

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE
RÊNIO E TECNÉCIO CONTENDO LIGANTES
ARILCALCOGENOLATOS (Se, Te)**

TESE DE DOUTORADO

Bruno Noschang Cabral

**Santa Maria, RS, Brasil
2017**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE
RÊNIO E TECNÉCIO CONTENDO LIGANTES
ARILCALCOGENOLATOS (Se, Te)**

por

Bruno Noschang Cabral

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

**Santa Maria, RS, Brasil
2017**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Cabral, Bruno Noschang
Síntese e Caracterização de Complexos de Rênio e
Tecnécio Contendo Ligantes Arilcalcogenolatos (Se, Te) /
Bruno Noschang Cabral.- 2017.
143 p.; 30 cm

Orientador: Ernesto Schulz Lang
Coorientador: Davi Fernando Back
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2017

1. Química de Coordenação 2. Tecnécio 3. Rênio 4.
Arilteluroolatos 5. Arilselenolatos I. Schulz Lang,
Ernesto II. Back, Davi Fernando III. Título.

© 2017

Todos os direitos autorais reservados a Bruno Noschang Cabral. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Rua José Simões Filho, n. 03, Bairro Tancredo Neves, Santa Maria, RS. CEP: 97032-270

Fone (0xx)55 3217 9340; e-mail: brunonoschang@icloud.com

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

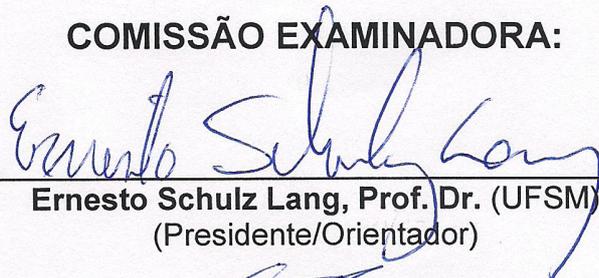
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RÊNIO E
TECNÍCIO
CONTENDO LIGANTES ARILCALCOGENOLATOS (Se, Te)**

elaborada por
Bruno Noschang Cabral

como requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Ciências

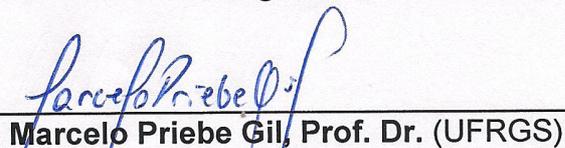
COMISSÃO EXAMINADORA:



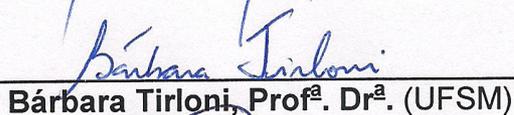
Ernesto Schulz Lang, Prof. Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Adriana Curi Aiub Casagrande, Prof^a. Dr^a. (UFRGS)



Marcelo Priebe Gil, Prof. Dr. (UFRGS)



Bárbara Tirloni, Prof^a. Dr^a. (UFSM)



Thiago Augusto de Lima Burgo, Prof. Dr. (UFSM)

Santa Maria, 06 de dezembro de 2017

AGRADECIMENTOS

– à minha família, pelo apoio incondicional durante meu extenso período de formação científica, entendendo minha ausência nos mais diversos momentos. Por todo lugar onde passei, os levei em meu coração;

– ao meu orientador, prof. Ernesto Schulz Lang, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo desde minha iniciação científica. Pela liberdade com que sempre pude desenvolver minha linha de pesquisa. Seu total apoio foi condição imprescindível para que eu pudesse realizar parte da pesquisa em Berlim. Por seus ensinamentos e discussões proveitosas, além da amizade construída durante todo esse período;

– ao meu orientador na Alemanha, prof. Ulrich Abram, pela suas ideias e incentivos; sempre instigando a realização de um trabalho melhor. Além da amizade e pelo excelente acolhimento recebido em seu grupo de pesquisa;

– aos professores que compuseram minha banca de defesa; grato pela presença, avaliação e essencial contribuição para meu trabalho;

– à antiga geração do LMI, desde a antiga geração: Mel, Sailer, Vânia, Bárbara, Gleison, Roberta... aprendi muito com vocês. E também à nova geração: Felipe, Jéssica, Cássia, Ana Júlia, Thom, Camila, Bublitz e todos os IC's. Obrigado pela amizade e companheirismo. Ter todos vocês como colegas foi uma experiência incrível;

– à *Freie Universität Berlin*; seus funcionários e professores sempre muito prestativos e atenciosos. E ao AG Abram: Dra. Adelheid Hagenbach, Jacqueline e Detlef aos alunos: Janine, Phillip, Sarah, Lars, Clemens, Christelle, Li Bo, Thang, Suelen (e André), entre outros. Nossa troca de culturas mudou para sempre minha percepção sobre o mundo;

– ao prof. Davi F. Back pela amizade e ajuda com algumas pedras nesse longo caminho;

– à Prof^a. Dr^a. Clarissa Frizzo e Fabrício Bublitz pelo auxílio e disponibilidade para o uso do equipamento de NMR, análises importantes para o trabalho;

– à todos membros da coordenação do PPGQ, em especial; Valéria, Ademir e prof. Fábio Andrei Duarte por toda ajuda com a parte burocrática e nos eventuais obstáculos;

– à Universidade Federal de Santa Maria; pública, gratuita e de qualidade, pela oportunidade de desenvolver e concretizar este estudo;

– aos órgãos de fomento, CNPq e CAPES, pelas bolsas concedidas; sem as quais esse trabalho não seria realizado.

*“Knowing to be astonished by something is
the mind’s first step towards discovery.”*

Louis Pasteur

RESUMO

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RÊNIO E TECNÍCIO CONTENDO LIGANTES ARILCALCOGENOLATOS (Se, Te)

AUTOR: BRUNO NOSCHANG CABRAL
ORIENTADOR: PROF. DR. ERNESTO SCHULZ LANG
Santa Maria/RS, 2017

A química de coordenação de rênio e tecnécio contendo ligantes ariltiolatos é conhecida há muito tempo na literatura. Entretanto, há pouco entendimento em relação aos complexos análogos contendo calcogênios mais pesados (Se e Te), que se deve principalmente, à instabilidade das espécies $ArEH$. De modo a aprimorar o estado da arte, esta tese apresenta o estudo acerca da química de coordenação dos elementos rênio e tecnécio com ligantes arilcalcogenolatos (Se, Te). A metodologia aplicada envolve a síntese dos ligantes *in situ*, pela redução de diarildicalcogenetos (Ar_2E_2) com uma solução de $LiBH_4$, resultando na formação de arilcalcogenolatos de lítio ($LiEAR$). Reações de substituição de haletos com metais em diferentes estados de oxidação, contendo ligantes auxiliares variados, geraram 16 novos complexos com rendimentos satisfatórios, entre 51% e 74%. Ainda que estáveis no estado sólido, observa-se decomposição dos compostos, de moderada a rápida, quando em solução. Dentre os exemplos obtidos, duas classes são destacadas; os primeiros complexos a apresentar as ligações Tc–Te e os primeiros complexos de tecnécio contendo ligantes arilselenolatos. Devido aos bons resultados dos métodos de cristalização empregados, a difração de raios X foi utilizada como método principal de caracterização, revelando o ambiente de coordenação dos complexos. Análises adicionais, como espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas, corroboram os resultados obtidos. Devido à natureza dos complexos de tecnécio sintetizados, cálculos de DFT (*Density Functional Theory*, Teoria do Funcional da Densidade) foram realizados, revelando detalhes importantes sobre as características das ligações nesses compostos. A partir do êxito da metodologia aplicada, com uma gama de resultados, abre-se um caminho para pesquisas futuras, seja com ligantes arilcalcogenolatos mais aprimorados, contendo sítios de coordenação adicionais, bem como a utilização de outras classes de complexos de rênio e tecnécio.

Palavras-chave: Rênio. Tecnécio. Arilselenolatos. Arilteluroolatos. Química de Coordenação.

ABSTRACT

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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RHENIUM AND TECHNETIUM COMPLEXES CONTAINING ARYLCHALCOGENOLATE (Se, Te) LIGANDS

AUTHOR: BRUNO NOSCHANG CABRAL
ADVISOR: PROF. DR. ERNESTO SCHULZ LANG
Santa Maria/RS, 2017

Rhenium and technetium coordination chemistry containing arylthiolate ligands are long known in the literature. However, there is a limited understanding regarding the correlates containing heavier chalcogens (Se and Te), which is primarily due to the instability of the ArEH species. In order to improve the state of the art of this field, this thesis presents a study concerning the coordination chemistry of the elements rhenium and technetium with arylchalcogenolate ligands (Se,Te). The applied methodology involves the production of the ligands in situ, by the reduction of the diaryldichalcogenides with LiBH_4 solution, resulting in the formation of lithium arylchalcogenolates (LiEAR). Halide substitution reactions with metals in different oxidation states, containing several ancillary ligands, resulted in 16 new complexes with fair yields, in the range of 51% to 74%. Although the complexes are stable in solid state, they exhibit moderate to high decomposition when in solution. Among the obtained results, two classes are highlighted, the first complexes featuring the Tc–Te bond and the first arylselenolate Tc complexes. Since methods of crystallization employed were successful, X-ray diffraction was used as main characterization method, revealing the coordination environment of the complexes. Additional analysis such as infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance and mass spectroscopy confirm the obtained results. Due to the nature of the technetium compounds, DFT (Density Functional Theory) calculations were performed, unveiling details of the bonding structure in such compounds. From the positive outcome of the employed methodology, with assorted examples, this study paves the way for future research, either with more sophisticated arylchalcogenolate ligands, having additional coordination sites, as well the use of additional classes of rhenium and technetium complexes.

Keywords: Rhenium. Technetium. Arylselenolates. Aryltellurolates. Coordination Chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular dos radiofármacos Cardiolite [®] e Technescan MAG3 [™]	25
Figura 2. Estrutura molecular do complexo de Pt ^{II} e <i>cluster</i> de Cu ^I contendo ligantes arilcalcogenolatos.....	26
Figura 3. Estruturas contendo o fragmento M–EAr encontradas na literatura.	27
Figura 4. Exemplos de complexos de Re ^V e Tc ^V contendo ligantes ariltiolatos. R= 2,4,6-tri-isopropil (Re); 2,6-dimetil (Tc).....	29
Figura 5. Exemplos de complexos de Re ^{III} e Tc ^{III} contendo ligantes organiltiolatos.	31
Figura 6. Nitrosil complexos de rênio e tecnécio contendo ligantes ariltiolatos.	32
Figura 7. Carbonilas de rênio e tecnécio contendo ligante feniltiolato.	33
Figura 8. Carbonilas de rênio(I) contendo ligantes fenilselenolato e fenilteluroolato.	34
Figura 9. Óxido-complexos de Re ^V com ligantes arilselenolato.	35
Figura 10. À esquerda: parte aniônica do complexo (TBA)[ReO(SePh) ₄]·CH ₂ Cl ₂ (1). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de 1 . Desordem posicional do átomo de Re: 95,86% – 4,14%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	41
Figura 11. À esquerda: parte aniônica do complexo (TBA)[ReO(TePh) ₄]·CH ₂ Cl ₂ (2). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de 2 . Desordem posicional do átomo de Re: 96,75% – 3,25%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e a molécula de solvato CH ₂ Cl ₂ desordenada. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	41
Figura 12. À esquerda: parte aniônica do complexo (TBA)[ReO(SeMes) ₄]·CH ₂ Cl ₂ (3). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de 3 . Desordem posicional da porção Re=O: 82,75% – 17,25%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	42
Figura 13. À esquerda: parte aniônica do complexo (TBA)[ReO(TeMes) ₄]·DMA (4). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de 4 . Desordem posicional da porção Re=O: 72,79% – 27,21%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	42
Figura 14. À esquerda: parte aniônica do complexo (TBA)[TcO(SePh) ₄]·CH ₂ Cl ₂ (5). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de 5 . Desordem posicional do átomo de Tc: 97,50% – 2,5%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	43
Figura 15. À esquerda: parte aniônica do complexo (TBA)[TcO(TePh) ₄]·CH ₂ Cl ₂ (6). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de 6 . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	43
Figura 16. Vista de baixo das cavidades nos complexos de Re ^{III} : a: [Re(MeCN)(PPh ₃)(SePh) ₃] (7), b: [Re(PPh ₃) ₂ (TePh) ₃] (8) e c: [Re(MeCN)(PPh ₃)(TeDmPh ₃)] (10).	46
Figura 17. À esquerda: estrutura molecular do complexo [Re(MeCN)(PPh ₃)(SePh) ₃] (7). À direita: projeção ORTEP para 7 . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	47

Figura 18. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3] \cdot 0,3 \text{CHCl}_3$ (8). À direita: projeção ORTEP para 8. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.....	47
Figura 19. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (9). À direita: projeção ORTEP para 9. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	48
Figura 20. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{TeDmph})_3]$ (10). À direita: projeção ORTEP para 10. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	48
Figura 21. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (11). À direita: projeção ORTEP para 11. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	49
Figura 22. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Tc}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{TeMes})_3]$ (12). À direita: projeção ORTEP para 12. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.....	49
Figura 23. a) Os dados foram obtidos nos planos contendo os átomos de Tc e E. b) Gráfico da função de localização eletrônica (ELF) e c) Gradiente de campo elétrico para os compostos. Os círculos pretos e vermelhos representam os pontos máximo e mínimo do gradiente de campo elétrico, respectivamente. Círculos verdes são os átomos de tecnécio e os círculos laranjas, os calcogênios. As linhas azuis são os gradientes de densidade.	51
Figura 24. À esquerda: parte aniônica do complexo $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (13). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de 13. Desordem posicional do átomo de Re: 90,99% – 9,01% Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.	55
Figura 25. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_3(\text{PPh}_3)]$ (14). À direita: projeção ORTEP para 14. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.....	55
Figura 26. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (15). À direita: projeção ORTEP para 15. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.....	59
Figura 27. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4] \cdot 2 \text{MeCN}$ (16). À direita: projeção ORTEP para 16. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.....	59
Figura 28. Espectro de massas de $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SePh})_4]$ (1)	94
Figura 29. Espectro de massas de $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TePh})_4]$ (2)	94
Figura 30. Espectro de massas de $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4]$ (3).....	95
Figura 31. Espectro de massas de $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TeMes})_4]$ (4).....	95
Figura 32. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)	96
Figura 33. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8).....	96
Figura 34. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9).....	97

Figura 35. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeDmph})_3]$ (10)	97
Figura 36. Espectro de massas de $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (13)	98
Figura 37. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (14)	98
Figura 38. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)(\text{SeDmph})_3]$ (15).....	99
Figura 39. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (16)	99
Figura 40. Espectro IV de $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SePh})_4]$ (1)	100
Figura 41. Espectro IV de $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TePh})_4]$ (2)	100
Figura 42. Espectro IV de $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4]$ (3).....	101
Figura 43. Espectro IV de $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TeMes})_4]$ (4).....	101
Figura 44. Espectro IV de $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{SePh})_4]$ (5).....	102
Figura 45. Espectro IV de $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{TePh})_4]$ (6).....	102
Figura 46. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)	103
Figura 47. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8).....	103
Figura 48. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9).....	104
Figura 49. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeDmph})_3]$ (10)	104
Figura 50. Espectro IV de $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (11).....	105
Figura 51. Espectro IV de $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (12).....	105
Figura 52. Espectro IV de $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (13)	106
Figura 53. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (14)	106
Figura 54. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (15)	107
Figura 55. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (16)	107
Figura 56. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SePh})_4]$ (1)	108
Figura 57. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SePh})_4]$ (1).....	108
Figura 58. Espectro de RMN de ^{77}Se para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SePh})_4]$ (1).....	109
Figura 59. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TePh})_4]$ (2)	109
Figura 60. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TePh})_4]$ (2).....	110
Figura 61. Espectro de RMN de ^{125}Te para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TePh})_4]$ (2)	110
Figura 62. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4]$ (3).....	111
Figura 63. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4]$ (3)	111
Figura 64. Espectro de RMN de ^{77}Se para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4]$ (3).....	112
Figura 65. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TeMes})_4]$ (4)	112
Figura 66. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TeMes})_4]$ (4)	113
Figura 67. Espectro de RMN de ^{125}Te para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TeMes})_4]$ (4).....	113
Figura 68. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{SePh})_4]$ (5).....	114
Figura 69. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{SePh})_4]$ (5)	114
Figura 70. Espectro de RMN de ^{77}Se para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{SePh})_4]$ (5).....	115
Figura 71. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{TePh})_4]$ (6)	115
Figura 72. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{TePh})_4]$ (6)	116
Figura 73. Espectro de RMN de ^{125}Te para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{TePh})_4]$ (6).....	116
Figura 74. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)	117
Figura 75. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7).....	117
Figura 76. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7).....	118
Figura 77. Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)	118
Figura 78. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8).....	119
Figura 79. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8)	119
Figura 80. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8)	120
Figura 81. Espectro de RMN de ^{125}Te para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8)	120
Figura 82. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9)	121
Figura 83. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9) ..	121
Figura 84. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9)...	122

