig e colaboradores²⁵ demonstraram que o composto $(\text{PhSe})_2\text{Cd}$ forma uma estrutura tridimensional com gaiolas poliadamantóides. Em 2000, Ajali e Vittal²⁶ descrevem a síntese deste composto a partir de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e PhSeH , em um sistema de metanol, hidróxido de sódio e água, e através da cristalografia de raios-X foi revelado que a estrutura consiste em repetições de unidades adamantóides, formando assim o composto polimérico $[(\mu\text{-SePh})_6\text{Cd}_4(\mu\text{-SePh})_{4/2}]_n$, representado na Figura 7. Sendo estas gaiolas adamantóides formadas por ligações metal-calco gênio do tipo $\text{M}_4(\mu\text{-ER})_6$, apresentando ligações Cd–Se com distâncias de 2,651(2) - 2,664(2) Å.

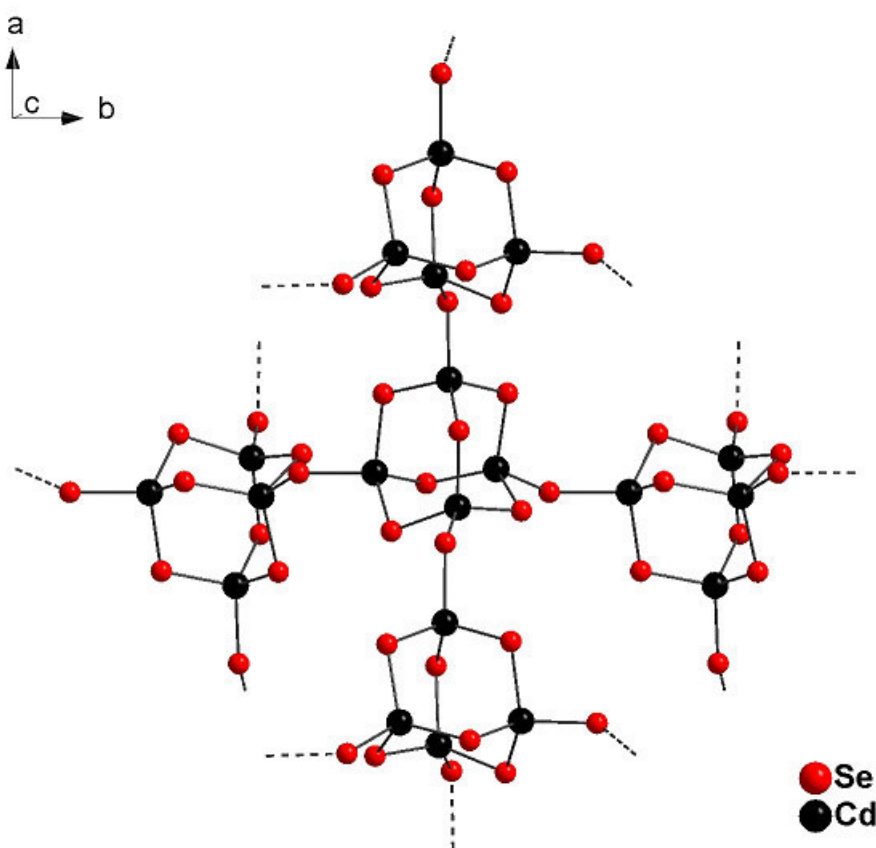


Figura 7. Estrutura polimérica do composto $[(\mu\text{-SePh})_6\text{Cd}_4(\mu\text{-SePh})_{4/2}]_n$ formada por adamantóides Se–Cd, átomos de hidrogênio e carbono foram omitidos para maior clareza.

²⁵ Graig, D.; Garbutt, D. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 165, **1986**.

²⁶ Anjali, K. S.; Vittal, J. J. *Inorg. Chem. Commun.*, 3, 708, **2000**.

Ainda no mesmo ano 2000, Yam e colaboradores,²⁷ descreveram a síntese de complexos calcogenolatos polinucleares de mercúrio (II) neste sentido, a síntese do complexo $[\text{Hg}(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_5)(\text{bpy})]_n[\text{PF}_6]_n$ ocorre através da reação de 2,2- bipyridina, com $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, e NaSePh em metanol, e hexafluorofosfato de amônio foi adicionado durante o processo de filtração.

Este complexo apresenta estrutura polimérica ao longo do eixo cristalográfico b , onde os átomos de mercúrio (II) adotam a geometria de coordenação tetraédrica distorcida. A Figura 8. representa a estrutura molecular do composto $[\text{Hg}(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_5)(\text{bpy})]_n[\text{PF}_6]_n$.

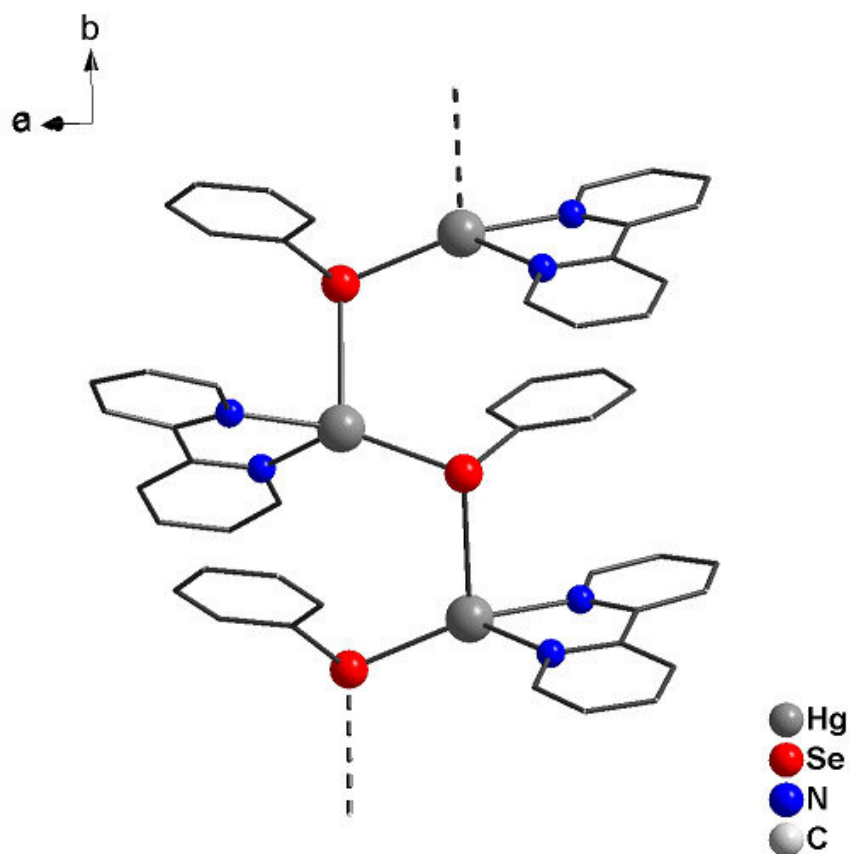


Figura 8. Representação estrutural catiônica do complexo $[\text{Hg}(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_5)(\text{bpy})]_n[\text{PF}_6]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

²⁷ Yam, V. W.; Pui, Y.; Cheung, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3658, 2000.

Em 2002, Eichhöfer e Tröster²⁸ relataram a síntese do cluster $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2n\text{Pr})_4]$ representado na Figura 9, à partir da reação de HgCl_2 e PPh_2nPr com PhSeSiMe_3 , e $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ em THF.

O núcleo deste cluster é formado por quatro unidades adamantóides contendo ligações HgSe , que equivale a um fragmento tetraédrico da estrutura da esfarelita (blenda de zinco, ZnS). Os átomos de mercúrio apresentam geometria de coordenação tetraédrica. Embora esta estrutura seja semelhante à estrutura de outros clusters.^{29,30} Este é o primeiro, envolvendo átomos de metal do grupo 12, como o átomo de mercúrio.

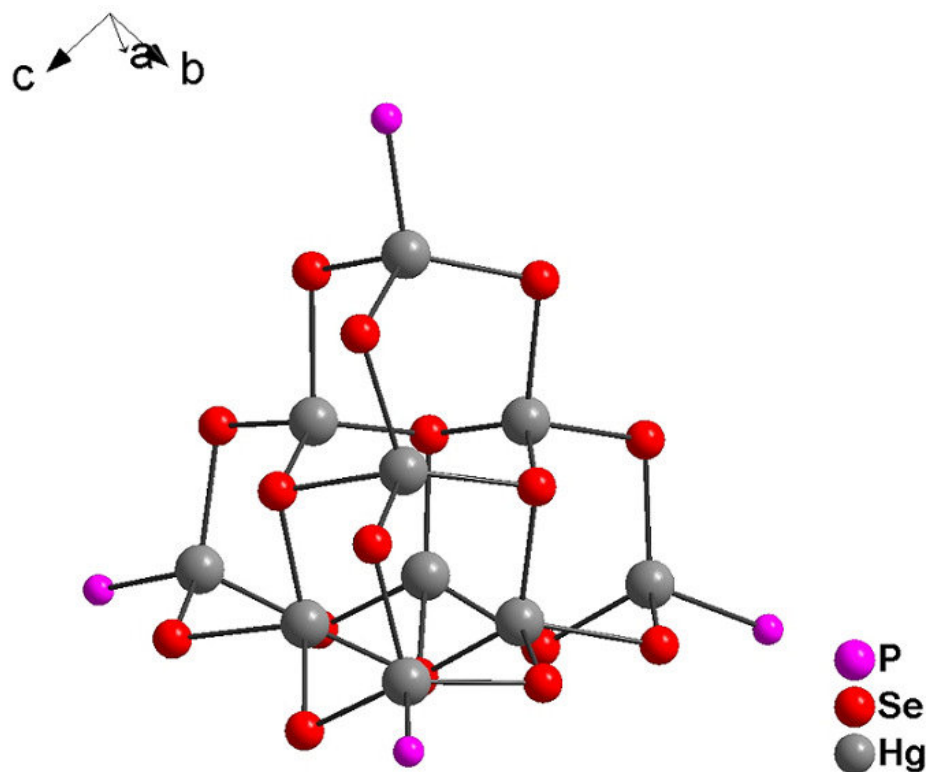


Figura 9. Representação estrutural do núcleo do cluster $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2n\text{Pr})_4]$, átomos de hidrogênio, e carbono foram omitidos para maior clareza.

²⁸ Eichhöfer, A.; Tröster, E. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2253, **2002**.

²⁹ Fenske, D.; Behrens, S.; Bettenhausen, M.; Deveson, A. C.; Eichhöfer, A.; Lohde, A.; Woggon, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 2215, **1996**.

³⁰ Fenske, D.; Bettenhausen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 624, 1245, **1998**.

A variação em quantidade e diversidade de átomos metálicos envolvidos nas estruturas de compostos organocalcogenetos é muito expressiva. Como no trabalho publicado por Olkowska-Oetzel e colaboradores³¹ em 2004, no qual apresentam clusters contendo ligações ouro-selênio, ouro-índio-selênio, e ouro-gálio-telúrio. Como exemplo de ligações Au–Se, temos o cluster $[\text{Au}_5\text{Se}_2(\text{PPh}_3)_4]\text{Cl}$, presente neste trabalho, que foi obtido através da síntese de $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ com $t\text{BuSe}(\text{SiMe}_3)$ em diclometano.

O cluster possui ligações Au–Se na ordem de 2,434(14) - 2,464(12) Å, onde um átomo de ouro central apresenta coordenação quase linear com dois átomos de selênio, ângulo de 177,87(4)°. A Figura 10. representa a estrutura catiônica do cluster $[\text{Au}_5\text{Se}_2(\text{PPh}_3)_4]\text{Cl}$.

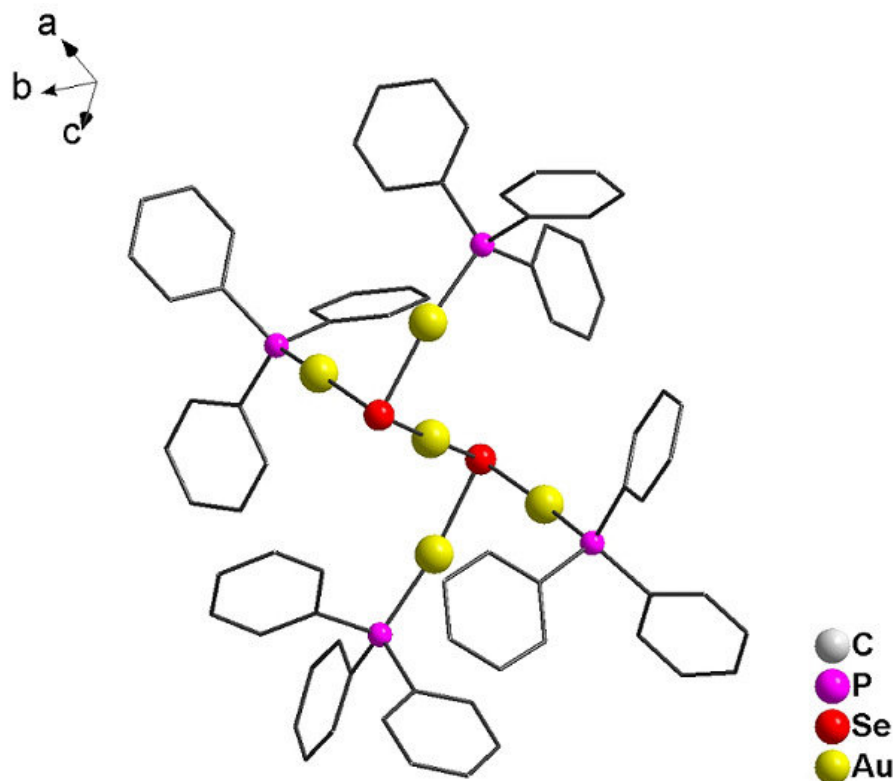


Figura 10. Representação estrutural catiônica do cluster $[\text{Au}_5\text{Se}_2(\text{PPh}_3)_4]\text{Cl}$, átomos de hidrogênio e cloro foram omitidos para maior clareza.

³¹ Olkowska-Oetzel, J.; Sevillano, P.; Eichhöfer, A.; Fenske, D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1100, **2004**.

São vários exemplares de estruturas que envolvem diferentes átomos de calcogênios em um mesmo composto, e muitos destes compostos são formados por grandes aglomerados de átomos, pois são sintetizados a partir de um cluster. Onde estes átomos se reorganizam de forma diferente, após solubilização em determinados solventes e sistemas. Como o cluster $[\text{Hg}_{34}\text{Te}_{16}(\text{SePh})_{36}(\text{PPhnPr}_2)_4]$, apresentado em 2004 por Eichhöfer e Deglmann.³²

Este novo cluster apresenta uma maior quantidade de átomos de calcogênios e mercúrio envolvidos em sua estrutura molecular, sendo 34 átomos de mercúrio, 16 átomos de telúrio e 36 grupamentos fenil-selênio. Foi obtido a partir da solubilização do cluster $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2\text{nPr})_4]$ em benzeno/ tolueno a 5 °C.

A Figura 11. apresenta apenas o núcleo do cluster $[\text{Hg}_{34}\text{Te}_{16}(\text{SePh})_{36}(\text{PPhnPr}_2)_4]$.

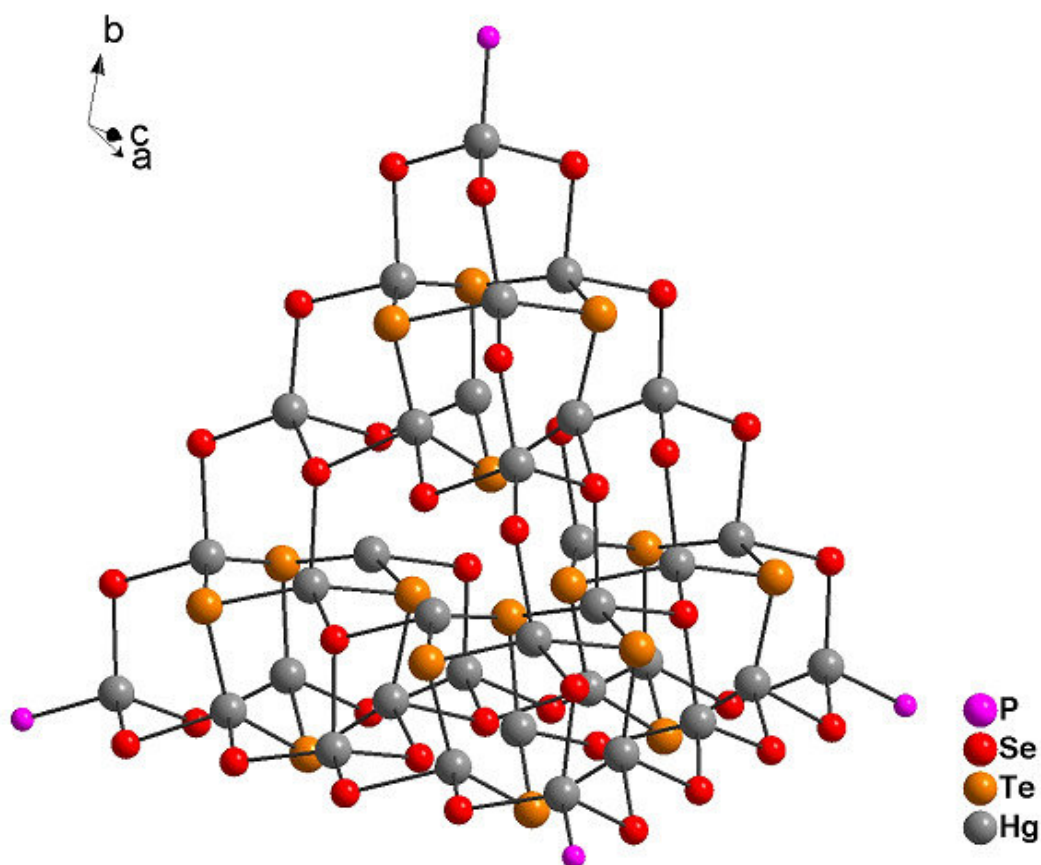


Figura 11. Representação estrutural do núcleo do cluster $[\text{Hg}_{34}\text{Te}_{16}(\text{SePh})_{36}\text{P}_4]$, átomos de hidrogênio, e carbono foram omitidos para maior clareza.

³² Eichhöfer, A.; Deglmann, P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 349, **2004**.

Ainda em 2004 Lang e colaboradores,³³ obtiveram o cluster polimérico $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{HgTePh})_2]_n$, através da reação do composto $(\text{PhTe})_2\text{Hg}$ com HgCl_2 em solvente DMSO, gerando-se o intermediário $[\text{PhTeHgCl}]_3$, e este reagiu com $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, formando o cluster polimérico.

