



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA



Iago Fernandes De Sá

**Síntese e caracterização estrutural de compostos de Hg^{II}
derivados do ditelureto de bis-4-piridila**

Dourados-MS

2016

Iago Fernandes De Sá

**Síntese e caracterização estrutural de compostos de Hg^{II}
derivados do ditelureto de bis-4-piridila**

Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química da Universidade Federal da Grande Dourados como exigência parcial para a obtenção do diploma.

Orientador: Prof. Dr. Eliandro Faoro

Dourados-MS

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S111s Sa, Iago Fernandes De

Síntese e caracterização estrutural de compostos de HgII derivados do ditelureto de bis-4-piridila / Iago Fernandes De Sa -- Dourados: UFGD, 2016.

46f. : il. ; 30 cm.

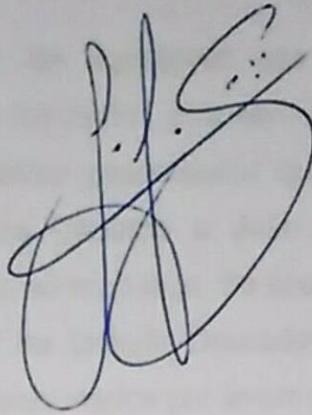
Orientador: Eliandro Faoro

TCC (Graduação em Química) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados.

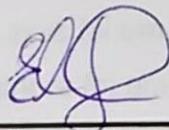
Inclui bibliografia

1. Calcogenolatos metálicos. 2. Ditelureto de bis-4-piridila. 3. Difractometria de raios X. I. Título.

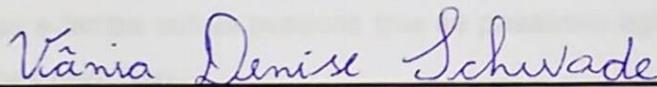
©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



Jackson Damiani Scholten



Eliandro Faoro



Vânia Denise Schwade

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais Magda Carvalho Fernandes e Mario Teixeira de Sá Junior, pois sem os mesmos não teria metade do caráter, disciplina e esse espírito pesquisador que busca fazer a diferença na sociedade e aos meus irmãos Eduardo e João Pedro pelo carinho, parceria, paciência e por sempre estarem ao meu lado. Se sou o que sou devo muito a eles.

A Universidade Federal da Grande Dourados, seu corpo docente, direção, administração e seu corpo de funcionários por terem me proporcionado as condições necessárias para que eu alcançasse meus objetivos e por proporcionar um ambiente de muitas descobertas.

Ao professor Dr. Nelson L. C. Domingues e ao professor Dr. Andrelson W. Rinaldi, pois (embora sejam flamenguistas e eu vascaíno) me deram a primeira oportunidade de gerar um senso crítico e descobrir o que era e como se fazia pesquisa dentro de um laboratório. Minha profunda gratidão a ambos.

Ao professor Eliandro Faoro, pois foi um professor que acreditou em mim, me auxiliou nos eventos nacionais e sempre foi um cara muito parceiro, embora não tão presente devido à posição como coordenador do curso, mas nunca me faltou uma explicação e auxílio até mesmo nos finais de semana.

A todas as pessoas que estão diariamente comigo no laboratório que trabalho e no vizinho (LACOB): Carolina Araújo (Carol), Leticia Oliveira, Beatriz Amaral (Bea), Beatriz Fuzinato (Fuzi), Mariana Rocha (Mari), a Caren Galeano que é minha companheira há quase 4 anos e meio e me ajuda nessas empreitadas e angústias diárias e tantas outras pessoas que se passasse agradecendo teriam mais algumas páginas para isso.

A professora Dra. Vânia D. Schwade e ao professor Dr. Jackson D. Scholten por aceitarem o convite para fazerem parte da comissão avaliadora contribuindo com importantes sugestões.

Por último, mas não menos importante, as minhas colegas Tainara, Criscieli e Fernanda e a toda a galera da turma que conseguiu me suportar por quase 5 anos (e duas greves) meus sinceros agradecimentos.

“Cem vezes todos os dias lembro a mim mesmo que minha vida interior e exterior, depende dos trabalhos de outros homens, vivos ou mortos, e que devo esforçar-me a fim de devolver na mesma medida que recebi.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de seis novos compostos derivados do ditelureto de bis-4-piridila (RTe_2) e de haletos de mercúrio HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I). Os compostos cristalizaram como monômeros ($\text{Hg}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-TePy})\text{Br}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$), dímeros ($[\text{PyTeHg}(\text{PR}_2\text{R}')_2]$ e $[\text{Hgl}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2]$) e polímeros ($[(\text{PyTeHg})_2]_n$. DMF, $[\text{PyTeHg}(\text{Cl})\text{PR}_2\text{R}'_n$. DMF e $\{[\text{PyHgCl}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2\text{Hg}]_n$. 2DMF). A estrutura do ligante fosfina e seu elevado ângulo de Tolman impediram a formação de *clusters* heterometálicos. O intermediário "RTeHgX" foi isolado e caracterizado devido às interações $\pi\text{-}\pi$ entre os centros aromáticos de piridina e a ligação N-Hg, o que possibilitou sua estabilização. Os outros compostos foram estabilizados, devido a ligações em pontes com o grupo piridil telurolato como pode ser visualizado nos compostos 2 e 3, uma ponte contendo átomos de bromo e iodo como observado nos compostos 3 e 6 e estruturas poliméricas em ziguezague no composto 4 e lineares no composto 5. Todos os compostos foram caracterizados por difratometria de raios X de monocristal e espectroscopia na região do infravermelho.

Calcogenolatos metálicos; Ditelureto de bis-4-piridila; Difratometria de raios X;

ABSTRACT

The present work reports the syntheses and characterization of six new compounds derived from bis-4-pyridyl ditelluride (R₂Te)₂ mercury halides HgX₂ (X = Cl, Br and I). The compounds cristalized as monomers (Hg₂(μ-Br)(μ-TePy)Br₂(PR₂R')₂), dimers ([PyTeHgI(PR₂R')]₂ and [HgI₂(PR₂R')]₂) and polymers ([PyTeHgI]_n. DMF, [PyTeHg(Cl)PR₂R']_n. DMF and {[PyHgCl₂(PR₂R')]₂Hg}_n. 2DMF). The structure of the phosphine ligand and its high Tolman angle limited the growth into heterometallic *clusters*. The intermediate "R₂TeHgX" was isolated due to π-π interactions among the aromatic pyridine centers and the N-Hg bond formed, which enhanced its stabilization. The other compounds were stabilized due to bridging bounds with pyridil telurolate like compounds 2 and 3, a bridge bound containing bromine and iodinde as observed on compounds 3 and 6 and polymeric structures zigzag as found on compound 4 and linear on compound 5. The compounds were characterized by single crystal X-ray diffractometry, infrared spectroscopy.

Metal chalcogenolates; bis-4-pyridyl ditelluride; X-ray diffractometry;

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas 1-3...	22
Tabela 2 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas 4-6...	23
Tabela 3 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1...	26
Tabela 4 - Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2...	27
Tabela 5 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 3...	28
Tabela 6 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4...	30
Tabela 7 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5...	31
Tabela 8 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 6...	32
Tabela 9 – Todos os comprimentos dos compostos e ângulos de ligação 1-6	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do <i>cluster</i> polinuclear $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Cu}_6\text{In}_3(\text{SEt})_{16}]$	14
Figura 2 – <i>Clusters</i> polinucleares de Cu-Se-Fe.....	15
Figura 3 – Estrutura do <i>cluster</i> polinuclear $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2n\text{Pr})_4]$	16
Figura 4 – Estrutura do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_2(\mu\text{-PhTe})_2(\text{PhTe})_2(\text{PCy}_3)_2]$	16
Figura 5 – Estrutura do dímero $\text{Hg}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$	17
Figura 6 – Orientações espaciais dos dímeros de piridina.....	25
Figura 7 – Projeção aumentada do polímero $[(\text{PyTeHgl})_n]$. DMF.....	25
Figura 8 – Estrutura do polímero $[(\text{PyTeHgl})_2]_n$. DMF.....	26
Figura 9 – Estrutura do dímero $[\text{PyTeHgl}(\text{PR}_2\text{R}')_2]$	27
Figura 10 – Estrutura do polímero $[\text{PyTeHg}(\text{Cl})\text{PR}_2\text{R}'_n]$	28
Figure 11 – Estrutura do polímero $\{[\text{PyHgCl}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2\text{Hg}]_n$. 2DMF.....	29
Figura 12 – Estrutura do monômero $\text{Hg}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-TePy})\text{Br}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$	30
Figura 13 – Estrutura do dímero $[\text{Hgl}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2]$	32
Figura 14 – Infravermelho do composto 1.....	33
Figura 15 – Infravermelho do composto 2.....	33
Figura 16 – Infravermelho do composto 3.....	34
Figura 17 – Infravermelho do composto 4.....	35
Figura 18 – Infravermelho do composto 5.....	36
Figura 19 – Infravermelho do composto 6.....	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3	METODOLOGIA.....	19
3.1	Síntese do [(PyTeHgl) ₂] _n . DMF (1)	20
3.2	Síntese do [PyTeHgl(PR ₂ R')] ₂ (2).....	20
3.3	Síntese do [PyTeHg(Cl)PR ₂ R'] _n . DMF (3)	21
3.4	Síntese do {[PyHgCl ₂ (PR ₂ R')] ₂ Hg} _n . 2DMF (4)	21
3.5	Síntese do Hg ₂ (μ-Br)(μ-TePy)Br ₂ (PR ₂ R') ₂ (5).....	21
3.6	Síntese do [Hgl ₂ (PR ₂ R')] ₂ (6)	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1	Determinação das estruturas cristalinas dos compostos 1-6	22
4.2	Análise de IV dos compostos 1-6.....	32
5	CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....	38
6	REFERÊNCIAS.....	39
7	ANEXOS	41

1 INTRODUÇÃO

Calcogenetos metálicos (ME) e calcogenolatos metálicos (MER), onde M = Hg; E = Se, Te; R = alquilas, arilas, são compostos com elevado interesse sintético por possuírem propriedades fotofísicas interessantes, formando semicondutores metálicos, e possuírem tamanhos de partículas uniformes e na escala de nanômetros, levando a formação de nano partículas e possíveis aplicações catalíticas e biológicas, dado a natureza dos centros metálicos. (STIELER *et al.*, 2015)

Há uma variedade de rotas sintéticas levando a formação de calcogenetos metálicos (ME) e calcogenolatos metálicos (MER). Uma dessas rotas sintéticas foi utilizada no presente trabalho e consiste na síntese dos mesmos através da adição oxidativa de um centro metálico, nesse caso Hg, para a geração do precursor sintético "(R₂Te)₂Hg". A segunda etapa consiste na adição de um haleto metálico MX (M= Hg, Cd; X = Cl, Br, I) ao precursor sintético formado anteriormente, formando um intermediário não identificável por qualquer técnica, mas presumível dado a configuração do produto e dos materiais de partida. A última etapa consiste na estabilização do intermediário formado por adição de grupos fosfinas, pois o fósforo é bastante volumoso e consegue estabilizar tais estruturas, na tentativa de formação de *clusters*. (EICHHÖFER *et al.*, 2007)

Os *clusters* são definidos como uma classe de compostos que apresentam aglomerados formados por ligações metal-metal ou metal-semimetal, podendo se apresentar na forma de compostos puramente inorgânicos ou complexos contendo centros metálicos ligados entre si e ligantes orgânicos ligados aos mesmos. Dentro deste contexto, é de suma importância a síntese de haletos de organocalcogenolatos metálicos, com fórmula geral (R₂Te)₂M, os quais são considerados precursores de *clusters* heterometálicos, ou de dímeros, ou polímeros dependendo da natureza dos ligantes adicionados aos MER. (LANG *et al.*, 2013; STIELER *et al.*, 2015)

O crescente interesse na pesquisa voltada para síntese de *clusters* derivados de calcogenolatos metálicos se deve ao fato das possíveis aplicações que esses compostos apresentam, desde atividades biológicas (HENKEL, 2004) a possíveis

formações de novos materiais com diversas aplicações. Algumas delas estão associadas a utilização como catalisadores (HENSEN, 2002), semicondutores metálicos (BRENNAN *et al.*, 1997; EICHHÖFER *et al.*, 2007) e materiais com porosidade e tamanhos definidos. (STIELER *et al.*, 2015; TIRLONI, 2009)

No presente trabalho será desenvolvido a síntese de calcogenolatos metálicos derivados do ditelureto de bis-4-piridila e a caracterização dos compostos sintetizados por análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e difração de raios X em monocristal.