Figura 85.	Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9).....	122
Figura 86.	Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeDmph})_3]$ (10)	123
Figura 87.	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeDmph})_3]$ (10). 123	
Figura 88.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeDmph})_3]$ (10). 124	
Figura 89.	Espectro de RMN de ^{125}Te para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeDmph})_3]$ (10)....	124
Figura 90.	Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (11).....	125
Figura 91.	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (11). 125	
Figura 92.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (11). 126	
Figura 93.	Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (12).....	126
Figura 94.	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (12)	127
Figura 95.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (12)	127
Figura 96.	Espectro de RMN de ^{125}Te para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (12)	128
Figura 97.	Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (13)	128
Figura 98.	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (13).....	129
Figura 99.	Espectro de RMN de ^{77}Se para $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (13)	129
Figura 100.	Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_4]$ (14)	130
Figura 101.	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_4]$ (14)..	130
Figura 102.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_4]$ (14)..	131
Figura 103.	Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_4]$ (14)	131
Figura 104.	Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (15)	132
Figura 105.	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (15).....	132
Figura 106.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (15).....	133
Figura 107.	Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (15)	133
Figura 108.	Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (16).....	134
Figura 109.	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (16).....	134
Figura 110.	Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (16)	135

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Métodos comuns na literatura para obtenção dos ligantes arilcalcogenolatos.....	27
Esquema 2. Obtenção dos ligantes arilcalcogenolatos de Se e Te <i>in situ</i>	28
Esquema 3. Complexos de rênio e tecnécio utilizados no presente trabalho.	28
Esquema 4. Visão geral dos complexos obtidos. E= Se, Te; R= -H, -2,6-dimetilfenil, -2,4,6-trimetilfenil.	37
Esquema 5. Óxido-complexos de Re ^V e Tc ^V contendo ligantes arilcalcogenolatos.	38
Esquema 6. Complexos de Re ^{III} e Tc ^{III} obtidos contendo ligantes trifenilfosfina.	44
Esquema 7. Fenilimido complexos de Re ^V obtidos contendo ligantes arilselenolato.	52
Esquema 8. Dimetilfenilfosfina (15) e nitrosil (16) complexos de Re ^{III} obtidos contendo ligantes arilselenolato.	56
Esquema 9. Síntese via reagente de Grignard dos dicalcogenetos de diarila.	64
Esquema 10. Síntese do complexo (TBA)[TcOCl ₄].	66
Esquema 11. Síntese do material de partida <i>trans</i> -[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂].	66
Esquema 12. Síntese do complexo [Re(NPh)Cl ₃ (PPh ₃) ₂].	67
Esquema 13. Síntese do complexo [Re(PPh ₃) ₂ (MeCN)Cl ₃].	68
Esquema 14. Síntese de [TcCl ₃ (MeCN)(PPh ₃) ₂].	68
Esquema 15. Síntese de <i>mer</i> -[ReCl ₃ (PPhMe ₂) ₃].	69
Esquema 16. Síntese de (TBA)[Re(NO)Cl ₄ (MeOH)].	69
Esquema 17. Síntese geral dos complexos do tipo (TBA)[ReO(EAr) ₄].	70
Esquema 18. Síntese geral dos complexos do tipo (TBA)[TcO(EPh) ₄].	73
Esquema 19. Síntese dos complexos de Re ^{III} e Tc ^{III} contendo ligantes arilcalcogenolatos.....	78
Esquema 20. Síntese dos complexos fenilimido de Re ^V contendo ligantes arilselenolato.	85
Esquema 21. Síntese do complexo de Re ^{III} contendo ligante dimetilfenilfosfina.	88
Esquema 22. Síntese do complexo de Re ^{III} contendo ligante nitrosil.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distâncias e ângulos de ligação selecionados para os óxido-complexos de Re^{V} e Tc^{V} contendo ligantes ariltiolatos.	30
Tabela 2. Distâncias e ângulos de ligação selecionados dos complexos de Re^{III} e Tc^{III}	31
Tabela 3. Distâncias e ângulos de ligação selecionados dos nitrosil complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes ariltiolatos.	32
Tabela 4. Distâncias e ângulos de ligação selecionados para carbonilas de Re^{I} contendo ligantes fenilselenolato e -telurolato.	34
Tabela 5. Distâncias e ângulos de ligação selecionados para complexos de Re^{V} contendo ligantes arilselenolato.	35
Tabela 6. Dados de RMN, IV e HRMS (ESI-TOF) dos óxido-complexos obtidos de Re^{V} e Tc^{V} contendo ligantes arilcalcogenolatos.....	39
Tabela 7. Dados de RMN de ^{77}Se e ^{125}Te para os ligantes arilcalcogenolatos e diarildicalcogenetos reportados na literatura.....	39
Tabela 8. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os óxido-complexos de Re^{V} e Tc^{V} contendo ligantes arilselenolato 1,3 e 5.	40
Tabela 9. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os óxido-complexos de Re^{V} e Tc^{V} contendo ligantes ariltelurolato 2,4 e 6.....	40
Tabela 10. Dados de RMN, IV e HRMS (ESI-TOF) dos complexos de Re^{III} e Tc^{III} obtidos 7-12.....	45
Tabela 11. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes arilselenolato obtidos 7, 9 e 11.	46
Tabela 12. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes ariltelurolato obtidos 8, 10 e 12.....	46
Tabela 13. Cargas, ordens de ligação e decomposição dos orbitais naturais das ligações Tc–E.	50
Tabela 14. Condições de reação estudadas para os complexos 13 e 14.	53
Tabela 15. Dados de ^{77}Se RMN dos fenilimido complexos de Re^{V} obtidos (13 e 14) em comparação ao óxido-complexo análogo (3).	54
Tabela 16. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os complexos de Re^{V} 13 e 14 contendo ligante fenilimido.	54
Tabela 17. Análises complementares para os complexos de Re^{III} obtidos contendo os ligantes dimetilfenilfosfina (15) e nitrosil (16).	57
Tabela 18. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os complexos de Re^{III} obtidos contendo ligante dimetilfenilfosfina 15 e nitrosil 16.	58
Tabela 19. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 1 a 3.	76
Tabela 20. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 4 a 6.	77
Tabela 21. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 7 a 9.	83
Tabela 22. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 10 a 12.	84
Tabela 23. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 13 e 14.	87
Tabela 24. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 15 e 16.	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ar	Grupamento orgânico arila genérico
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , Teoria do Funcional da Densidade
DMA	Dimetilacetamida, C ₄ H ₉ NO
Dmph	Grupamento orgânico 2,6-dimetilfenil; -C ₈ H ₉
E	Calcogênios; Se e Te
ELF	<i>Electron Localization Function</i> , Função de Localização Eletrônica
Mes	Grupamento orgânico mesitila, 2,4,6-trimetilfenil; -C ₉ H ₁₁
Ph	Grupamento orgânico fenila; -C ₆ H ₅
TBA	Cátion tetrabutilamônio, (NBu ₄) ⁺

LISTA DE ANEXOS

Anexo A1	– Dados da Espectrometria de Massas para os oxo-complexos de Re^{V}	94
Anexo A2	– Dados da Espectrometria de Massas para os complexos de Re^{III} contendo o ligante trifenilfosfina	96
Anexo A3	– Dados da Espectrometria de Massas para os fenilimido complexos de Re^{V}	98
Anexo A4	– Dados da Espectrometria de Massas para os complexos de Re^{III} contendo ligantes dimetilfenilfosfina e nitrosil.....	99
Anexo B1	– Dados da Espectroscopia de Infravermelho para os oxo-complexos de Re^{V} e Tc^{V}	100
Anexo B2	– Dados da Espectroscopia de Infravermelho para os complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo o ligante trifenilfosfina.....	103
Anexo B3	– Dados da Espectroscopia de Infravermelho para os fenilimido complexos de Re^{V}	106
Anexo B4	– Dados da Espectroscopia de Infravermelho para os complexos de Re^{III} contendo ligantes dimetilfenilfosfina e nitrosil.....	107
Anexo C1	– Dados da Ressonância Magnética Nuclear para os oxo-complexos de Re^{V} e Tc^{V}	108
Anexo C2	– Dados da Ressonância Magnética Nuclear para os complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo o ligante trifenilfosfina.....	117
Anexo C3	– Dados da Ressonância Magnética Nuclear para os fenilimido complexos de Re^{V}	128
Anexo C4	– Dados da Ressonância Magnética Nuclear para os complexos de Re^{III} contendo ligantes dimetilfenilfosfina e nitrosil.....	132
Anexo D	– Artigo publicado na revista científica Dalton Transactions	136

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1. COMPLEXOS DE RÊNIO E TECNÉCIO CONTENDO LIGANTES ARILTIOLOTOS	29
3.1.1 Oxo- e fenilimido complexos de Re^V e Tc^V contendo ligantes ariltiolatos	29
3.1.2 Complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes ariltiolatos	30
3.1.3 Carbonil complexos de Re^I e Tc^I contendo ligantes ariltiolatos	32
3.2. COMPLEXOS DE RÊNIO DERIVADOS DE LIGANTES ARILCALCOGENOLATOS (Se, Te)	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. PANORAMA GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS	36
4.2. ÓXIDO-COMPLEXOS DE RÊNIO(V) E TECNÉCIO(V) (TBA)[MO(EAr) ₄] (1-6)	38
4.3. COMPLEXOS DE RÊNIO(III) E TECNÉCIO(III) CONTENDO LIGANTE TRIFENILFOSFINA, [M(MeCN)(PPh ₃)(EAr) ₃] E [Re(PPh ₃) ₂ (TePh) ₃] (7-12)	44
4.4. CÁLCULOS DE DFT PARA OS COMPLEXOS DE Tc ^V (5 e 6) E Tc ^{III} (11, 12)	50
4.5. FENILIMIDO COMPLEXOS DE RÊNIO(V), (TBA)[Re(NPh)(SeDmph) ₄] (13) E [Re(NPh)(PPh ₃)(SeDmph) ₃] (14)	52
4.6. COMPLEXOS DE RÊNIO(III) CONTENDO LIGANTES DIMETILFENILFOSFINA E NITROSIL, [Re(PPhMe ₂) ₂ (SeDmph) ₃] (15) E [Re(NO)(SeMes) ₄] (16)	56
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	60
6. PARTE EXPERIMENTAL	61
6.1. MATERIAIS E MÉTODOS	61
6.1.1. Solventes e reagentes	61
6.1.2. Métodos de caracterização dos produtos	61
6.1.2.1. <i>Análise elementar</i>	61
6.1.2.2. <i>Difração de raios X em monocristal</i>	61
6.1.2.3. <i>Espectrometria de massas de alta resolução HRMS(ESI-TOF)</i>	62
6.1.2.4. <i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear</i>	62
6.1.2.5. <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	63
6.1.2.6. <i>Cálculos teóricos</i>	63
6.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	63
6.2.1. Síntese dos materiais de partida	64
6.2.1.1. <i>Dicalcogenetos de diarila – (ArE)₂</i> ⁴³	64
6.2.1.2. <i>Síntese do complexo (TBA)[TcOCl₄]</i> ⁴⁴	66
6.2.1.3. <i>Síntese do complexo trans-[ReOCl₃(PPh₃)₂]</i> ⁴⁵	66
6.2.1.4. <i>Síntese do complexo trans-[Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂]</i> ⁴⁶	67
6.2.1.5. <i>Síntese dos complexos [MCl₃(MeCN)(PPh₃)₂], (M= Re⁴⁷, Tc⁴⁸)</i>	68
6.2.1.6. <i>Síntese do complexo mer-[ReCl₃(PPhMe₂)₃]</i> ⁴⁹	69
6.2.1.7. <i>Síntese do complexo (TBA)[Re(NO)Cl₄(MeOH)]</i> ⁵⁰	69
6.2.2. Síntese dos óxido-complexos arilcalcogenolatos de Re^V (1-4)	70
6.2.3. Síntese dos óxido-complexos arilcalcogenolatos de Tc^V (5 e 6)	73

6.2.3. Síntese dos complexos arilcalcogenolatos contendo ligantes trifenilfosfina de Re^{III} (7-10) e Tc^{III} (11 e 12)	78
6.2.4. Síntese dos fenilmido complexos arilselenolato de Re^{V} (13 e 14). ...	85
6.2.5. Síntese dos complexos arilselenolatos de Re^{III} contendo ligantes dimetilfenilfosfina (15) e nitrosil (16).....	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

1. INTRODUÇÃO

Rênio, predito por Mendeleiev (*dwi-manganês*), foi o último elemento encontrado na natureza a ser descoberto, em 1925 por Noddack, Tacke e Berg. Possui baixa abundância na crosta terrestre (0,7 ppb; vide Si: $2,82 \cdot 10^5$ ppm) e sua obtenção deriva do refino de molibdênio. Tecnécio foi o último elemento da série de metais de transição a ser descoberto, em 1937 por Perrier e Segré, em seus estudos envolvendo a irradiação de deutério em molibdênio. Atualmente, obtém-se o elemento em quantidades macroscópicas como um subproduto da fissão do ^{235}U . Rênio e tecnécio apresentam uma rica química redox e de coordenação, com exemplos em estados de oxidação de -1 até $+7$.^{1,2}

Devido às suas propriedades radioativas, complexos de tecnécio contendo o isótopo $^{99\text{m}}\text{Tc}$ encontram principal aplicação em medicina nuclear. Na Figura 1 são apresentadas as estruturas dos radiofármacos Cardiolite[®]; complexo de Tc^{I} contendo o ligante isocianato utilizado para imagens do miocárdio e Technescan MAG3[™]; óxido-complexo de Tc^{V} utilizado para imagens dos rins. Embora sua química seja menos desenvolvida em comparação aos elementos vizinhos, sua importante aplicação impulsiona os estudos de sua química de coordenação.² Rênio é utilizado em ligas metálicas e seus óxido-complexos em altos estados de oxidação ($+5$ e $+7$) são aplicados em catálise, nas reações de transferência de átomo de oxigênio (OAT, *oxygen atom transfer*).³

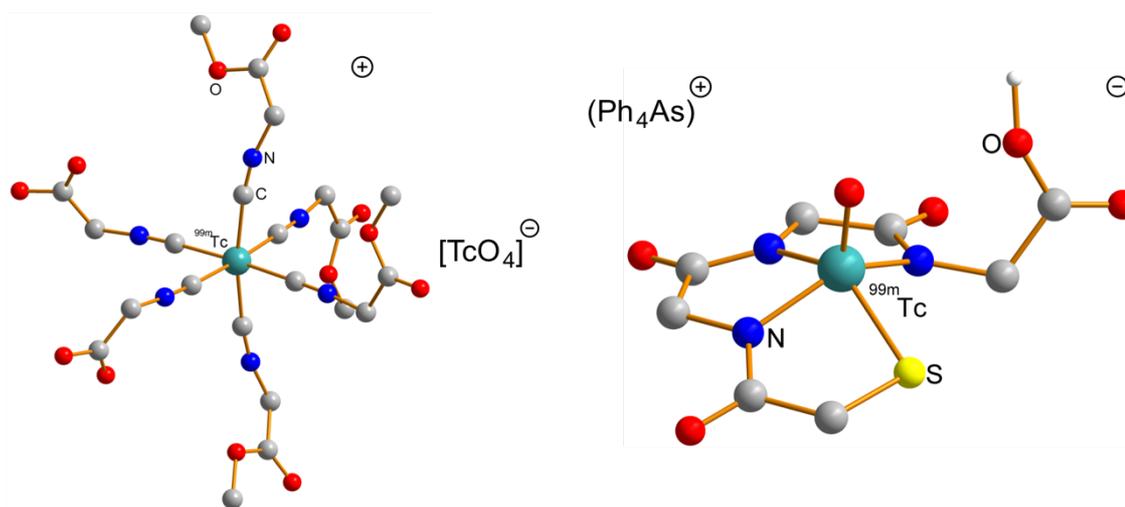


Figura 1. Estrutura molecular dos radiofármacos Cardiolite[®] e Technescan MAG3[™].

Ligantes arilcalcogenolatos, do tipo $(ArE)^-$ ($E = Se, Te$), são muito versáteis em seus modos de coordenação. Exemplos abrangem desde complexos com o ligante coordenado em uma forma terminal; como no complexo de Pt^{II} , até em *clusters* metálicos; como no exemplo de Cu^I onde atuam como ligantes em ponte (Figura 2).

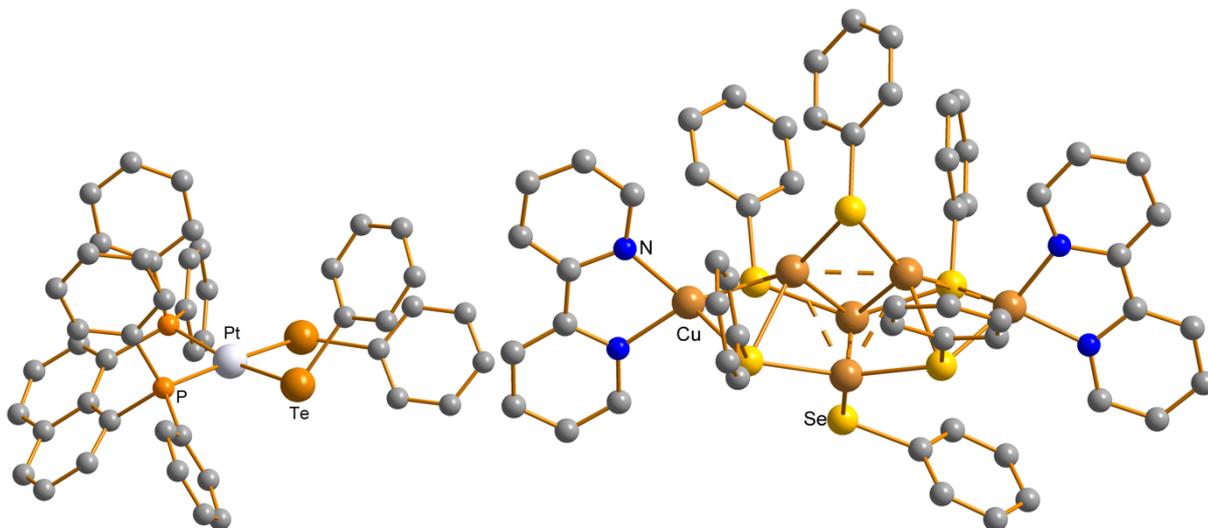
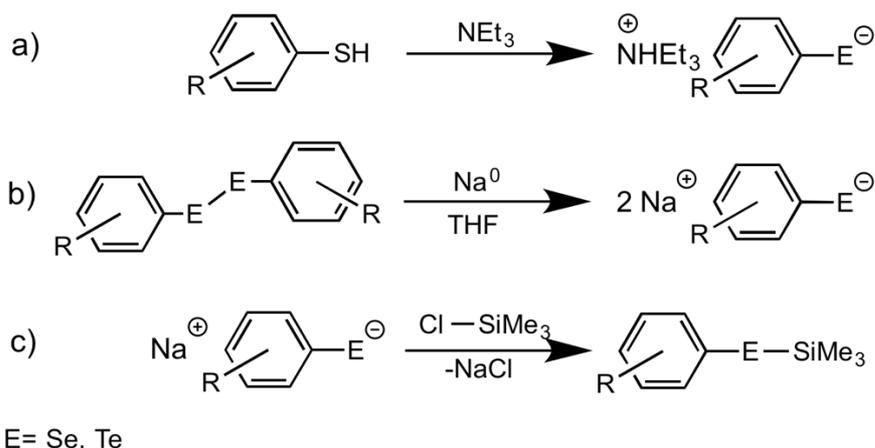


Figura 2. Estrutura molecular do complexo de Pt^{II} e *cluster* de Cu^I contendo ligantes arilcalcogenolatos.