Este cluster apresenta uma estrutura polimérica ao longo do eixo *b*, formada por cadeias tetraédricas $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{SCN})_2\text{Te}_2$ e octaédricas $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4(\text{DMSO})_2$, com uma conformação zigue-zague, ligadas através do ânion tiocianato (SCN^-). As cadeias poliméricas expandida de Hg–Te formam uma montagem polimérica, através das ligações destas com o complexo $\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{DMSO})_2$.

A Figura 12. representa a estrutura molecular do cluster polimérico $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{HgTePh})_2]_n$.

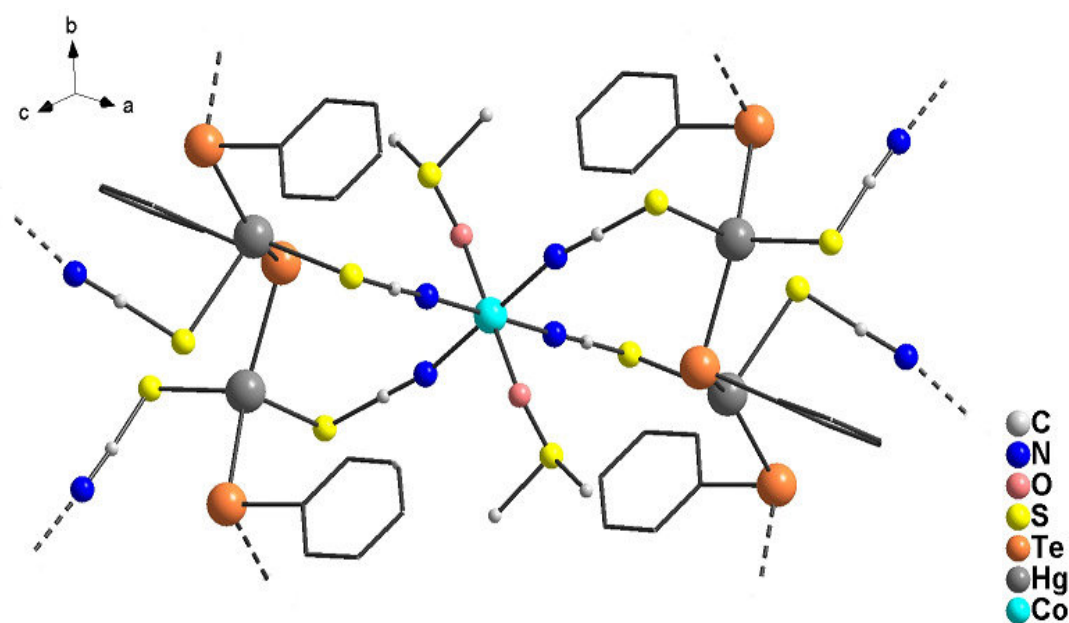


Figura 12. Representação estrutural do cluster $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{HgTePh})_2]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

³³ Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Back, D. F.; Santos, S. S. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 630, 730, 2004.

Em 2007, Casagrande e colaboradores,³⁴ sintetizaram o cluster polimérico $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{BrPy}]_n$, a partir da reação do composto polimérico $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, com HgBr_2 e 1,3- bis (nitrofenil) triazeno em solventes THF e Py. Este cluster apresenta a unidade assimétrica constituída por sete grupamentos PhSe^- , quatro átomos de mercúrio, um átomo de bromo e uma molécula de piridina.

A Figura 13. representa sua estrutura molecular, que consiste em uma cadeia polimérica unidimensional, formada por gaiolas adamantóides envolvendo ligações do tipo Se–Hg, conectadas por ligações do tipo ponte $(\mu_2\text{-Se})\text{Hg}$. Os átomos de Hg(II) presente nesta estrutura apresenta geometria de coordenação tetraédrica distorcida.

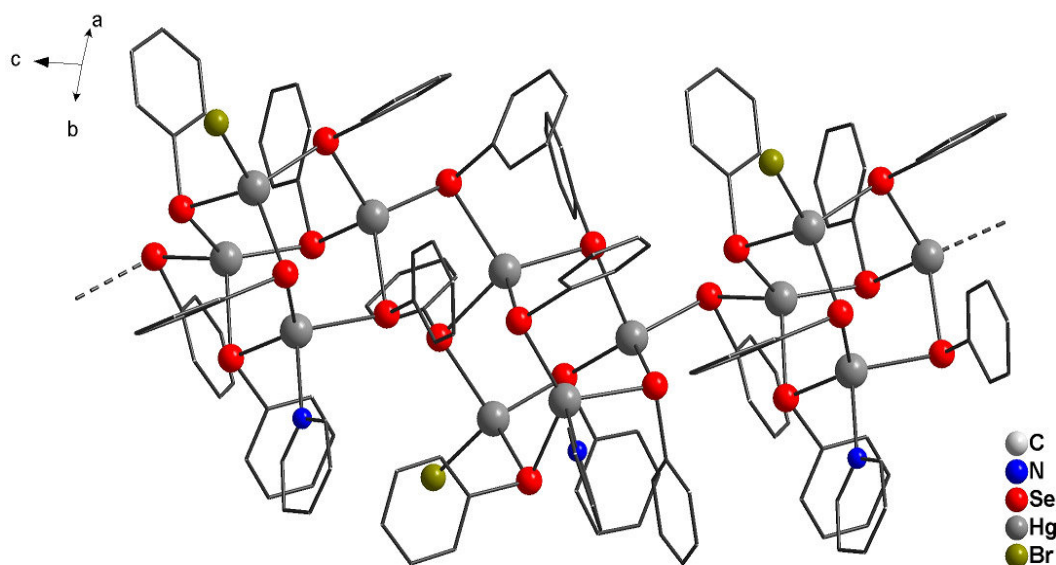


Figura 13. Representação da cadeia polimérica do cluster $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{BrPy}]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2008, Lang e colaboradores³⁵ apresentaram o cluster $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]_n$, este possui grande interesse e estrutura pouco comum, por ser um cluster polimérico bidimensional no plano *ab*.

³⁴ Casagrande, G. A.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Hörner, M.; Broch, F. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 1776, **2007**.

³⁵ Lang, E. S.; Back, D. F.; de Oliveira, G. M. *Polyhedron*, **27**, 3255, **2008**.

Na síntese do cluster foi utilizado o $(\text{TePh})_2\text{Hg}$, AgCl e PMe_2Ph em solvente DMSO. Sua estrutura é composta por quatro grupamentos PhTe^- , dois átomos de mercúrio, dois átomos de prata e dois átomos de cloro, que correspondem a unidade assimétrica. A associação das unidades assimétricas ocorre pelas ligações intermoleculares $\text{Ag}-\text{Te}$, $\text{Hg}-\text{Te}$, $\text{Hg}-\text{Cl}$ e $\text{Ag}-\text{Cl}$, e assim formando uma organização polimérica bidimensional.

A Figura 14. representa a estrutura molecular do cluster polimérico $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]_n$.

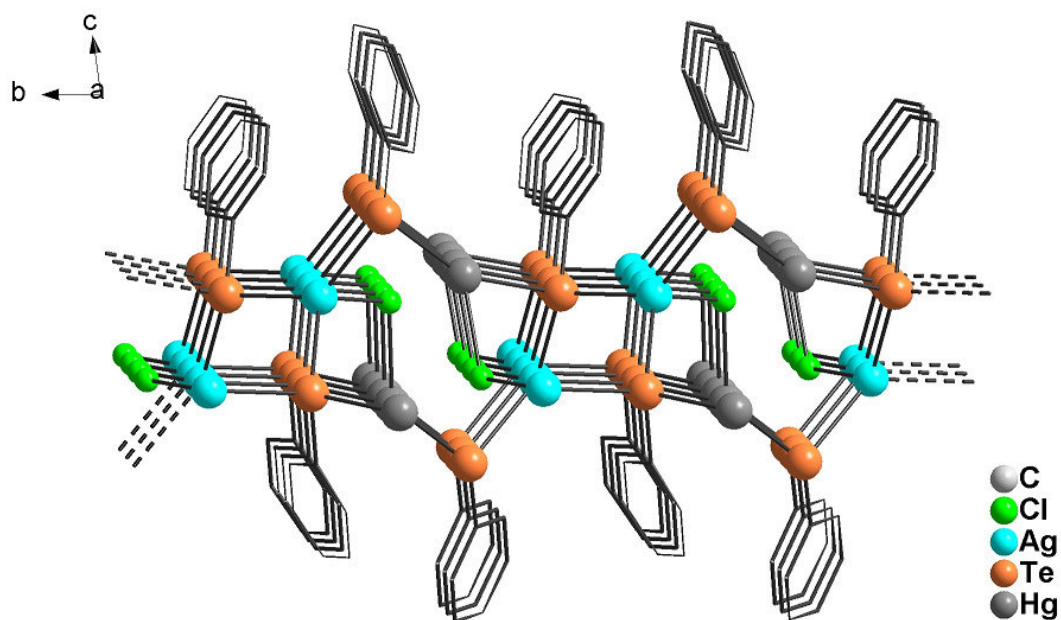


Figura 14. Representação do cluster polimérico bidimensional $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2010 Eichhöfer e colaboradores³⁶ descreveram a síntese e caracterização de três novos compostos poliméricos envolvendo o metal estanho, sendo: $(\text{PhS})_2\text{Sn}$, $(\text{PhSe})_2\text{Sn}$, $(\text{PhTe})_2\text{Sn}$, através da reação de SnCl_2 com dois equivalentes de PhESiMe_3 (E: S, Se e Te), em uma mistura de solventes éter dimetílico e tetrahydrofurano.

³⁶ Eichhöfer, A.; Jiang, J.; Sommer, H.; Weigend, F.; Fuhr, O.; Fenske, D.; Su, C.; Buth, G. *Inorg. Chem.*, 49, 7331, 2010.

Na estrutura cristalina do composto $(\text{PhS})_2\text{Sn}$, tem-se duas unidades fenil-tiolato conectadas por ligações em ponte do tipo μ_2 aos átomos de estanho, sendo estas $\text{Sn}(1)\text{--S}(1)$ de 2,518(2) Å e $\text{Sn}(1)\text{--S}(2)$ de 2,577(2) Å. O átomo de estanho apresenta interação intermolecular com o átomo de enxofre da molécula vizinha, sendo $\text{Sn}(1)\cdots\text{S}(2)\#1$ de 2,731(2) Å. Assim formam cadeias poliméricas ao longo do eixo a , e o átomo de estanho apresenta a geometria de coordenação pirâmide trigonal distorcida, com os ângulos $\text{S}(1)\text{--Sn}(1)\text{--S}(2)$ de 77,16(6)°, $\text{S}(1)\text{--Sn}(1)\text{--S}(2)\#1$ de 92,68(6)°, e $\text{S}(2)\text{--Sn}(1)\text{--S}(2)\#1$ de 87,58(5)°. A Figura 15. representa a cadeia polimérica do composto $[(\text{PhS})_2\text{Sn}]_n$.

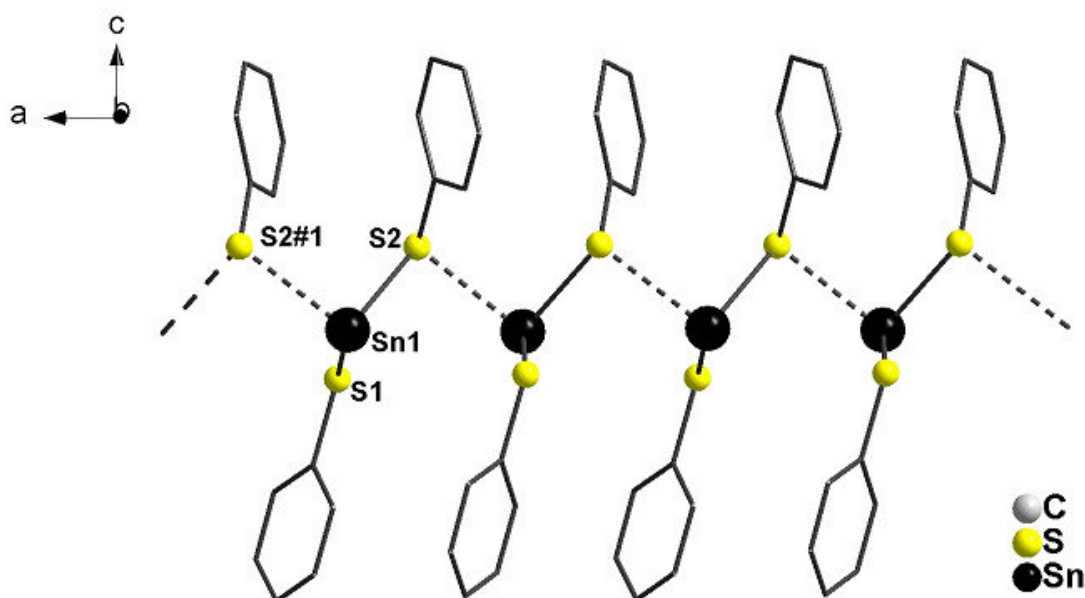


Figura 15. Representação da estrutura polimérica do composto $[(\text{PhS})_2\text{Sn}]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto $(\text{PhSe})_2\text{Sn}$ apresenta em sua estrutura duas unidades fenil-selênio ligadas aos átomos de estanho através das ligações $\text{Sn}(1)\text{--Se}(1)$ de 2,669(29) Å, $\text{Sn}(1)\text{--Se}(2)$ de 2,676(27) Å, $\text{Sn}(2)\text{--Se}(3)$ de 2,683(15) Å, e $\text{Sn}(2)\text{--Se}(4)$ de 2,674(29) Å, com ângulos $\text{Se}(1)\text{--Sn}(1)\text{--Se}(2)$ de 88,15(3)°, e $\text{Se}(4)\text{--Sn}(2)\text{--Se}(3)$ de 82,37(3)°. Estes átomos de estanho realizam ainda interações intermoleculares com os átomos de selênio das moléculas vizinhas, através das seguintes ligações $\text{Sn}(1)\cdots\text{Se}(3)$ de 2,915(1) Å,

Sn(2)⋯Se(2) de 2,980(1) Å, Sn(1)⋯Se(4)#1 de 3,218(1) Å, e Sn(2)#1⋯Se(1) de 3,107(1) Å, formando assim a estrutura polimérica ao longo do eixo *b*.

Assim também como o análogo de telúrio, o composto (PhTe)₂Sn, que apresenta as seguintes ligações Sn(1)–Te(1) de 2,895(34) Å, Sn(1)–Te(2) de 2,872(11) Å, Sn(2)–Te(3) de 2,884(16) Å, Sn(2)–Te(4) de 2,879(35) Å, com ângulos Te(2)–Sn(1)–Te(1) 87,28(3)°, e Te(4)–Sn(2)–Te(3) 91,31(3)°, e ainda as interações secundárias que formam a cadeia polimérica ao longo do eixo *b*, sendo Sn(1)⋯Te(3) de 3,168(2) Å, Sn(1)⋯Te(4)#1 de 3,274(2) Å, Sn(2)⋯Te(2) de 3,345(1) Å, e Sn(2)#1⋯Te(1) de 3,128(1) Å.

A Figura 16. representa a estrutura polimérica do composto [(PhSe)₂Sn]_n.

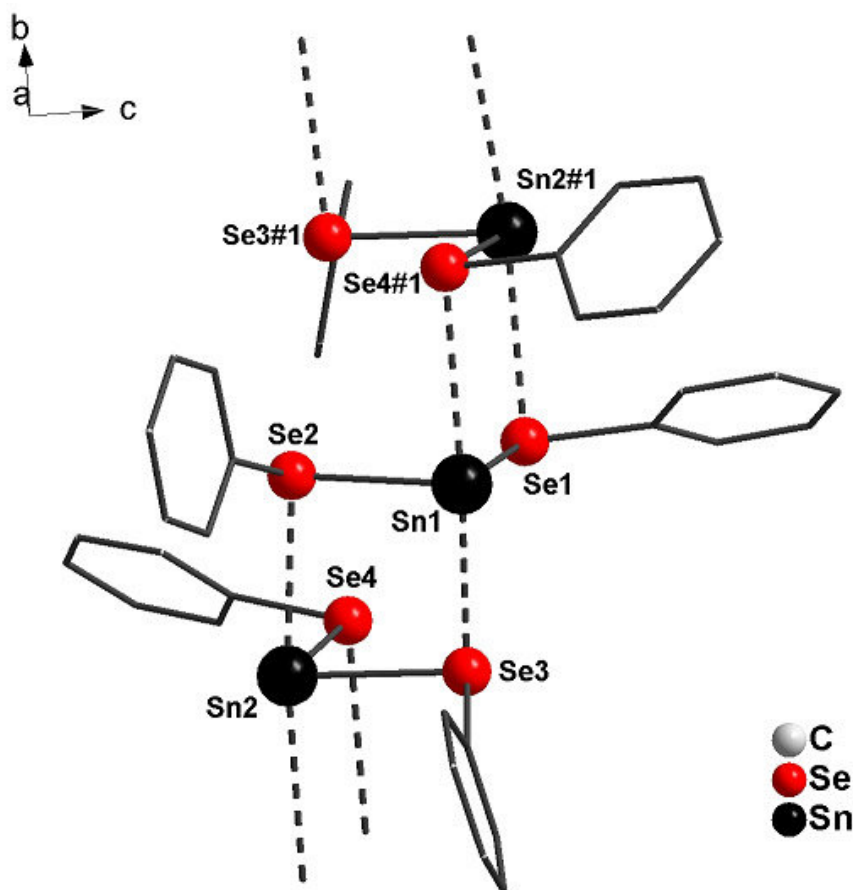


Figura 16. Representação da estrutura polimérica do composto [(PhSe)₂Sn]_n, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2012, Stieler e colaboradores³⁷ descreveram o cluster $[\text{Mg}(\text{dppmo}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este foi obtido através da síntese de $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ com $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e dppmo_2 $[\text{CH}_2\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$ em solvente DMF.