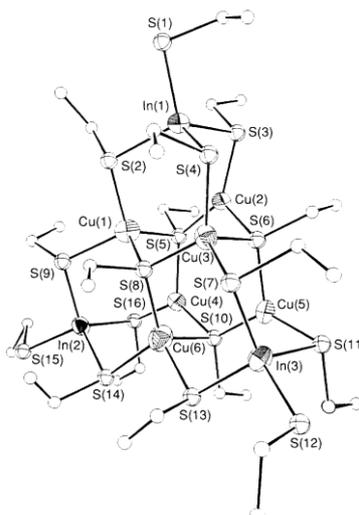
2 REFERENCIAL TEÓRICO

Devido à vasta gama de aplicações, os compostos derivados de calcogenetos e calcogenolatos metálicos vem sendo estudados para seus mais diversos fins, desde aplicações como catalisadores (HENSEN, 2002) até a presença de *clusters* com atividades biológicas essenciais para o funcionamento de diversos seres vivos. (HENKEL, 2004)

Em 1989 Ueng e Hwang descreveram uma das primeiras sínteses do CuInS_2 e os defeitos estruturais intrínsecos do mesmo, onde apontam a volatilidade dos átomos de enxofre como uma das possíveis causas da vacância que o mesmo gera, durante o crescimento do cristal e as vacâncias com os átomos de cobre são a segunda mais provável a acontecer, atribuindo 1,447 eV para as vacâncias para os átomos de enxofre, 1,52 eV para as vacâncias dos átomos de cobre e a menos provável de acontecer, onde os átomos de índio ocupam as vacâncias deixadas pelos átomos de cobre em 1,37 eV. (UENG & HWANG, 1989)

Em 1992, Hirpo e colaboradores sintetizaram um dos primeiros exemplos de *clusters* heterometálicos com metais de grupos diferentes da tabela periódica contendo ligações Cu-S-In, a partir de InCl_3 , $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ e NaSEt , com o intuito de compreender as propriedades fotovoltaicas do composto CuInS_2 . Puderam observar que os espaços moleculares que possuíam o núcleo Cu_xS_y no CuInS_2 influenciaram de forma negativa a atividade fotovoltaica do material e um núcleo similar (Cu_6S_4) foi identificado no *cluster* $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Cu}_6\text{In}_3(\text{SEt})_{16}]$ sintetizado pelo grupo. O *cluster* formado apresenta núcleos adamantoides fundidos conforme pode ser observado na Figura 1. (HIRPO *et al.*, 1992)

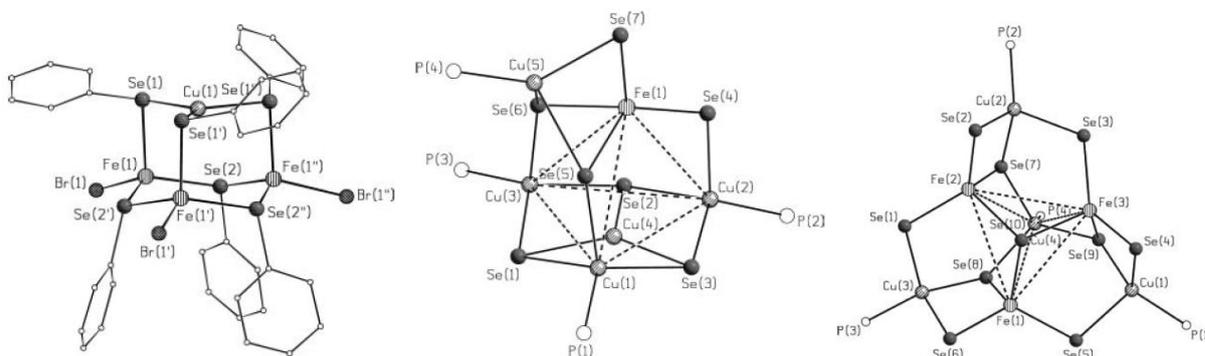
Figura 1 - Estrutura do *cluster* polinuclear $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Cu}_6\text{In}_3(\text{SEt})_{16}]$. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.



Fonte: HIRPO, W.; DHINGRA, S.; KANATZIDIS, M. G. Synthesis and Structure of the First Indium-Copper *Cluster*, $[\text{Cu}_6\text{In}_3(\text{SEt})_6]^-$ and its Possible Relevance to CuInS_2 **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1992, p. 557-559.

Em 2007 Eichhöfer e colaboradores sintetizaram alguns *clusters* heterometálicos alternando a proporção entre os sais de cobre e ferro e modificando os ligantes empregados obtiveram três estruturas diferentes, conforme apresentados na Figura 2, a fim de compreender quais os efeitos que as propostas gerariam aos *clusters* do ponto de vista ótico, termogravimétrico e estrutural. O primeiro e o segundo *cluster* apresentam núcleos adamantoides fundidos, enquanto que o terceiro apresenta um cobre central com geometria trigonal piramidal distorcida. (EICHHÖFER *et al.*, 2007)

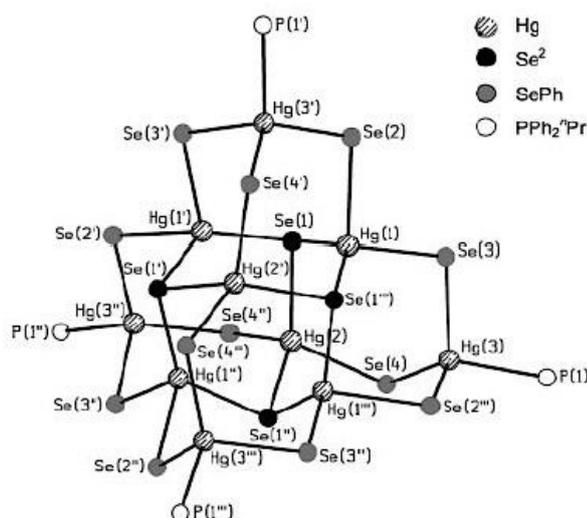
Figura 2 – *Clusters* polinucleares de Cu-Se-Fe. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.



Fonte: EICHHÖFER, ; FENSKE, D.; OLKOWSKA-OETZEL, J. Synthesis and Structure of $[\text{nPr}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NnPr}_3][\text{CuFe}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_6]$, $[\text{Cu}_5\text{Fe}(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)_4]$ and $[\text{Cu}_4\text{Fe}_3(\text{SePh})_{10}(\text{PPh}_3)_4]$. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2007, p. 74–79.

Em 2002 Eichhöfer e Tröster sintetizaram o *cluster* $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2n\text{Pr})_4]$ a partir de HgCl_2 , PPH_2nPr , PhSeSiMe_3 e $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$, como pode ser observado na Figura 3, com o intuito de compreender a relação entre o tamanho dos *clusters* e as propriedades optoeletrônicas que os mesmos apresentaram, de modo que quanto maior o tamanho do *cluster* formado maior era o deslocamento de banda no UV-Vis, onde o *cluster* tinha uma coloração amarelada e quando se procedeu à solubilização do mesmo em benzeno formou-se um segundo *cluster* com a coloração avermelhada, que foi resultado da condensação do primeiro *cluster* em uma estrutura ainda maior. (EICHHÖFER & TRÖSTER, 2002)

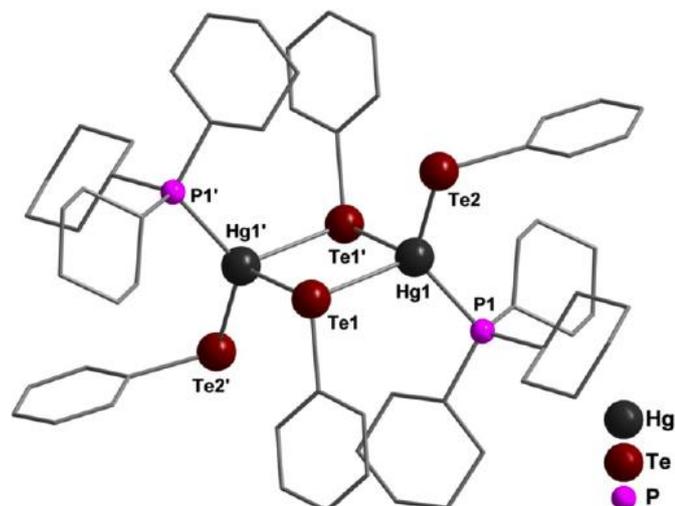
Figura 3 – Estrutura do *cluster* polinuclear $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2n\text{Pr})_4]$. Átomos de hidrogênio e fenilas foram omitidos para maior clareza.



Fonte: EICHHÖFER, A., TRÖSTER, E., Synthesis and Structure of the new *cluster* $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2n\text{Pr})_4]$ and its Conversion into $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 2253-2256, 2002.

Em 2013 Lang e colaboradores sintetizaram o *cluster* $[\text{Hg}_2(\mu\text{-PhTe})_2(\text{PhTe})_2(\text{PCy}_3)_2]$ com o intuito de entender suas características estruturais, sua estabilidade térmica e o seu band gap, pois o mesmo possuía características de um semicondutor metálico, podendo ser empregado como tal. (LANG *et al.*, 2013)

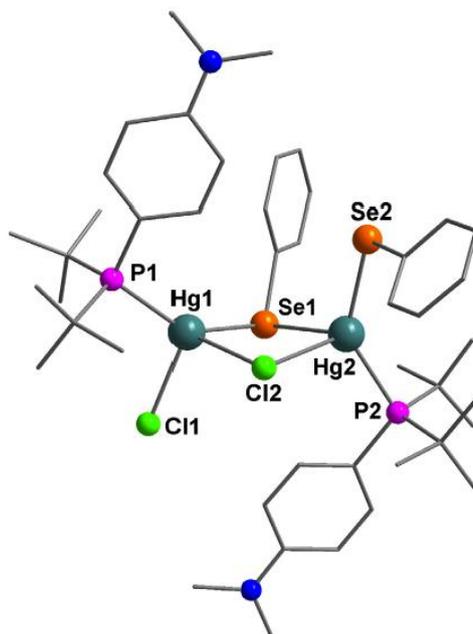
Figura 4 – Estrutura do *cluster* $[\text{Hg}_2(\mu\text{-PhTe})_2(\text{PhTe})_2(\text{PCy}_3)_2]$. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.



Fonte: LANG, E. S.; OLIVEIRA, G. M. de; BACK, D. F.; RECKZIEGEL, P. On the synthesis and structural analysis of some coordination polymers derived from $\text{Hg}(\text{TeAr})_2$ involving dithio ligands. *Polyhedron*, 50, 2013, p. 467–472.

Em 2015 Stielor e colaboradores sintetizaram uma série de dímeros com a fórmula geral $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_2\text{X}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2]$, onde o $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$ e SePh , no intuito de investigar um método para controlar as interações entre os ligantes e os compostos calcogenolatos metálicos, para poder gerar tamanhos e formas desejadas. (STIELER *et al.*, 2015)

Figura 5 – Estrutura do dímero $\text{Hg}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.



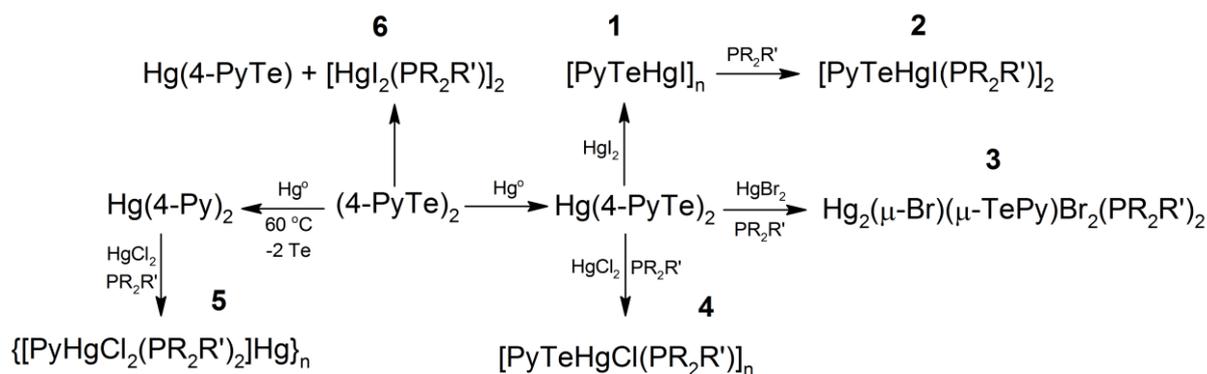
Fonte: STIELER, R.; FAORO, E.; CHECHIN, C. N.; FLORIANO, L.; LANG, E. S. Synthesis and X-ray structural characterization of a series of dimeric $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_2\text{X}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2]$ compounds (R = tert-butyl; R' = 4-N,N-dimethylaniline and X = Cl, Br, I, SCN, SePh). **J. Mol. Struct.**, 1079, 2015, p. 9-14.

3 METODOLOGIA

Todos os reagentes e solventes foram adquiridos comercialmente pela Sigma Aldrich® e usados sem nenhum tipo de purificação. O espectro de infravermelho foi medido em um espectrômetro Jasco FT/IR 4100 Tipo A. A análise das estruturas de raios X foi realizada em um difratômetro Bruker CCD X8 Kappa APEX II operado usando um monocromador de grafite com radiação Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). As análises de infravermelho foram realizadas na Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD). A difratometria de raios X foi realizada na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

A proposta do trabalho foi desenvolvida e realizada conforme o esquema a seguir:

Esquema 1 - Rotas sintéticas utilizadas na obtenção dos compostos 1 a 6. PR₂R' = P(^tBu)₂(PhNMe₂).



A adição oxidativa de Hg⁰ ao ditelureto de *bis*-4-piridila [(PyTe)₂] em DMF, levou a formação do *bis*-(4-piridiltelureto) de mercúrio (II) [(PyTe)₂Hg]. (MIESSLER *et al.*, 2013) Ao sólido formado adicionou-se os haletos de mercúrio (HgX₂, onde X = Cl, Br, I), resultando no intermediário “R₂TeHgX”. Após a adição do haleto, procedeu-se a adição da (4-(N,N-dimetilamino)fenil)(di-terc-butil)fosfina (P(^tBu)₂(PhNMe₂)), resumida por (PR₂R'), onde observou-se a solubilização total do precipitado, indicando que a fosfina reagiu com o produto formado. A solução formada procedeu-se a filtração sobre Celite® a fim de evitar qualquer material em suspensão na solução mãe, resultando nos compostos 2, 3, 4, 5 e 6 que cristalizaram após alguns dias. (SADEKOV & ZAKHAROV, 1999; LANG *et al.*, 2004)

O composto **1** é o primeiro exemplo do intermediário “RTeHgX” já isolado e caracterizado via difratometria de raios X e foi sintetizado usando a mesma metodologia. Os compostos **2**, **3** e **4** foram sintetizados utilizando-se a mesma metodologia, havendo alteração apenas no HgX₂ empregado.