A abordagem sintética usual para os representantes mais leves dos arilcalcogenolatos, ligantes ariltiolatos $(ArS)^-$; envolve a reação direta entre um ariltiol e uma base suporte (Esquema 1a). Entretanto, essa metodologia não pode ser aplicada para os calcogênios mais pesados, devido à instabilidade das espécies $ArEH$ (Se, Te) frente ao O_2 e no caso de $ArTeH$; também à luz. Dos procedimentos mais comuns encontrados na literatura para obtenção dos ligantes destacam-se:

- A reação de oxirredução entre sódio metálico e diarildicalcogenetos (Esquema 1b). Contudo, devido à menor área menor superficial para interação do reagente com a superfície do metal, o ligante *in situ* forma-se muito lentamente, o que diminui seu valor como uma metodologia prática;
- Na abordagem utilizada principalmente por Fenske⁴ na química de *clusters* metálicos derivados de arilcalcogenolatos, ocorre a reação entre arilcalcogenolatos de sódio com cloreto de trimetilsilano (Esquema 1c). Ainda que o ligante possa ser isolado e estocado; a trabalhosa síntese e difícil purificação via destilação se apresentam como principais desvantagens.



Esquema 1. Métodos comuns na literatura para obtenção dos ligantes arilcalcogenolatos.

A partir da consulta no banco de dados cristalográficos de Cambridge (*Cambridge Structural Database*⁵), constata-se que ligantes arilselenolato e arilteluroolato são a classe menos desenvolvida dos complexos de coordenação de rênio e tecnécio contendo ligantes arilcalcogenolatos (Figura 3), o que deve-se em parte pela instabilidade inerente às espécies ArEH. Essa realidade representa uma das motivações do trabalho, de maneira a quebrar esse paradigma.

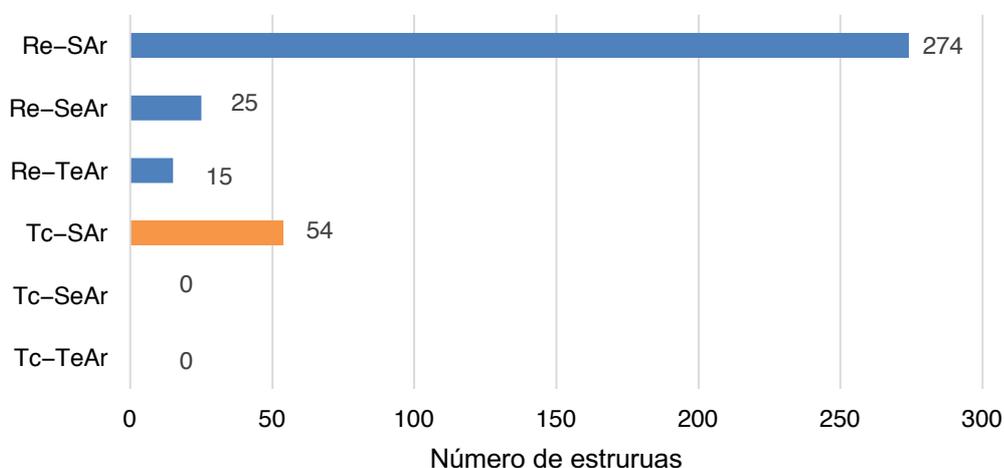


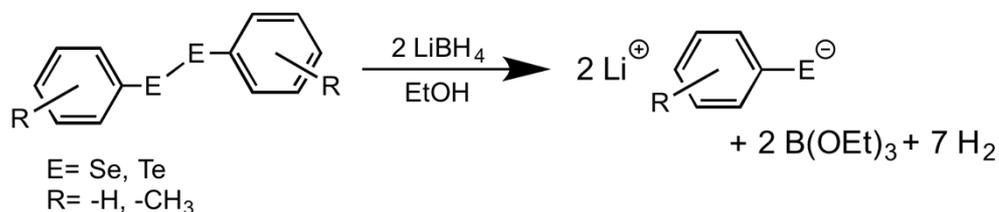
Figura 3. Estruturas contendo o fragmento M-EAr encontradas na literatura.

2. OBJETIVOS

O trabalho tem como finalidade o desenvolvimento da síntese e caracterização de complexos rênio e tecnécio contendo ligantes arilcalcogenolatos (Se e Te).

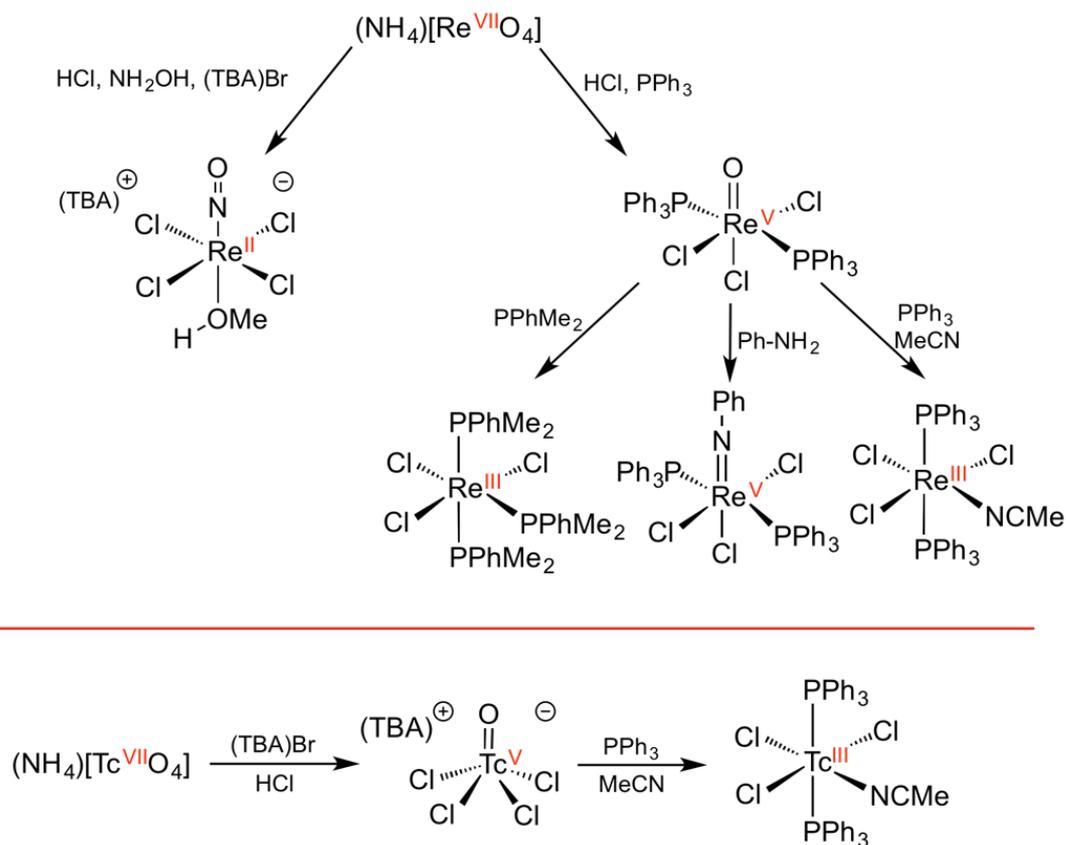
Um dos pontos-chave do trabalho envolve a produção dos ligantes arilcalcogenolatos em solução de uma maneira satisfatória. Inspirado nas reações de abertura de epóxidos na química orgânica realizada na década de 70 por Sharpless⁶,

a metodologia pode ser aprimorada onde os ligantes alvo são produzidos *in situ*, pela redução de diarildicalcogenetos com uma solução de LiBH_4 em meio prótico, de um modo rápido, simples e quantitativo (Esquema 2).⁷



Esquema 2. Obtenção dos ligantes arilcalcogenolatos de Se e Te *in situ*.

Posterior reação do ligante arilcalcogenolato com espécies de Re e Tc em diversos estados de oxidação, geram os complexos inéditos. Iniciando com um reagente inicial no estado de oxidação +7, $(\text{NH}_4)[\text{MO}_4]$, todos os demais complexos de partida são sintetizados a partir de sucessivas reações com agentes redutores. Estão contidos nesse trabalho, complexos de rênio e dois exemplos representativos de tecnécio mais comumente utilizados em sua química de coordenação (Esquema 3).



Esquema 3. Complexos de rênio e tecnécio utilizados no presente trabalho.

A caracterização dos compostos se dará sobretudo por difração de raios X, a fim de revelar aspectos estruturais, como ambiente de coordenação, ângulos e distâncias de ligações. Técnicas adicionais de caracterização, como análise elementar, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectrometria de massas e cálculos teóricos de DFT, serão utilizadas para corroborar os dados estruturais obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. COMPLEXOS DE RÊNIO E TECNÍCIO CONTENDO LIGANTES ARILTIOLOS

Um número razoável de exemplos de ariltiolatos de rênio e tecnício são conhecidos desde a década de 80. Sua abundância justifica-se pela simples metodologia empregada, que na maioria dos exemplos envolve a reação direta entre os haletos lábeis dos complexos metálicos com ariltiois e uma base auxiliar. A similaridade estrutural com os análogos de selênio e telúrio são interessantes pontos de partida para o estudo bibliográfico da química de coordenação desses metais.

3.1.1 Oxo- e fenilimido complexos de Re^{V} e Tc^{V} contendo ligantes ariltiolatos

Dilworth et al.⁸, descreveram a reação do complexo de Re^{V} , $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, com tiofenol em excesso, base suporte e $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Br}$, gerando a espécie $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{ReO}(\text{SPh})_4]$. Para os análogos de tecnício, Hamor et al.⁹, utilizaram $(\text{TBA})[\text{TcOCl}_4]$ como material de partida e metodologia similar (Figura 4).

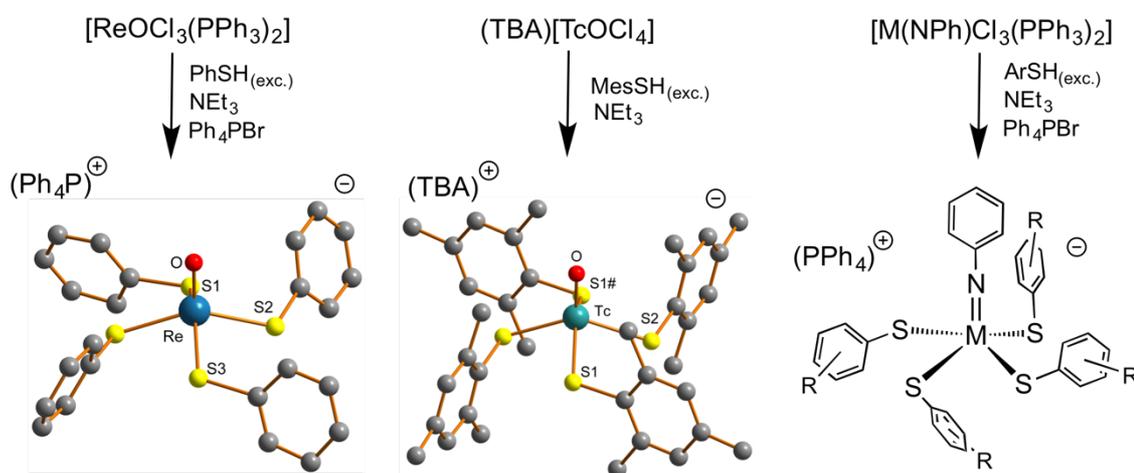


Figura 4. Exemplos de complexos de Re^{V} e Tc^{V} contendo ligantes ariltiolatos. R= 2,4,6-tri-isopropil (Re); 2,6-dimetil (Tc).

A partir da análise estrutural da porção aniônica dos óxido-complexos determinada por difração de raios X, os átomos metálicos apresentam os quatro grupamentos feniltiolatos nas posições equatoriais e o ligante óxido na posição axial, com distâncias de ligações M–S e M=O similares. Os ângulos de ligação são característicos de uma geometria piramidal quadrática distorcida (Tabela 1).

Tabela 1. Distâncias e ângulos de ligação selecionados para os óxido-complexos de Re^V e Tc^V contendo ligantes ariltiolatos.

	(TBA)[ReO(SPh) ₄]		(TBA)[TcO(SAr) ₄]
Re–S (Å)	2,32 - 2,34	Tc–S (Å)	2,34 - 2,43
Re=O (Å)	1,66	Tc=O (Å)	1,65
S–Re–O (°)	107,0 - 109,3	S–Tc–O (°)	109,7 - 111,7
S1–Re–S2 (°)	84,8	S1–Tc–S2 (°)	82,7
S1–Re–S3 (°)	141,4	S1–Tc–S1# (°)	138,0

Quando complexos derivados do ligante isoeletrônico fenilimido são utilizados, [M(NPh)Cl₃(PPh₃)₂], apenas dois exemplos com ligantes ariltiolatos são encontrados na literatura (M= Re, Tc).^{10,11} Embora sem estudos aprofundados no estado sólido, análises complementares indicam um ambiente de coordenação similar aos análogos com ligante óxido (Figura 4).

3.1.2 Complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes ariltiolatos

Neste estado de oxidação, os complexos de rênio são sintetizados essencialmente por duas maneiras: o ânion [ReO(SPh)₄][–] pode reagir com um excesso de trifenilfosfina, em uma reação de oxirredução gerando o complexo [Re(MeCN)(PPh₃)₂(SPh)₃] e O=PPh₃. Alternativamente, o composto pode ser formado pela reação entre o ânion feniltiolato em excesso e o complexo [ReCl₃(MeCN)(PPh₃)₂].⁸

Para Tc^{III}, há somente dois registros na literatura em relação à organiltiolatos monodentados. Davison empregou (NH₄)₂[TcCl₆] como material de partida, ariltiol em excesso, metóxido de sódio e Zn⁰ como agente redutor.¹² No segundo exemplo, embora não sendo um ariltiol, emprega a metodologia usual¹³ e envolve a reação entre [TcCl₃(MeCN)(PPh₃)₂] e 2-mercaptometiltetrazol de sódio (Figura 5).

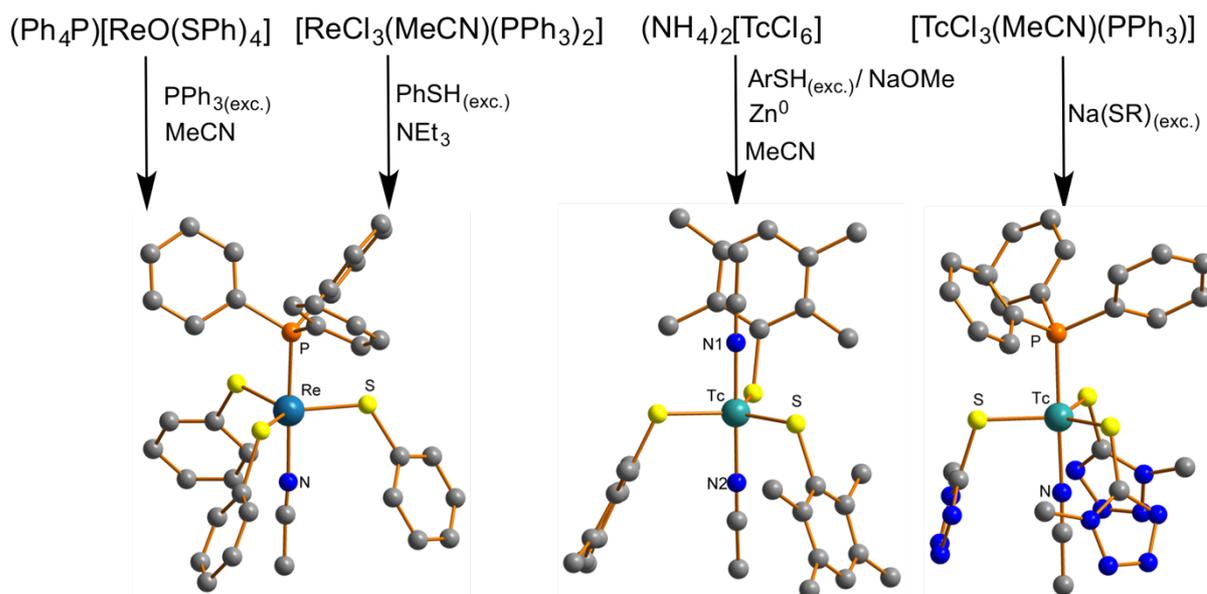


Figura 5. Exemplos de complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes organiltiolatos.