A estrutura deste cluster é composta pela espécie catiônica $[\text{Mg}(\text{dppmo}_2)_3]^{2+}$, onde os átomos de magnésio apresenta geometria de coordenação octaédrica, e pela espécie aniônica $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6]^{2-}$ que apresenta-se na forma de gaiolas adamantóides, compostas por quatro átomos de mercúrio e seis fenil-selênio, a esfera de coordenação dos átomos de mercúrio são completadas por quatro átomos de cloro. A espécie aniônica conecta-se a espécie catiônica através de ligações dos átomos de hidrogênio com os átomos de cloro. A Figura 17. representa a estrutura aniônica $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6]^{2-}$ do cluster $[\text{Mg}(\text{dppmo}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

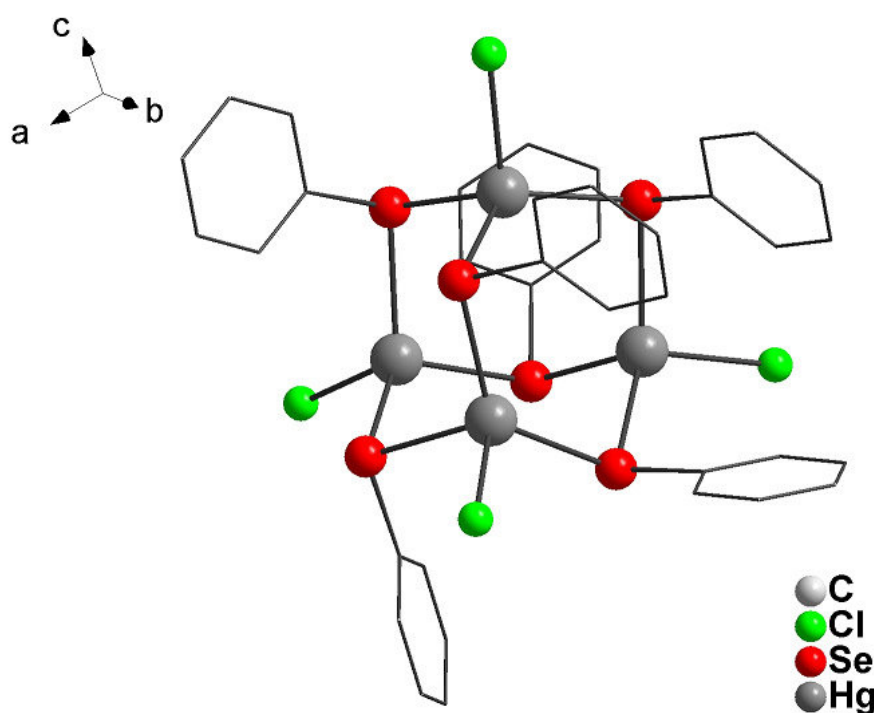


Figura 17. Estrutura aniônica $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6]^{2-}$ do cluster $[\text{Mg}(\text{dppmo}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

³⁷ Stieler, R.; Bublitz, F.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M. *Polyhedron*, 31, 596, 2012.

Modesto e colaboradores,³⁸ em 2012 descreveram a síntese de novos clusters isoestruturais de telúrio, através da reação de irradiação ultrassônica. Onde obteve-se significativa redução no tempo reacional, e maiores rendimentos, comparando com a mesma reação realizada em temperatura ambiente. O cluster $[(\text{PhTe})_{12}\text{Hg}_8\text{SBr}_2(\text{Py})_2]\cdot\text{Py}$ foi sintetizado a partir da reação de $(\text{PhTe})_2\text{Hg}$, HgBr_2 , e tiouréia, em um sistema de solventes DMSO, MeOH e Py, e a solução foi sonicada por apenas 5 minutos.

A estrutura do cluster é constituído por 12 fenil-telúrio, dois átomos de bromo e um átomo de enxofre, que são estabilizados por 8 átomos de mercúrio, através de ligações $[\mu_2-(\text{Te})\text{Ph}]$ de 2,768(9) a 2,854(9) Å. Os átomos de Hg(II) apresentam geometria de coordenação tetraédrica distorcida, e o átomo de enxofre presente no centro da estrutura do cluster, apresenta a geometria de coordenação tetraédrica.

A Figura 18. representa o núcleo do cluster $[(\text{PhTe})_{12}\text{Hg}_8\text{SBr}_2(\text{Py})_2]\cdot\text{Py}$.

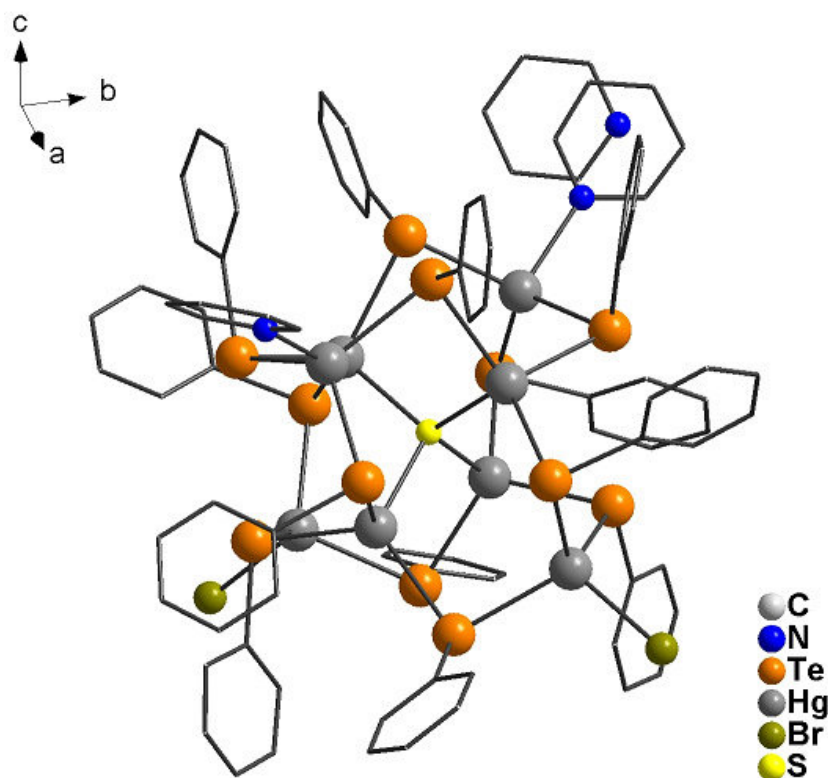


Figura 18. Estrutura do cluster $[(\text{PhTe})_{12}\text{Hg}_8\text{SBr}_2(\text{Py})_2]\cdot\text{Py}$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

³⁸ Modesto, M. I. P. R.; Finoto, S.; Casagrande, G. A.; Raminelli, C.; Lang, E. S.; Back, D. F.; Oliveira, S. L.; Martines, M. A. U. *Inorg. Chim. Acta*, 392, 103, 2012.

Também em 2012, Lago e colaboradores³⁹ obtiveram através da síntese de $(\text{SePh})_2\text{Hg}$ com $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ em solvente coordenante DMF, um novo cluster $[\text{Hg}_8\text{S}(\text{SCN})_2(\text{SePh})_{12}(\text{dmf})_2]$, e um polímero de coordenação 2D $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{SePh})]_n$.

A estrutura molecular do cluster possui um átomo central de enxofre ligado a quatro átomos de mercúrio, formando um tetraedro. Onde cada um destes átomos de mercúrio estão ligados a três grupamentos fenil-selênio, e sua esfera de coordenação é completada por grupamentos tiocianato e moléculas do solvente dmf, formando uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida, representada na Figura 19.

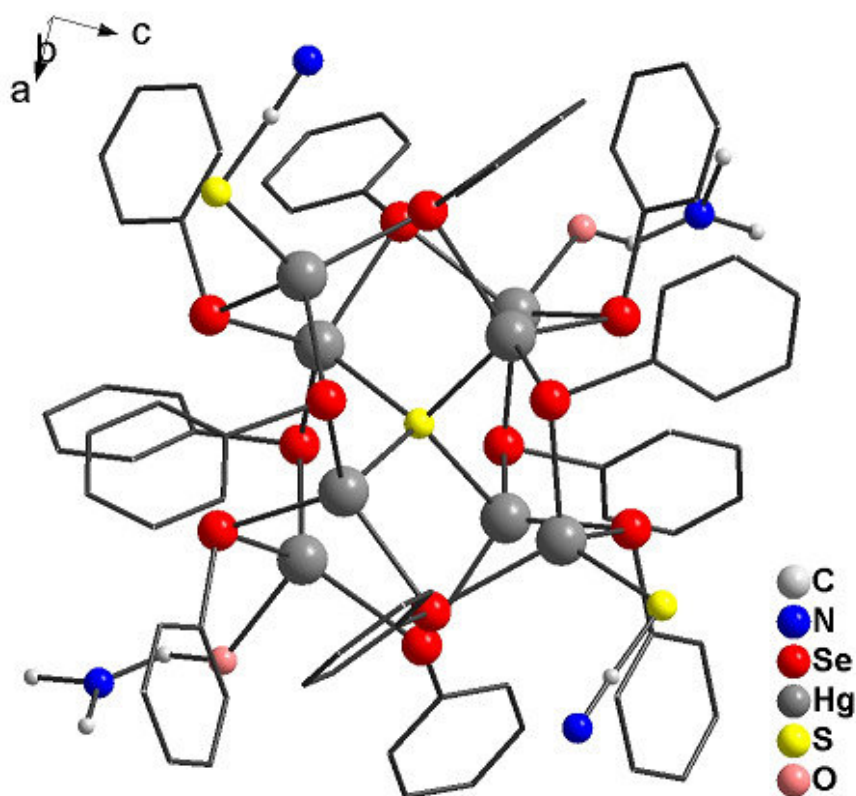


Figura 19. Estrutura do cluster $[\text{Hg}_8\text{S}(\text{SCN})_2(\text{SePh})_{12}(\text{dmf})_2]$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

³⁹ Lago, A. B.; Lang, E. S.; Tirloni, B.; Vásquez-López, E. M. *Polyhedron*, 43, 170, 2012.

O polímero $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{SePh})]_n$, apresenta seus átomos de mercúrio e selênio em forma de cadeias, em zig-zag ao longo do eixo c com os anéis fenílicos em pontos alternados, para cima e para baixo, os ligantes SCN vinculam essas correntes ao longo do eixo b . Onde os átomos de mercúrio apresentam a geometria de coordenação tetraédrica distorcida, e a esfera de coordenação é completada por Se_2NS , a Figura 20. representa a estrutura do polímero.

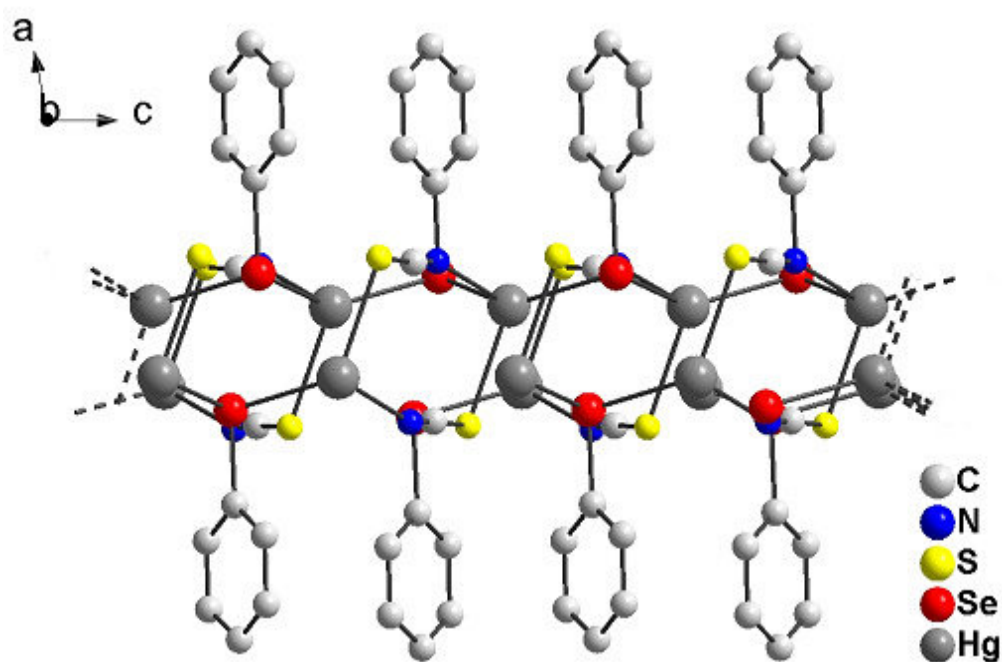


Figura 20. Estrutura do polímero $[\text{Hg}(\text{SCN})(\text{SePh})]_n$, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais e Métodos

Os reagentes (PhSeSePh, Hg⁰, KSCN, HgCl₂), e os solventes foram obtidos comercialmente (Aldrich® ou Sigma®) e utilizados sem purificação adicional.

4.1.1 Análise Elementar

As análises elementares dos compostos obtidos foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*), no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP), a partir das amostras devidamente purificadas de cada composto. Foram determinadas as porcentagens de C, H, e N para o composto **1**; e C, H para o composto **2**.

4.1.2 Ponto de Fusão

O ponto de fusão dos compostos sintetizados foi realizado em um aparelho Instruterm modelo DF-3600.

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

As análises de espectroscopia no infravermelho dos compostos obtidos foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Nicolet Nexux 650, que abrange uma janela espectral de 4000-450 cm⁻¹, com acessório de detecção por fotoacústica.

4.1.4 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia no raman foram realizadas utilizando laser de Ar⁺ de 514,5 nm, e monocromador Horiba Jobin Yvon IHR - 320.

4.1.5 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção obtidos para os compostos **1** e **2**, na região do ultravioleta-visível no estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro (USB4000, Ocean Optics), através da reflectância difusa. As amostras foram preparadas por dispersão em KBr, e MgO em pó foi utilizado como referência (100% reflectância), e uma lâmpada de xenon pulsada (PX-2, Ocean Optics) foi utilizada como fonte de radiação.

Os espectros de absorção obtidos para o composto **1**, na região do ultravioleta-visível em solução foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 50, que abrange uma janela de varredura de 800-200 nm. As análises foram realizadas utilizando-se o solvente diclorometano, e cubetas de quartzo com capacidade de 4,0 mL com 1 cm de caminho óptico.

4.1.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

As análises de energia dispersiva de raios-X foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6380LV), equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X Thermo Scientific Noran System SIX.

4.1.7 Difração de Raios-X em Monocristal

As coletas dos dados de difração de raios-X dos cristais obtidos foram realizadas em um Difratorômetro Bruker Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector), utilizando a radiação de Mo $K\alpha$ (0,71073 Å) com um monocromador de grafite. As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁰ Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL-97⁴¹ através do método de matriz completa/ mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não hidrogenóides, e os átomos de hidrogênio foram incluídos nas suas posições

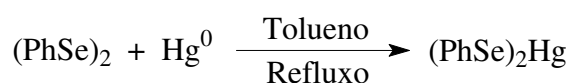
⁴⁰ Sheldrich, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.

⁴¹ Sheldrich, G. M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.

teóricas ideais. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas ORTEP⁴² e DIAMOND.⁴³

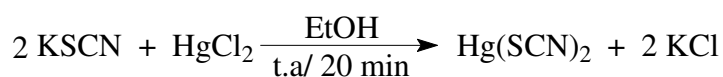
4.2 Síntese dos Materiais de Partida

4.2.1 Síntese do (PhSe)₂Hg²⁴



Em um balão volumétrico de 50 mL, adicionou-se 0,6240g (2 mmol) de difenildisseleneto e 15 mL de tolueno, logo após, acrescentou-se 0,4012g (2 mmol) de mercúrio elementar. A reação foi mantida sob refluxo, à 120 °C, por 8 horas, após este período houve a formação de sólido em forma de placas de coloração amarela, o qual foi filtrado e seco. Obteve-se um sólido cristalino, estável ao ar, com rendimento de 70%, 0,7175g, baseado no (PhSe)₂.

4.2.2 Síntese do Hg(SCN)₂⁴⁴



Em um Becker de 25 mL adicionou-se 1,2242g (12,6 mmol) de KSCN e 15 mL de etanol, em um balão volumétrico de 50 mL adicionou-se 1,7110g (6,3 mmol) de HgCl₂ e 15 mL de etanol, após total solubilização acrescentou-se neste balão a solução do Becker, mantendo esta reação sob agitação por 20 minutos à temperatura ambiente.

⁴² Farrujia, L. J. "ORTEP 3 Program for Ellipsoid of Crystal Structures". *J. Appl. Cryst.*, 30, **1997**.

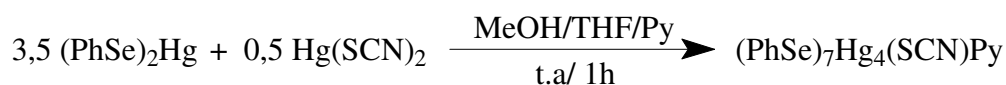
⁴³ Branderburg, K.; Berndt, M. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System". *J. Appl. Cryst.*, 32, 1028, **1999**.

⁴⁴ Ohlweiler, O. A. *Química Analítica Qualitativa*, Vol. 1, LTC, São Paulo, **1984**.

Obteve-se a formação de um precipitado branco, que foi filtrado e lavado com etanol. Com rendimento aproximado de 68%, 1,3513g.

4.3 Síntese dos Compostos

4.3.1 Síntese do Composto 1: [(PhSe)₇Hg₄(SCN)Py]_n

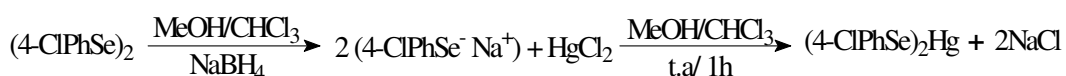


Em um balão volumétrico de 50 mL, adicionou-se 0,1794g (0,35 mmol) de (PhSe)₂Hg e 5 mL de tetrahydrofurano + 5 mL de metanol, após total solubilização do reagente adicionou-se 0,0158g (0,05 mmol) de Hg(SCN)₂. Logo após acrescentou-se 2 mL de piridina, a reação foi mantida em agitação por 1 hora à temperatura ambiente. Obteve-se uma solução límpida de coloração amarela, a qual foi filtrada e mantida em repouso, após 3 dias foram obtidos cristais amarelos em forma de agulhas, estáveis ao ar, ponto de fusão de 138-140 °C, e rendimento aproximado de 42%, 0,0850g, baseado no (PhSe)₂Hg.

Análise Elementar: **Experimental:** C= 27,71%, H= 1,91%, N= 1,31%; **Teórico:** C= 28,35%, H= 1,96%, N= 1,37%.

EDX: **Experimental:** Hg= 60,6%, Se= 39,5%; **Teórico:** Hg= 57,8%, Se= 39,8%.

4.3.2 Síntese do Composto 2: [(4-ClPhSe)₂Hg]_n



Em um balão volumétrico de 50 mL, adicionou-se 0,3820g (1 mmol) de (4-ClPhSe)₂ e 6 mL de metanol + 6 mL de clorofórmio, após total solubilização do reagente adicionou-se 0,7562g (2 mmol) de NaBH₄. Logo após acrescentou-se 0,2715g (1 mmol) de HgCl₂ previamente solubilizado em 6 mL metanol, a reação foi mantida em agitação por 1 hora à temperatura ambiente. Obteve-se um precipitado de coloração amarela, que foi filtrado e seco, rendimento aproximado de 85%, 0,4950g, baseado no (4-ClPhSe)₂.