Quando o mesmo procedimento dos compostos anteriores foi realizado só que procedendo-se a temperaturas acima de 60 °C, pode-se observar o surgimento de um precipitado acinzentado, indicando a eliminação redutiva do Te. Com a posterior adição de HgCl₂ e PR₂R' e filtração sobre Celite® resultou no composto **5**.

O composto **6** foi sintetizado seguindo-se a mesma metodologia dos compostos **1** a **4**, só que todos os reagentes foram adicionados ao mesmo tempo na reação. Pode-se observar que a ordem com que os reagentes são adicionados influencia diretamente no produto final obtido.

3.1 Síntese do [(PyTeHgl)₂]_n. DMF (1)

A uma solução de (PyTe)₂ 0,0402 g (0,1 mmol) em 5 mL DMF, Hg⁰ 0,0200 g (0,1 mmol) foi adicionado. A mistura foi mantida sob agitação por 1 h. Em seguida, Hgl₂ 0,0454 g (0,1 mmol) foi adicionado. Após 5 minutos a solução foi filtrada em Celite®. Depois de duas semanas cristais amarelos propícios para análise de raios X foram obtidos. Rendimento: 21%. Análise elementar teórica (%): C = 13,70; H = 1,33; N = 3,69.

3.2 Síntese do [PyTeHgl(PR₂R')]₂ (2)

A uma solução de (PyTe)₂ 0,0402 g (0,1 mmol) em 5 mL DMF, Hg⁰ 0,0200 g (0,1 mmol) foi adicionado. A mistura foi mantida sob agitação por 1 h. Em seguida, Hgl₂ 0,0454 g (0,1 mmol) foi adicionado. Após agitar por uma hora, PR₂R' 0,053 g (0,2 mmol) foi adicionado e agitado por mais 5 minutos. Após 5 minutos a solução foi filtrada em Celite®. Depois de quatro dias cristais amarelos propícios para análise de raios X foram obtidos. Rendimento: 30%. Análise elementar teórica (%): C = 31,58; H = 4,04; N = 3,51.

3.3 Síntese do $\text{Hg}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-TePy})\text{Br}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ (3)

O procedimento experimental assemelha-se ao composto 2, mas há a substituição do HgI_2 por HgBr_2 0,0360 g (0,1 mmol). Após três semanas cristais amarelo amarronzados propícios para análise de raios X foram obtidos. Rendimento: 13%. Análise elementar teórica (%): C = 32,27; H = 4,39; N = 3,05.

3.4 Síntese do $\{[\text{PyHgCl}_2(\text{PR}_2\text{R}')]\text{Hg}\}_n \cdot 2\text{DMF}$ (4)

O procedimento experimental é o mesmo do composto 3, só que há o aumento da temperatura do sistema para 60 °C. Após três dias cristais amarelos pálidos propícios para análise de raios X foram obtidos. Rendimento: 22%. Análise elementar teórica (%): C = 37,64; H = 5,38; N = 6,53.

3.5 Síntese do $[\text{PyTeHg}(\text{Cl})\text{PR}_2\text{R}']_n \cdot \text{DMF}$ (5)

O procedimento experimental assemelha-se ao composto 2, mas há a substituição do HgI_2 por HgCl_2 0,0271 g (0,1 mmol). Após três dias cristais amarelos pálidos propícios para análise de raios X foram obtidos. Rendimento: 57%. Análise elementar teórica (%): C = 36,95; H = 5,04; N = 5,39.

3.6 Síntese do $[\text{HgI}_2(\text{PR}_2\text{R}')]\text{Hg}$ (6)

O procedimento experimental assemelha-se ao composto 2, mas não houve espaçamento entre as adições de reagentes, todos foram introduzidos ao mesmo tempo no sistema reacional. Após dois dias cristais amarelo pálidos propícios para análise de raios X foram obtidos. Rendimento: 25%. Análise elementar teórica (%): C = 26,70; H = 3,92; N = 1,95.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação das estruturas cristalinas dos compostos 1-6

As estruturas destes compostos foram resolvidas empregando-se métodos diretos, com o programa SHELXS-97. (SHELDRICK, 1997b) Os refinamentos foram efetuados com pacote de programas SHELXL-97, (SHELDRICK, 1997a) envolvendo o método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenoides.

Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseada na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos respectivos átomos não hidrogenoides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas utilizando-se o programa Diamond (FARRUJIA, 1997). As tabelas 1 e 2 reúnem as informações da coleta de intensidades e dados dos refinamentos das estruturas cristalinas.

Tabela 1 - Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas 1-3.

Composto	1	2	3
Fórmula molecular	$C_{13}H_{15}N_3Te_2Hg_2I_2O$	$C_{42}H_{64}N_4Hg_2I_2P_2Te_2$	$C_{24}H_{39}N_3TeHgClPO$
Peso molecular (g, mol^{-1})	1139,46	1597,09	780,19
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Ortorrômico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (N° 2)	$P\bar{1}$ (N° 2)	$P2_12_12_1$ (N° 19)
Parâmetros de cela			
a (Å)	8,4891(3)	10,0704(3)	8,6202(7)
b (Å)	11,0908(4)	11,7730(4)	15,6999(16)
c (Å)	11,6116(4)	12,6421(4)	21,6498(14)
α (°)	82,547(2)	84,120(2)	90
β (°)	76,075(2)	66,6520(10)	90
γ (°)	87,134(2)	65,027(2)	90
V (Å ³)	1051,95(7)	1243,53(7)	2930,0(4)
Z	2	1	4
Densidade (g/cm^3)	3,597	2,133	1,769
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	20,235	8,653	18,625
Dimensão do cristal (mm^3)	0,190 x 0,140 x 0,100	0,210 x 0,090 x 0,040	0,450 x 0,270 x 0,160
F(000)	984	744	548
Região de varredura angular θ (°)	1,820-30,512	1,914-25,357	4,084-72,140

Índices de varredura h, k, l	$-10 \leq h \leq 12$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 14$	$-10 \leq h \leq 9$ $-19 \leq k \leq 19$ $-25 \leq l \leq 26$
Número de reflexos coletados	12398	13962	28935
Número de reflexos independentes	5759 [R(int) = 0,0187]	4489 [R(int) = 0,0357]	5727 [R(int) = 0,0458]
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Completeness (%)	96,4	98,8	99,7
Goodness-of-fit (F^2)	1,079	1,034	1,063
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0263$ $wR_2 = 0,0633$	$R_1 = 0,0406$ $wR_2 = 0,1058$	$R_1 = 0,0321$ $wR_2 = 0,0791$
Índices de discordância final (dados totais)	$R_1 = 0,0315$ $wR_2 = 0,0650$	$R_1 = 0,0539$ $wR_2 = 0,1167$	$R_1 = 0,0327$ $wR_2 = 0,0795$
Densidade eletrônica residual ($e, \text{\AA}^{-3}$)	2,196 e -1,910	2,932 e -1,565	1,010 e -2,611

Tabela 2 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas 4-6.

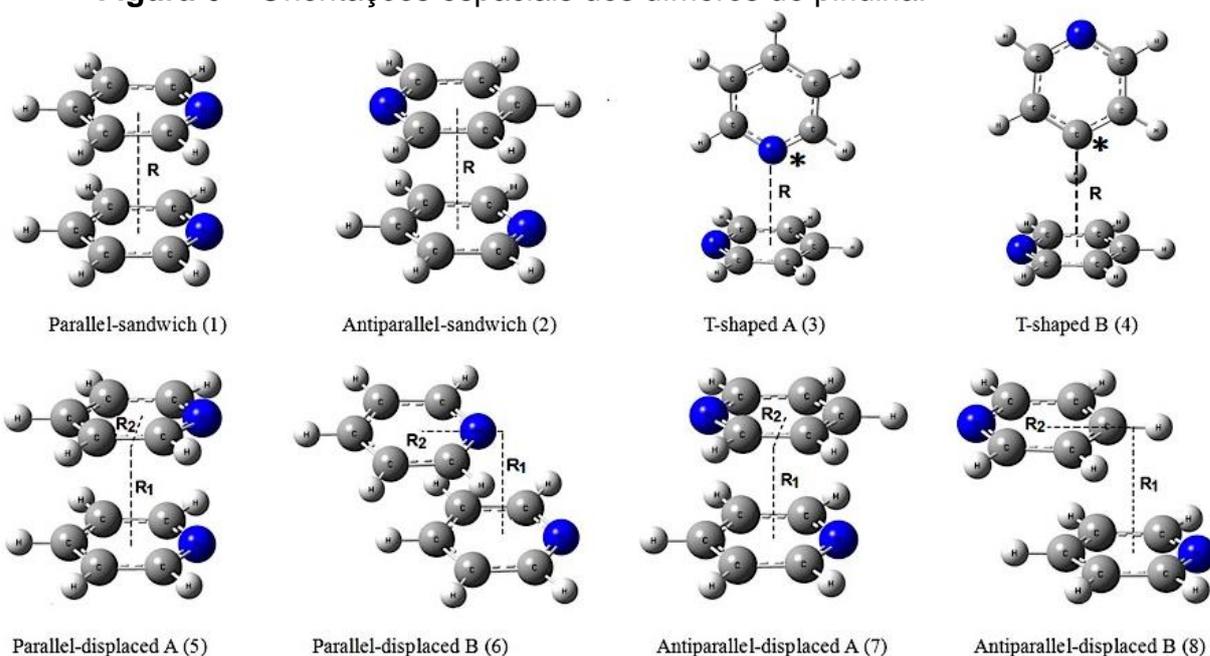
Composto	4	5	6
Fórmula molecular	$C_{54}H_{92}Cl_4Hg_3N_8O_4$ P_2	$C_{37}H_{60}Br_3Hg_2N_3P_2$ Te	$C_{16}H_{28}HgI_2NP$
Peso molecular (g, mol^{-1})	1722,86	1377,33	719,75
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (N° 2)	$P2_{1/c}$ (N° 14)	$P2_{1/n}$ (N° 14)
Parâmetros de cela			
a (Å)	8,4169(2)	14,641(5)	9,1454(4)
b (Å)	11,6015(2)	13,637(4)	17,4169(8)
c (Å)	16,9779(3)	23,064(6)	13,3739(6)
α (°)	86,0180(10)	90	90
β (°)	88,3550(10)	103,220(9)	91,237(2)
γ (°)	88,9330(10)	90	90
V (Å ³)	1652,96(6)	4483(2)	2129,76(17)
Z	1	4	4
Densidade (g/cm^3)	1,731	2,041	2,245
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	7,205	10,253	10,197
Dimensão do cristal (mm^3)	0,200 x 0,160 x 0,040	0,220 x 0,130 x 0,110	0,170 x 0,100 x 0,060
F(000)	842	2600	1328
Região de varredura angular θ (°)	2,062-34,172	2,350-29,588	1,920-26,030
Índices de varredura h, k, l	$-13 \leq h \leq 7$ $-18 \leq k \leq 17$	$-20 \leq h \leq 20$ $-18 \leq k \leq 18$	$-11 \leq h \leq 11$ $-21 \leq k \leq 20$

	$-26 \leq I \leq 24$	$-29 \leq I \leq 32$	$-16 \leq I \leq 16$
Número de reflexos coletados	24540	119967	36529
Número de reflexos independentes	13603 [R(int) = 0,0171]	12558 [R(int) = 0,0442]	4186 [R(int) = 0,1082]
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Completeness (%)	99,5	99,9	99,5
Goodness-of-fit (F^2)	1,039	1,016	1,051
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0277$ $wR_2 = 0,0693$	$R_1 = 0,0211$ $wR_2 = 0,0323$	$R_1 = 0,0635$ $wR_2 = 0,1513$
Índices de discordância final (dados totais)	$R_1 = 0,0375$ $wR_2 = 0,0751$	$R_1 = 0,0315$ $wR_2 = 0,0340$	$R_1 = 0,0975$ $wR_2 = 0,1697$
Densidade eletrônica residual ($e, \text{Å}^{-3}$)	3,463 e -1,531	1,273 e -1,296	2,519 e -2,838

Analisando os dados cristalográficos do composto **1**, representado nas Figuras 7 e 8 e Tabela 1, pode-se observar que o composto pertence ao sistema cristalino Triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$, N° 2 da *International Tables for Crystallography* (HANN, 1987), possui os índices de discordância totais da molécula $R_1 = 3,15\%$ $wR_2 = 6,50\%$, o que indica que os refinamentos e as posições atômicas foram realizadas de forma bastante satisfatória. O ambiente de coordenação dos átomos de Hg é tetraédrico e o mesmo se liga aos átomos de I, Te e N. A polimerização é possível devido as ligações Hg1-Te1 e Hg2-N14” e a existência de interações π - π entre os centros aromáticos de piridina.

As interações π - π entre os núcleos piridínicos foi relatada na literatura através de cálculos teóricos realizados tanto por meio de DFT, HF e MP2, onde o último demonstrou que as interações são mais favoráveis à estabilização ao contrário das duas anteriores, encontrando distâncias entre os sistemas π na faixa de 3,3-3,6 Å, em que as energias mais baixas se davam com o espaçamento de 3,6 Å e os centros antiparalelos deslocados com um deslocamento de 0,2 Å da ponta oposta ao átomo de nitrogênio da piridina superior como pode ser visto na Figura 6 item 7, ou com um pequeno deslocamento angular da sobreposição antiparalela como o item 8. (MISHRA, 2005; ZHANG, 2014)

Figura 6 – Orientações espaciais dos dímeros de piridina.