Os ângulos S–M–S ($\sim 120^\circ$) e L–M–S ($\sim 90^\circ$) aproximam-se de uma geometria bipirâmide trigonal ideal, com distâncias de ligação M–S similares para os três exemplos (Tabela 2). A fim de manterem-se mais afastados dos ligantes trifenilfosfina volumosos, os ligantes organiltiolatos nos complexos do tipo $[\text{M}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SAr})_3]$ apresentam um arranjo ‘guarda-chuva’, em torno do ligante MeCN. Na ausência do ligante trifenilfosfina, como em $[\text{Tc}(\text{MeCN})_2(\text{SAr})_3]$, os ligantes ariltiolatos volumosos tendem a permanecer o mais distante possível entre si em um arranjo ‘dois para baixo–um para cima’.

Tabela 2. Distâncias e ângulos de ligação selecionados dos complexos de Re^{III} e Tc^{III} .

	$[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SPh})_3]$	$[\text{Tc}(\text{MeCN})_2(\text{SAr})_3]$	$[\text{Tc}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SR})_3]$
M–S (Å)	2,24 - 2,26	2,24 - 2,25	2,23 - 2,24
S–M–S ($^\circ$)	117,2 - 124,0	119,7 - 121,3	118,8 - 120,6
S–M–P ($^\circ$)	87,4 - 89,0	–	87,7 - 88,6
S–M–N ($^\circ$)	89,4 - 93,9	86,1 - 95,0	91,4 - 92,0

Ar= 2,3,5,6-tetrametilfenil

R= 2-metiltetrazol, $-\text{SC}_2\text{H}_4\text{N}_4$

Destacam-se também os nitrosil complexos de rênio(III) e tecnécio(III) contendo ligantes ariltiolatos. A reação de $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{OMe})(\text{PPh}_3)_2]$ e $(\text{TBA})[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}_4]$ com ariltiol em excesso e base suporte, geram $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SAr})_4]^{14}$ e

$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{SAr})_4]^{15}$, respectivamente (Figura 6). Os dados estruturais evidenciam a geometria bipirâmide trigonal, com distâncias de ligação M–S no mesmo intervalo, em um arranjo ‘dois para baixo–um para cima’, minimizando as repulsões entre os ligantes ariltiolatos (Tabela 3). No exemplo contendo rênio, o ligante $(\text{ArS})^-$ axial possui um comprimento de ligação Re–S’ mais longo que os ligantes nas posições equatoriais, possivelmente devido à influência *trans* exercida pelo ligante nitrosil.

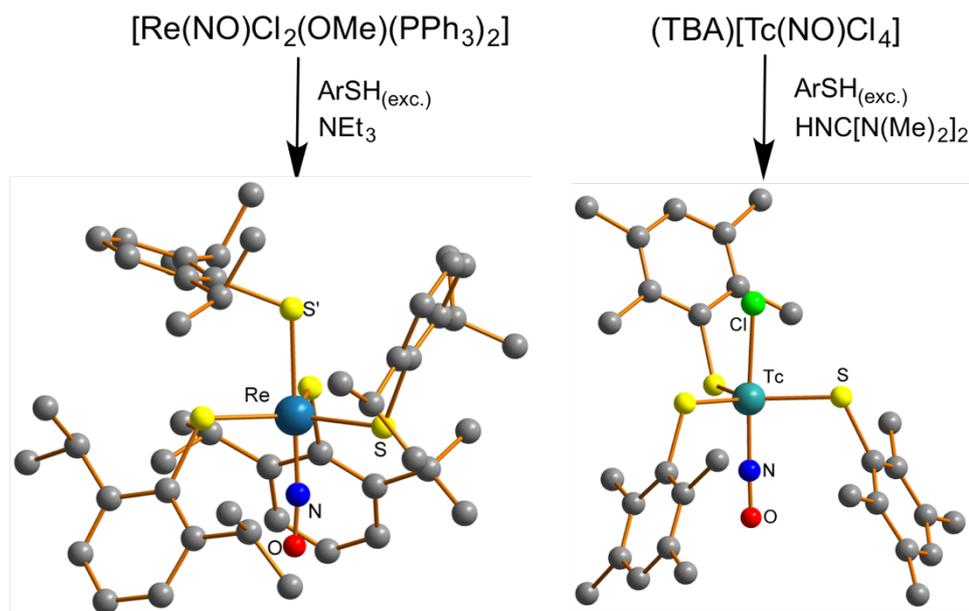


Figura 6. Nitrosil complexos de rênio e tecnécio contendo ligantes ariltiolatos.

Tabela 3. Distâncias e ângulos de ligação selecionados dos nitrosil complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes ariltiolatos.

	$[\text{Re}(\text{NO})(\text{SAr})_4]$		$[\text{Tc}(\text{NO})\text{Cl}(\text{SAr})_3]$
Re–S (Å)	2,24 - 2,26	Tc–S (Å)	2,25 - 2,27
Re–S’ (Å)	2,41		
S–Re–S (°)	117,2 - 124,0	S–Tc–S (°)	115,4 - 122,6
S–Re–S’ (°)	87,4 - 89,0	S–Tc–Cl (°)	83,8 - 93,0
S–Re–N (°)	89,4 - 93,9	S–Tc–N (°)	89,1 - 95,0

3.1.3 Carbonil complexos de Re^{I} e Tc^{I} contendo ligantes ariltiolatos

No estado de oxidação +1, onde a química de coordenação dos metais é dominada pelo ligante carbonila, Manimaran et al.¹⁶ reportaram a reação de adição oxidativa *one pot* de dissulfeto de difenila à carbonila de rênio(0). Os ligantes feniltiolatos em ponte μ_3 possibilitam o arranjo cubano distorcido para

$[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{SPh})_4]$ com distâncias de ligação Re–S de $\sim 2,50 \text{ \AA}$ e ângulos de ligação S–Re–S $\sim 79^\circ$. A forte retrodoação dos ligantes CO enfraquecem as ligações Re–SAr, refletindo em uma maior distância de ligação Re–S, quando comparada a complexos de rênio em estados de oxidação superiores. O único exemplo com tecnécio¹⁷ envolve a reação de $[\text{Tc}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ com feniltiol em excesso, gerando $[\text{Tc}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SPh})_2]$. Embora sem estudos estruturais mais detalhados, análises complementares apontam uma estrutura dimérica, onde os ligantes ariltiolatos atuam em ponte (Figura 7).

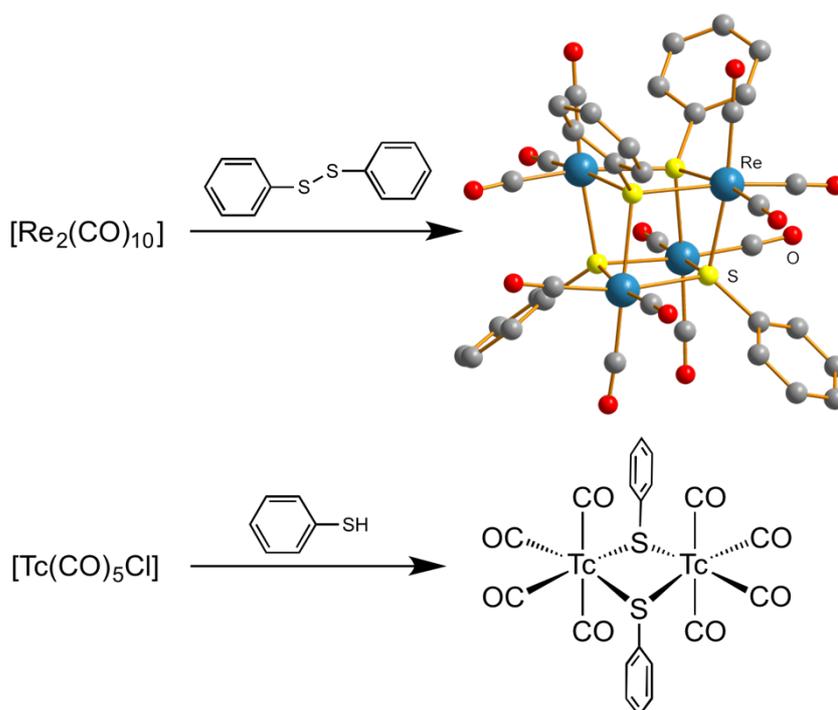


Figura 7. Carbonilas de rênio e tecnécio contendo ligante feniltiolato.

3.2. COMPLEXOS DE RÊNIO DERIVADOS DE LIGANTES ARILCALCOGENOLATOS (Se, Te)

Em comparação à variada química de coordenação de rênio e tecnécio com os ligantes ariltiolatos, complexos análogos contendo selênio e telúrio possuem um número consideravelmente menor de exemplos. Devido à instabilidade dos ligantes, os escassos resultados concentram-se na química de carbonilas de rênio(I). Os compostos são obtidos pela reação de adição oxidativa de diarildicalcogenetos à carbonilas de rênio(0). Usualmente apresentam uma geometria octaédrica distorcida dimérica, com os ligantes arilcalcogenolatos em ponte. Os exemplos contendo fenilselenolato¹⁸ e fenilteluroolato¹⁹ possuem um anel Re_2E_2 não coplanar, com distâncias $\text{Re} \cdots \text{Re}$ de $4,02 \text{ \AA}$ (E= Se) e $4,18 \text{ \AA}$ (E= Te) (Tabela 4 e Figura 8).

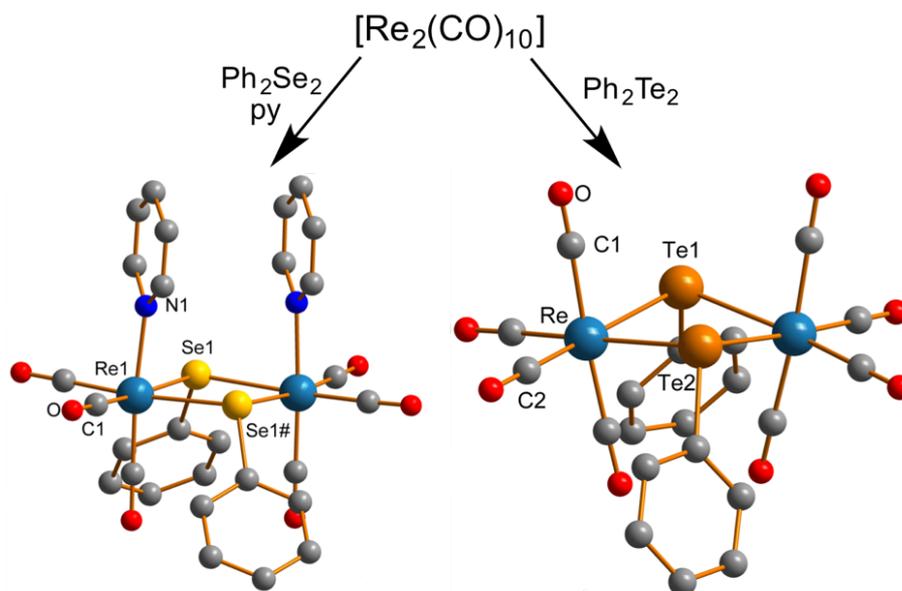


Figura 8. Carbonilas de rênio(I) contendo ligantes fenilselenolato e fenilteluroolato.

Tabela 4. Distâncias e ângulos de ligação selecionados para carbonilas de Re^{I} contendo ligantes fenilselenolato e -teluroolato.

	$[\{\text{Re}(\text{CO})_4(\text{py})\}_2$ $(\mu\text{-SePh})_2]$		$[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2$ $(\mu\text{-TePh})_2]$
Re–Se (Å)	2,63	Re–Te (Å)	2,80 - 2,82
N1–Re–Se1 (°)	84,7	C1–Re–Te1 (°)	87,8
Se1–Re–Se1# (°)	80,4	Te1–Re–Te2 (°)	81,5
C1–Re–Se1 (°)	173,6	C2–Re–Te1 (°)	173,5

Quanto a complexos de rênio em estados de oxidação superiores contendo ligantes arilcalcogenolatos de Se e Te, poucos exemplos são encontrados. Nos próximos parágrafos, três resultados representativos serão discutidos.

A reação entre $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ e disseleneto de 2-piridil sob refluxo leva à formação de um complexo incomum de Re^{V} contendo o ligante arilselenolato e Se^0 , embora com baixos rendimentos.²⁰ Uma das razões para formação do complexo não-usual resulta da instabilidade do disseleneto e condição de refluxo utilizada, a qual gera o ligante 2-piridilselenolato e Se^0 *in situ*. Cálculos teóricos confirmam a atribuição do estado de oxidação zero para o átomo de Se1 coordenado, coerente à um complexo de Re^{V} neutro. Completam a esfera de coordenação, os ligantes 2-piridilselenolatos, o nitrogênio do anel pídridinico e o ligante óxido. As distâncias de ligação e ângulos de ligação configuram uma geometria octaédrica distorcida para o complexo (Tabela 5, Figura 9).

Em um outro exemplo²¹, 2-mercapto-metil-éter e PhSeH reagem simultaneamente com (TBA)[ReOCl₄] gerando [ReO(SCH₂OCH₂S)(SePh)]. O complexo possui geometria piramidal quadrática, onde o ligante tridentado ditiol e fenilselenolato ocupam as posições equatoriais e o ligante óxido, a posição axial (Tabela 5, Figura 9).

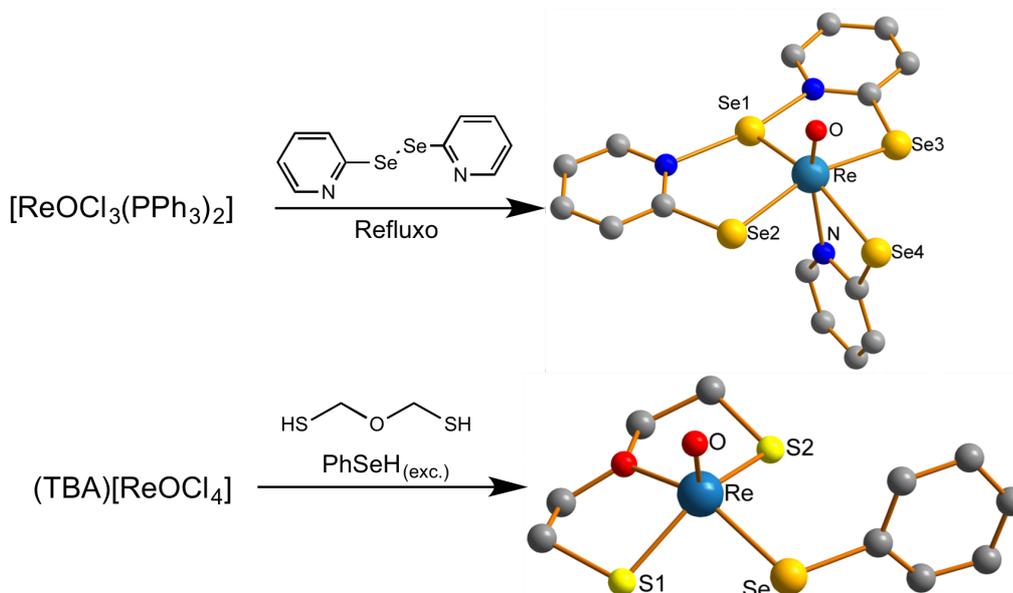


Figura 9. Óxido-complexos de Re^V com ligantes arilselenolato.

Tabela 5. Distâncias e ângulos de ligação selecionados para complexos de Re^V contendo ligantes arilselenolato.

	[ReOSe(2-SePy) ₃]		[ReO(SCH ₂ OCH ₂ S)(SePh)]
Re–Se (Å)	2,49 - 2,65	Re–Se (Å)	2,40
Re–Se1 (Å)	2,38		
O–Re–Se (°)	93,8 - 108,2	O–Re–Se (°)	103,8
Se3–Re–Se4 (°)	86,0	S2–Re–Se (°)	90,6
Se2–Re–Se3 (°)	160,7	S1–Re–S2 (°)	140,0
O–Re–N (°)	158,7		

Fenilselenol preparado sob estritas condições anaeróbicas foi empregado na síntese de (PPh₄)[ReO(SePh)₄] a partir de (PPh₄)[ReOBr₄].²² Embora sem análises estruturais aprofundadas, a geometria e o ambiente de coordenação é equivalente ao complexo piramidal quadrático (TBA)[ReO(SPh)₄] (Figura 4). O emprego da espécie PhSeH em limitados exemplos justifica-se pela sua instabilidade, já mencionada anteriormente.