O precipitado obtido foi recristalizado em uma mistura de 5 mL de tetrahydrofurano + 5 mL de metanol + 2 mL piridina com leve aquecimento, à 35 °C, após 3 dias foram obtidos cristais amarelos em forma de agulhas, estáveis ao ar, ponto de fusão de 218-220 °C, que foram analisados pela técnica de cristalografia de raios-X em monocristal.

Análise Elementar: **Experimental:** C= 24,61%, H= 1,31%; **Teórico:** C= 24,78%, H= 1,38%.

EDX: **Experimental:** Hg= 52,7%, Se= 35,9%, Cl= 11,3; **Teórico:** Hg= 46,7%, Se= 36,7%, Cl= 16,5%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

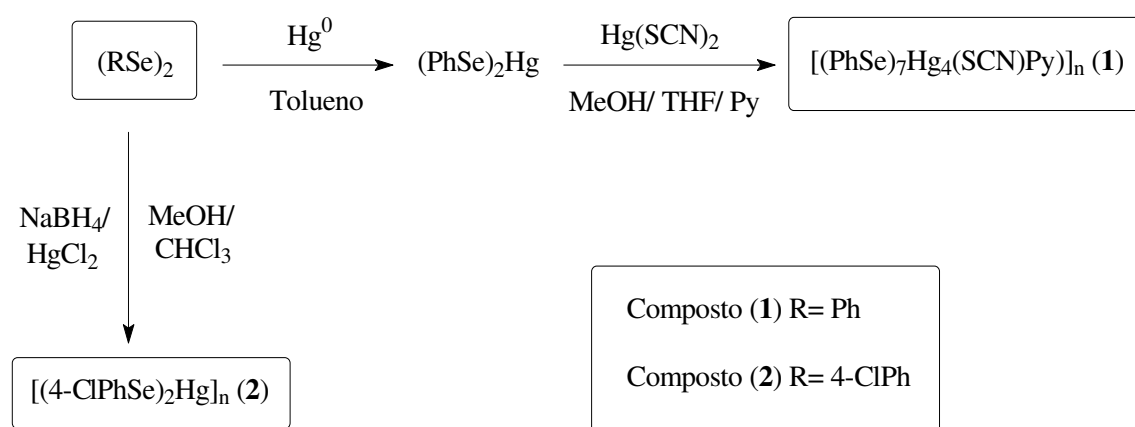
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Considerações Gerais Envolvendo a Síntese dos Compostos 1 e 2

Neste trabalho, descreve-se a síntese e caracterização de duas estruturas baseadas em disselenetos de mercúrio (II). Ambos compostos são inéditos, sendo um cluster polimérico (**1**), e um polímero de coordenação (**2**).

A rota sintética do composto **1**, inicia-se com a síntese do composto $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, uma vez que este composto foi utilizado com precursor organometálico e fonte de átomos pesados, sendo assim considerado um bloco básico na montagem da estrutura do composto **1**. Na síntese do composto **2**, foi utilizado o agente redutor borohidreto de sódio, para assim gerar as espécies aniônicas $(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}^-$ que reagem com HgCl_2 levando a formação do composto **2**.

As reações dos compostos ocorrem em temperatura ambiente, por um período de 1 hora. Tem-se o balanceamento equacional das reações, visando total aproveitamento de átomos, e assim evitar a geração de subprodutos indesejados. Embora o rendimento da reação do composto **1** tenha sido de 48%, este valor é considerado aceitável, já que as reações de clusters comumente ocorrem em baixos rendimentos. O Esquema abaixo descreve de forma geral, as reações de obtenção dos compostos **1** e **2**.



As estruturas dos compostos foram obtidas através da técnica de difração de raios-X em monocristal.

A Tabela 1. resume os principais dados de intensidade e refinamento dos cristais.

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 1 e 2.

	Composto 1	Composto 2
Fórmula empírica	C ₄₈ H ₄₀ Hg ₄ N ₂ SSe ₇	C ₁₂ H ₈ HgSe ₂ Cl ₂
Massa molar	2031,96	581,61
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$	Monoclínico, $P2_1/n$
<i>Dimensões da cela unitária</i>		
a (Å)	13,9991(5)	17,8981(11)
b (Å)	24,2237(8)	4,1747(3)
c (Å)	15,2676(6)	19,1529(13)
β (°)	101,814(2)	97,875(4)
Volume (Å ³)	5067,7(3)	1417,59(17)
Z/ densidade calculada (g.m ⁻³)	4/ 2,663	4/ 3,438
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	17,185	16,387
$F(000)$	3664	1360
Tamanho do Cristal (mm)	0,05 x 0,07 x 0,20	0,10 x 0,11 x 0,70
Região de varredura angular θ (°)	1,49 a 26,82	2,30 a 27,31
Região de varredura dos índices	-17 $\leq h \leq 17$ -30 $\leq k \leq 30$ -18 $\leq l \leq 19$	-23 $\leq h \leq 23$ -5 $\leq k \leq 4$ -24 $\leq l \leq 24$
Número de reflexos coletados	72482	20999
Número de reflexos independentes	10801	3188
Integralidade da medida	99,4%	99,3%
Dados/ restrições/ parâmetros	10801/ 0 /547	3188/ 0 /154
Goodness-of-fit em F^2	0,895	1,039
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0550$ $wR_2 = 0,1160$	$R_1 = 0,0267$ $wR_2 = 0,0584$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,1008$ $wR_2 = 0,1284$	$R_1 = 0,0450$ $wR_2 = 0,0667$
Densidade Eletrônica residual (e Å ⁻³)	2,491 e -3,646	1,013 e -0, 693

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

5.2 Estrutura Cristalina e Molecular do Composto 1

O composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*).⁴⁵ As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial $P2_1/c$ estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$.

<i>Domínio da condição</i>	<i>Reflexão</i>	<i>Condição de Reflexão</i>	<i>Interpretação</i>
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	Operador c
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador 2_1
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador 2_1

A unidade assimétrica do composto **1** é formada por sete grupamentos PhSe^- conectados a quatro átomos de mercúrio, por ligações (Se–Hg) de 2,5489(13) Å - 2,7313(13) Å, que está em consonância com os dados relatados na literatura.^{34,37,39}

A esfera de coordenação dos átomos de mercúrio é completada pelo grupamento (SCN) e uma molécula de piridina.

A Figura 21. ilustra a unidade assimétrica do composto **1** obtida por difração de raios-X em monocristal.

⁴⁵ Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2nd ed., The International, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda, **1987**.

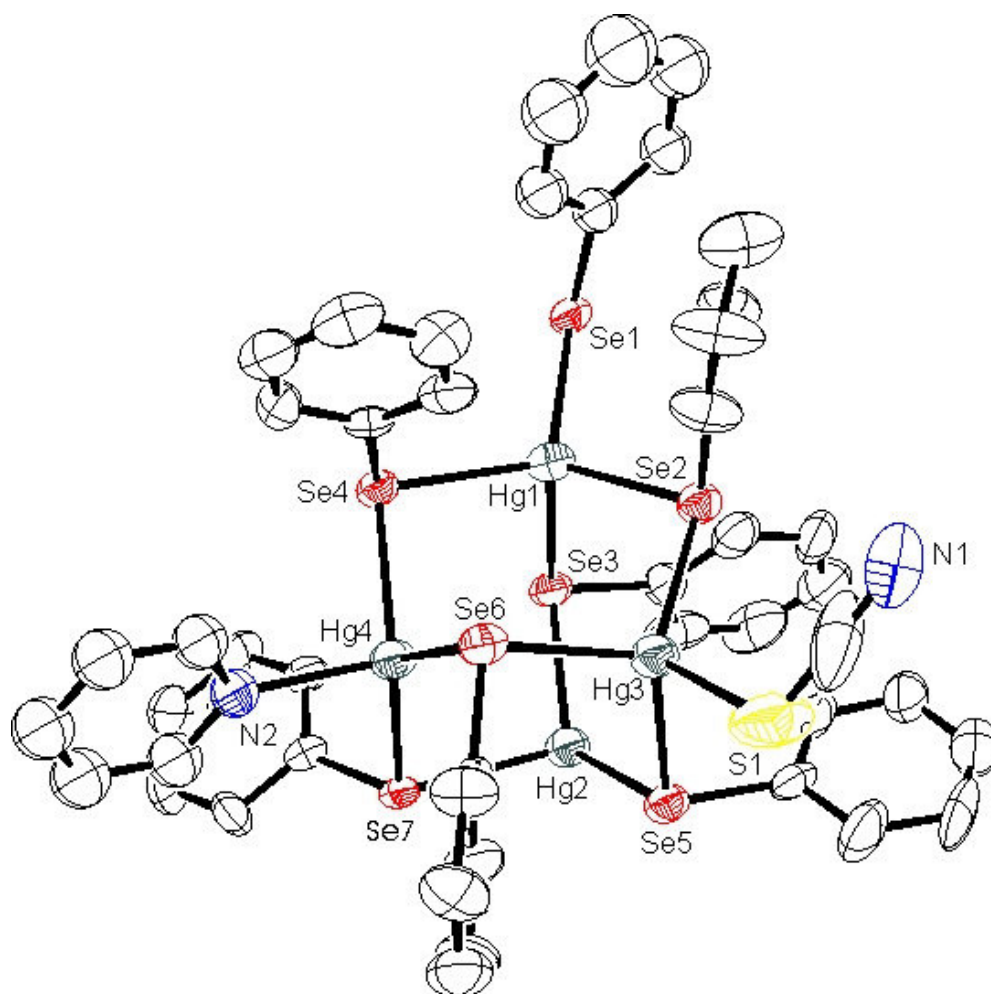


Figura 21. Projeção ORTEP⁴² da unidade assimétrica do cluster $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A estrutura molecular do composto **1** apresenta-se na forma de gaiola adamantóide, a qual é comum entre os clusters de calcogenetos ligados a átomos de mercúrio.^{7,8} A Figura 22a. representa a estrutura em gaiola adamantóide, onde (E) são os átomos de calcogênio, e (M) são os átomos de metais, com a esfera de coordenação completada por ligantes ou por átomos de calcogênios.

No caso o átomo Hg(4), presente no composto **1**, sua esfera de coordenação é completada pela ligação com o átomo de nitrogênio proveniente da molécula de piridina, e no átomo Hg(3) a esfera de coordenação é completada por um átomo de enxofre, pertencente ao grupamento tiocianato, representados na Figura 22b.

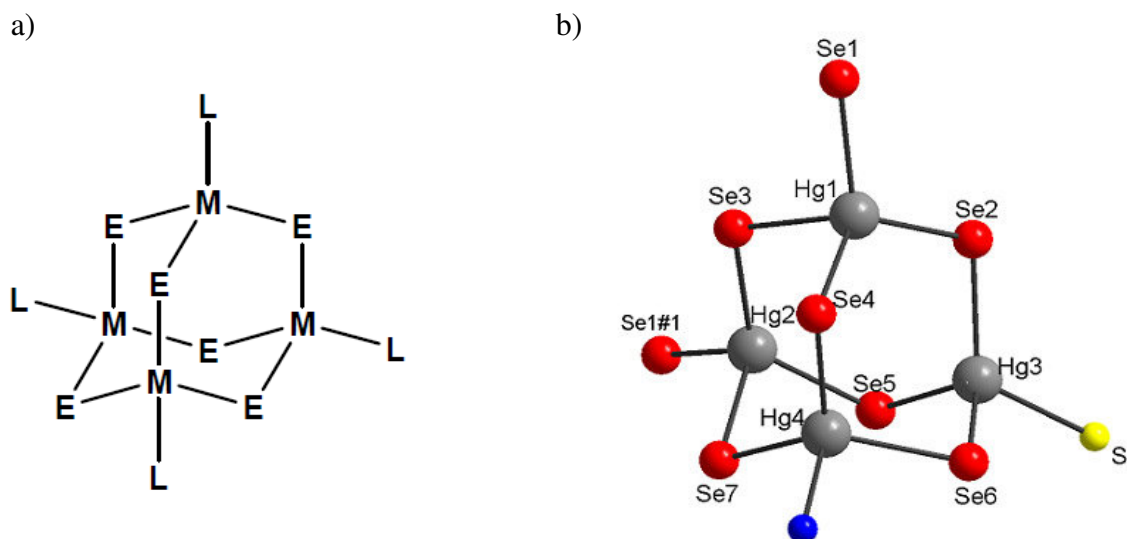


Figura 22.a) Estrutura de uma gaiola adamantóide, **b)** Estrutura do composto **1** na forma de gaiola adamantóide.

A associação das unidades assimétricas ocorrem através de ligações intermoleculares do tipo μ_2 -Se(1)-Hg(2)#1 de 2,6933(13) Å, formando a cadeia polimérica ao longo do eixo cristalográfico *c*, conforme representa a Figura 23. Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural do cluster estão selecionados na Tabela 3.

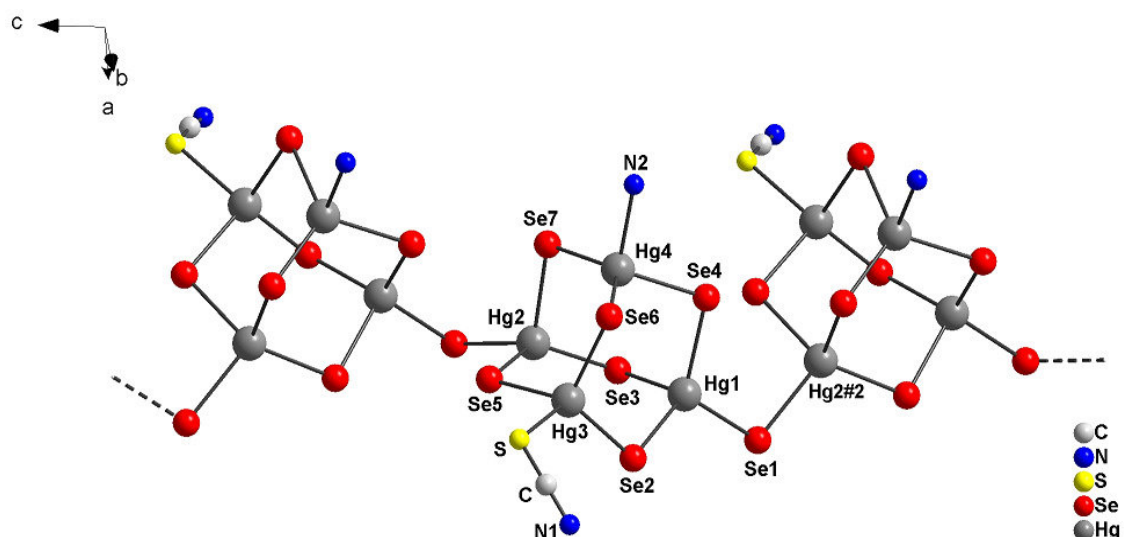


Figura 23. Cadeia polimérica do composto **1**, ao longo do eixo cristalográfico *c*. Os átomos de hidrogênio, e os grupamentos fenilas foram omitidos para maior clareza.

Tabela 3. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1**.

<i>Comprimentos de Ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
N(2)–Hg(4)	2,406(6)	Hg(1)–Se(1)–Hg(2)#1	103,43(4)
S–Hg(3)	2,593(5)	Hg(3)–Se(2)–Hg(1)	106,99(5)
Se(1)–Hg(1)	2,6454(13)	Hg(2)–Se(3)–Hg(1)	106,30(5)
Se(1)–Hg(2)#1	2,6933(13)	Hg(4)–Se(4)–Hg(1)	100,57(4)
Se(3)–Hg(1)	2,7085(13)	Se(1)–Hg(1)–Se(2)	114,40(4)
Se(3)–Hg(2)	2,6005(13)	Se(2)–Hg(1)–Se(3)	104,65(4)
Se(4)–Hg(1)	2,6643(13)	Se(3)–Hg(2)–Se(1)#2	111,03(4)
Se(5)–Hg(2)	2,6377(13)	Se(3)–Hg(2)–Se(7)	107,27(4)
Se(6)–Hg(3)	2,6561(14)	Se(5)–Hg(2)–Se(7)	94,93(4)
Se(7)–Hg(4)	2,5489(13)	Se(1)#2–Hg(2)–Se(7)	110,29(4)
Se(7)–Hg(2)	2,7313(13)	Se(7)–Hg(4)–Se(6)	128,29(4)
Hg(2)–Se(1)#2	2,6933(13)	N(2)–Hg(4)–Se(4)	104,22(19)

Operadores de simetria: #1 $x, -y+1/2, z-1/2$; #2 $x, -y+1/2, z+1/2$

Todos os átomos de mercúrio presentes nesta estrutura, apresentam geometria de coordenação tetraédrica distorcida.^{34,38} Pela análise dos seus ângulos, que são próximos a 109°, como o átomo Hg(2) representado na Figura 24. que possui ângulos de 111,03° para Se(3)–Hg(2)–Se(1)#1; 107,27° para Se(3)–Hg(2)–Se(7); 94,93° para Se(7)–Hg(2)–Se(5); e 101,20° para Se(5)–Hg(2)–Se(1)#1.

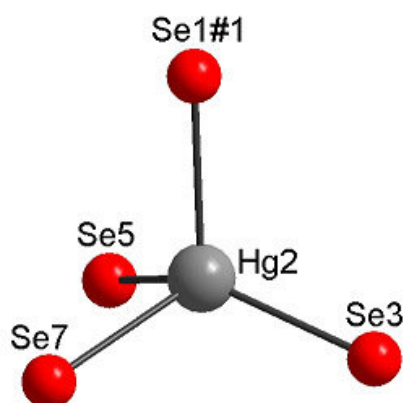


Figura 24. Geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de Hg(2). Os átomos de hidrogênio, e os grupamentos fenilas foram omitidos para maior clareza.

A reprodução do conteúdo de célula unitária para o composto **1** possui os seguintes operadores de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) paralelo à direção cristalográfica $[010]$; eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1) na direção cristalográfica $[010]$ e centros de inversão localizados nos vértices, no centro das arestas e no centro da célula unitária. A Figura 25a. representa as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*,⁴⁵ e a Figura 25b. representa a projeção do composto **1** no plano cristalográfico ac .