Fonte: ZHANG, J.; GAO, Y.; YAO, W.; LI, S.; TAO, F. M. Ab initio study of the π - π interaction in the pyridine dimer: Effects of bond functions, *Comput Theor Chem*, 1049, 2014, p. 82–89.

No presente trabalho identificou-se a presença das interações entre as piridinas de forma antiparalela, conforme o item 2 da Figura 6, com um espaçamento de 3,45 Å (Figura 8), o que é um resultado muito semelhante ao obtido através de metodologias computacionais usando modelos teóricos. Isso contribuiu de forma positiva para a estabilização do primeiro intermediário “RTeHgX” já isolado e caracterizado por difratometria de Raios X. O nitrogênio da piridina ainda auxiliou na polimerização, pois o mesmo coordenou-se ao átomo de mercúrio (II) possibilitando um crescimento bidimensional do composto (Figura 9). A Tabela 3 apresenta os principais comprimentos de ligação e ângulos formados no composto **1**.

Figura 7 – Projeção aumentada do polímero $[(\text{PyTeHgI})_2]_n$. DMF. Átomos de hidrogênio e solvente foram omitidos para maior clareza. Os operadores de simetria para gerar átomos equivalentes são (') = $x+1, y, z$; (") = $x-1, y, z$.

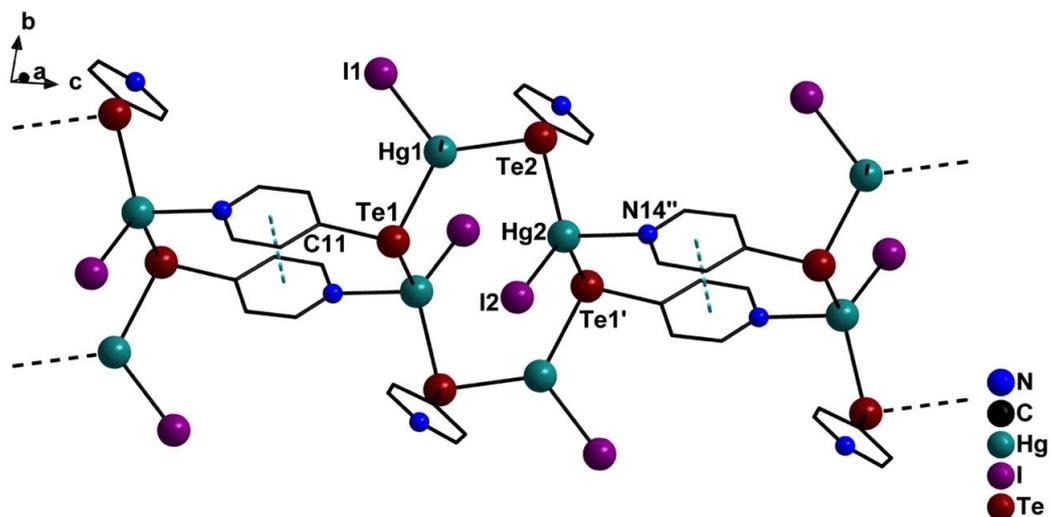


Figura 8 – Estrutura do polímero $[(\text{PyTeHgI})_n]$. DMF. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.

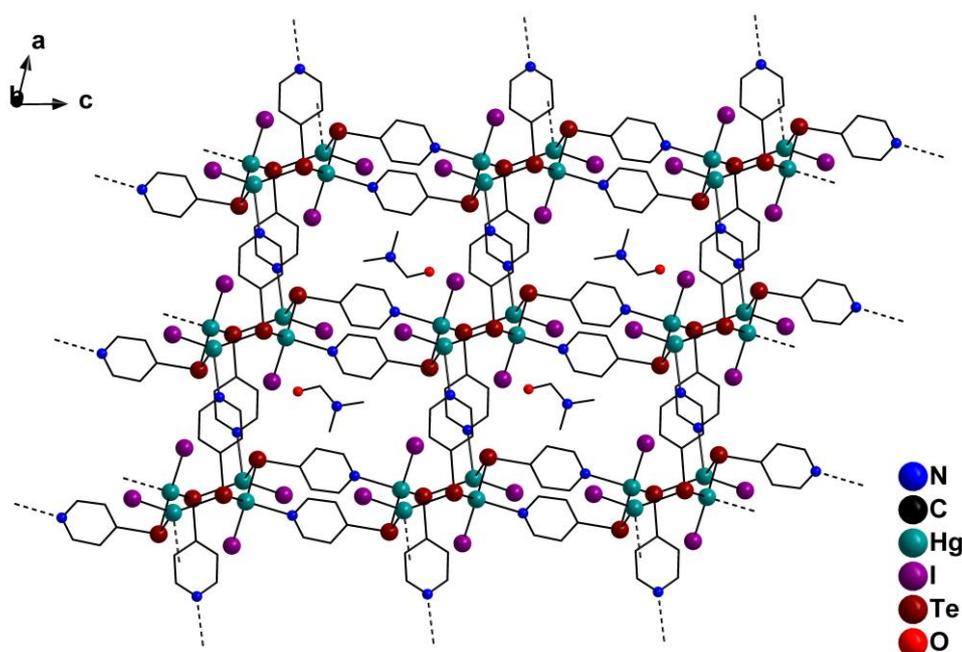


Tabela 3 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Hg1-Te1	2,7812(4)	Te2-Hg1-Te1	125,980(13)
Hg2-N14''	2,5090(5)	N14''-Hg2-Te2	99,960(11)
π - π	3,4538(1)	I1-Hg1-Te2	116,102(15)

Analisando os dados cristalográficos do composto **2**, representado na Figura 9 e Tabela 1, pode-se observar que o composto pertence ao sistema cristalino Triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$, N° 2 da *International Tables for Crystallography* (HANN, 1987), possui os índices de discordância totais da molécula $R_1 = 5,39\%$ $wR_2 = 11,67\%$, o que indica que os refinamentos e as posições atômicas foram realizadas de forma satisfatória. O ambiente de coordenação do átomo de mercúrio(II) é tetraédrico devido a uma ponte do tipo μ -TePy entre os centros metálicos dando origem ao dímero. A Tabela 4 apresenta os principais comprimentos de ligação e ângulos formados no composto **2**.

Figura 9 – Estrutura do dímero $[\text{PyTeHgI}(\text{PR}_2\text{R}')_2]_2$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os operadores de simetria para gerar átomos equivalentes são ('') = $-x+2, -y+1, -z+1$.

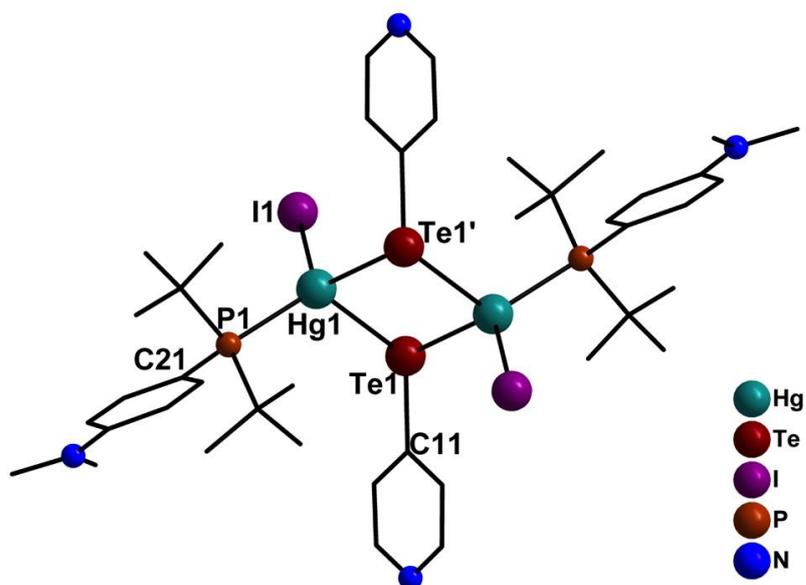


Tabela 4 - Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Hg1-Te1	3,0125(6)	P1-Hg1-I1	119,23(4)
Hg1-P1	2,4982(18)	P1-Hg1-Te1	118,85(4)
Hg1-I1	2,7705(6)	Te1-Hg1-Te1'	94,994(16)

Analisando os dados cristalográficos do composto **3**, representado na Figura 10 e Tabela 1, pode-se observar que o composto pertence ao sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$, N° 19 da *International Tables for Crystallography* (HANN, 1987), possui os índices de discordância totais da molécula $R_1 = 3,27\%$ e $wR_2 = 7,95\%$, o que indica que os refinamentos e as posições atômicas foram realizadas de forma bastante satisfatória. O ambiente de coordenação do átomo de mercúrio(II) é tetraédrico devido não mais a uma ponte entre os centros metálicos, mas devido a formação da ligação Hg1-N14', proporcionando o crescimento unidimensional do polímero formado e em ziguezague como é possível de verificar na estrutura cristalina do composto. A tabela 5 apresenta os principais comprimentos de ligação e ângulos formados no composto **3**.

Figura 10 – Estrutura do polímero $[PyTeHg(Cl)PR_2R']_n$. Átomos de H e solvente foram omitidos para maior clareza. Os operadores de simetria para gerar átomos equivalentes são (') = $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; (") = $x+1/2, -y+3/2, -z+1$.

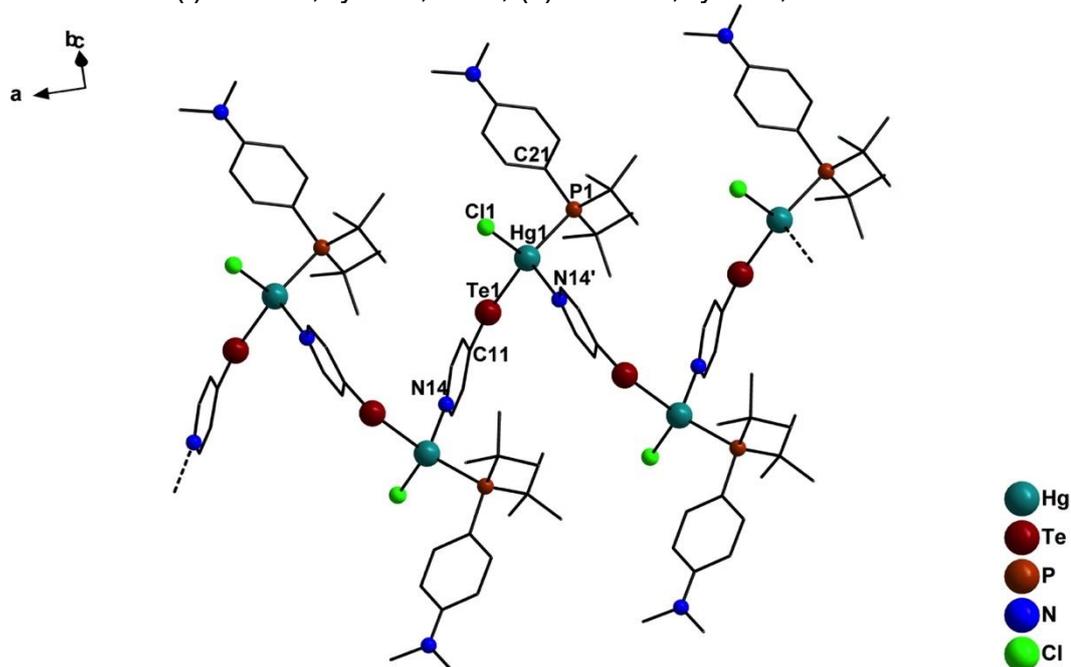


Tabela 5 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **3**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
P1-Hg1	2,4854(16)	P1-Hg1-N14'	112,13(17)
Hg1-Te1	2,5090(5)	Te1-Hg1-N14'	101,19(16)

Hg1-N14'	2,4630(6)	Cl-Hg1-Te1	113,88(5)
----------	-----------	------------	-----------

Analisando os dados cristalográficos do composto **4**, representado na Figura 11 e Tabela 2, pode-se observar que o composto pertence ao sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, N° 2 da *International Tables for Crystallography* (HANN, 1987), possui os índices de discordância totais da molécula $R_1 = 3,75\%$ e $wR_2 = 7,51\%$, o que indica que os refinamentos e as posições atômicas foram realizadas de forma bastante satisfatória. Percebe-se que houve eliminação redutiva de telúrio quando adicionou-se calor ao sistema devido a formação de um sólido acinzentado no fundo do balão reacional e a ausência do mesmo na estrutura cristalina do composto **4**. (MIESSLER *et al.*, 2015)

O ambiente de coordenação do Hg1 é tetraédrico, onde os átomos de cloro que estão ligados a ele contribuem para o crescimento unidimensional do polímero formado. Já o Hg2 possui um ambiente de coordenação linear com os dois átomos de carbono das piridinas, mas se levar em consideração as interações secundárias entre Hg2 e Cl que estão dentro do raio de Van der Waals, o átomo passa a ter um ambiente de coordenação octaédrico e, conseqüentemente, mais estável. (MIESSLER *et al.*, 2015) A tabela 6 apresenta os principais comprimentos de ligação e ângulos formados no composto **4**.

Figure 11 – Estrutura do polímero $\{[PyHgCl_2(PR_2R')]_2Hg\}_n$. 2DMF. Átomos de hidrogênio e solvente foram omitidos para maior clareza. Os operadores de simetria para gerar átomos equivalentes são (') -x, 2-y, 1-z; (") -1+x, y, z; (""') 1-x, 2-y, 1-z.