Na pesquisa da literatura, constatou-se a inexistência até então de complexos de arilcalcogenolatos (Se, Te) de tecnécio. Em um contexto mais amplo, compostos contendo ao menos ligações Tc–E são puramente inorgânicos obtidos por reações de ampola, como por exemplo $[\text{Tc}_6\text{Se}_8\text{I}_2]$ e $[\text{Tc}_6\text{Te}_{15}]$ ²³ ou em exemplos de ligantes bidentados simples contendo átomos de Se, como no caso de $(\text{Et}_4\text{N})[\text{TcO}(\text{Se}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)_2]$.²⁴

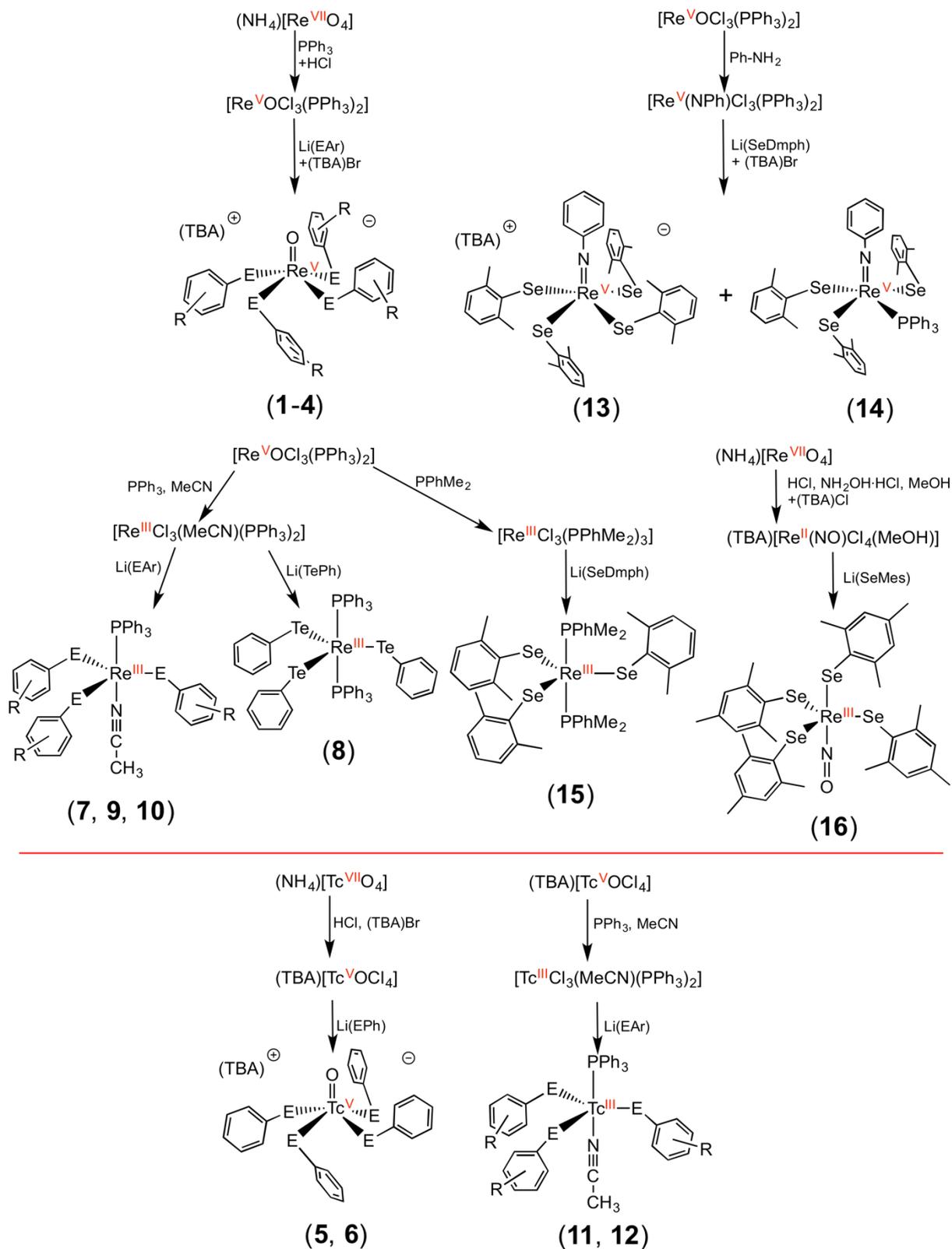
A bibliografia apresentada, praticamente centrada nos complexos contendo ligantes ariltiolatos, reflete uma insuficiência nos estudos dos arilcalcogenolatos pesados. Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho preencherão uma lacuna, ampliando e enriquecendo o conhecimento na área de química inorgânica, seja do ponto de vista sintético, quanto estrutural.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

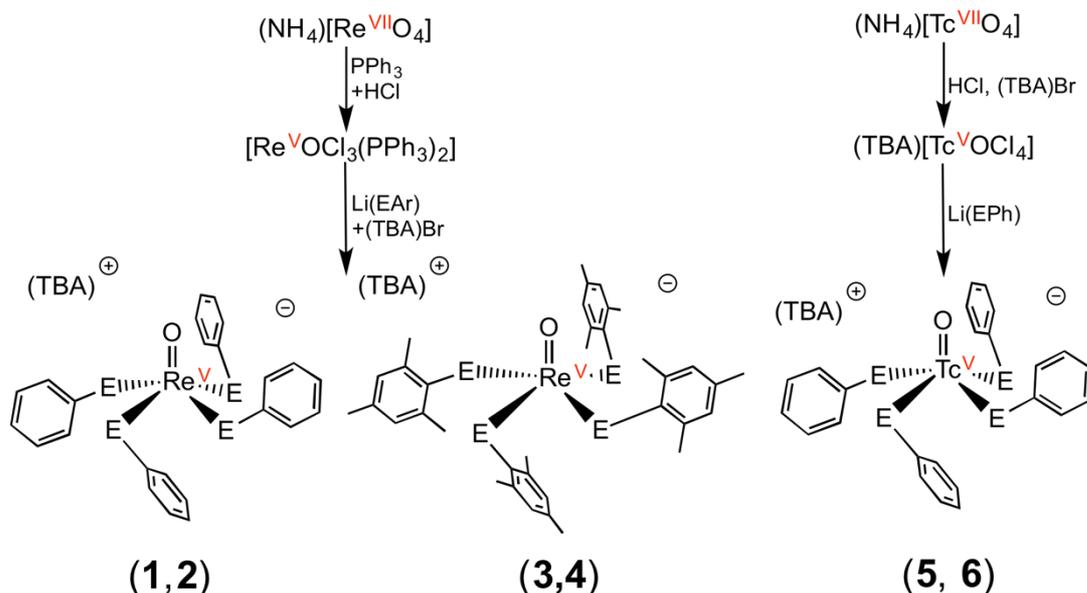
4.1. PANORAMA GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS

A partir da síntese dos diarildicalcogenetos, via reações de Grignard, obteve-se o pré-ligante estável, estocável por longos períodos de tempo. Conforme metodologia apresentada (Esquema 2), o ligante arilcalcogenolato de lítio gerado *in situ* reagiu em excesso com os complexos de rênio e tecnécio. A substituição dos ligantes clorido lábeis pelos ligantes arilcalcogenolatos de interesse geraram dezesseis novos complexos (Esquema 4) com rendimentos satisfatórios; no intervalo de 51% – 74%. Dentre os resultados obtidos, destaca-se a síntese dos primeiros complexos contendo a ligação tecnécio-telúrio e complexos de tecnécio contendo ligantes arilselenolatos.

A discussão dos resultados está dividida nas próximas seções, de acordo com o estado de oxidação dos metais e ligantes complementares coordenados.



Esquema 4. Visão geral dos complexos obtidos. E= Se, Te; R= -H, -2,6-dimetilfenil, -2,4,6-trimetilfenil.

4.2. ÓXIDO-COMPLEXOS DE RÊNIO(V) E TECNÉCIO(V) (TBA)[MO(EAr)₄] (1-6)

Esquema 5. Óxido-complexos de Re^{V} e Tc^{V} contendo ligantes arilcalcogenolatos.

Inicialmente, optou-se por utilizar o núcleo mais estudado na química de coordenação dos metais, os óxido-complexos do tipo $[\text{M}=\text{O}]^{3+}$ de rênio e tecnécio (Esquema 5). Obtém-se $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ pela reação de oxirredução entre o perrenato de amônio e PPh_3 em HCl/EtOH (seção 6.2.1.2). Devido à inexistência do análogo de tecnécio, utilizou-se $(\text{TBA})[\text{TcOCl}_4]$. Sua síntese é feita a partir da reação de oxirredução de $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$ com HCl concentrado e posterior adição de $(\text{TBA})\text{Br}$ (seção 6.2.1.3).

Na primeira série de complexos obtidos, dados da espectroscopia no infravermelho exibem bandas que são atribuídas ao cátion, ao ligante arilcalcogenolato e principalmente ao grupamento $\text{M}=\text{O}$ (entre 1026 e 1014 cm^{-1}) (Tabela 5, Anexo B1). Para os resultados contendo rênio, a espectrometria de massas revela o fragmento relativo às espécies $[\text{ReO}(\text{EAr})_4]^-$ (Tabela 6, Anexo A1).

No RMN de ^1H e ^{13}C (Anexo C1) são encontrados os sinais do cátion e do ligante $(\text{ArE})^-$. Particularmente para os complexos do tipo $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{EMes})_4]$ (3 e 4) três sinais referentes às metilas foram encontrados. Além do sinal referente ao grupo $-\text{CH}_3$ em para, os dois grupos metila na posição orto aos calcogênios no anel aromático estão em diferentes ambientes; uma metila em *sin* e outra *anti* ao grupo rênio óxido, dando origem aos dois sinais restantes. Nos espectros de RMN de ^{77}Se e ^{125}Te os deslocamentos químicos dos calcogênios ligados aos metais estão em uma

região do espectro mais desblindada quando comparado ao sinal do ligante livre (Tabela 7), resultado de um maior grau covalente das ligações M–E (Tabela 6, Anexo C1). Em alguns exemplos, os sinais originados da decomposição parcial dos ligantes em solução também estão presentes, identificados como os diarildicalcogenetos correspondentes (**2**: $\text{Ph}_2\text{Te}_2= 417,6$ ppm; **4**: $\text{Mes}_2\text{Te}_2= 193,2$ ppm; **5**: $\text{Ph}_2\text{Se}_2= 346,6$ ppm; **6**: $\text{Ph}_2\text{Te}_2= 421,2$ ppm) (Tabela 7).

Tabela 6. Dados de RMN, IV e HRMS (ESI-TOF) dos óxido-complexos obtidos de Re^{V} e Tc^{V} contendo ligantes arilcalcogenolatos.

	RMN (δ , ppm) $^{77}\text{Se}/^{125}\text{Te}$	IV $\nu_{\text{M=O}}$ (cm^{-1})	HRMS(ESI- TOF) $[\text{M}-(\text{TBA})]^-$
(TBA)[$\text{ReO}(\text{SePh})_4$] (1)	462,9	1020	826,7802
(TBA)[$\text{ReO}(\text{TePh})_4$] (2)	493,7; 417,6	1016	1022,7205
(TBA)[$\text{ReO}(\text{SeMes})_4$] (3)	368,1	1022	994,9641
(TBA)[$\text{ReO}(\text{TeMes})_4$] (4)	286,8; 193,2	1026	1190,9173
(TBA)[$\text{TcO}(\text{SePh})_4$] (5)	463,7, 346,6	1024	—
(TBA)[$\text{TcO}(\text{TePh})_4$] (6)	592,5; 421,2	1014	—

Tabela 7. Dados de RMN de ^{77}Se e ^{125}Te para os ligantes arilcalcogenolatos e diarildicalcogenetos reportados na literatura.

	RMN (δ , ppm) ^{77}Se		RMN (δ , ppm) ^{125}Te
$\text{Li}(\text{SePh})^{(25)}$	23,6	$\text{Li}(\text{TePh})^{(26)}$	-122,5
$(\text{PhSe})_2^{(27)}$	459	$(\text{PhTe})_2^{(28)}$	421,5
$\text{Li}(\text{SeDmph})$	—	$\text{Li}(\text{TeDmph})$	—
$(\text{DmphSe})_2^{(29)}$	371,6	$(\text{DmphTe})_2^{(30)}$	203
$\text{K}(\text{SeMes})^{(31)}$	26,6	$\text{Li}(\text{TeMes})^{(32)}$	-383,7
$(\text{MesSe})_2^{(27)}$	367	$(\text{MesTe})_2^{(28)}$	200,3

Os ângulos de ligação dos análogos derivados do ligante ariltiolato (Tabela 1) são similares aos encontrados nos complexos obtidos (Tabelas 8 e 9), característicos de uma geometria piramidal quadrática distorcida. Comparando as distâncias de ligações, embora $\text{M}=\text{O}$ mantenha-se praticamente constante (para $[\text{MO}(\text{SAr})_4]^- \sim 1,65$

Å, Tabela 1), as distâncias M–E aumentam conforme o tamanho do calcogênio (vide M–S ~2,34 Å, Tabela 1).

Tabela 8. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os óxido-complexos de Re^V e Tc^V contendo ligantes arilselenolato **1,3** e **5**.

	(TBA)[ReO(SePh) ₄] (1)	(TBA)[ReO(SeMes) ₄] (3)	(TBA)[TcO(SePh) ₄] (5)
M–Se (Å)	2,46 - 2,47	2,45 - 2,47	2,47
M=O (Å)	1,68	1,69	1,65
Se–M–O (°)	108,0 - 108,6	105,6 - 109,4	109,3 - 109,4
Se1–M–Se2 (°)	84,1	85,1	83,6
Se1–M–Se(1#/3) (°)	142,7	140,7	141,1
operação de simetria (#)	–x, y, 1/2 –z	—	1–x, y, 3/2–z

Tabela 9. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os óxido-complexos de Re^V e Tc^V contendo ligantes arilteluroolato **2,4** e **6**.

	(TBA)[ReO(TePh) ₄] (2)	(TBA)[ReO(TeMes) ₄] (4)	(TBA)[TcO(TePh) ₄] (6)
M–Te (Å)	2,65 - 2,66	2,62 - 2,66	2,65 - 2,66
M=O (Å)	1,63	1,68	1,66
Te–M–O (°)	107,0 - 109,1	105,7 - 107,5	108,1 - 110,0
Te1–M–Te2 (°)	84,1	84,3	83,5
Te1–M–Te(1#/3) (°)	141,8	148,2	143,6
operação de simetria (#)	–x, y, 1/2 –z	—	x, –y, 3/2–z

As Figuras **10–15** apresentam as estruturas elucidadas para os complexos **1** a **6**, a partir dos dados de difração de raios X em monocristal. No estado sólido, os complexos apresentam CH₂Cl₂ como molécula de solvato, exceto **4**. Neste exemplo, a molécula de dimetilacetamida (DMA) desordenada foi tratada usando a opção SQUEEZE do pacote de programas Platon. Sua cela unitária contém duas moléculas de solvato que foram tratadas como uma contribuição difusa para o espalhamento geral, sem posições atômicas definidas. Para esse propósito, 92 elétrons com um volume de 393 Å³ foram removidos do refinamento.

Com a exceção de **5**, todos os complexos obtidos dessa classe possuem desordem posicional do átomo metálico ou do fragmento Re=O, conforme ilustrado nas projeções ORTEP (Figuras **10-15**). Adicionalmente, **1**, **5** e **6** possuem desordem posicional dos átomos de cloro das moléculas de solvato.

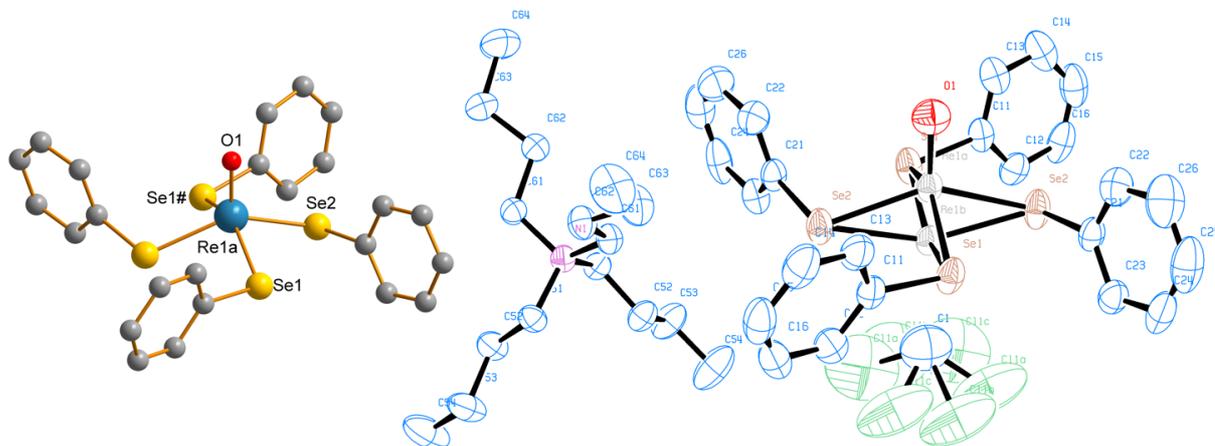


Figura 10. À esquerda: parte aniônica do complexo (TBA)[ReO(SePh)₄] \cdot CH₂Cl₂ (**1**). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de **1**. Desordem posicional do átomo de Re: 95,86% – 4,14%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

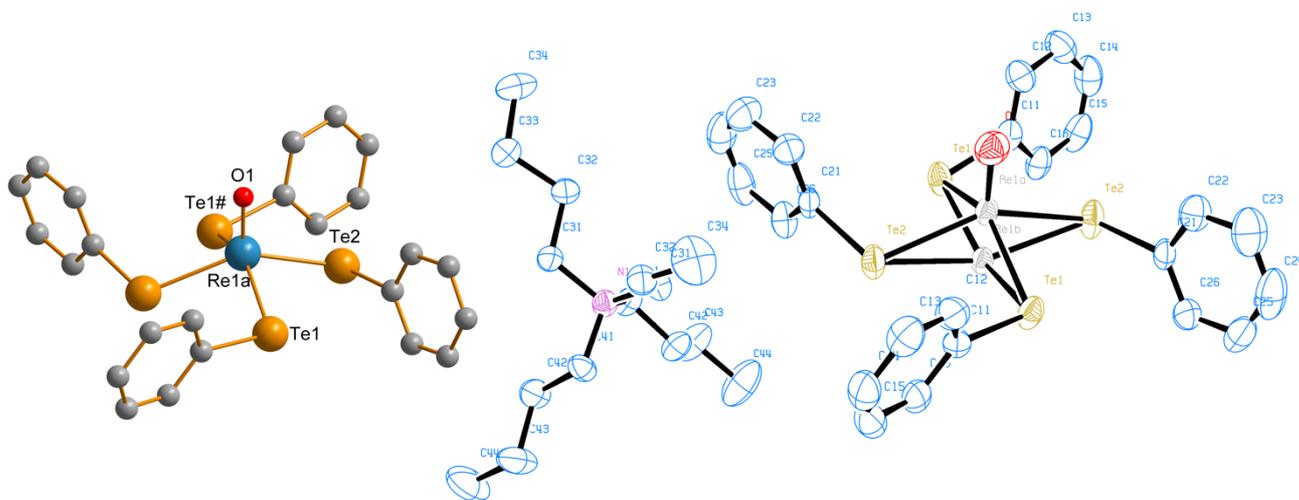


Figura 11. À esquerda: parte aniônica do complexo (TBA)[ReO(TePh)₄] \cdot CH₂Cl₂ (**2**). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de **2**. Desordem posicional do átomo de Re: 96,75% – 3,25%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e a molécula de solvato CH₂Cl₂ desordenada. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