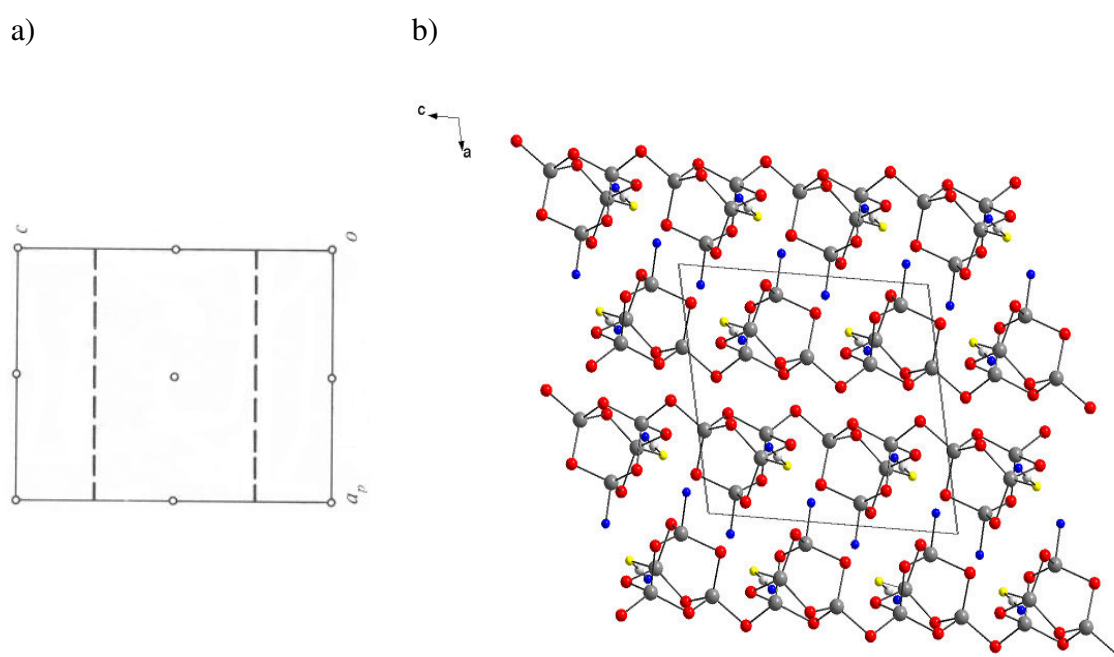


Figura 25. a) Representação dos operadores de simetria glide plane (c) e centros de inversão (b) pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$, b) Reprodução sistemática do composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$, pelos operadores (2_1) e (c). Os átomos de hidrogênio, e os grupamentos fenilas foram omitidos para maior clareza.

Para melhor visualização do eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1) tem-se na Figura 26a. os operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$, e na Figura 26b. a projeção da célula unitária do composto **1** no plano ab .

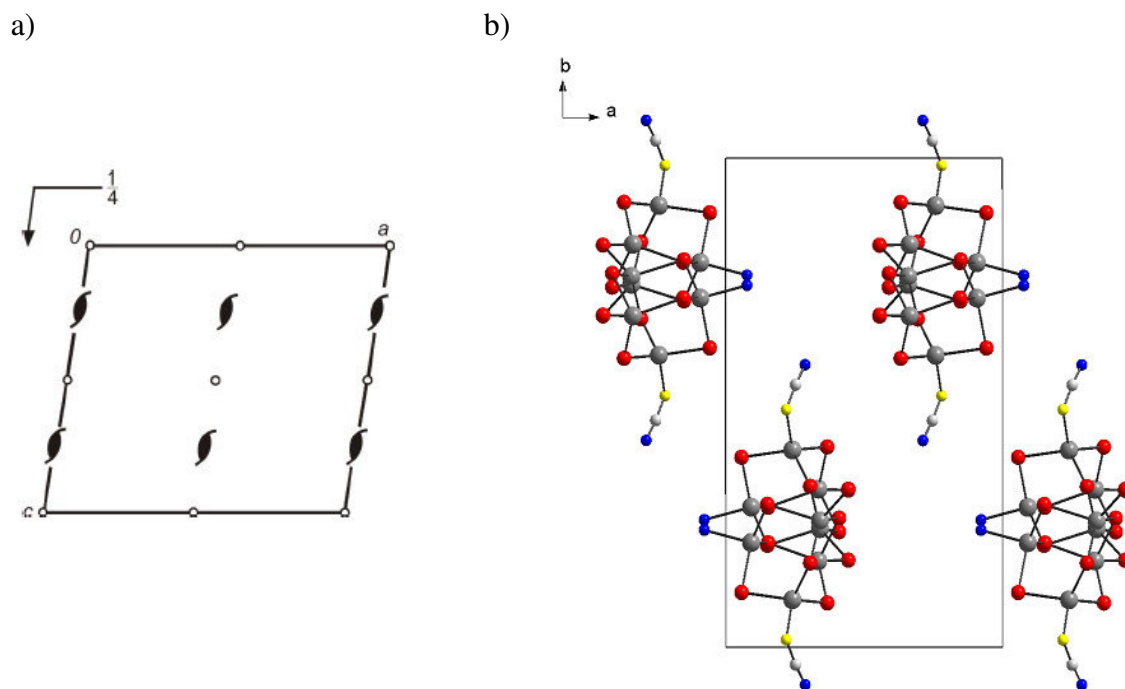


Figura 26. Representação dos operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$, com ênfase no operador (2_1) , **b)** Reprodução sistemática da unidade assimétrica do cluster $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ pelos operadores (2_1) e (c) . Os átomos de hidrogênio, e os grupamentos fenilas foram omitidos para maior clareza.

5.3 Estrutura Cristalina e Molecular do Composto 2

O polímero de coordenação $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ cristaliza no sistema monoclinico, no grupo espacial $P2_1/n$, (N° 14 – *International Tables for Crystallography*).⁴⁵ As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial $P2_1/n$ estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/n$.

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

A unidade assimétrica do composto **2** é formada por um átomo de mercúrio que está ligado à dois átomos de selênio, através das ligações Hg–Se(1) de 2,5097(6) Å e Hg–Se(2) de 2,5211(6) Å. Estas ligações Se(1)–Hg–Se(2), apresentam geometria de coordenação aproximadamente linear, com ângulo de 162,61°. A Figura 27. ilustra a unidade assimétrica do composto **2** obtida por difração de raios-X em monocristal.

Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural do composto **2**, estão selecionados na Tabela 5.

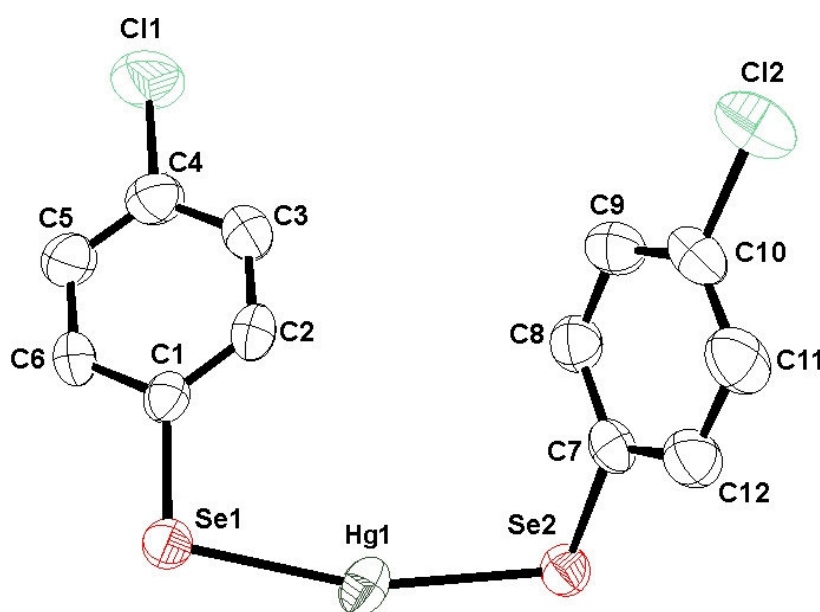


Figura 27. Projeção ORTEP⁴² da unidade assimétrica do composto **2** [(4-ClPhSe)₂Hg]_n, átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2**.

<i>Comprimentos de Ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
Hg–Se(1)	2,5097(6)	Se(1)–Hg–Se(2)	162,61(2)
Hg–Se(2)	2,5211(6)	Se(1)–Hg···Se(2)#1	95,547(19)
Hg···Se(2)#1	2,9566(6)	Se(2)#1···Hg···Se(2)#3	84,14(2)
Hg···Se(1)#2	2,9602(6)	Se(2)#3···Hg–Se(2)	87,53(2)
Hg···Se(2)#3	3,438(1)	Se(2)–Hg···Se(1)#2	90,43(2)
Se(1)···Hg#3	2,9602(6)	Se(1)–Hg···Se(1)#2	99,166(18)
Se(2)···Hg#1	2,9566(6)	Se(2)–Hg···Se(2)#1	95,579(17)

Operadores de simetria: #1 -x, -y+1, -z+1; #2 x, y-1, z; #3 x, y+1, z

A análise dos dados cristalográficos revelou que o átomo de mercúrio presente na molécula do composto **2**, além das ligações covalentes, apresenta também interações intermoleculares com os átomos de selênio das moléculas vizinhas, sendo $\text{Hg}\cdots\text{Se}(2)\#1$ de 2,9566(6) Å, estas interações apresentam caráter de ligações secundárias, pois estão acima dos raios covalentes previstos por Pauling (2,61 Å),⁴⁶ e abaixo da soma dos raios de Van der Waals encontrados para $\text{Hg}\cdots\text{Se}$ (3,45 Å)²² e (3,95 Å).⁴⁷ Formando assim uma estrutura dimérica, representada na Figura 28.

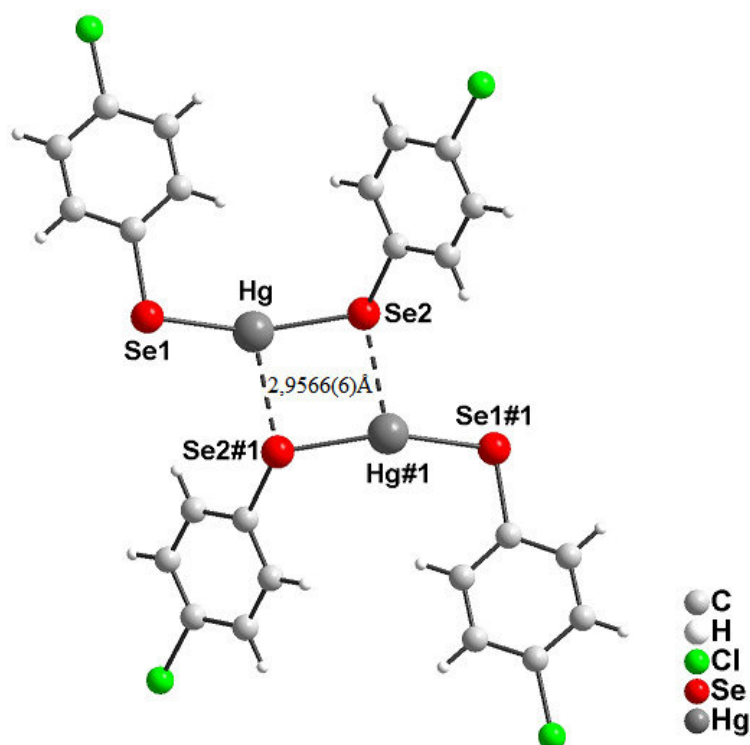


Figura 28. Representação da estrutura dimérica do composto **2**, com destaque as ligações secundárias $\text{Hg}\cdots\text{Se}(1)\#2$ de 2,9566(6) Å.

Além destas últimas, os átomos de mercúrio realizam duas ligações intermoleculares com outros átomos de selênio das moléculas vizinhas, sendo estas as ligações secundárias $\text{Hg}\cdots\text{Se}(1)\#2$ de 2,9602(6) Å, e $\text{Hg}\cdots\text{Se}(2)\#3$ de 3,438(1) Å.

⁴⁶ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3ª ed., Cornell University Pres, Ithaca, NY, **1960**.

⁴⁷ Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.*, **37**, 871, **2001**.

Como consequência da participação das ligações secundárias no composto **2**, tem-se a formação de uma estrutura polimérica ao longo do eixo *b*, representada na Figura 29.

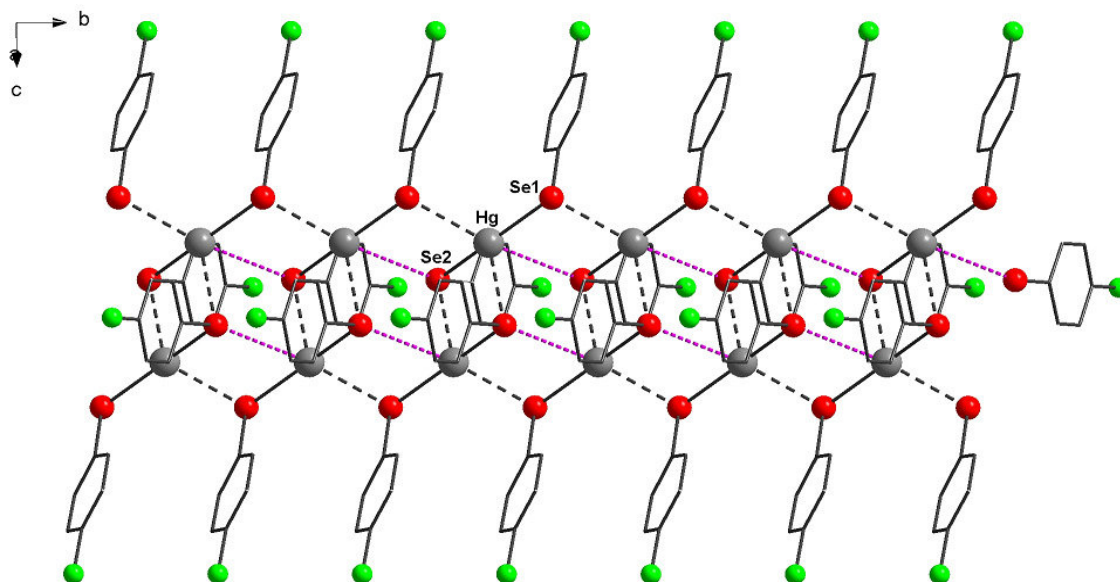


Figura 29. Representação da estrutura polimérica do composto **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Para melhor visualização, tem-se na Figura 30. a projeção da estrutura polimérica do composto **2**, formada por átomos de mercúrio e selênio, enfatizando as diferentes ligações secundárias, em destaque a ligação Hg...Se(2)#3 de 3,438(1) Å.

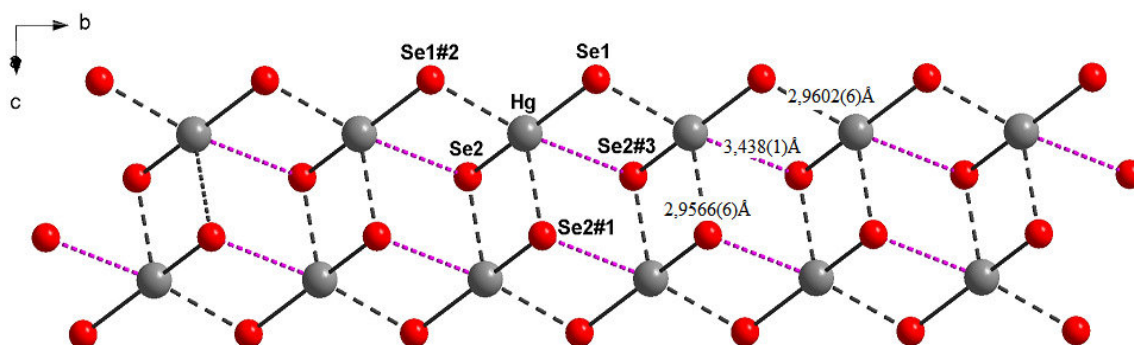


Figura 30. Representação da estrutura polimérica, enfatizando as diferentes ligações secundárias para o composto **2**. Os átomos de hidrogênio, cloro, e carbono foram omitidos para maior clareza.

Em relação aos átomos de mercúrio na estrutura polimérica, ao realizarem as ligações covalentes, e as três ligações secundárias com os átomos de selênio, estes tornam-se pentacoordenados, com ângulos de $95,54^\circ$ para Se(1)–Hg···Se(2)#1; de $84,14^\circ$ para Se(2)#1···Hg···Se(2)#3; de $87,53^\circ$ para Se(2)#3···Hg–Se(2); de $90,43^\circ$ para Se(2)–Hg···Se(1)#2; e de $99,16^\circ$ para Se(1)–Hg···Se(1)#2. Assim atribui-se ao átomo de mercúrio a geometria de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida, conforme precedentes registrados na literatura.^{48,49}

A Figura 31. representa a esfera de coordenação de um átomo de mercúrio, presente na estrutura polimérica do composto **2**, formando a geometria de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida.

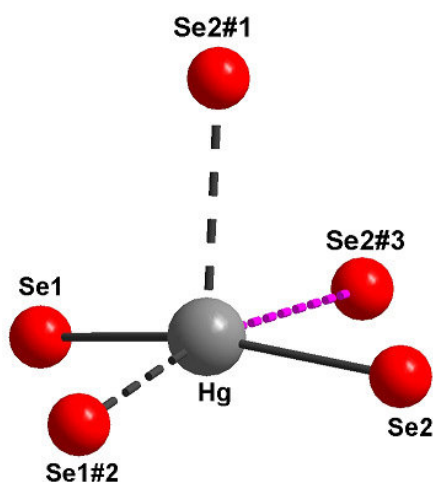


Figura 31. Representação da esfera de coordenação do átomo de mercúrio do composto **2**, formando a geometria de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida.

A reprodução da cela unitária para o composto **2** pode ser prevista pela análise das operações de simetria, como um eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1), um centro de inversão e um plano de espelhamento-translação (n) pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$. A Figura 32a. representa os operadores de simetria contidas no diagrama

⁴⁸ Das, S.; Bhar, K.; Chattopadhyay, S.; Mitra, P.; Smith, V. J.; Barbour, L. J.; Ghosh, B. K. *Polyhedron*, **38**, 26, **2012**.

⁴⁹ Mahmoudi, G.; Morsali, A. *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 3238, **2009**.

da *International Tables for Crystallography*⁴⁵ e a Figura 32b. representa a projeção do plano cristalográfico *ac* para o composto **2**.