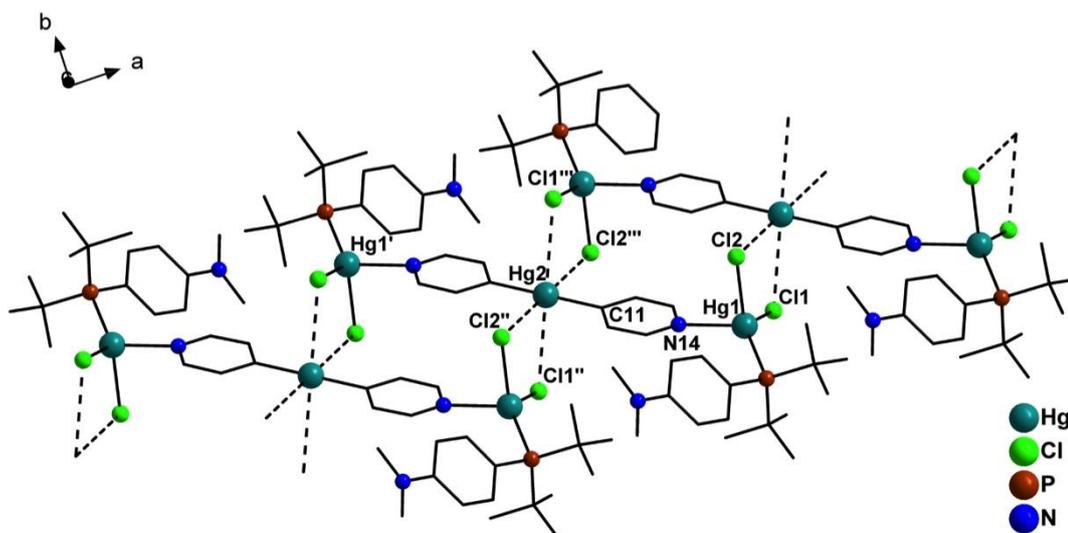


Tabela 6 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Hg1-N14	2,3740(2)	C11-Hg2-C11'	180,0
Hg2-Cl1''	3,3005(7)	N14-Hg1-P1	120,05(6)
Hg2-Cl2''	3,5325(8)	Cl2-Hg1-N14	90,45(6)

Analisando os dados cristalográficos do composto **5**, representado na Figura 12 e Tabela 2, pode-se observar que o composto pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_{1/c}$, N° 14 da *International Tables for Crystallography* (HANN, 1987), possui os índices de discordância totais da molécula $R_1 = 3,15\%$ e $wR_2 = 3,40\%$, o que indica que os refinamentos e as posições atômicas foram realizadas de forma bastante satisfatória.

Pode-se identificar uma cisão heterogênea do ditelureto de bis-4-piridila, uma vez que os ligantes que estão em pontes não são os mesmos. O ambiente de coordenação dos átomos de mercúrio(II) são tetraédricos contendo uma ponte μ -TePy e outra μ -Br, o que não leva a formação de um dímero, mas de um monômero. A tabela 7 apresenta os principais comprimentos de ligação e ângulos formados no composto **5**.

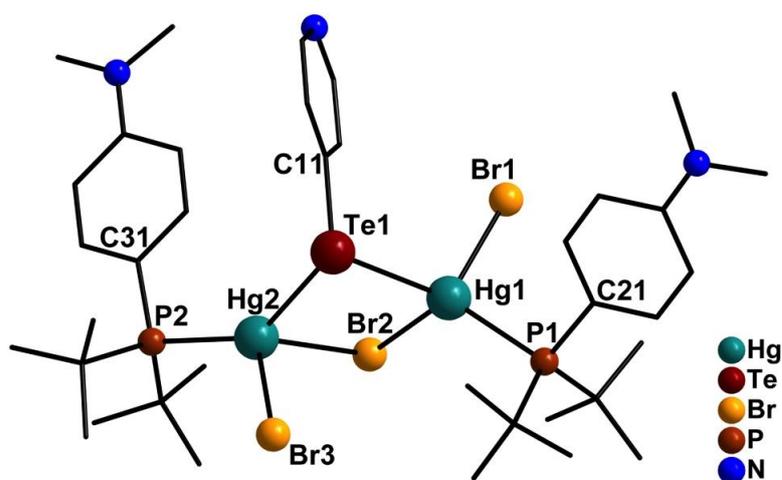
Figura 12 – Estrutura do monômero $\text{Hg}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-TePy})\text{Br}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza.

Tabela 7 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Hg2-Te1	2,7956(7)	Hg2-Te1-Hg1	89,178(15)
Hg1-Br2	2,7702(7)	Hg1-Br2-Hg2	89,19(2)
Hg2-P2	2,4557(8)	P1-Hg1-Br1	104,03(2)

Analisando os dados cristalográficos do composto **6**, representado na Figura 13 e Tabela 2, pode-se observar que o composto pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_{1/n}$, N° 14 da *International Tables for Crystallography* (HANN, 1987), possui os índices de discordância totais da molécula $R_1 = 9,75\%$ e $wR_2 = 16,97\%$, o que indica que os refinamentos e as posições atômicas foram realizadas de forma satisfatória. Ao se adicionar todos os reagentes ao mesmo tempo, observou-se uma preferência do haleto de mercúrio em se coordenar com a fosfina ao invés de haver adição oxidativa do mercúrio metálico no ditelureto e depois a adição do haleto no composto formado. O ambiente de coordenação dos átomos de mercúrio(II) é tetraédrico contendo uma ponte μ -I entre os centros metálicos, gerando o dímero. A tabela 8 apresenta os principais comprimentos de ligação e ângulos formados no composto **6**.

Figura 13 – Estrutura do dímero $[\text{HgI}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2]_2$. Átomos de hidrogênio omitidos para maior clareza. Os operadores de simetria para gerar átomos equivalentes são $(') - x+1, -y+1, -z+1$.

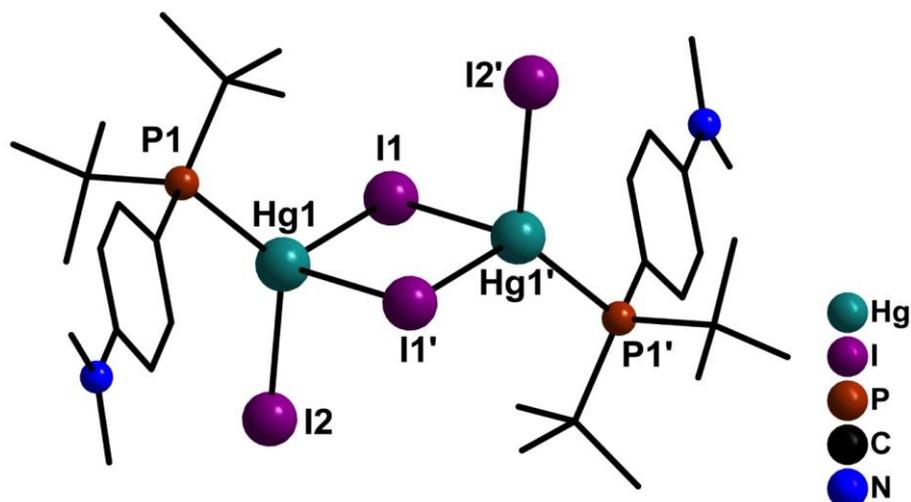
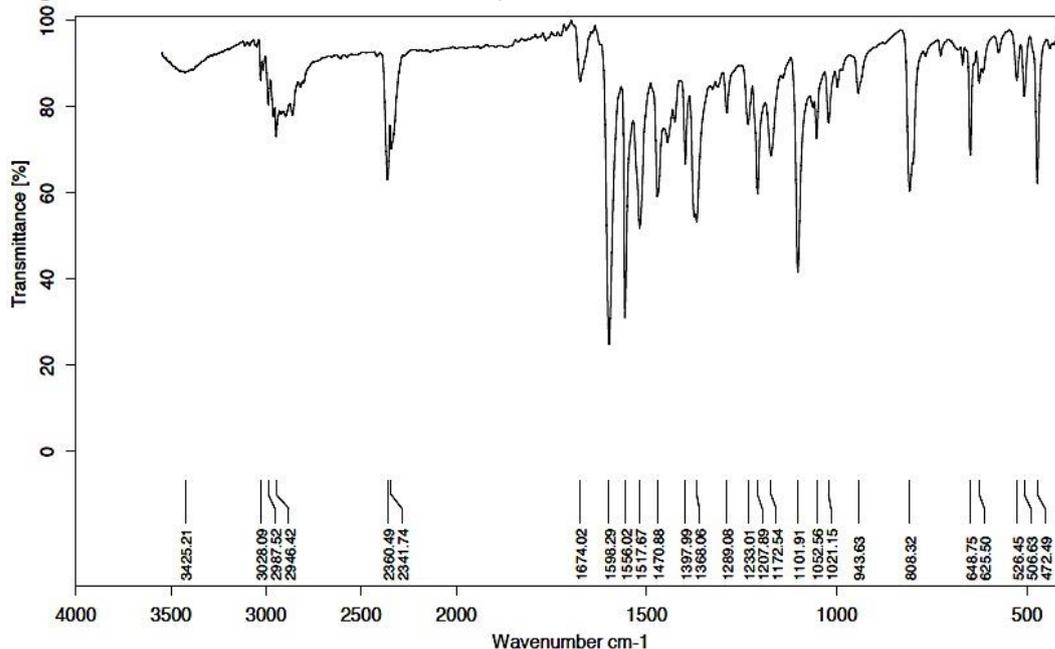


Tabela 8 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**.

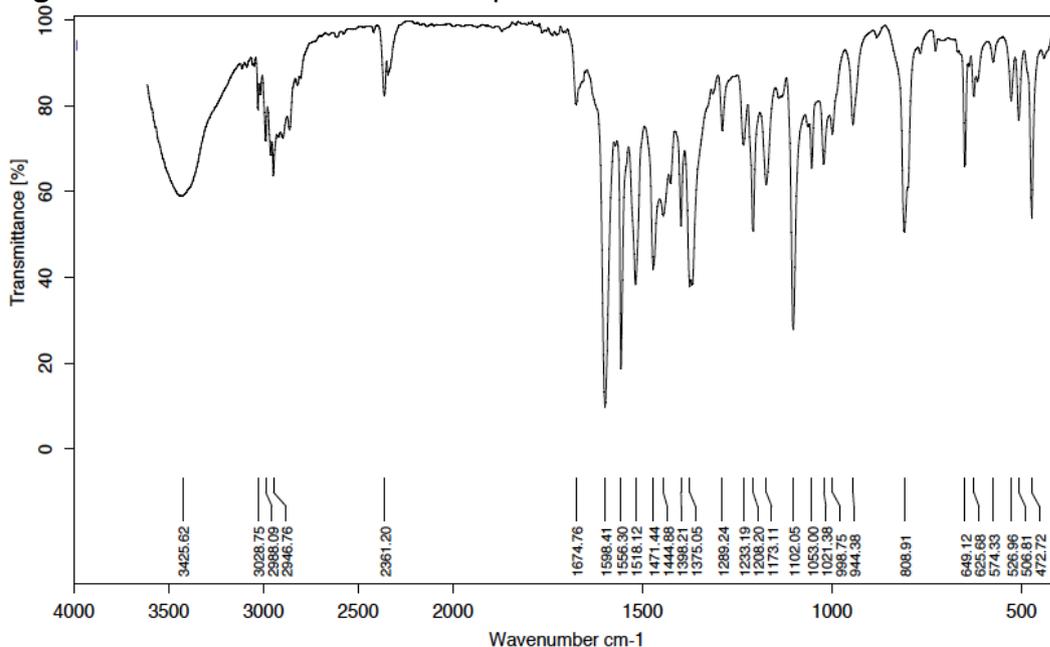
Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Hg(1)-I(1)	2,8314(10)	P(1)-Hg(1)-I(2)	129,40(7)
Hg(1)-P(1)	2,461(3)	P(1)-Hg(1)-I(1)	123,84(7)
Hg(1)-I(2)	2,7275(9)	I(2)-Hg(1)-I(1)	99,05(3)

4.2 Análise da espectroscopia de infravermelho dos compostos 1-6.

O composto **1** apresenta em 3028 cm^{-1} observa-se um estiramento de C-H sp^2 aromático. Em 2946 cm^{-1} observa-se um estiramento assimétrico de C-H sp^3 e em 2987 cm^{-1} um estiramento simétrico de C-H sp^3 . Em 1598 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} observa-se o estiramento do anel aromático proveniente de $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$, respectivamente.