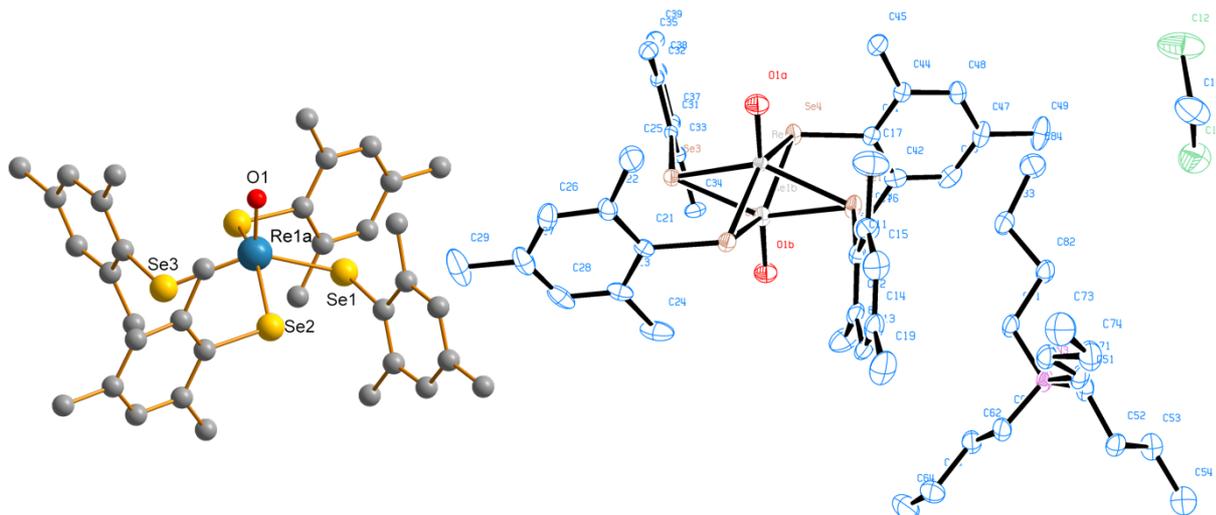


Figura 12. À esquerda: parte aniônica do complexo $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de **3**. Desordem posicional da porção $\text{Re}=\text{O}$: 82,75% – 17,25%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

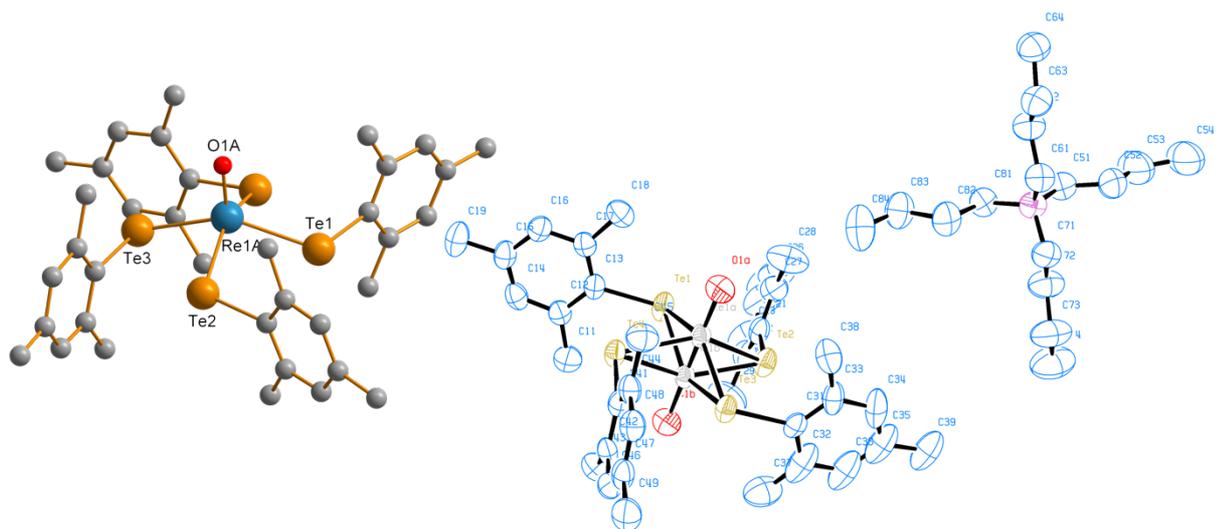


Figura 13. À esquerda: parte aniônica do complexo $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TeMes})_4] \cdot \text{DMA}$ (**4**). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de **4**. Desordem posicional da porção $\text{Re}=\text{O}$: 72,79% – 27,21%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

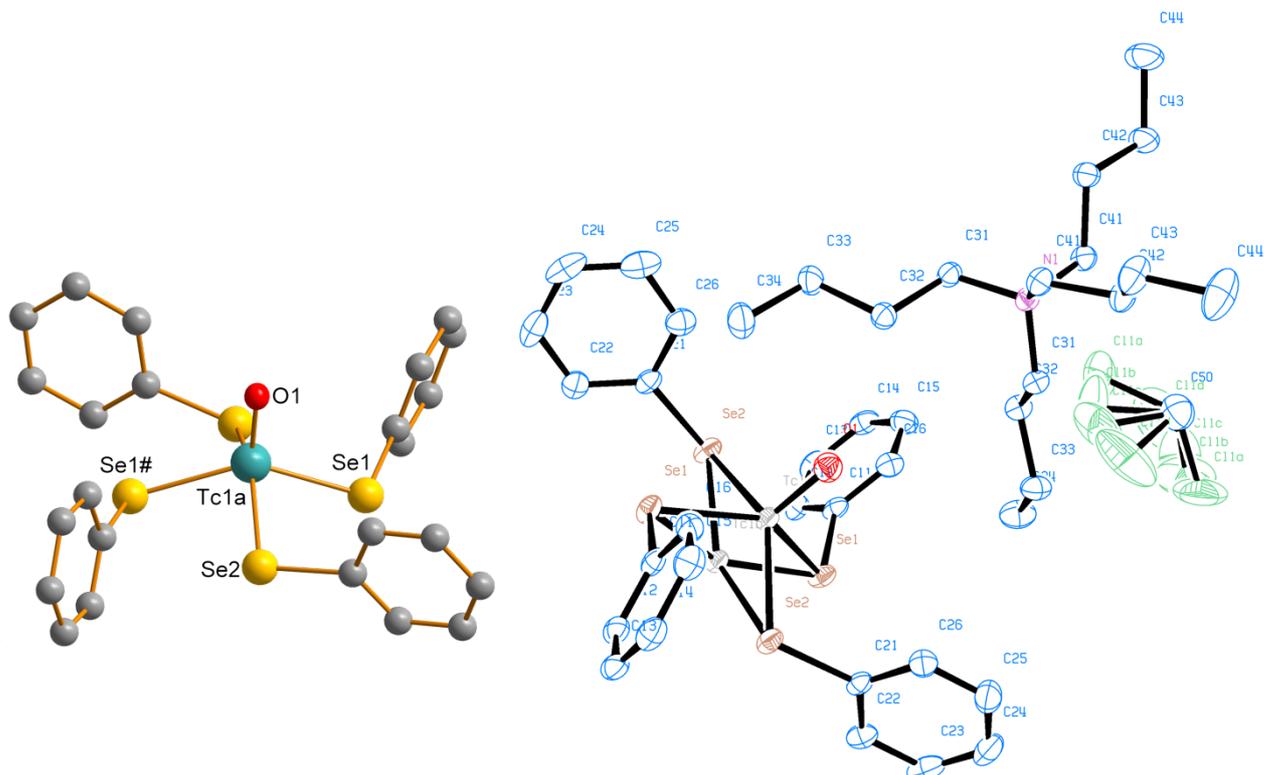


Figura 14. À esquerda: parte aniônica do complexo $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{SePh})_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**5**). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de **5**. Desordem posicional do átomo de Tc: 97,50% – 2,5%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

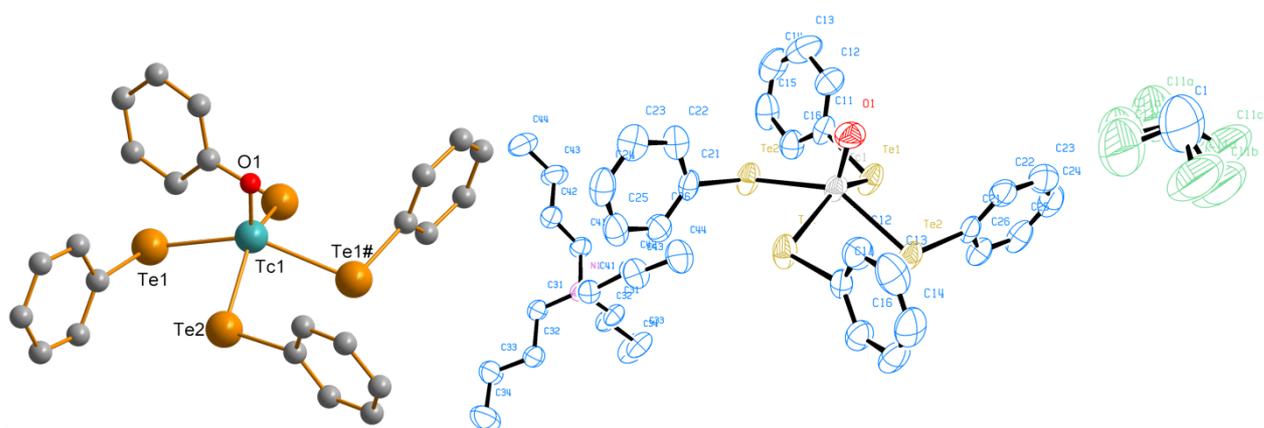
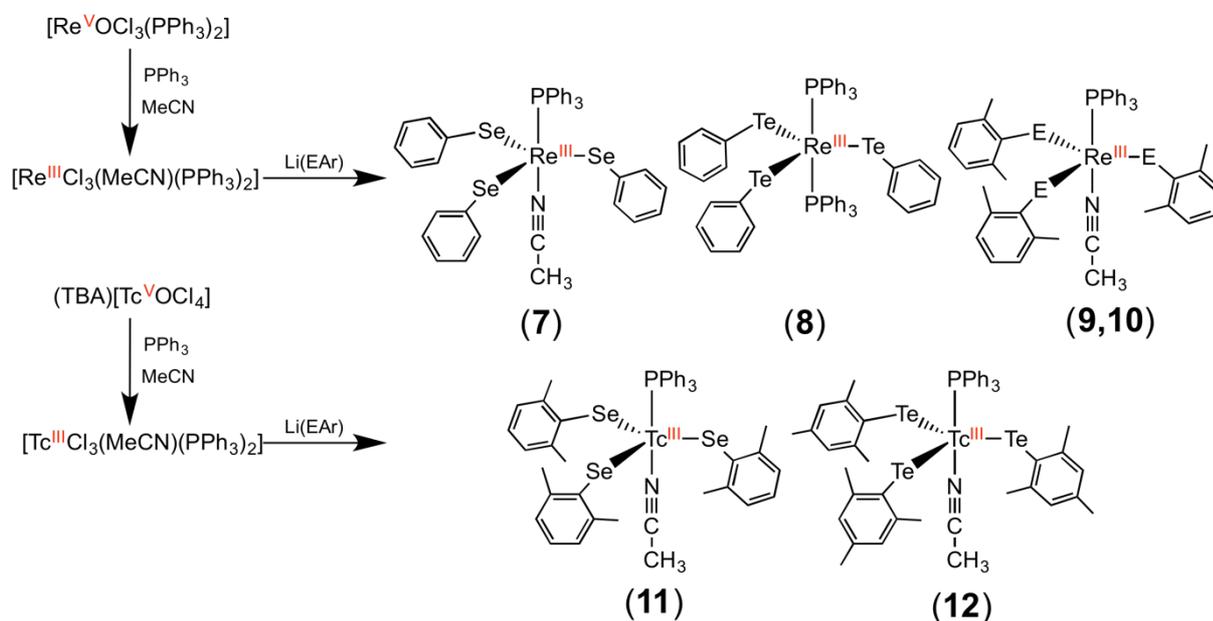


Figura 15. À esquerda: parte aniônica do complexo $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{TePh})_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**6**). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de **6**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

4.3. COMPLEXOS DE RÊNIO(III) E TECNÍCIO(III) CONTENDO LIGANTE TRIFENILFOSFINA, $[M(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{EAr})_3]$ E $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (7-12)



Esquema 6. Complexos de Re^{III} e Tc^{III} obtidos contendo ligantes trifenilfosfina.

Na química de coordenação de rênio e tecnício no estado de oxidação +3, $[\text{MCl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ representa um material de partida comum, obtido pela reação de oxirredução entre $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ou $(\text{TBA})[\text{TcOCl}_4]$ com excesso de trifenilfosfina em MeCN (seção 6.2.1.5). O complexo reage com os ligantes arilalcogenolatos de maneira similar ao bloco anterior (seção 4.2), gerando seis novos compostos (Esquema 6).

Em adição aos dados de análise elementar, a espectrometria de massas para os complexos de rênio apresentam os fragmentos $[\text{M} - (\text{MeCN}) + \text{Na}]^+$ (7, 9); $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (8) e $[\text{M} + \text{H}]^+$ (10) para os complexos (Tabela 10, Anexo A2).

No infravermelho, além dos estiramentos dos anéis aromáticos e seus substituintes, os complexos contendo o ligante acetonitrila possuem a banda característica da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$, no intervalo $2256 - 2273 \text{ cm}^{-1}$ (Tabela 10, Anexo C2). No RMN de ^1H , os sinais dos grupos metil em MeCN se encontram na faixa de 1,52 a 0,77 ppm.

Os dados de ressonância magnética nuclear de ^{31}P apresentam os sinais do ligante coordenado, na faixa de 16,3 a 29,2 ppm (vide PPh_3 livre, -6 ppm) (Tabela 10, Anexo D2), em intervalo similar ao observado em complexos de rênio(III) contendo o ligante trifenilfosfina e ariltiolatos.³³ Os núcleos de ^{77}Se e ^{125}Te estão mais

desblindados quando comparados com os oxo-complexos de M^V obtidos (Tabela 5), resultado de uma interação altamente efetiva metal-ligantes (Tabela 10, Anexo D2). A qualidade e obtenção dos espectros de RMN de calcogênios estão ligados diretamente com o grau de decomposição dos compostos em solução. Em dois exemplos são observados os sinais dos diarildicalcogenetos (**8**, Ph_2Te_2 : 419,4 ppm; **12**, Mes_2Te_2 : 195,4 ppm) (Tabela 7).

Tabela 10. Dados de RMN, IV e HRMS (ESI-TOF) dos complexos de Re^{III} e Tc^{III} obtidos 7-12.

	RMN (δ , ppm) $^{77}\text{Se}/^{125}\text{Te}$	RMN (δ , ppm) ^{31}P	$\text{IV}_{\text{VC}\equiv\text{N}}$ (cm^{-1})	HRMS(ESI -TOF)
$[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SePh})_3]$ (7)	975,1	16,3	2270	940,9097
$[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8)	1160,5; 419,4	29,1; 19,8	—	1348,0146
$[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (9)	924,7	17,5	2262	1002,0141
$[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)\text{TeDmph}_3]$ (10)	1302,6	20,7	2256	1189,0025
$[\text{Tc}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (11)	— (dec.)	29,2	2273	—
$[\text{Tc}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{TeMes})_3]$ (12)	504,5; 195,4	29,2	2274	—

Os complexos obtidos (**7-12**) possuem uma geometria bipirâmide trigonal distorcida, com ângulos e distâncias de ligação (Tabelas 11 e 12) semelhante aos complexos análogos contendo ariltiolatos (Tabela 2). Os ligantes arilcalcogenolatos ocupam posições equatoriais e os ligantes neutros (PPh_3 e MeCN), as posições axiais. No entanto, o complexo $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (**8**) possui dois ligantes axiais trifenilfosfina. A longa distância de ligação rênio-calcogênio (2,58 Å) comparada a outros exemplos (Tabelas 11 e 12), aliada a ausência de efeitos estéricos dos ligantes fenilteluroolatos torna possível a coordenação de dois ligantes volumosos. A Figura 16 mostra qualitativamente o tamanho das cavidades dos principais complexos obtidos, justificando a configuração diferenciada de **8**. Composição que não se repete no análogo $[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SePh})_3]$ (**9**), devido às ligações mais curtas Re-Se . No caso de **10**, mesmo que as distâncias de ligação Re-Te sejam similares a **8**, o efeito

estérico dos substituintes do anel aromático impede a coordenação de uma segunda molécula do ligante volumoso.