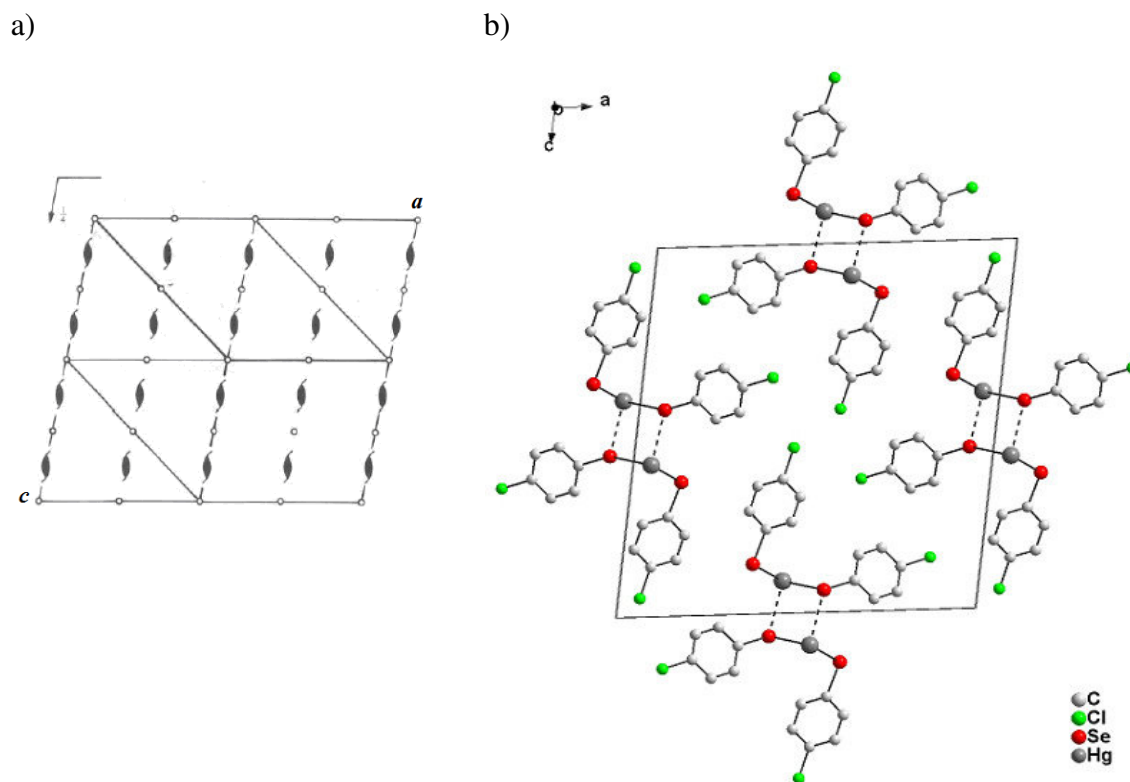


Figura 32. a) Representação dos operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$, b) Projeção do plano cristalográfico *ac* para o composto **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Para melhor visualização do eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1) tem-se na Figura 33a. os operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$, e na Figura 33b. a projeção do plano cristalográfico *ab* para o composto **2**.

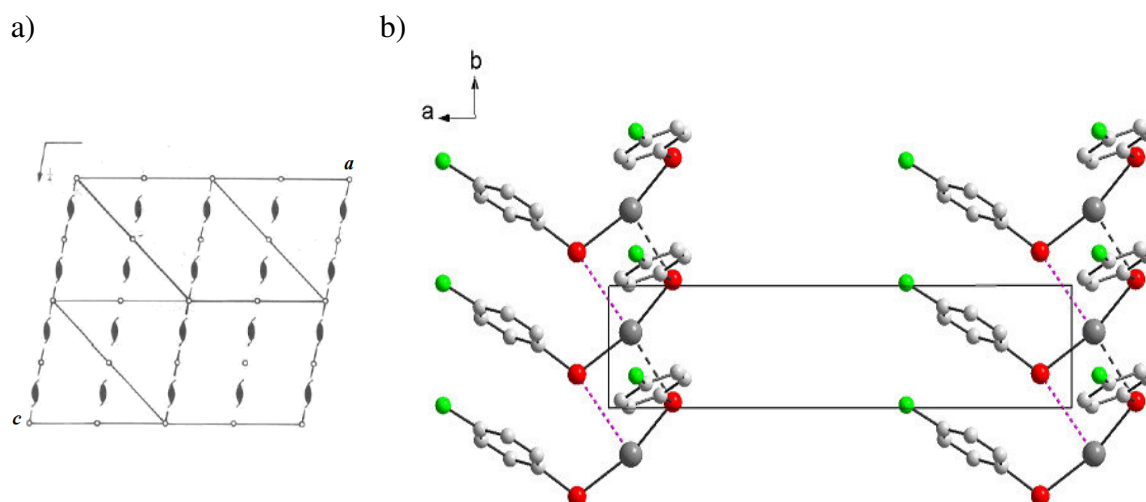


Figura 33. a) Representação dos operadores de simetria pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$, b) Projeção do plano cristalográfico ab para o composto **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

5.4 Análise Elementar e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Realizou-se as caracterizações através da análise elementar e da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) para os compostos **1** e **2**, para assim confirmar a composição e proporção dos átomos presentes nos compostos.

Para o composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ foi realizada a análise elementar para átomos C, H, N. De forma complementar foi realizada a análise através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), para determinar a porcentagem de átomos pesados, Hg e Se. A Tabela 6. representa os valores obtidos através da análise elementar e EDX para o composto **1**.

Tabela 6. Análise Elementar e EDX para o composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$.

Análises	Análise Elementar			EDX	
	% C	% H	% N	% Hg	% Se
Experimental	27,71	1,91	1,31	60,6	39,5
Teórico	28,35	1,96	1,37	57,8	39,8

Para o composto **2** [(4-ClPhSe)Hg]_n foi realizada a análise elementar para átomos C, H. De forma complementar foi realizada a análise através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, para determinar a porcentagem de átomos pesados, Hg, Se e Cl. A Tabela 7. representa ao valores obtidos através da análise elementar e EDX para o composto **2**.

Tabela 7. Análise Elementar e EDX para o composto **2** [(4-ClPhSe)₂Hg]_n.

Análises	Análise Elementar		EDX		
	% C	% H	% Hg	% Se	% Cl
Experimental	24,61	1,31	52,7	35,9	11,3
Teórico	24,78	1,38	46,7	36,7	16,5

5.5 Espectroscopias no Infravermelho e Raman

As espectroscopias no Infravermelho e Raman foram utilizadas como análises complementares nas investigações de aspectos estruturais envolvidos para a caracterização e atribuição dos principais modos vibracionais dos compostos preparados.

Elaborou-se uma investigação detalhada à partir dos precursores sintéticos, comparando os espectros obtidos destes juntamente com os espectros dos compostos **1** e **2**. Onde as técnicas de Infravermelho e Raman complementam-se, já que alguns modos vibracionais são apenas detectados em uma ou outra destas técnicas espectroscópicas.

A Figura 34. representa a análise de Infravermelho para $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, composto 1 $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$, e composto 2 $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$.

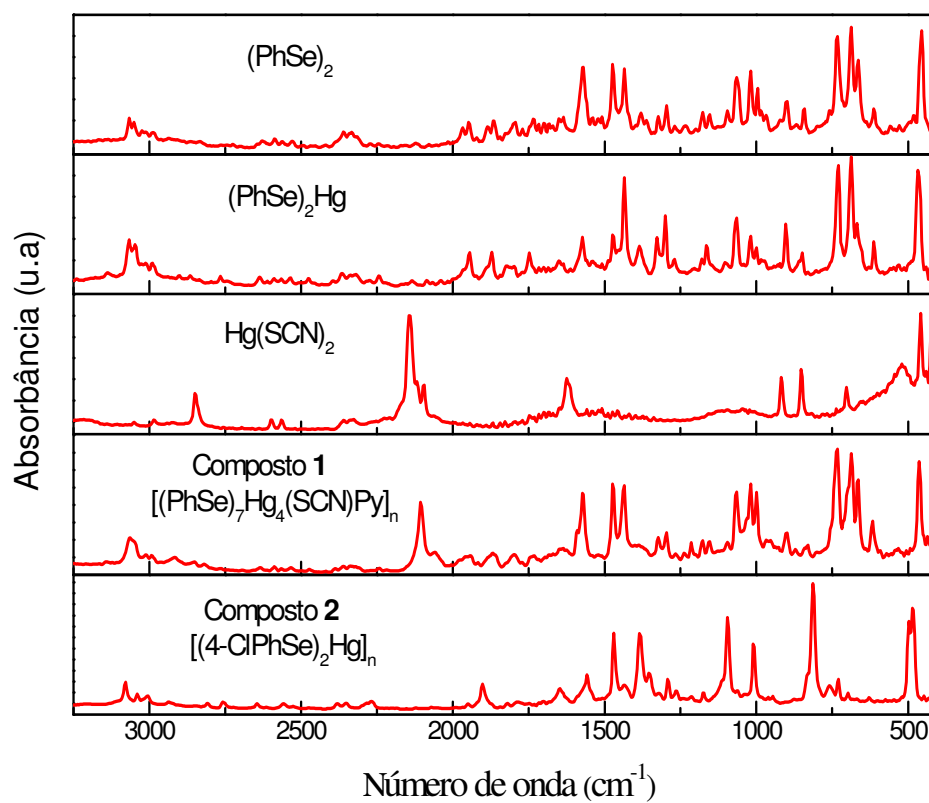


Figura 34. Espectros de Infravermelho obtidos para $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, composto 1 $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$, e composto 2 $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$.

A Tabela 8. reúne as principais bandas e intensidades, obtidas e interpretadas para; $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, compostos **1** e **2** através da análise espectroscópica de Infravermelho.

Tabela 8. Principais bandas em λ (cm^{-1}), e intensidades, obtidas e interpretadas para $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, compostos **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ e **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ no Infravermelho.

$(\text{PhSe})_2$	$(\text{PhSe})_2\text{Hg}$	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	composto 1	composto 2	Modo de Vibração
3062(f)	3064(f)	–	3063(f)	3077(f)	$\nu(\text{C-H})$ aromático
–	–	2140(F)	2105(M)	–	$\nu(\text{S-C}\equiv\text{N})$
1568(M)/ 1478(M)/ 1436(M)	1572(f)/ 1470(f)/ 1434(M)	–	1573(M) 1472(M)/ 1434(M)	1558(M)/ 1384(F)	$\nu(\text{C=C})$
–	–	1623(f)	1573(M)	–	$\nu(\text{C=N})$
1064(f)/ 1021(M)	1066(f)/ 1018(f)	–	1064 (M)/ 1018(M)	1095(F)/ 1010(F)	$\delta(\text{C-H})$ no plano
997(f)/ 897(f)	997 (f)/ 899 (f)	–	999(M)/ 898(f)	813(F)	$\delta(\text{C-H})$ fora do plano
–	–	–	–	813(F)	$\nu(\text{C-Cl})$
738(F)/ 685(M)	731(F)/ 685(F)	–	732(F)/ 686(F)	728(f)	$\delta(\text{C=C})$ no plano
455(F)	463(F)	–	462(F)	485(F)	$\delta(\text{C=C})$ fora do plano

Sendo; ν (estiramento), δ (deformação); (F) forte intensidade, (M) média intensidade, (f) fraca intensidade; (–) ausente.

Através da técnica de Infravermelho foi possível identificar os principais modos vibracionais dos anéis aromáticos, presentes nos materiais de partida $(\text{PhSe})_2$ e $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, os valores observados estão em consonância com os dados já apresentados na literatura.^{50,51}

Para o material de partida $(\text{PhSe})_2$ observamos as seguintes bandas de estiramentos; $\nu(\text{C-H aromatico})$ em 3062 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ em 1568 , 1478 , e 1436 cm^{-1} . E as bandas de deformações; $\delta(\text{C-H no plano})$ 1064 , e 1021 cm^{-1} ; $\delta(\text{C-H fora do plano})$ em 997 , e 897 cm^{-1} ; $\delta(\text{C=C no plano})$ em 738 , e 685 cm^{-1} ; e $\delta(\text{C=C fora do plano})$ em 455 cm^{-1} .

Para o material $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ tem-se as seguintes bandas de estiramentos; $\nu(\text{C-H aromatico})$ em 3064 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ em 1572 , 1470 , e 1434 cm^{-1} . E as bandas de deformações; $\delta(\text{C-H no plano})$ 1066 , e 1018 cm^{-1} ; $\delta(\text{C-H fora do plano})$ em 997 , e 899 cm^{-1} ; $\delta(\text{C=C no plano})$ em 731 , e 685 cm^{-1} ; e $\delta(\text{C=C fora do plano})$ em 463 cm^{-1} .

No espectro obtido do $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ destacam-se, a principal banda referente ao estiramento do grupamento tiocianato $\nu(\text{S-C}\equiv\text{N})$ em 2140 cm^{-1} de forte intensidade, e a banda em 1623 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=N})$, já que neste material pode haver ligações carbono-nitrogênio com características de dupla ligação.

No composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$, observa-se as principais bandas referentes aos anéis aromáticos, sendo $\nu(\text{C-H aromatico})$ em 3063 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ em 1573 , 1472 , e 1434 cm^{-1} ; $\delta(\text{C-H no plano})$ 1064 , e 1018 cm^{-1} ; $\delta(\text{C-H fora do plano})$ em 999 , e 898 cm^{-1} ; $\delta(\text{C=C no plano})$ em 732 , e 686 cm^{-1} ; e $\delta(\text{C=C fora do plano})$ em 462 cm^{-1} . A banda de média intensidade que aparece em 2105 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupamento tiocianato $\nu(\text{S-C}\equiv\text{N})$, e a banda em 1573 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento (C=N) ⁴⁰ derivado do grupamento (SCN) , e também devido à molécula de piridina presente no composto. Assim confirmando através desta técnica que a estrutura do composto **1**, contém fragmento presentes nos materiais de partida $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ e $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

⁵⁰ Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6^a ed., LTC, Rio de Janeiro, **2000**.

⁵¹ Fereyduni, E.; Rofouei, M. K.; Kamaee, M.; Ramalingam, S.; Sharifkhani, S. M. *Spectrochim. Acta, Parte A*, *90*, 193, **2012**.

A espectroscopia no Infravermelho identificou para o composto **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$, os principais modos vibracionais dos anéis aromáticos presentes em sua estrutura, com as seguintes bandas de estiramentos; $\nu(\text{C-H aromatico})$ em 3077 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ em 1558 , e 1384 cm^{-1} ; $\delta(\text{C-H no plano})$ 1095 , e 1010 cm^{-1} ; $\delta(\text{C-H fora do plano})$ em 813 cm^{-1} ; $\delta(\text{C=C no plano})$ em 728 cm^{-1} ; e $\delta(\text{C=C fora do plano})$ em 485 cm^{-1} . De acordo com os dados descritos na literatura também podemos atribuir à banda de forte intensidade que ocorre em 813 cm^{-1} , para o estiramento $\nu(\text{C-Cl})$.⁵⁰ Confirmando assim através desta técnica espectroscópica a presença do grupamento orgânico, e a ligação carbono-cloro derivados do seu material de partida.

A Figura 35. apresenta os espectros obtidos para $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, e compostos **1** e **2** através da análise Raman.

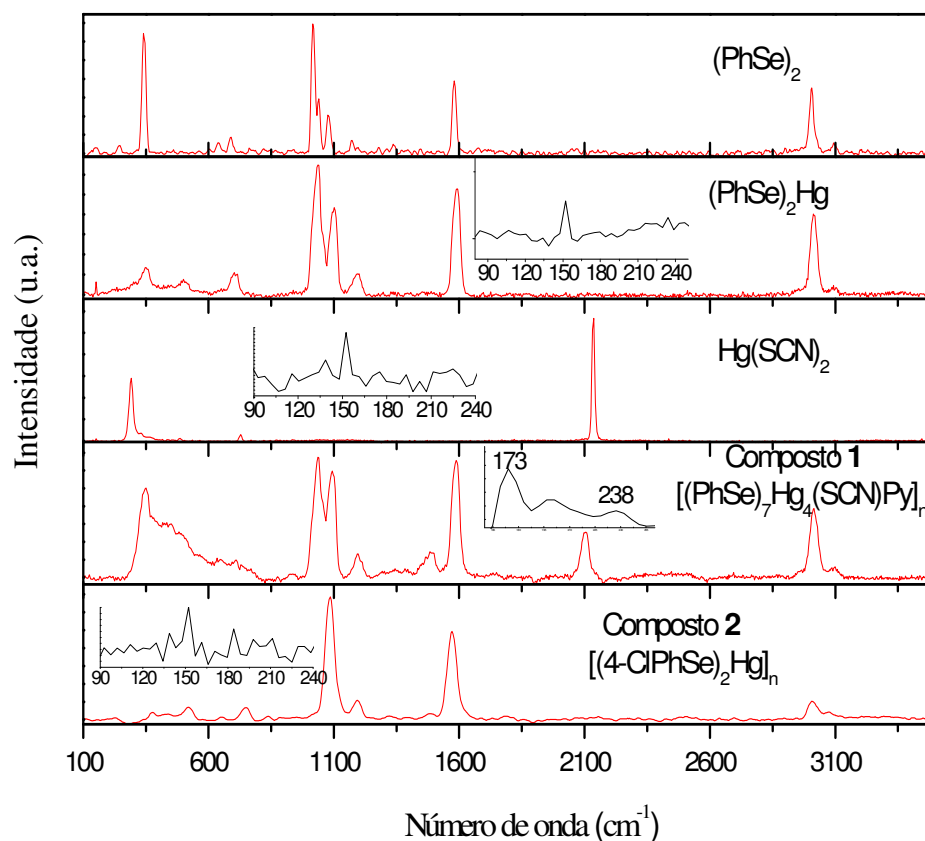


Figura 35. Espectros Raman obtidos para $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$, e composto **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$.

A tabela 9. reúne as principais bandas e intensidades, obtidas e interpretadas para; $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, composto **1** e **2** através da análise Raman.

Tabela 9. Principais bandas em λ (cm^{-1}), e intensidades, obtidas e interpretadas para $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, compostos **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$ e **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ no Raman.

$(\text{PhSe})_2$	$(\text{PhSe})_2\text{Hg}$	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	composto 1	composto 2	Modo de Vibração
3098(f)/ 3007(M)	3090 (f)/ 3012(M)	–	3089 (f)/ 3010(M)	3096(f) / 3007(f)	$\nu(\text{C-H})$ aromático
–	–	2130(F)	2104(M)	–	$\nu(\text{S-C}\equiv\text{N})$
1585(M)	1591(F)	–	1586(F)/ 1485(f)	1571(F)/ 1468(f)	$\nu(\text{C=C})$
–	–	–	1585(F)	–	$\nu(\text{C=N})$
1172(f)/ 1077(f)/ 1039(f)/ 1017(F)	1191(f)/ 1093(M)/ 1035(F)	–	1193(f)/ 1090(F)/ 1036(F)	1196(f) / 1084(F)	$\delta(\text{C-H})$ no plano
–	–	724(f)	705(f)	–	$\nu(\text{C-S})$
–	–	–	–	747(f)	$\nu(\text{C-Cl})$
690(f)/ 637(f)	703(f)/ 501(f)	–	637(f)	645(f)/ 522(f)	$\delta(\text{C=C})$ no plano
344(F)	–	–	–	–	$\nu(\text{Se-Se})$
344(F)	350(f)	–	350(F)	372(f)	$\delta(\text{C=C}) + \nu(\text{C-Se})$
244(f)	–	–	–	–	$\delta(\text{C-Se-Se})$
–	–	287(M)	238(f)	–	$\nu(\text{Hg-S}) / \nu(\text{Hg-Se})$
–	152(f)	153(f)	173(f)	150(f)	$\delta(\text{Hg-S}) / \delta(\text{Hg-Se})$

Sendo; ν (estiramento), δ (deformação); (F) forte intensidade, (M) média intensidade, (f) fraca intensidade; (–) ausente.