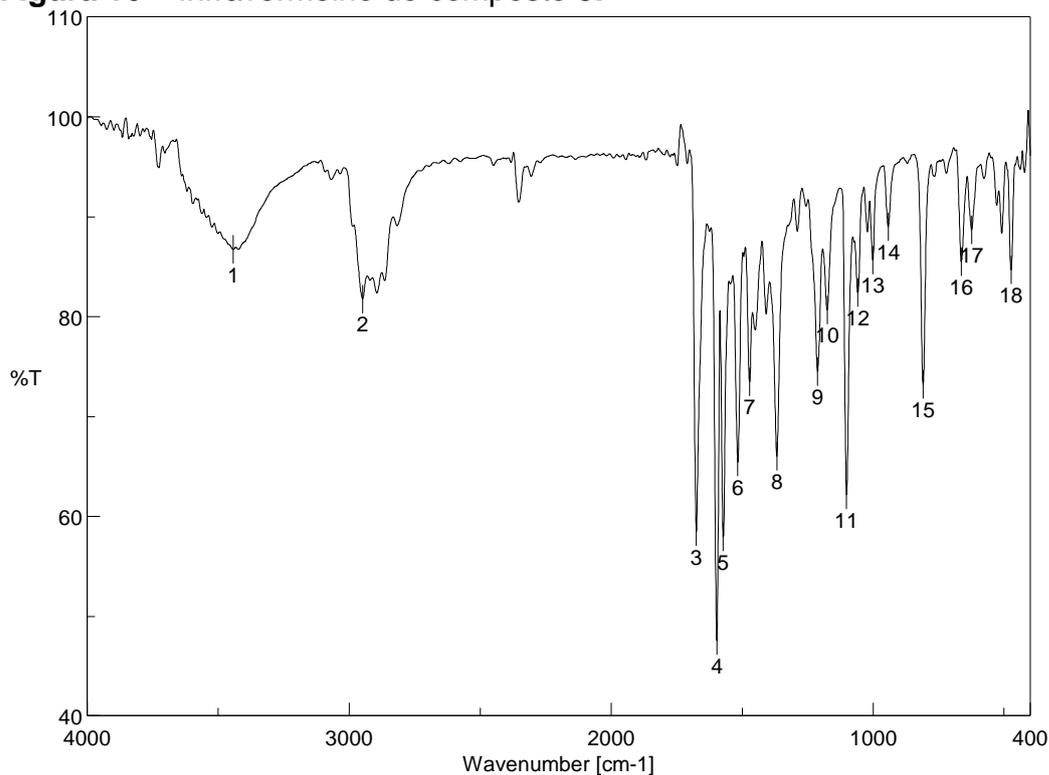
Figura 14 – Infravermelho do composto 1.

O composto **2** apresenta em 3028 cm^{-1} observa-se um estiramento de C-H sp^2 aromático. Em 2946 cm^{-1} observa-se um estiramento assimétrico de C-H sp^3 e em 2988 cm^{-1} um estiramento simétrico de C-H sp^3 . Em 1598 cm^{-1} e 1471 cm^{-1} observa-se o estiramento do anel aromático proveniente de C=C e C=N, respectivamente. Em 808 cm^{-1} observa-se um dobramento da ligação C-P da fosfina.

Figura 15 – Infravermelho do composto 2.

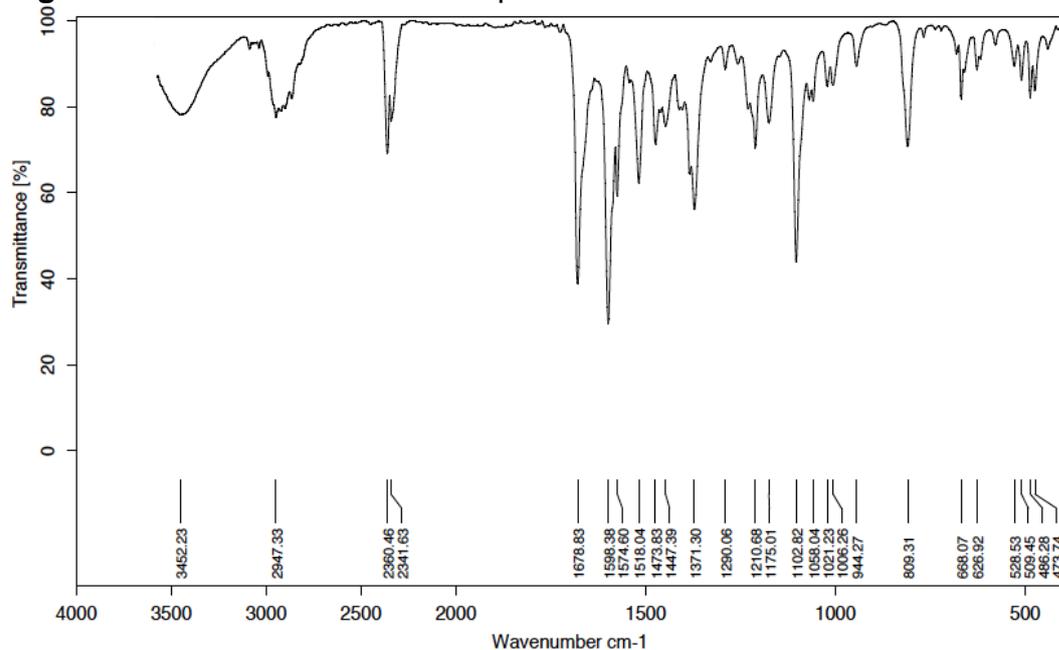
O composto **3** apresenta em 3031 cm^{-1} observa-se um estiramento de C-H sp^2 aromático. Em 2948 cm^{-1} observa-se um estiramento assimétrico de C-H sp^3 e em 2853 cm^{-1} um estiramento simétrico de C-H sp^3 . Em 1596 cm^{-1} e 1471 cm^{-1} observa-se o estiramento do anel aromático proveniente de $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$, respectivamente. Em 808 cm^{-1} observa-se um dobramento da ligação C-P da fosfina.

Figura 16 – Infravermelho do composto 3.

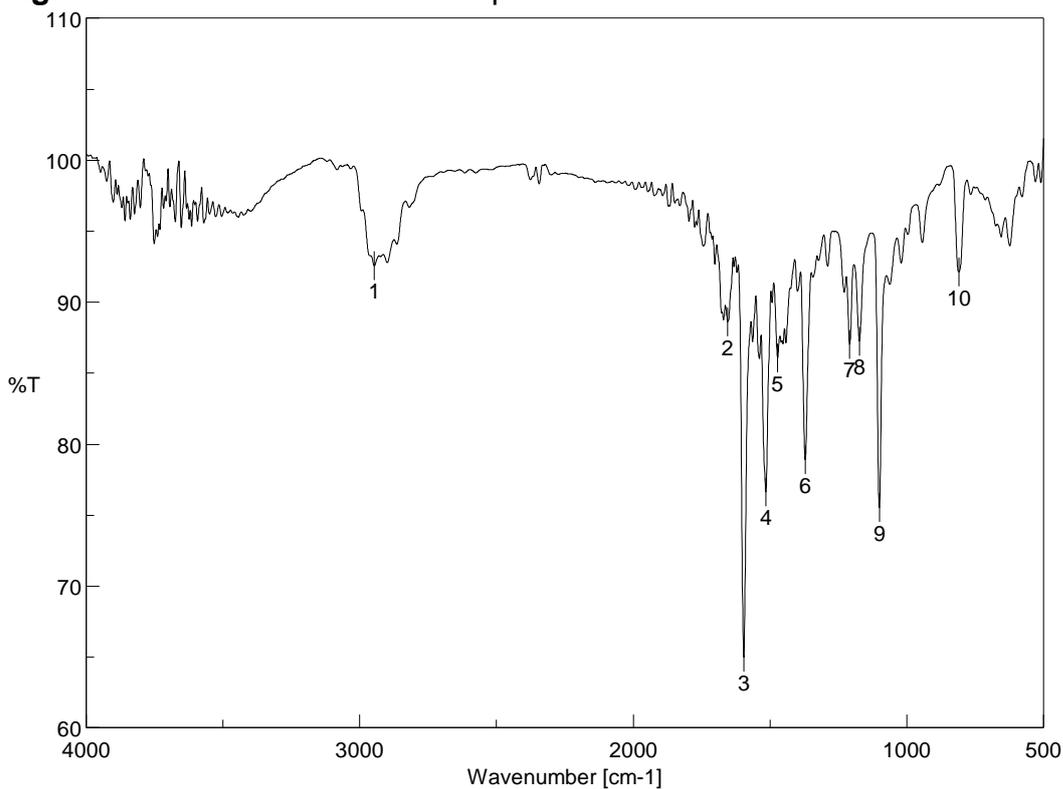


O composto **4** apresenta em 3030 cm^{-1} observa-se um estiramento de C-H sp^2 aromático. Em 2947 cm^{-1} observa-se um estiramento assimétrico de C-H sp^3 e em 2985 cm^{-1} um estiramento simétrico de C-H sp^3 . Em 1598 cm^{-1} e 1473 cm^{-1} observa-se o estiramento do anel aromático proveniente de $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$, respectivamente. Em 809 cm^{-1} observa-se um dobramento da ligação C-P da fosfina.

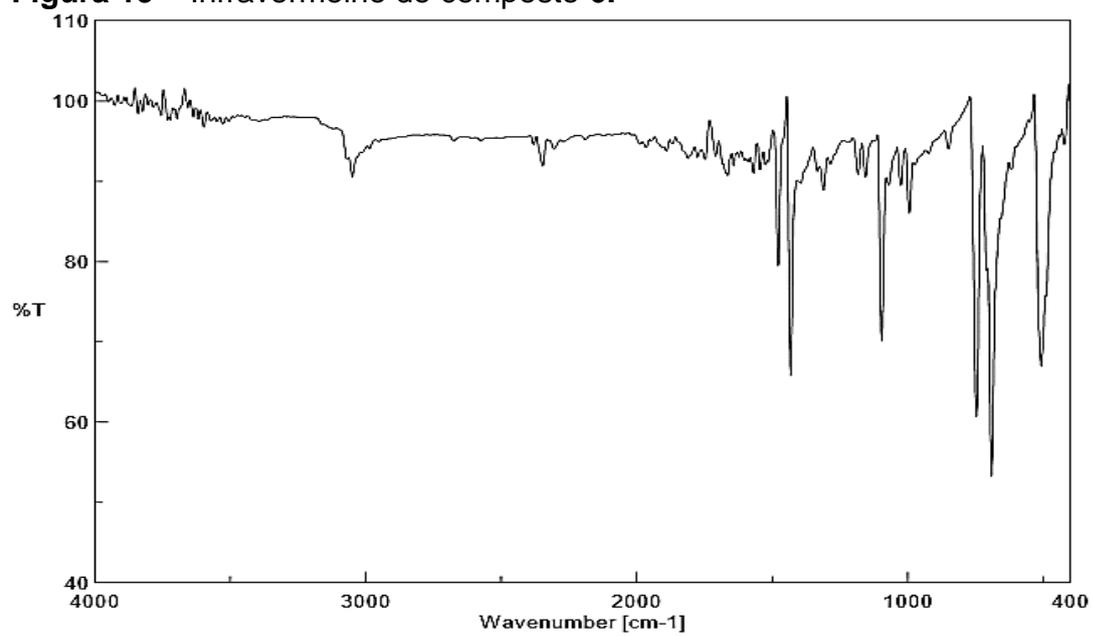
Figura 17 – Infravermelho do composto 4.



O composto **5** apresenta em 3029 cm^{-1} observa-se um estiramento de C-H sp^2 aromático. Em 2946 cm^{-1} observa-se um estiramento assimétrico de C-H sp^3 e em 2986 cm^{-1} um estiramento simétrico de C-H sp^3 . Em 1595 cm^{-1} e 1472 cm^{-1} observa-se o estiramento do anel aromático proveniente de C=C e C=N, respectivamente. Em 809 cm^{-1} observa-se um dobramento da ligação C-P da fosfina.

Figura 18 – Infravermelho do composto 5.

O composto **6** apresenta em 3049 cm^{-1} observa-se um estiramento de C-H sp^2 aromático. Em 2946 cm^{-1} observa-se um estiramento assimétrico de C-H sp^3 . Em 1479 cm^{-1} e 1431 cm^{-1} observa-se o estiramento do anel aromático proveniente de $\text{C}=\text{C}$. Em 747 cm^{-1} observa-se um dobramento da ligação C-P da fosfina.

Figura 19 – Infravermelho do composto 6.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Concluiu-se que através das metodologias empregadas foi possível desenvolver e sintetizar novos compostos derivados do ditelureto de bis-4-piridila e pode-se caracterizá-los tanto por espectroscopia de infravermelho quanto pela difratometria de raios X.

Foi possível verificar a influência do tamanho do haleto na complexidade dos compostos formados, onde quanto menor o haleto foi evidenciado estruturas mais complexas como a formação do polímero $\{[\text{PyHgCl}_2(\text{PR}_2\text{R}')]\}_n$. 2DMF e do polímero $[\text{PyTeHg}(\text{Cl})\text{PR}_2\text{R}']_n$. DMF, utilizando como haleto o cloro. Por outro lado, conforme foi se aumentando o tamanho do haleto utilizado a estrutura passou a ter um maior empacotamento e simetria, onde com a utilização do bromo como haleto foi possível de se obter o monômero $\text{Hg}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-TePy})\text{Br}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ e com a utilização do iodo como haleto foi possível obter o dímero $[\text{PyTeHgl}(\text{PR}_2\text{R}')]_2$, quando feita a adição dos reagentes em etapas diferentes e a obtenção do dímero $[\text{Hgl}_2(\text{PR}_2\text{R}')]_2$, quando feita a adição simultânea dos reagentes.

Num estudo posterior pretende-se realizar a espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível por refletância difusa para poder identificar o band gap dos compostos sintetizados através da relação apresentada na equação de Kubelka-Munk apresentada a seguir e com isso aplicar os mesmos em algum tipo de reação química de acordo com o valor encontrado para os mesmos. Também será realizada a análise elementar de C, H e N dos compostos para comparar com os calculados teoricamente.

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

Onde R é a refletância absoluta da amostra ponto a ponto, k é o coeficiente molar de absorção e s é o coeficiente de espalhamento. (WENDLANT & HECTH, 1966)

6 REFERÊNCIAS

BRENNAN, J.; PARK, H.; CHENG, Y. Single source metalloorganic Precursors To Type 14-16 Semiconductors. US Pat. 5.681.975. 28 out 1997.