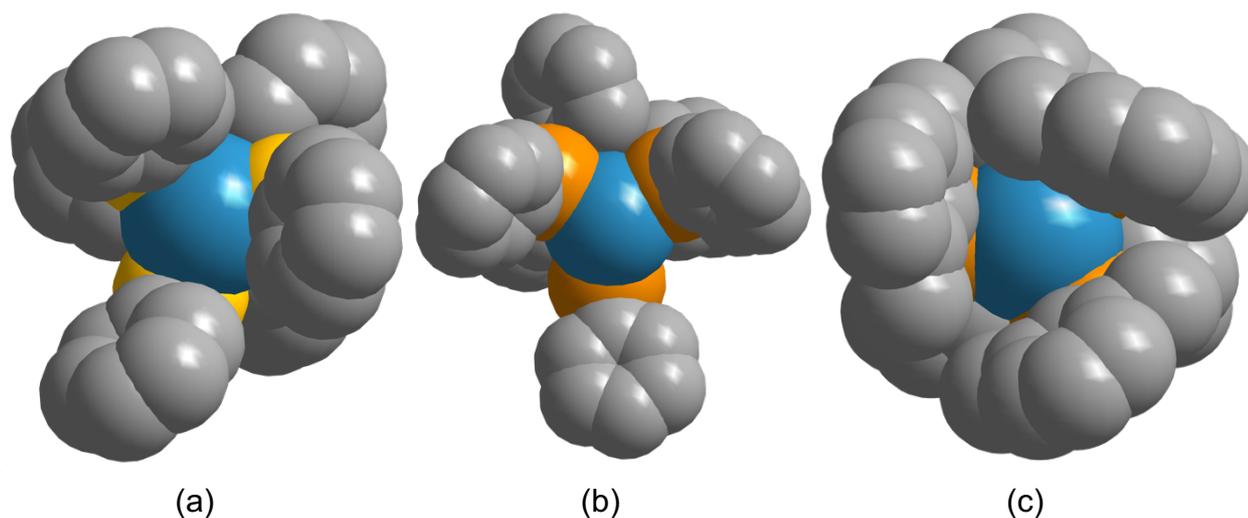


Figura 16. Vista de baixo das cavidades nos complexos de Re^{III} : a: $[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SePh})_3]$ (**7**), b: $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (**8**) e c: $[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{TeDmph})_3]$ (**10**).

Tabela 11. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes arilselenolato obtidos **7**, **9** e **11**.

	$[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SePh})_3]$ (7)	$[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (9)	$[\text{Tc}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (11)
M–Se (Å)	2,37 - 2,38	2,37 - 2,39	2,37 - 2,38
Se–M–Se ($^\circ$)	118,9 - 121,6	118,2 - 122,7	118,1 - 122,8
Se–M–P ($^\circ$)	86,8 - 89,3	88,1 - 89,6	87,7 - 89,5
Se–M–N ($^\circ$)	89,5 - 95,9	89,9 - 93,2	90,3 - 93,7

Tabela 12. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes arilteluroolato obtidos **8**, **10** e **12**.

	$[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8)	$[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{TeDmph})_3]$ (10)	$[\text{Tc}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{TeDmph})_3]$ (12)
M–Te (Å)	2,58	2,54 - 2,56	2,55 - 2,56
Te–M–Te ($^\circ$)	118,8 - 118,9	118,1 - 123,2	115,5 - 122,2
Te–M–P1 ($^\circ$)	83,9	89,1 - 90,2	89,1 - 90,2
Te–M–P2 ($^\circ$)	96,0	—	—
Te–M–N ($^\circ$)	—	89,6 - 91,9	89,2 - 91,0
operação de simetria	('): 1–x + y, 1–x, z (''): 1–y, x–y, z	—	—

As figuras 17 a 22 apresentam as estruturas elucidadas para os complexos 7 a 12, a partir dos dados de difração de raios X em monocristal. No estado sólido, somente o complexo 8 apresenta uma molécula de solvato na estrutura. A molécula de CHCl_3 desordenada foi tratada usando a opção SQUEEZE do pacote de programas Platon. Sua cela unitária contém duas moléculas de solvato que foram tratadas como uma contribuição difusa para o espalhamento geral, sem posições atômicas definidas. Para esse propósito, 111 elétrons com um volume de 386 \AA^3 foram removidos do refinamento.

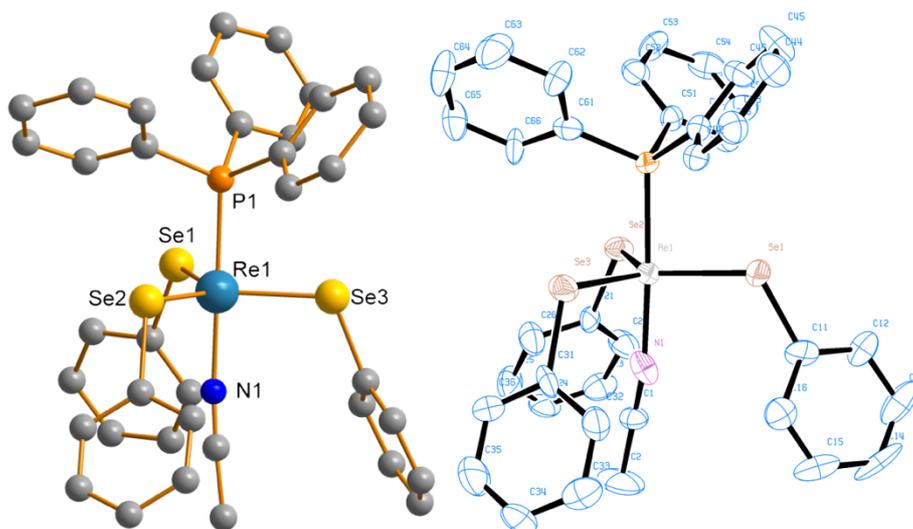


Figura 17. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SePh})_3]$ (7). À direita: projeção ORTEP para 7. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

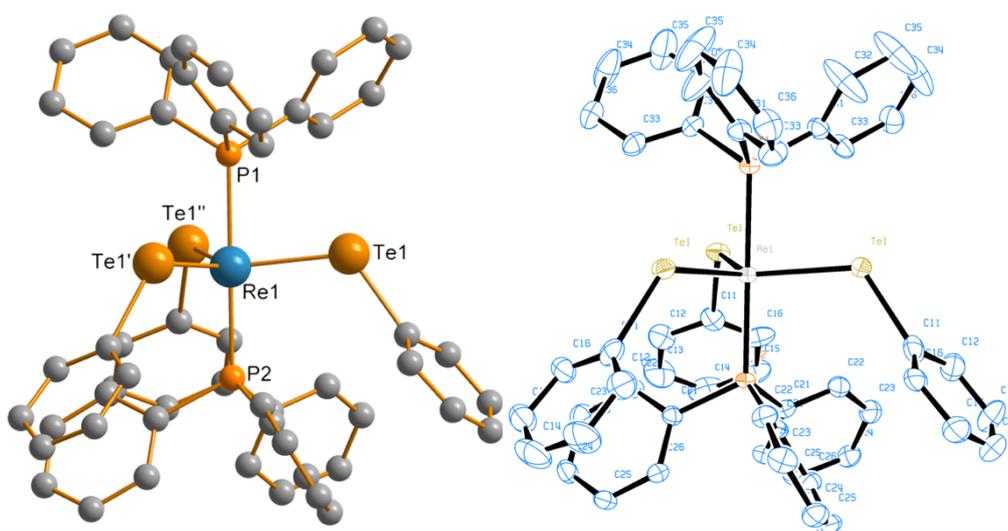


Figura 18. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3] \cdot 0,3 \text{ CHCl}_3$ (8). À direita: projeção ORTEP para 8. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

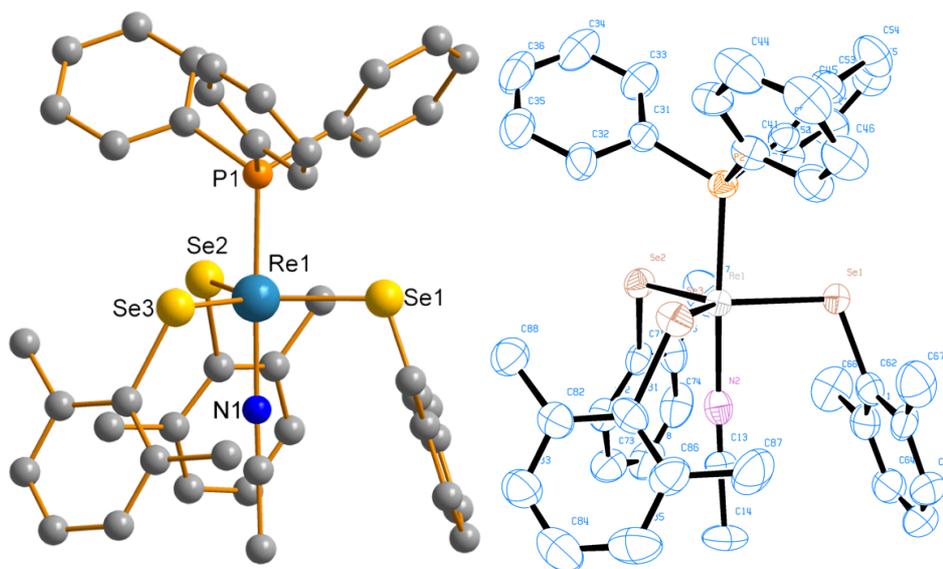


Figura 19. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (**9**). À direita: projeção ORTEP para **9**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

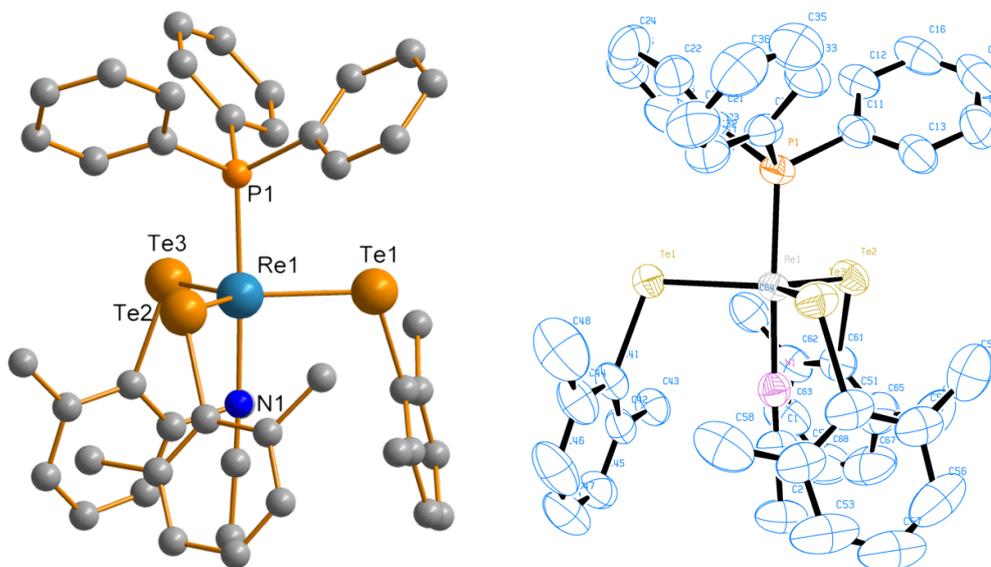


Figura 20. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{TeDmph})_3]$ (**10**). À direita: projeção ORTEP para **10**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

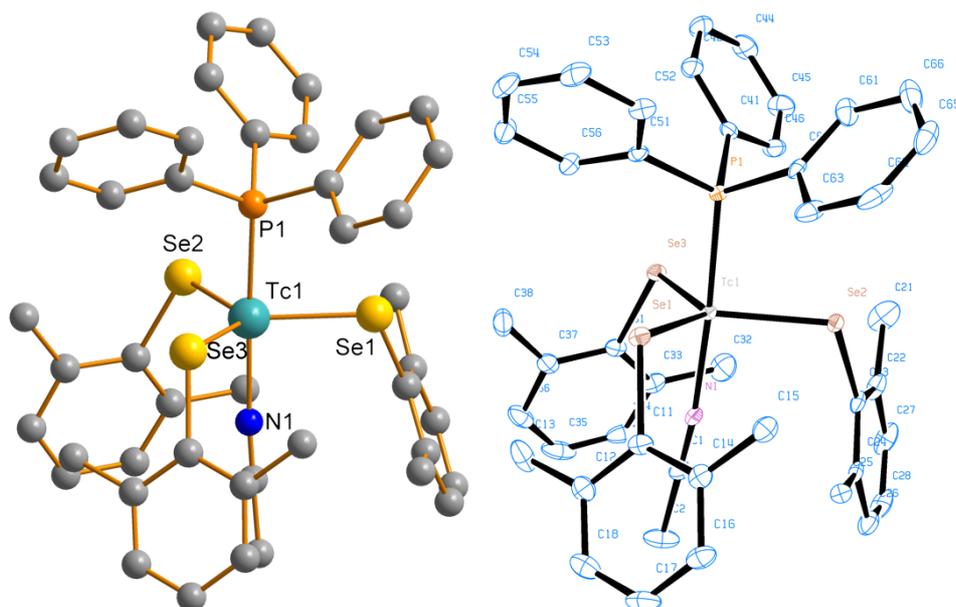


Figura 21. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (**11**). À direita: projeção ORTEP para **11**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

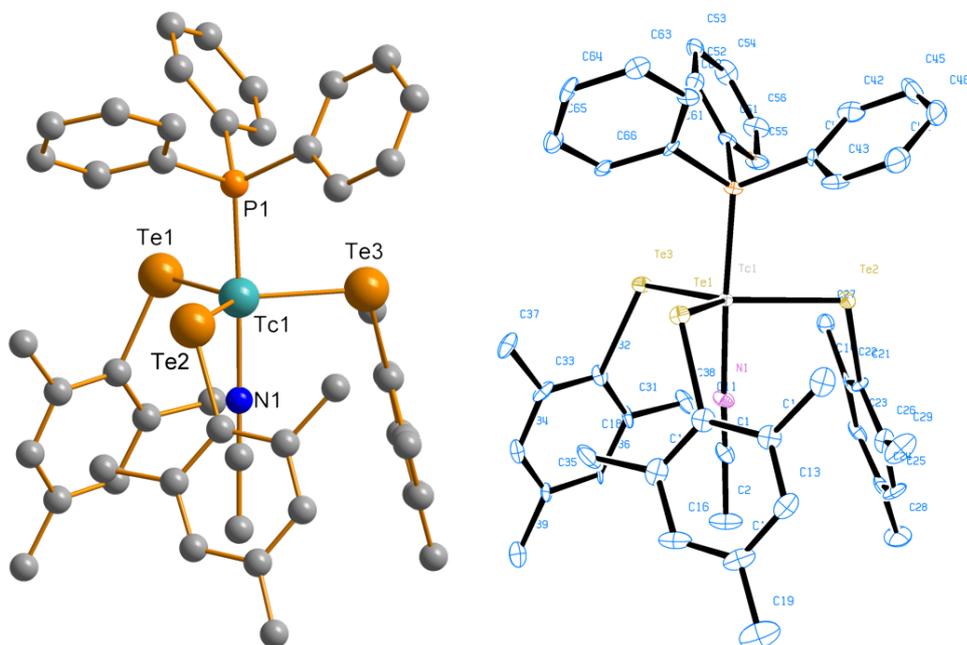


Figura 22. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Tc}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)(\text{TeMes})_3]$ (**12**). À direita: projeção ORTEP para **12**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

4.4. CÁLCULOS DE DFT PARA OS COMPLEXOS DE Tc^V (**5** e **6**) E Tc^{III} (**11**, **12**)

Uma vez que (TBA)[TcO(TePh)₄] (**6**) e [Tc(MeCN)(PPh₃)(TeMes)₃] (**12**) representam os primeiros complexos contendo ligações tecnécio-telúrio, cálculos teóricos foram realizados a fim de compreender a natureza dessas ligações, em comparação aos dois estados de oxidação e aos complexos de selênio correspondentes, (TBA)[TcO(SePh)₄] (**5**) e [Tc(MeCN)(PPh₃)(SeDmPh)₃] (**11**).

A tabela **13** apresenta os principais dados obtidos a partir dos cálculos teóricos de DFT. A ordem de ligação Tc–E possui um valor maior para os complexos de Tc^{III}, em concordância com os dados experimentais onde as distâncias de ligação Tc^{III}–E são mais curtas que Tc^V–E. As cargas de Bader apresentam uma maior diferença nos complexos de Tc^{III}, indicando um menor caráter covalente destes complexos, fato reforçado pelos gráficos de função de localização eletrônica (ELF, Figura **23b**) onde as cargas entre os átomos de Tc^V e calcogênios são distribuídas de uma forma mais homogênea. Em **5** e **6**, os ligantes (ArE)[–] atuam como doadores σ e π de uma maneira mais efetiva que em Tc^{III}, estabilizando o estado de oxidação mais alto, resultando em uma maior covalência das ligações Tc^V–E. Uma doação de pares de elétrons mais efetiva nos complexos de Tc^V resulta na maior contribuição dos orbitais sp dos calcogênios nesses exemplos.

Tabela 13. Cargas, ordens de ligação e decomposição dos orbitais naturais das ligações Tc–E.

	Ordem de ligação de Wiberg Tc-E	Cargas de Bader		Tc		E
		Tc	E	(sp)	(d)	(sp)
(TBA)[TcO(SePh) ₄] (5)	0,99	-0,55	0,40	1,94	1,84	4,40
(TBA)[TcO(TePh) ₄] (6)	1,00	-0,92	0,65	1,78	1,78	5,52
[Tc(MeCN)(PPh ₃)(SeDmPh) ₃] (11)	1,25	-0,92	0,40	0,67	3,73	3,34
[Tc(MeCN)(PPh ₃)(TeMes) ₃] (12)	1,29	-1,19	0,68	0,65	3,44	3,57

Diferenças nos valores obtidos ao comparar os calcogênios entre si, originam-se principalmente por efeito de uma maior basicidade dos ligantes ariltelurolos.