Com a realização da análise espectroscópica Raman, foi possível confirmar os modos vibracionais dos anéis aromáticos presentes nos materiais de partida $(\text{PhSe})_2$, e

(PhSe)₂Hg. Sendo que estes encontram-se em consonância com os dados já apresentados na literatura.⁵²⁻⁵⁴

Para (PhSe)₂, tem-se as bandas referentes aos estiramentos; $\nu(\text{C-H aromatico})$ em 3098, e 3007 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ em 1585 cm^{-1} , em relação aos modos vibracionais de deformação, foram apresentadas bandas $\delta(\text{C-H no plano})$ em 1172, 1077, 1039, e 1017 cm^{-1} ; $\delta(\text{C=C no plano})$ em 690, e 637 cm^{-1} . Observa-se que através desta técnica, também é possível identificar os modos vibracionais envolvendo os átomos de selênio, a banda de forte intensidade em 344 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{Se-Se})$, e também ao modo vibracional de deformação carbono-carbono com contribuição do estiramento carbono-selênio, $\delta(\text{C=C}) + \nu(\text{C-Se})$, já que estes estiramentos aparecem próximos à esta região espectral.⁵²⁻⁵⁴ Observa-se ainda no material (PhSe)₂, uma banda em 244 cm^{-1} referente ao modo vibracional de deformação $\delta(\text{C-Se-Se})$.

Para (PhSe)₂Hg observa-se os estiramentos; $\nu(\text{C-H aromatico})$ em 3090, e 3012 cm^{-1} ; e o $\nu(\text{C=C})$ em 1591 cm^{-1} , e os modos vibracionais de deformação, com as bandas $\delta(\text{C-H no plano})$ em 1191, 1093, e 1035 cm^{-1} ; e $\delta(\text{C=C no plano})$ em 703, e 501 cm^{-1} . Em relação aos modos vibracionais envolvendo os átomos de selênio, tem-se uma banda fraca em 350 cm^{-1} referente à deformação carbono-carbono com contribuição do estiramento carbono-selênio $\delta(\text{C=C}) + \nu(\text{C-Se})$. Neste material também foi possível identificar o modo vibracional envolvendo átomos de mercúrio, sendo a deformação $\delta(\text{Hg-Se})$ em 152 cm^{-1} .⁵⁵

Na análise do Hg(SCN)₂ foram identificadas, as bandas características do grupamento (SCN), envolvendo os estiramentos; $\nu(\text{S-C}\equiv\text{N})$ com uma banda de forte intensidade em 2130 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-S})$ em 724 cm^{-1} . Também foram observados os modos vibracionais referentes a ligação mercúrio-enxofre, sendo o estiramento $\nu(\text{Hg-S})$ em 287 cm^{-1} ; e o modo vibracional de deformação $\delta(\text{Hg-S})$ em 153 cm^{-1} .⁵⁵ Estes modos vibracionais foram confirmados com a realização da análise Raman no composto sulfeto de mercúrio, já que este é formado apenas por ligações mercúrio-enxofre. Na Figura 36.

⁵² Venkataramanan, M.; Skanth, G.; Bandyopadhyay, K.; Vijayamohan, K.; Pradeep, T. *J. Colloid Interface Sci.*, 212, 553, **1999**.

⁵³ Han, S. W.; Kim, K. *J. Colloid Interface Sci.*, 240, 492, **2001**.

⁵⁴ Takata, L. M. S.; Gonçalves, A. C.; Ando, R. A.; Santos, A. A.; Camargo, P. H. C. *J. Raman Spectrosc.*, 43, 712, **2012**.

⁵⁵ Carty, A. J.; Malone, S. F.; Taylor, N. J.; Canty, A. J. *J. Inorg. Biochem.*, 18, 291, **1983**.

tem-se o espectro Raman obtido para o sulfeto de mercúrio, que apresenta a banda de estiramento $\nu(\text{Hg-S})$ em 321 cm^{-1} ; e deformação $\delta(\text{Hg-S})$ em 151 cm^{-1} .

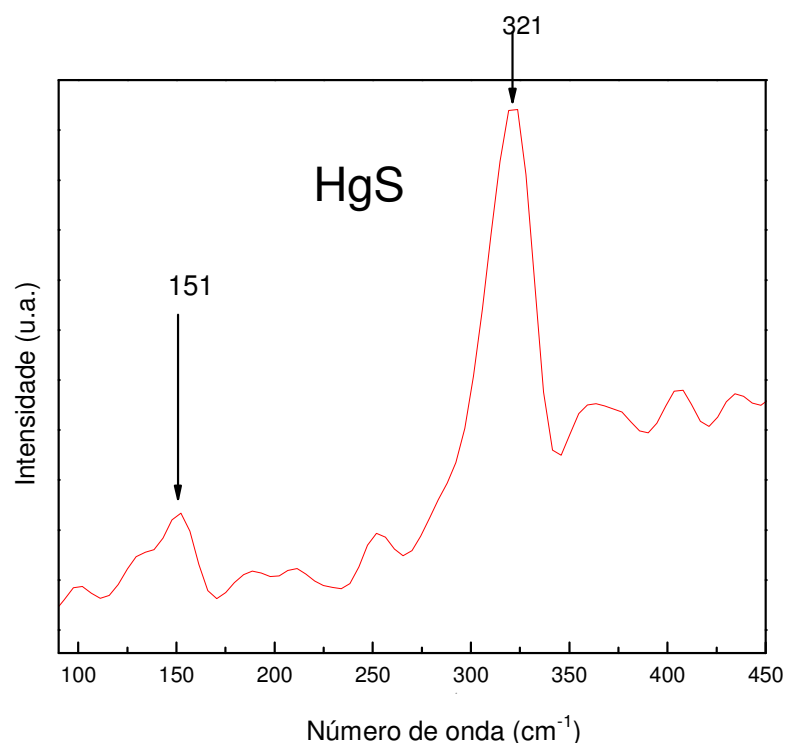


Figura 36. Espectro Raman obtido para o sulfeto de mercúrio (HgS).

Ao comparar os dados espectroscópicos obtidos para o composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$, com os dados do $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ e $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, observou-se neste a presença das principais bandas de ambos os materiais de partida. Os anéis aromáticos apresentaram as bandas referentes aos estiramentos; $\nu(\text{C-H}$ aromático) em 3089 cm^{-1} , e 3010 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ em 1586 , e 1485 cm^{-1} , sendo que a banda em 1586 cm^{-1} também pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=N})$, derivado da molécula de piridina e do grupamento (SCN) presente neste composto. Em relação aos modos vibracionais de deformação, foram apresentadas as bandas $\delta(\text{C-H}$ no plano) em 1193 , 1090 e 1036 cm^{-1} ; $\delta(\text{C=C}$ no plano) em 637 cm^{-1} .

Também foi possível identificar no composto **1** os modos vibracionais envolvendo os átomos de enxofre e selênio, sendo $\nu(\text{C-S})$ em 705 cm^{-1} , e $\delta(\text{C=C}) + \nu(\text{C-Se})$ em 350 cm^{-1} . O estiramento $\nu(\text{Hg-Se})$, com uma banda em 173 cm^{-1} ; e o modo

vibracional de deformação $\delta(\text{Hg-S})$ em 238 cm^{-1} , confirmando assim a presença dos átomos de mercúrio no composto **1**.⁵⁵

E os modos vibracionais referentes os átomos de mercúrio, foram difíceis de serem identificados, pois houve a decomposição da amostra durante as análises, devido ao aumento da temperatura.

Para o composto **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ esta técnica confirma a presença dos anéis aromáticos com as bandas referentes aos estiramentos; $\nu(\text{C-H aromático})$ em 3096 , e 3007 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ em 1571 , e 1468 cm^{-1} , e com as bandas de deformação; $\delta(\text{C-H no plano})$ em 1196 , e 1084 cm^{-1} ; $\delta(\text{C=C no plano})$ em 645 , e 522 cm^{-1} . Também foi possível identificar o modo vibracional envolvendo os átomos de cloro, com uma banda de fraca intensidade em 747 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{C-Cl})$,⁴⁰ os modos vibracionais envolvendo átomos de selênio, $\delta(\text{C=C}) + \nu(\text{C-Se})$ em 372 cm^{-1} . E a deformação $\delta(\text{Hg-Se})$, com uma banda de fraca intensidade em 150 cm^{-1} , confirmando assim a presença dos átomos de mercúrio no composto **2**.

5.6 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (Uv-vis) foi utilizada como análise complementar nas investigações de aspectos estruturais, envolvidos para a caracterização e identificação das bandas de absorção presente nos materiais de partida, bem como nos compostos preparados. Elaborou-se uma investigação detalhada envolvendo aspectos qualitativos, à partir dos precursores sintéticos, comparando os espectros obtidos destes, juntamente com os espectros dos compostos **1** e **2**. Realizou-se as análises no estado sólido através da reflectância difusa com a utilização de pastilhas de KBr, e em solução, as amostras foram diluídas em solvente diclorometano, as concentrações das soluções são aproximadamente: $3,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ para $(\text{PhSe})_2$, $3,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ para $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, e $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ para o composto **1**.

A Figura 37. apresenta o espectro obtido em solução para $(\text{PhSe})_2$, onde este apresenta um ombro largo de absorção que inicia aproximadamente em 475 nm e com um máximo em aproximadamente 340 nm , este ombro pode ser atribuído às transições eletrônicas do tipo $\text{Se}(4p)\text{-n} \rightarrow \pi^*(\text{arom.})$. Supõem-se que a absorção envolvendo as

transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (arom.) ocorram em menores comprimentos de onda, abaixo de 280 nm.³⁸ Após a introdução de um átomo de Hg(II) na ligação PhSe-SePh, o espectro do $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ apresenta um deslocamento para o azul (efeito hipsocrômico). O ombro de absorção que aparece no espectro $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ tem um máximo aproximadamente em 325 nm; assim, esta transição é cerca de 15 nm maior em energia quando comparado ao espectro do $(\text{PhSe})_2$, este comportamento correlaciona-se com o aparecimento das transições LMCT de $\text{Se}(4p) \rightarrow \text{Hg}(6s)$ que aparecem com a introdução de átomos metálicos na ligação Se-Se.

Este efeito hipsocrômico também pode ser observado no espectro obtido através da reflectância difusa no estado sólido, representado na Figura 38, onde o composto $(\text{PhSe})_2$ apresenta um ombro largo de absorção que inicia aproximadamente em 475 nm, após a introdução de um átomo de Hg(II) na ligação PhSe-SePh, o espectro do $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ apresenta o ombro de absorção iniciando aproximadamente em 440 nm; assim, esta transição é aproximadamente 35 nm maior que a energia do $(\text{PhSe})_2$, e o deslocamento para o azul é observado novamente do $(\text{PhSe})_2$ para $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$.^{5,56,57}

Ao comparar o perfil do espectro de absorção em solução do $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ com o espectro do composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$, observa-se que neste caso ocorre um deslocamento para a região espectral do vermelho (efeito batocrômico), onde o espectro do $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ apresenta um ombro que inicia-se aproximadamente em 325 nm, e o composto **1** apresenta um ombro com máximo de absorção em 330 nm. Observa-se que este efeito é mais discreto em solução, porém pode-se confirmar pelos espectros obtidos no estado sólido, onde o $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ apresenta um ombro que inicia-se aproximadamente em 440 nm (band gap aprox. de 2,81 eV); e no espectro do composto **1**, este ombro inicia-se aproximadamente em 460 nm, ou seja, esta transição é cerca de 20 nm menor em energia quando comparado ao $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$. Este efeito está relacionado com o tamanho da estrutura, que ocorre da molécula de $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ para o composto **1**, sendo este um cluster de aproximadamente 1,6 nm de dimensão, ao aumentar o tamanho da estrutura, diminui-se o band gap do material (aprox. 2,69 eV), e tem-se um deslocamento para maiores comprimentos de onda, indo para a região espectral do

⁵⁶ Shen, M. Y.; Goto, T.; Kurtz, E.; Zhu, Z.; Yao, T. *J. Phys.*, *10*, 171, **1998**.

⁵⁷ Lebedkin, S.; Langetepe, T.; Sevillano, P.; Fenske, D.; Kappes, M. M. *J. Phys. Chem. B*, *106*, 9019, **2002**.

vermelho. Segundo DeGroot e colaboradores,⁴ existe a possibilidade do controle do band gap de um material alterando-se o tamanho da partícula e a quantidade de átomos metálicos. Geralmente observa-se um deslocamento para a região espectral do vermelho (efeito batocrômico), em relação aos precursores sintéticos uma vez que estes apresentam menores tamanhos. Este efeito está em consonância com o aumento de tamanho e número de átomos, no composto **1** quando comparado ao seu precursor sintético $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$.

Assim observa-se que á partir do $(\text{PhSe})_2$ para o $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, tem-se um deslocamento para a região espectral do azul, menor comprimento de onda (efeito hipsocrômico). Da mesma forma, á partir do $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$ para o composto **1**, ocorre o deslocamento para a região espectral do vermelho, maior comprimento de onda (efeito batocrômico).

Como tendência geral os deslocamentos observados nos estudos em solução são menos pronunciados, do que os estudos realizados no estado sólido, isso se deve à efeitos de concentração, e um possível efeito do solvente sobre o sistema analisado.

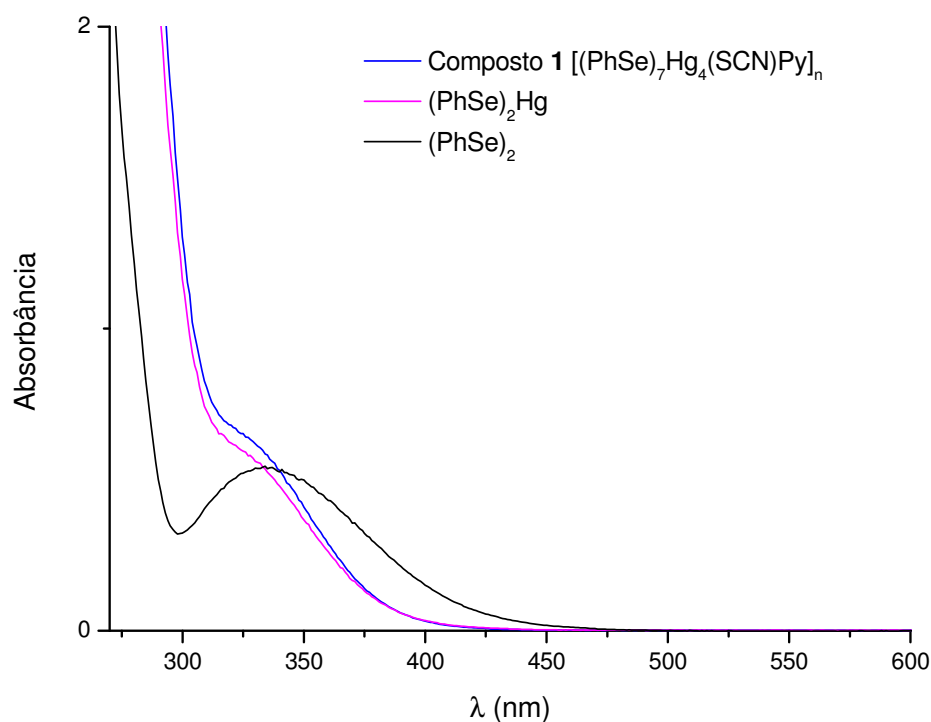


Figura 37. Espectro de Uv-vis em solução de $(\text{PhSe})_2$, $\text{Hg}(\text{PhSe})_2$, e composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$.

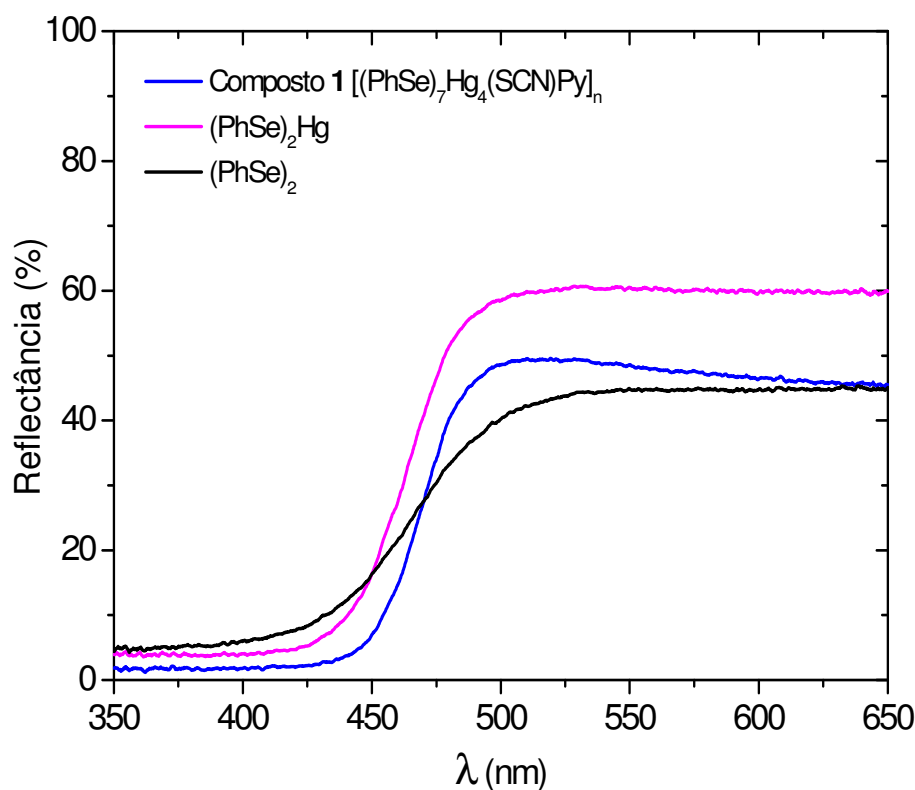


Figura 38. Espectro de Uv-vis no estado sólido para $(\text{PhSe})_2$, $(\text{PhSe})_2\text{Hg}$, e composto **1** $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4(\text{SCN})\text{Py}]_n$.