EICHHÖFER, ; FENSKE, D.; OLKOWSKA-OETZEL, J. Synthesis and Structure of $[nPr_3N(CH_2)_6NnPr_3][CuFe_3Br_3(SePh)_6]$, $[Cu_5Fe(SePh)_7(PPh_3)_4]$ and $[Cu_4Fe_3(SePh)_{10}(PPh_3)_4]$. **Eur. J. Inorg. Chem.** 2007, p. 74–79.

EICHHÖFER, A., TRÖSTER, E., Synthesis and Structure of the new *cluster* $[Hg_{10}Se_4(SePh)_{12}(PPh_2nPr)_4]$ and its Conversion into $[Hg_{32}Se_{14}(SePh)_{36}]$. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2002, p. 2253-2256.

FARRUJIA, L.J.; ORTEP 3 Program for Ellipsoid of Crystal Structures.; **J. Appl. Cryst.** (30), 1997.

HANN, T.; **International Tables for Crystallography, Vol A:** Space Group Symmetry, 2nd ed. D. Reiel Publishing, Dordrecht, Netherlands, 1987.

HENKEL, G.; KREBS, B.; Metallothioneins: Zinc, Cadmium, Mercury, and Copper Thiulates and Selenolates Mimicking Protein Active Site Features – Structural Aspects and Biological Implications. **Chem. Rev.** 104, 2004, p. 801-824.

HENSEN, E. J. M.; VEEN, J. A. R. van. Encapsulation of transition metal sulfides in faujasite zeolites for hydroprocessing applications. **Catal. Today.** 86, 2003, p. 87-109

HIRPO, W.; DHINGRA, S.; KANATZIDIS, M. G. Synthesis and Structure of the First Indium-Copper *Cluster*, $[Cu_6In_3(SEt)_6]^-$ and its Possible Relevance to $CuInS_2$ **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1992, p. 557-559.

LANG, E. S.; DIAS, M. M.; SANTOS, S. S. dos; VÁZQUEZ-LÓPEZ, E. M.; ABRAM, U. Synthesis and Structure of the *Clusters* $[Hg_2(\mu-SePh)_2(SePh)_2(PPh_3)_2]$ and $[Hg_3Br_3(\mu-SePh)_3] \cdot 2 DMSO$. **Z. Anorg. Allg. Chem.** 630, 2004, p. 462-465.

LANG, E. S.; OLIVEIRA, G. M. de; BACK, D. F.; RECKZIEGEL, P. On the synthesis and structural analysis of some coordination polymers derived from $Hg(TeAr)_2$ involving dithio ligands. **Polyhedron**, 50, 2013, p. 467–472.

MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química inorgânica**, 5. ed. Pearson, 2015. 666 p.

MISHRA, B. K.; SATHYAMURTHY, N. π - π Interaction in Pyridine. **J. Phys. Chem. A**, 109, 1, 2005, p. 6-8.

SADEKOV, I. D.; ZAKHAROV, A. V. Stable tellurols and their metal derivatives. **Russian Chemical Reviews**, 68, (11), 1999, p. 909-923.

SHELDRICK, G.M.; *SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement*, Gottingen University, Germany, 1997a.

SHELDRICK, G.M.; *SHELXL-97 Program for Crystal Structure Solution*, Gottingen University, Germany, 1997b.

STIELER, R.; FAORO, E.; CHECHIN, C. N.; FLORIANO, L.; LANG, E. S. Synthesis and X-ray structural characterization of a series of dimeric $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_2\text{X}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2]$ compounds (R = tert-butyl; R' = 4-N,N-dimethylaniline and X = Cl, Br, I, SCN, SePh). **J. Mol. Struct.**, 1079, 2015, p. 9-14.

TIRLONI, Barbara, **Síntese e Análise Estrutural de Clusters Derivados de $\text{Hg}(\text{EPh})_2$ (E = Se, Te)**. Santa Maria, 2009. 74p. Dissertação de Mestrado – Centro de Ciências Naturais e Exatas – Universidade Federal de Santa Maria.

UENG, H. Y.; HWANG, H. L. The defect structure of CuInS_2 . Part I: intrinsic defects. **J. Phys. Chem. Solids**. 12, 1989, p. 1297-1305.

WENDLANT, W.W.M.; HECHT, H.G. **Reflectance Spectroscopy** - Chemical Analysis, vol. 21, Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York, 1966.

ZHANG, J.; GAO, Y.; YAO, W.; LI, S.; TAO, F. M. Ab initio study of the π - π interaction in the pyridine dimer: Effects of bond functions. **Comput Theor Chem**, 1049, 2014, p. 82–89.

7 ANEXOS

Tabela 9 – Todos os comprimentos e ângulos de ligação dos compostos 1-6

Compostos	Comprimentos de Ligação (Å)	Ângulos de ligação (°)			
1	N(24)-C(23)	1,331(8)	C(23)-N(24)-C(25)	117,0(5)	
	N(24)-C(25)	1,335(8)	C(23)-N(24)-Hg1'	122,7(4)	
	N(24)-Hg1'	2,594(4)	C(25)-N(24)-Hg1'	117,2(4)	
	C(25)-C(26)	1,389(8)	N(24)-C(25)-C(26)	122,6(5)	
	C(23)-C(22)	1,390(8)	N(24)-C(23)-C(22)	124,1(5)	
	Hg1-N(24)''	2,594(4)	N(24)''-Hg1-I(1)	98,15(12)	
	Hg1-I(1)	2,7182(5)	N(24)''-Hg1-Te2	96,61(11)	
	Hg1-Te2	2,7623(4)	I(1)-Hg1-Te2	116,102(15)	
	Hg1-Te1	2,7812(4)	N(24)''-Hg1-Te1	86,79(11)	
	Hg2-N(14)'''	2,509(5)	I(1)-Hg1-Te1	116,663(15)	
	Hg2-I(2)	2,7272(4)	Te2-Hg1-Te1	125,980(13)	
	Hg2-Te2	2,7433(4)	N(14)'''-Hg2-I(2)	98,44(11)	
	Hg2-Te1''''	2,7757(4)	N(14)'''-Hg2-Te2	99,96(11)	
	Te2-C(21)	2,126(5)	I(2)-Hg2-Te2	117,930(15)	
	Te1-C(11)	2,135(5)	N(14)'''-Hg2-Te1''''	100,09(11)	
	Te1-Hg2''''	2,7757(4)	I(2)-Hg2-Te1''''	110,606(15)	
	N(14)-C(13)	1,322(7)	Te2-Hg2-Te1''''	123,340(12)	
	N(14)-C(15)	1,326(7)	C(21)-Te2-Hg2	97,56(14)	
	N(14)-Hg2'''''	2,509(5)	C(21)-Te2-Hg1	104,26(14)	
	C(22)-C(21)	1,373(7)	Hg2-Te2-Hg1	95,562(13)	
	C(21)-C(26)	1,387(7)	C(11)-Te1-Hg2'''''	94,78(14)	
	C(11)-C(16)	1,386(7)	C(11)-Te1-Hg1	100,74(14)	
	C(11)-C(12)	1,389(7)	Hg2''''-Te1-Hg1	101,152(12)	
	C(12)-C(13)	1,386(7)	C(13)-N(14)-C(15)	117,9(5)	
	C(16)-C(15)	1,400(8)	C(13)-N(14)-Hg2'''''	121,5(4)	
	N(1)-C(3)	1,314(13)	C(15)-N(14)-Hg2'''''	119,6(4)	
	N(1)-C(1)	1,387(14)	C(21)-C(22)-C(23)	118,5(5)	
	N(1)-C(2)	1,395(13)	C(22)-C(21)-C(26)	118,0(5)	
	C(3)-O(1)	1,214(17)	C(22)-C(21)-Te2	123,6(4)	
	2	Hg1-P(1)	249,82(18)	P(1)-Hg1-I(1)	119,23(4)
		Hg1-I(1)	277,05(6)	P(1)-Hg1-Te1'	116,38(4)
		Hg1-Te1'	283,32(6)	I(1)-Hg1-Te1'	113,63(2)
		Hg1-Te1	301,25(6)	P(1)-Hg1-Te1	118,85(4)
		Te1-C(11)	213,4(8)	I(1)-Hg1-Te1	87,979(18)
		Te1-Hg1'	283,32(6)	Te1'-Hg1-Te1	94,994(16)
		P(1)-C(21)	180,6(7)	C(11)-Te1-Hg1'	106,2(2)
P(1)-C(5)		188,6(8)	C(11)-Te1-Hg1	118,59(19)	
P(1)-C(1)		189,3(7)	Hg1'-Te1-Hg1	85,005(16)	
C(29)-N(27)		144,1(12)	C(21)-P(1)-C(5)	106,5(3)	
C(1)-C(3)		150,1(12)	C(21)-P(1)-C(1)	107,7(3)	
C(1)-C(4)		153,3(11)	C(5)-P(1)-C(1)	114,8(3)	

C(1)-C(2)	154,5(12)	C(21)-P(1)-Hg1	111,7(2)
C(5)-C(6)	152,8(12)	C(5)-P(1)-Hg1	109,0(2)
C(5)-C(7)	153,1(11)	C(1)-P(1)-Hg1	107,3(2)
C(5)-C(8)	154,2(12)	C(3)-C(1)-C(4)	109,1(7)
C(21)-C(22)	138,1(10)	C(3)-C(1)-C(2)	107,6(7)
C(21)-C(26)	139,2(10)	C(4)-C(1)-C(2)	110,1(7)
C(22)-C(23)	137,8(11)	C(3)-C(1)-P(1)	109,1(5)
C(23)-C(24)	140,9(11)	C(4)-C(1)-P(1)	115,3(6)
C(24)-N(27)	136,1(10)	C(2)-C(1)-P(1)	105,3(5)
C(24)-C(25)	139,8(11)	C(6)-C(5)-C(7)	109,6(8)
C(25)-C(26)	137,7(11)	C(6)-C(5)-C(8)	110,0(8)
N(27)-C(28)	146,4(11)	C(7)-C(5)-C(8)	108,0(8)
C(11)-C(12)	137,6(12)	C(6)-C(5)-P(1)	111,1(6)
C(11)-C(16)	138,8(12)	C(7)-C(5)-P(1)	105,5(5)
C(16)-C(15)	136,6(15)	C(8)-C(5)-P(1)	112,4(6)
C(15)-N(14)	133,7(14)	C(22)-C(21)-C(26)	117,1(7)
N(14)-C(13)	130,8(13)	C(22)-C(21)-P(1)	121,5(6)
Hg1-N(14)'	2,463(6)	N(14)'-Hg1-P(1)	112,13(17)
Hg1-P(1)	2,4854(16)	N(14)'-Hg1-Cl1	88,02(15)
Hg1-Cl1	2,5703(17)	P(1)-Hg1-Cl1	111,33(5)
Hg1-Te1	2,6906(5)	N(14)'-Hg1-Te1	101,19(16)
Te1-C(11)	2,108(7)	P(1)-Hg1-Te1	123,76(4)
P(1)-C(21)	1,795(7)	Cl1-Hg1-Te1	113,88(5)
P(1)-C(5)	1,873(8)	C(11)-Te1-Hg1	100,08(18)
P(1)-C(1)	1,882(8)	C(21)-P(1)-C(5)	108,3(4)
C(21)-C(26)	1,398(11)	C(21)-P(1)-C(1)	107,1(4)
C(21)-C(22)	1,411(10)	C(5)-P(1)-C(1)	114,9(4)
N(27)-C(24)	1,367(10)	C(21)-P(1)-Hg1	107,3(3)
N(27)-C(29)	1,442(15)	C(5)-P(1)-Hg1	105,5(3)
N(27)-C(28)	1,447(15)	C(1)-P(1)-Hg1	113,4(3)
C(8)-C(5)	1,549(12)	C(26)-C(21)-C(22)	116,4(7)
C(24)-C(23)	1,393(13)	C(26)-C(21)-P(1)	119,7(6)
C(24)-C(25)	1,398(11)	C(22)-C(21)-P(1)	123,8(6)
C(26)-C(25)	1,377(10)	C(24)-N(27)-C(29)	119,8(9)
C(22)-C(23)	1,386(12)	C(24)-N(27)-C(28)	122,1(10)
C(1)-C(3)	1,513(14)	C(29)-N(27)-C(28)	118,2(9)
C(1)-C(2)	1,531(12)	N(27)-C(24)-C(23)	121,3(8)
C(1)-C(4)	1,537(13)	N(27)-C(24)-C(25)	122,6(8)
C(5)-C(7)	1,518(15)	C(23)-C(24)-C(25)	116,1(7)
C(5)-C(6)	1,548(13)	C(25)-C(26)-C(21)	122,1(7)
C(11)-C(16)	1,375(10)	C(23)-C(22)-C(21)	120,6(8)
C(11)-C(12)	1,396(10)	C(3)-C(1)-C(2)	108,9(9)
C(12)-C(13)	1,383(11)	C(3)-C(1)-C(4)	110,1(9)
C(16)-C(15)	1,377(11)	C(2)-C(1)-C(4)	110,5(9)
N(14)-C(15)	1,326(10)	C(3)-C(1)-P(1)	105,5(7)
N(14)-C(13)	1,339(9)	C(2)-C(1)-P(1)	113,6(7)