Quando investigado o comportamento espectroscópico do composto **2**, também foi possível observar o deslocamento para a região espectral do azul (efeito hipsocrômico), que ocorre do material de partida $(4\text{-ClPhSe})_2$ para o composto **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ devido a inserção de átomos de Hg(II) entre as ligações Se-Se presentes na estrutura deste composto. Este deslocamento é visualizado quando seu espectro de absorção no estado sólido é comparado ao espectro do material de partida $(4\text{-ClPhSe})_2$, apresentados na Figura 39.

Assim como ocorre no $(\text{PhSe})_2$, um comportamento similar é observado para a molécula $(4\text{-ClPhSe})_2$ que apresenta um ombro largo de absorção iniciando em aproximadamente 490 nm, o qual pode ser atribuído ao $\text{Se}(4p)\text{-}n \rightarrow \pi^*$ (aromático). E o espectro do composto **2** apresenta o ombro de absorção que inicia-se em aproximadamente em 460 nm, ou seja, esta transição é cerca de 30 nm maior em energia

quando comparado ao $(4\text{-ClPhSe})_2$. Este fato é atribuído ao aparecimento das transições eletrônicas do tipo LMCT ($\text{Se}(4p) \rightarrow \text{Hg}(6s)$) que ocorrem com a introdução do átomo de Hg(II) na ligação Se-Se.

As análises de absorção em solução para $(4\text{-ClPhSe})_2$ e para o composto **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$ não foram realizadas, pois o composto **2** não apresentou solubilidade mínima em diclorometano, fato que impossibilitou a realização deste experimento em solução.

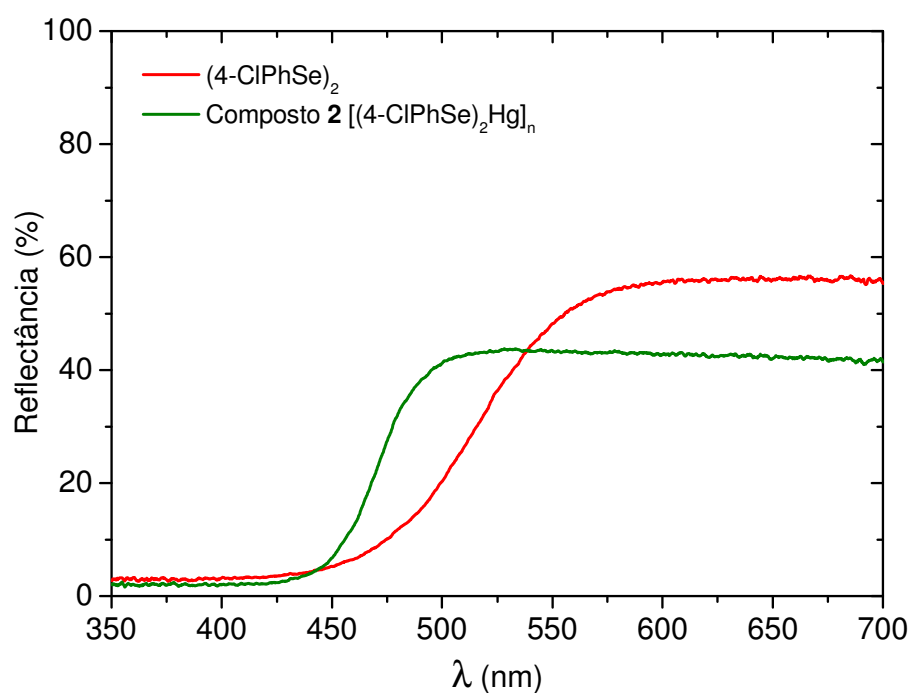


Figura 39. Espectro de Uv-vis no estado sólido para $(4\text{-ClPhSe})_2$, e composto **2** $[(4\text{-ClPhSe})_2\text{Hg}]_n$.

6 CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

Considerando-se os resultados obtidos neste trabalho e os objetivos propostos, pode-se concluir que:

I – Foi possível efetuar a síntese dos materiais de partida, e de dois compostos poliméricos inéditos baseados em disselenetos de mercúrio (II).

II – Através da Análise Elementar e da espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X, identificou-se os principais elementos envolvidos na composição química dos materiais sintetizados. Em ambas as análises, os valores encontrados experimentalmente encontram-se em consonância com os respectivos valores teóricos.

III – Estudos no estado sólido obtidos em função das análises por Difração de Raios-X, revelaram que os compostos sintetizados apresentam-se como estruturas poliméricas, compostas por ligações Se-Hg e por ligações secundárias Se...Hg.

IV – Através da caracterização pelas técnicas espectroscópicas de Infravermelho e Raman, foi possível identificar os principais modos de vibrações presente nos materiais de partida, bem como para os compostos obtidos. Verificando que houve a correlação entre as estruturas poliméricas (1) e (2) com os seus respectivos precursores sintéticos.

V – Observou-se pela técnica espectroscópica na região do Ultravioleta-Visível, as bandas de absorção dos materiais de partida e dos compostos 1 e 2, com um deslocamento para a região espectral do azul (efeito hipsocrômico), à partir da inserção de átomos de mercúrio (II) nas ligações Se-Se, este deslocamento foi atribuído ao aparecimento de transições eletrônicas do tipo LMCT de Se(4p) → Hg(6s). E ainda um deslocamento para a região espectral do vermelho (efeito batocrômico), do material de partida (PhSe)₂Hg para o composto 1, que está relacionado com o aumento na estrutura, e conseqüente redução no seu bad gap, devido a este fenômeno abre-se a possibilidade de uma possível aplicação como precursor de materiais funcionais.

Como perspectivas futuras em relação ao trabalho desenvolvido, o composto 1 está sendo analisado para aplicação em determinados materiais, tais como filmes finos. E o composto 2, está sendo utilizado como precursor organometálico na síntese de novos clusters.

Os resultados parciais obtidos durante o período do mestrado, dentro do grupo de pesquisa de Síntese e Caracterização Molecular, encontram-se publicados no artigo científico na revista *Inorganica Chimica Acta*, e também apresentados na forma de resumos de congressos, estes encontram-se em anexo no capítulo 8. Os resultados completos serão publicados em breve, em outro artigo científico.

7 REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

1. (a) Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5^a ed., Edgar Blucher, São Paulo, **1999**.
(b) Shriver, D. F.; Atkins, P. *Química Inorgânica*, 4^a ed., Bookman, Porto Alegre, **2008**.
2. Cotton, F. A. *Inorg. Chem.*, *2*, 1217, **1964**.
3. Fehlner, T. P.; Halet, J. F.; Saillard, J. Y. *Molecular Clusters: a Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
4. DeGroot, M. W.; Taylor, N. J.; Corrigan, J. F. *Inorg. Chem.*, *44*, 5447, **2005**.
5. Corrigan, J. F.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Adv. Mater.*, *21*, 1867, **2009**.
6. Fedorov, V. E.; Mironov, Y. V.; Naumov, N. G.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P. *Russian Chem. Rev.*, *76*, 539, **2007**.
7. Cotton, F. A. *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 6th ed., New York, 496, **1999**.
8. Mahmoudi, G.; Morsali, A. *Cryst. Eng. Comm.*, *11*, 50, **2009**.
9. Henkel, G.; Krebs, B. *Chem. Rev.*, *104*, 801, **2004**.
10. Klein, D. L.; Roth, R.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature*, *389*, 699, **1997**.
11. Schmid, G.; Fenske, D. *Phil. Trans. R. Soc.*, *386*, 1207, **2010**.
12. Chivers, T. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1185, **1996**.
13. Barger, K. K.; Jin, M. H. C.; Harris, J. D.; Fanwick, P. E.; Hepp, A. F. *Inorg. Chem.*, *42*, 7713, **2003**.
14. Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Roither, J.; Kovalenko, M.; Pillwein, G.; Heiss, W. *Adv. Funct. Mater.*, *16*, 1095, **2006**.
15. Morsali, A.; Massomi, M. Y. *Coord. Chem. Rev.*, *253*, 1882, **2009**.
16. Yu, S. B.; Watson, A. D. *Chem. Reviews*, *99*, 2353, **1999**.
17. Bag, S.; Trikalitis, P. N.; Chupas, P. J.; Armatas, G. S.; Kanatzidis, M. G. *Science*, *317*, 490, **2007**.

18. Chopra, N.; Damude, L. C.; Dean, P. A. W.; Vittal, J. J. *Can. J. Chem.*, **74**, 2095, **1996**.
19. Lang, E. S.; de Oliveira, G. N. M.; Tirloni, B.; Lago, A. B.; Vázquez-López, E. M. *J. Clust. Sci.*, **20**, 467, **2009**.
20. Chirilă, A.; Buecheler, S.; Pianezzi, F.; Bloesch, P.; Gretener, C.; Uhl, A. R.; Fella, C.; Kranz, L.; Perrenoud, J.; Seyrling, S.; Verma, R.; Nishiwaki, S.; Romanyuk, Y. E.; Bilger, G.; Tiwari, A. N. *Nat. Materials*, **10**, 857, **2011**.
21. Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **15**, 1, **1972**.
22. Bondi, A. *J. Phys. Chem.*, **68**, 441, **1964**.
23. Okamoto, Y.; Yano, T. *J. Oranometal. Chem.*, **29**, 99, **1971**.
24. Lang, E. S.; Dias, M. M.; Abram, U.; Vázquez-López, E. M. *Z. Anorg. Chem.*, **626**, 784, **2000**.
25. Graig, D.; Garbutt, D. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 165, **1986**.
26. Anjali, K. S.; Vittal, J. J. *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, 708, **2000**.
27. Yam, V. W.; Pui, Y.; Cheung, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3658, **2000**.
28. Eichhöfer, A.; Tröster, E. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2253, **2002**.
29. Fenske, D.; Behrens, S.; Bettenhausen, M.; Deveson, A. C.; Eichhöfer, A.; Lohde, A.; Woggon, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 2215, **1996**.
30. Fenske, D.; Bettenhausen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1245, **1998**.
31. Olkowska-Oetzel, J.; Sevillano, P.; Eichhöfer, A.; Fenske, D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1100, **2004**.
32. Eichhöfer, A.; Deglmann, P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 349, **2004**.
33. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Back, D. F.; Santos, S. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 730, **2004**.
34. Casagrande, G. A.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Hörner, M.; Broch, F. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 1776, **2007**.
35. Lang, E. S.; Back, D. F.; de Oliveira, G. M. *Polyhedron*, **27**, 3255, **2008**.
36. Eichhöfer, A.; Jiang, J.; Sommer, H.; Weigend, F.; Fuhr, O.; Fenske, D.; Su, C.; Buth, G. *Inorg. Chem.*, **49**, 7331, **2010**.
37. Stieler, R.; Bublitz, F.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M. *Polyhedron*, **31**, 596, **2012**.

-
38. Modesto, M. I. P. R.; Finoto, S.; Casagrande, G. A.; Raminelli, C.; Lang, E. S.; Back, D. F.; Oliveira, S. L.; Martines, M. A. U. *Inorg. Chim. Acta*, **392**, 103, **2012**.
39. Lago, A. B.; Lang, E. S.; Tirloni, B.; Vásquez-López, E. M. *Polyhedron*, **43**, 170, **2012**.
40. Sheldrich, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
41. Sheldrich, G. M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
42. Farrugia, L. J. "ORTEP 3 Program for Ellipsoid of Crystal Structures" *J. Appl. Cryst.*, **30**, **1997**.
43. Branderburg, K.; Berndt, M. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System". *J. Appl. Cryst.*, **32**, 1028, **1999**.
44. Ohlweiler, O. A. *Química Analítica Qualitativa*, Vol. 1, LTC, São Paulo, **1984**.
45. Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2nd ed., The International, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda, **1987**.
46. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3^a ed., Cornell University Pres, Ithaca, NY, **1960**.
47. Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.*, **37**, 871, **2001**.
48. Das, S.; Bhar, K.; Chattopadhyay, S.; Mitra, P.; Smith, V. J.; Barbour, L. J.; Ghosh, B. K. *Polyhedron*, **38**, 26, **2012**.
49. Mahmoudi, G.; Morsali, A. *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 3238, **2009**.
50. Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6^a ed., LTC, Rio de Janeiro, **2000**.
51. Fereyduni, E.; Rofouei, M. K.; Kamaee, M.; Ramalingam, S.; Sharifkhani, S. M. *Spectrochim. Acta*, Parte A, **90**, 193, **2012**.
52. Venkataramanan, M.; Skanth, G.; Bandyopadhyay, K.; Vijayamohanan, K.; Pradeep, T. *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 553, **1999**.
53. Han, S. W.; Kim, K. *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 492, **2001**.
54. Takata, L. M. S.; Gonçalves, A. C.; Ando, R. A.; Santos, A. A.; Camargo, P. H. C. *J. Raman Spectrosc.*, **43**, 712, **2012**.

55. Carty, A. J.; Malone, S. F.; Taylor, N. J.; Canty, A. J. *J. Inorg. Biochem.*, *18*, 291, **1983**.
56. Shen, M. Y.; Goto, T.; Kurtz, E.; Zhu, Z.; Yao, T. *J. Phys.*, *10*, 171, **1998**.
57. Lebedkin, S.; Langetepe, T.; Sevillano, P.; Fenske, D.; Kappes, M. M. *J. Phys. Chem. B*, *106*, 9019, **2002**.

8 ANEXO

8 ANEXO

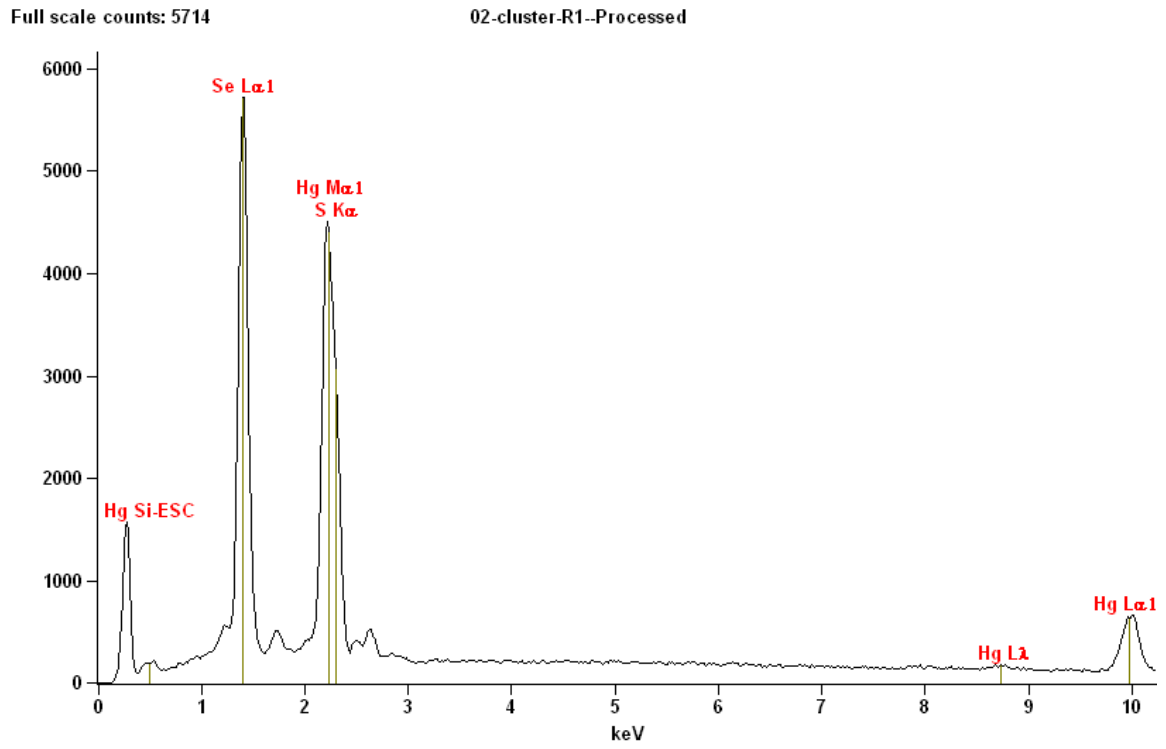


Figura A 1. Espectro de EDX para o composto 1.

Full scale counts: 5887

01-Cl=Ph-R1--Processed

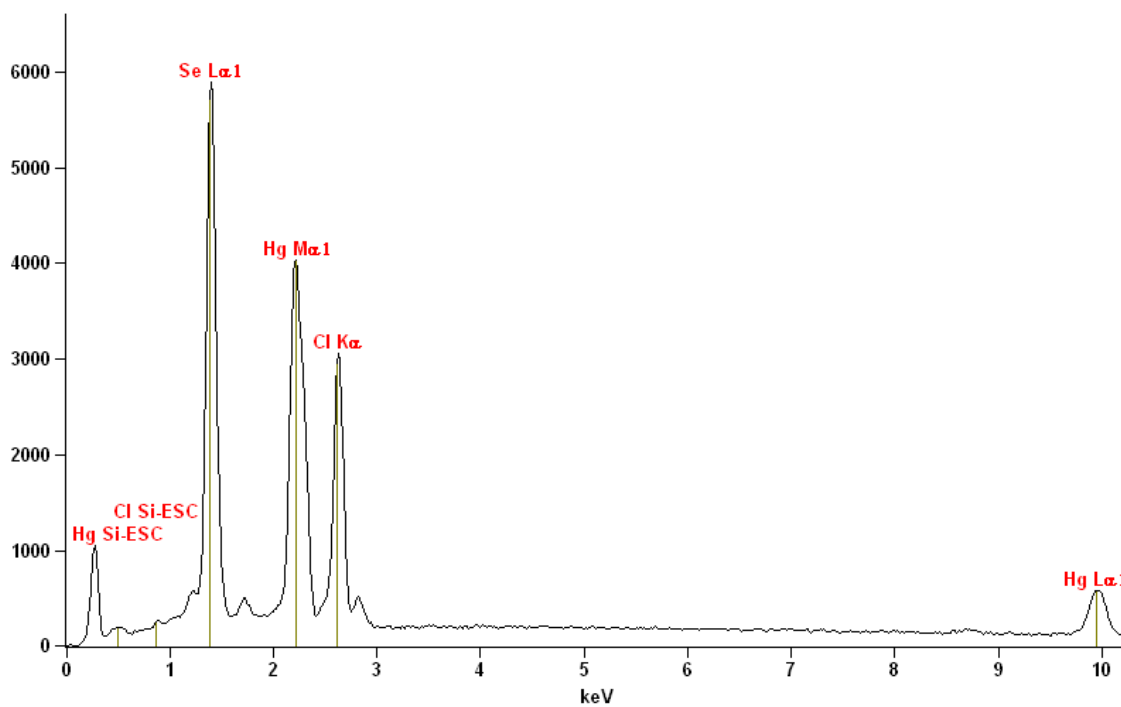


Figura A 2. Espectro de EDX para o composto 2.