	Hg1-N(14)	237,4(2)	N(14)-Hg1-P(1)	120,05(6)
	Hg1-P(1)	241,82(6)	N(14)-Hg1-Cl1	93,58(6)
	Hg1-Cl1	249,06(7)	P(1)-Hg1-Cl1	124,38(2)
	Hg1-Cl2	254,29(8)	N(14)-Hg1-Cl2	90,45(6)
	Hg2-C(11)	207,9(3)	P(1)-Hg1-Cl2	119,80(2)
	Hg2-C(11)'	207,9(3)	Cl1-Hg1-Cl2	100,97(3)
	P(1)-C(21)	180,3(3)	C(11)-Hg2-C(11)'	180,0
	P(1)-C(1)	186,7(3)	C(21)-P(1)-C(1)	107,47(12)
	P(1)-C(5)	187,5(3)	C(21)-P(1)-C(5)	108,87(13)
	N(14)-C(13)	133,3(4)	C(1)-P(1)-C(5)	115,13(12)
	N(14)-C(15)	134,2(4)	C(21)-P(1)-Hg1	108,49(9)
	C(11)-C(12)	138,9(4)	C(1)-P(1)-Hg1	109,16(9)
	C(11)-C(16)	139,8(4)	C(5)-P(1)-Hg1	107,55(9)
	C(16)-C(15)	138,6(4)	C(13)-N(14)-C(15)	117,7(2)
	C(12)-C(13)	139,0(4)	C(13)-N(14)-Hg1	115,81(18)
	N(27)-C(24)	137,5(4)	C(15)-N(14)-Hg1	125,66(18)
	N(27)-C(29)	144,5(4)	C(12)-C(11)-C(16)	116,2(2)
	N(27)-C(28)	144,9(5)	C(12)-C(11)-Hg2	120,5(2)
	C(5)-C(7)	153,5(4)	C(16)-C(11)-Hg2	123,3(2)
4	C(5)-C(6)	154,1(4)	C(15)-C(16)-C(11)	120,3(3)
	C(5)-C(8)	154,1(4)	C(11)-C(12)-C(13)	120,2(3)
	C(1)-C(2)	153,3(4)	C(24)-N(27)-C(29)	119,9(3)
	C(1)-C(3)	153,4(4)	C(24)-N(27)-C(28)	119,3(3)
	C(1)-C(4)	153,8(4)	C(29)-N(27)-C(28)	118,1(3)
	C(26)-C(25)	139,1(4)	C(7)-C(5)-C(6)	108,5(2)
	C(26)-C(21)	139,4(4)	C(7)-C(5)-C(8)	107,9(2)
	C(21)-C(22)	140,7(4)	C(6)-C(5)-C(8)	110,5(3)
	C(22)-C(23)	137,9(4)	C(7)-C(5)-P(1)	109,5(2)
	C(25)-C(24)	140,7(4)	C(6)-C(5)-P(1)	113,8(2)
	C(23)-C(24)	141,0(4)	C(8)-C(5)-P(1)	106,5(2)
	C(31)-O(1)	117,6(8)	N(14)-C(13)-C(12)	123,0(3)
	C(31)-N(1)	130,4(9)	N(14)-C(15)-C(16)	122,6(3)
	C(32)-N(1)	140,7(12)	C(2)-C(1)-C(3)	110,5(3)
	N(1)-C(33)	141,5(13)	C(2)-C(1)-C(4)	108,3(2)
	N(2)-C(41)	120,4(12)	C(3)-C(1)-C(4)	109,1(3)
	N(2)-C(43)	134,3(12)	C(2)-C(1)-P(1)	112,9(2)
	N(2)-C(42)	140,2(16)	C(3)-C(1)-P(1)	109,89(19)
	O(2)-C(41)	115,2(13)	C(4)-C(1)-P(1)	105,96(18)
	Hg1-P(1)	2,4812(9)	P(1)-Hg1-Br1	104,03(2)
	Hg1-Br1	2,6414(6)	P(1)-Hg1-Br2	119,759(18)
	Hg1-Br2	2,7702(7)	Br1-Hg1-Br2	101,56(2)
5	Hg1-Te1	2,8070(7)	P(1)-Hg1-Te1	129,02(2)
	Hg2-P(2)	2,4557(8)	Br1-Hg1-Te1	109,86(2)
	Hg2-Br3	2,6596(7)	Br2-Hg1-Te1	89,538(18)
	Hg2-Te1	2,7956(7)	P(2)-Hg2-Br3	115,625(19)

Hg2-Br2	2,8317(8)	P(2)-Hg2-Te1	141,50(2)
Te1-C(11)	2,134(2)	Br3-Hg2-Te1	90,198(12)
P(1)-C(21)	1,804(2)	P(2)-Hg2-Br2	111,43(2)
P(1)-C(1)	1,872(3)	Br3-Hg2-Br2	101,94(2)
P(1)-C(5)	1,886(3)	Te1-Hg2-Br2	88,530(18)
P(2)-C(31)	1,801(2)	C(11)-Te1-Hg2	106,26(6)
P(2)-C(41)	1,878(2)	C(11)-Te1-Hg1	99,19(7)
P(2)-C(45)	1,880(2)	Hg2-Te1-Hg1	89,178(15)
C(11)-C(16)	1,390(3)	Hg1-Br2-Hg2	89,19(2)
C(11)-C(12)	1,391(3)	C(21)-P(1)-C(1)	105,04(11)
C(1)-C(4)	1,530(4)	C(21)-P(1)-C(5)	110,58(11)
C(1)-C(3)	1,534(4)	C(1)-P(1)-C(5)	114,17(12)
C(1)-C(2)	1,539(3)	C(21)-P(1)-Hg1	106,24(8)
C(12)-C(13)	1,395(3)	C(1)-P(1)-Hg1	110,27(8)
C(31)-C(36)	1,402(3)	C(5)-P(1)-Hg1	110,15(8)
C(31)-C(32)	1,408(3)	C(31)-P(2)-C(41)	107,10(11)
C(41)-C(42)	1,537(3)	C(31)-P(2)-C(45)	109,96(11)
C(41)-C(44)	1,541(3)	C(41)-P(2)-C(45)	114,07(11)
C(41)-C(43)	1,543(3)	C(31)-P(2)-Hg2	108,22(8)
C(16)-C(15)	1,390(4)	C(41)-P(2)-Hg2	109,48(8)
C(21)-C(22)	1,401(3)	C(45)-P(2)-Hg2	107,88(8)
C(21)-C(26)	1,403(3)	C(16)-C(11)-C(12)	118,3(2)
C(36)-C(35)	1,384(3)	C(16)-C(11)-Te1	118,26(18)
N(14)-C(15)	1,335(4)	C(12)-C(11)-Te1	123,43(17)
N(14)-C(13)	1,342(3)	C(4)-C(1)-C(3)	109,4(2)
C(45)-C(46)	1,535(3)	C(4)-C(1)-C(2)	107,9(2)
C(45)-C(48)	1,537(4)	C(3)-C(1)-C(2)	109,8(2)
C(45)-C(47)	1,540(3)	C(4)-C(1)-P(1)	106,38(17)
C(22)-C(23)	1,378(3)	C(3)-C(1)-P(1)	109,58(18)
C(5)-C(8)	1,536(3)	C(2)-C(1)-P(1)	113,62(18)
C(5)-C(6)	1,538(3)	C(11)-C(12)-C(13)	118,6(2)
C(5)-C(7)	1,538(4)	C(36)-C(31)-C(32)	116,4(2)
C(32)-C(33)	1,377(3)	C(36)-C(31)-P(2)	119,82(18)
N(37)-C(34)	1,374(3)	C(32)-C(31)-P(2)	123,59(18)
N(37)-C(39)	1,448(4)	C(42)-C(41)-C(44)	109,3(2)
N(37)-C(38)	1,449(3)	C(42)-C(41)-C(43)	108,8(2)
C(26)-C(25)	1,388(3)	C(44)-C(41)-C(43)	109,2(2)
C(25)-C(24)	1,412(3)	C(42)-C(41)-P(2)	106,39(16)
N(27)-C(24)	1,380(3)	C(44)-C(41)-P(2)	113,52(17)
N(27)-C(29)	1,419(4)	C(43)-C(41)-P(2)	109,52(17)
N(27)-C(28)	1,463(3)	C(11)-C(16)-C(15)	118,4(2)
C(34)-C(35)	1,406(4)	C(22)-C(21)-C(26)	117,0(2)
C(34)-C(33)	1,415(3)	C(22)-C(21)-P(1)	119,24(18)
C(24)-C(23)	1,401(3)	C(26)-C(21)-P(1)	123,62(18)
C(36)-C(35)	1,384(3)	C(35)-C(36)-C(31)	122,1(2)
Hg(1)-P(1)	246,1(3)	P(1)-Hg(1)-I(2)	129,40(7)
Hg(1)-I(2)	272,75(9)	P(1)-Hg(1)-I(1)	123,84(7)

Hg(1)-I(1)	283,14(10)	I(2)-Hg(1)-I(1)	99,05(3)
Hg(1)-I(1)'	309,92(10)	P(1)-Hg(1)-I(1)'	101,06(7)
I(1)-Hg(1)'	309,92(10)	I(2)-Hg(1)-I(1)'	96,93(3)
P(1)-C(11)	181,3(12)	I(1)-Hg(1)-I(1)'	98,83(3)
P(1)-C(5)	184,4(13)	Hg(1)-I(1)-Hg(1)'	81,17(3)
P(1)-C(1)	189,3(12)	C(11)-P(1)-C(5)	106,8(6)
C(11)-C(15)	137,2(15)	C(11)-P(1)-C(1)	109,9(5)
C(11)-C(12)	139,4(16)	C(5)-P(1)-C(1)	113,8(6)
C(1)-C(4)	151,3(18)	C(11)-P(1)-Hg(1)	107,2(4)
C(1)-C(3)	151,7(18)	C(5)-P(1)-Hg(1)	108,1(4)
C(1)-C(2)	152,1(17)	C(1)-P(1)-Hg(1)	110,8(4)
C(15)-C(14)	140,3(17)	C(15)-C(11)-C(12)	117,2(11)
C(13)-C(16)	136,0(16)	C(15)-C(11)-P(1)	120,4(10)
C(13)-N(1)	139,0(17)	C(12)-C(11)-P(1)	122,4(9)
C(13)-C(14)	141,4(18)	C(4)-C(1)-C(3)	107,5(13)
C(16)-C(12)	138,1(17)	C(4)-C(1)-C(2)	109,5(11)
N(1)-C(18)	141,4(17)	C(3)-C(1)-C(2)	110,1(11)
N(1)-C(17)	146,8(18)	C(4)-C(1)-P(1)	107,9(9)
C(5)-C(7)	150,7(19)	C(3)-C(1)-P(1)	106,6(8)
C(5)-C(8)	153,3(19)	C(2)-C(1)-P(1)	114,9(10)
C(5)-C(6)	155,1(19)	C(11)-C(15)-C(14)	122,4(11)
Hg(1)-P(1)	246,1(3)	C(16)-C(13)-N(1)	123,2(13)
Hg(1)-I(2)	272,75(9)	C(16)-C(13)-C(14)	118,5(11)
Hg(1)-I(1)	283,14(10)	N(1)-C(13)-C(14)	118,2(11)
Hg(1)-I(1)'	309,92(10)	C(13)-C(16)-C(12)	121,7(12)
I(1)-Hg(1)'	309,92(10)	C(16)-C(12)-C(11)	121,4(10)
P(1)-C(11)	181,3(12)	C(13)-N(1)-C(18)	122,5(13)
P(1)-C(5)	184,4(13)	C(13)-N(1)-C(17)	118,2(12)
P(1)-C(1)	189,3(12)	C(18)-N(1)-C(17)	118,8(12)
C(11)-C(15)	137,2(15)	C(15)-C(14)-C(13)	118,8(11)
C(11)-C(12)	139,4(16)	C(7)-C(5)-C(8)	107,7(12)
C(1)-C(4)	151,3(18)	C(7)-C(5)-C(6)	107,7(13)
C(1)-C(3)	151,7(18)	C(8)-C(5)-C(6)	111,7(12)
C(1)-C(2)	152,1(17)	C(7)-C(5)-P(1)	107,7(9)
C(15)-C(14)	140,3(17)	C(8)-C(5)-P(1)	109,8(10)
C(13)-C(16)	136,0(16)	C(6)-C(5)-P(1)	112,0(9)
C(13)-N(1)	139,0(17)	P(1)-Hg(1)-I(2)	129,40(7)
C(13)-C(14)	141,4(18)	P(1)-Hg(1)-I(1)	123,84(7)
C(16)-C(12)	138,1(17)	I(2)-Hg(1)-I(1)	99,05(3)
N(1)-C(18)	141,4(17)	P(1)-Hg(1)-I(1)'	101,06(7)
N(1)-C(17)	146,8(18)	I(2)-Hg(1)-I(1)'	96,93(3)
C(5)-C(7)	150,7(19)	I(1)-Hg(1)-I(1)'	98,83(3)
C(5)-C(8)	153,3(19)	Hg(1)-I(1)-Hg(1)'	81,17(3)
C(5)-C(6)	155,1(19)	C(11)-P(1)-C(5)	106,8(6)
Hg(1)-P(1)	246,1(3)	C(11)-P(1)-C(1)	109,9(5)
Hg(1)-I(2)	272,75(9)	C(5)-P(1)-C(1)	113,8(6)
Hg(1)-I(1)	283,14(10)	C(11)-P(1)-Hg(1)	107,2(4)
Hg(1)-I(1)'	309,92(10)	C(5)-P(1)-Hg(1)	108,1(4)

I(1)-Hg(1)'	309,92(10)	C(1)-P(1)-Hg(1)	110,8(4)
P(1)-C(11)	181,3(12)	C(15)-C(11)-C(12)	117,2(11)
P(1)-C(5)	184,4(13)	C(15)-C(11)-P(1)	120,4(10)