A existência de pontos críticos de Bader (3, –1) (vermelho, Figura **23c**) no mapa de gradiente da densidade eletrônica apresentam regiões onde há uma mudança abrupta de densidade eletrônica – um mínimo entre atratores, que pode ser associado com as ligações Tc–E.

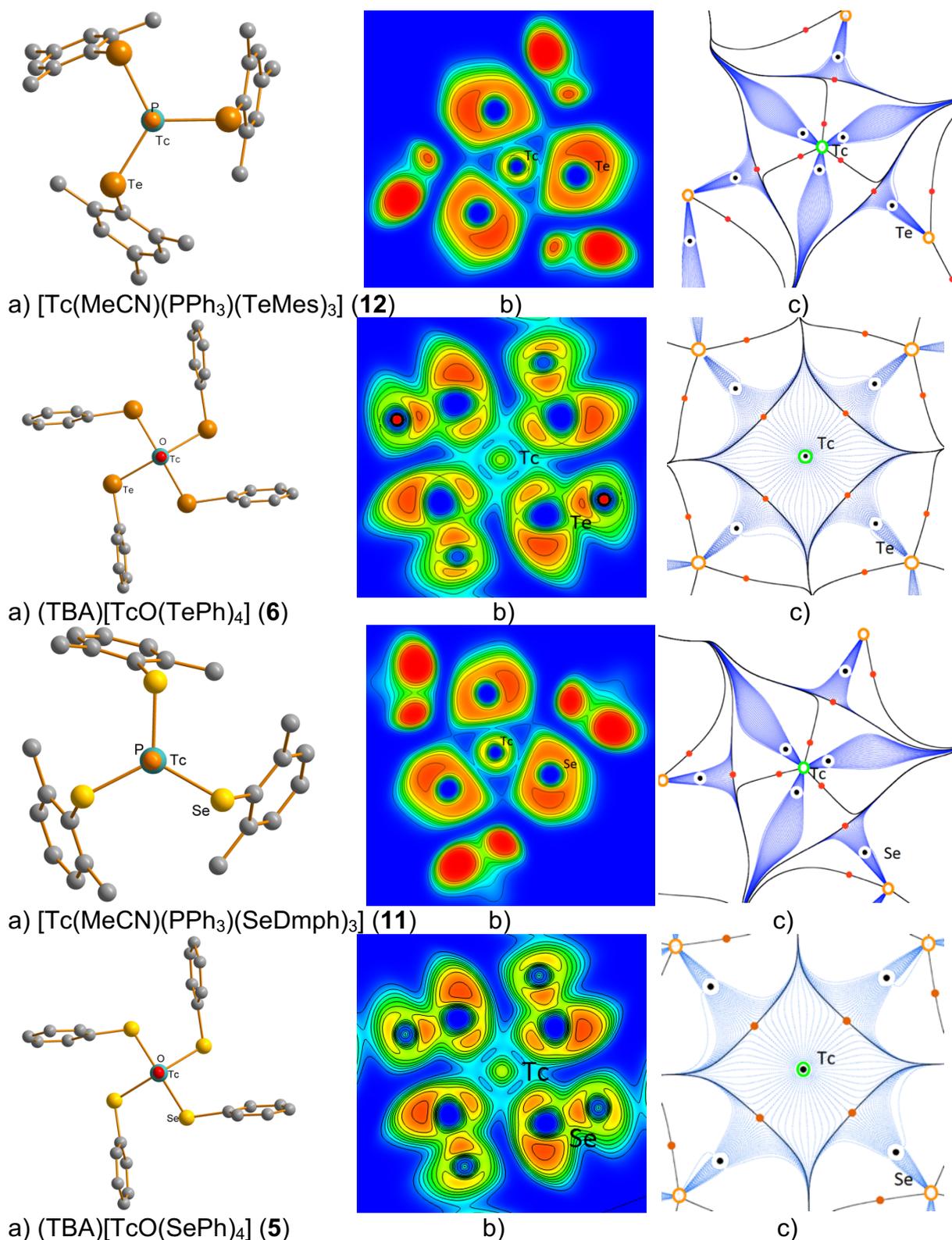
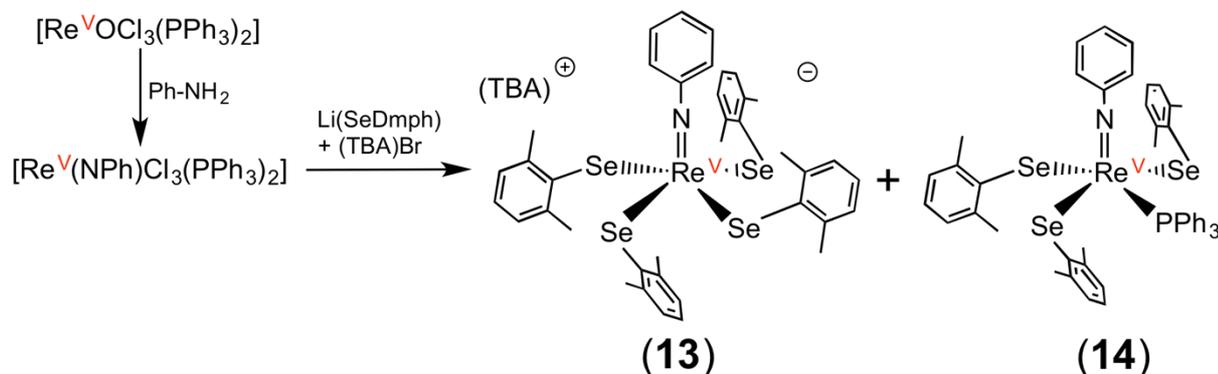


Figura 23. a) Os dados foram obtidos nos planos contendo os átomos de Tc e E. b) Gráfico da função de localização eletrônica (ELF) e c) Gradiente de campo elétrico para os compostos. Os círculos pretos e vermelhos representam os pontos máximo e mínimo do gradiente de campo elétrico, respectivamente. Círculos verdes são os átomos de tecnécio e os círculos laranjas, os calcogênios. As linhas azuis são os gradientes de densidade.

4.5. FENILIMIDO COMPLEXOS DE RÊNIO(V), (TBA)[Re(NPh)(SeDmph)₄] (**13**) E [Re(NPh)(PPh₃)(SeDmph)₃] (**14**).



Esquema 7. Fenilimido complexos de Re^{V} obtidos contendo ligantes arilselenolato.

O ligante fenilimido, $(\text{NPh})^{2-}$, isoeletrônico com o ligante óxido, usualmente produz complexos similares. Entretanto, como possui uma melhor capacidade doadora de elétrons, em alguns casos esse fator influencia na formação de complexos diferenciados. $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, sintetizado pela reação de transferência de oxigênio, entre $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ e anilina (Ph-NH_2) é um precursor comum em sua química de coordenação (seção 6.2.1.4).

A reação do fenilimido complexo de Re^{V} com o ligante 2,6-dimetilfenilselenolato a 25°C gera uma mistura de dois produtos; o complexo aniônico $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]^-$ (**13**) e o complexo neutro $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (**14**) (Esquema 7). A efetiva doação de elétrons π do ligante fenilimido resulta em uma menor deficiência de elétrons no átomo metálico, favorecendo tanto a obtenção do complexo neutro quanto aniônico. O raciocínio vai ao encontro do que se observa com os análogos contendo ligante óxido (ligante π -doador mais fraco), onde o complexo aniônico $[\text{ReO}(\text{EAr})_4]^-$ é obtido exclusivamente (seção 4.2).

Na busca para melhor direcionar a formação de um composto em relação ao outro, um pequeno estudo foi realizado para avaliar a influência da temperatura na formação dos produtos (Tabela **14**).

Na condição onde os complexos foram originalmente obtidos, 25°C , o material de partida em suspensão foi consumido somente após 1 h, onde se observou a formação de uma proporção similar entre **13** e **14**.

A reação mostrou-se consideravelmente mais rápida (até 10 minutos) quando realizada em temperaturas mais elevadas (50 °C), onde se obtém uma quantidade maior de **13** e apenas traços de **14**.

Em condições de baixas temperaturas (0 °C), mesmo com tempo prolongado de reação (>2 h), $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ não reagiu integralmente, resultando em baixos rendimentos, ainda que o complexo neutro tenha sido obtido em uma maior proporção.

Observa-se que a basicidade do ligante pode ser modulada a partir do controle de temperatura. A formação do complexo **13** foi favorecida em altas temperaturas e obteve-se **14** em maior proporção a 0 °C, ainda que com baixo rendimento.

Tabela 14. Condições de reação estudadas para os complexos **13** e **14**.

Temperatura (°C)		Rendimento (%)
0	$(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmPh})_4]$ (13)	3
	$[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmPh})_3]$ (14)	20
25	13	30
	14	43
50	13	63
	14	6

Em relação à caracterização dos complexos, nos espectros de infravermelho destacam-se as bandas referente às ligações $\text{Re}=\text{N}$, em 1028 cm^{-1} (**13**) e 1091 cm^{-1} (**14**) (Anexo **B3**). Na espectrometria de massas, são identificados o sinal da parte aniônica de **13** em 1013,9545 e do fragmento $[\text{M}+\text{Na}]^+$ de **14** em 1116,0553 (Anexo **A3**).

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{77}Se para $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmPh})_4]$ (**14**) apresenta o sinal referente aos ligantes em 419,5 ppm na mesma região do óxido- complexo análogo $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4]$ (**3**), além de um pico diminuto em 375,9 ppm referente ao $(\text{DmPhSe})_2$, produto de decomposição do complexo (Tabela **15**, Anexo **C3**).

Para $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmPh})_3]$ (**14**), dois picos são observados referentes aos átomos de selênio não-equivalentes, em posições *cis* e *trans* ao ligante PPh_3 em 672,9 e 565,4 ppm, respectivamente (Tabela **15**). Os sinais se encontram em uma região mais desblindada do espectro, em comparação tanto para o composto **13** quanto para o análogo **3**. Esta situação pode ser compreendida devido a uma doação

σ e π mais intensa dos ligantes arilselenolatos, que necessitam compensar a fraca doação σ do ligante trifenilfosfina para que o metal no alto estado de oxidação +5 seja estabilizado.

Adicionalmente, o espectro de ^{31}P para **14** apresenta o sinal correspondente ao ligante PPh_3 coordenado em 10,7 ppm (Anexo **C3**).

Tabela 15. Dados de ^{77}Se RMN dos fenilimido complexos de Re^{V} obtidos (**13** e **14**) em comparação ao óxido-complexo análogo (**3**).

	RMN (δ , ppm) ^{77}Se
(TBA)[$\text{ReO}(\text{SeMes})_4$] (3)	368,1
(TBA)[$\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4$] (13)	419,5; 375,9
[$\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3$] (14)	672,9, 565,4

Os dois complexos adotam uma geometria piramidal quadrática distorcida, onde as distâncias Re-Se e ângulos de ligação são comparáveis aos derivados análogos obtidos com ligantes óxido (2,45 – 2,47 Å) (Tabelas **8** e **9**). Entretanto, diferenças nesses valores são encontradas em **14**, devido à coordenação do ligante volumoso trifenilfosfina (Tabela **16**).

Tabela 16. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os complexos de Re^{V} **13** e **14** contendo ligante fenilimido.

	(TBA)[$\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4$] (13)	[$\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3$] (14)
Re-Se (Å)	2,46	Re-Se (Å) 2,43 - 2,44
Re=N (Å)	1,72	Re=N (Å) 1,72
Se-Re-N ($^\circ$)	107,4	Se-Re-N ($^\circ$) 103,9 - 115,9
Se1-Re-Se1'' ($^\circ$)	84,8	Se1-Re-Se3 ($^\circ$) 96,9
Se1-Re-Se1' ($^\circ$)	145,1	Se1-Re-Se2 ($^\circ$) 127,9
		Se1-Re-P1 ($^\circ$) 81,4
operação de simetria	('): $1/2-x, 1/2-y, z$ (''): $y, 1/2-x, z$	—

As Figuras **24** e **25** apresentam as estruturas para os complexos **13** e **14**, a partir dos dados de difração de raios X. O complexo **13** possui desordem posicional do átomo metálico, conforme ilustrado na projeção ORTEP.

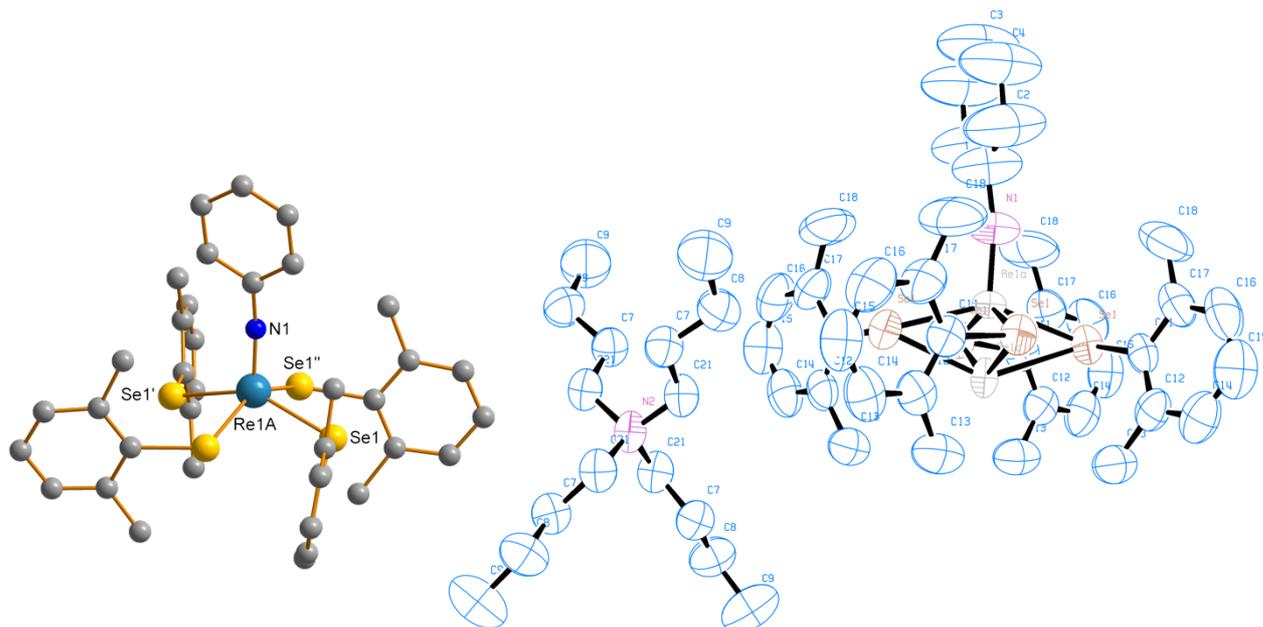


Figura 24. À esquerda: parte aniônica do complexo $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (**13**). À direita: projeção ORTEP da estrutura molecular de **13**. Desordem posicional do átomo de Re: 90,99% – 9,01%. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

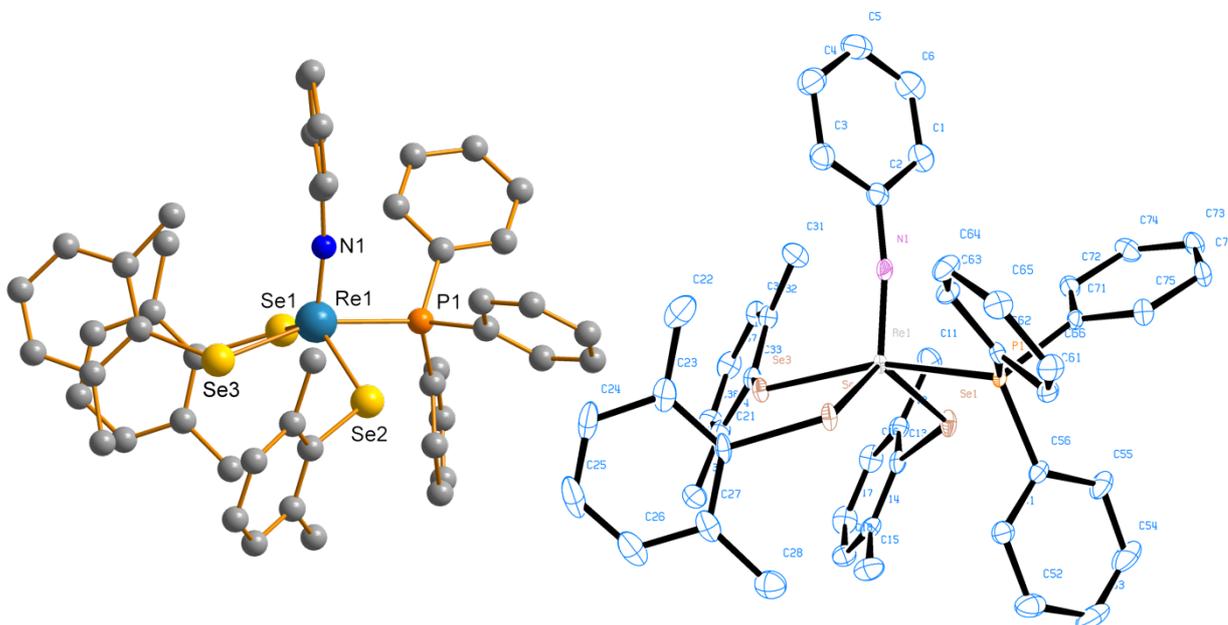
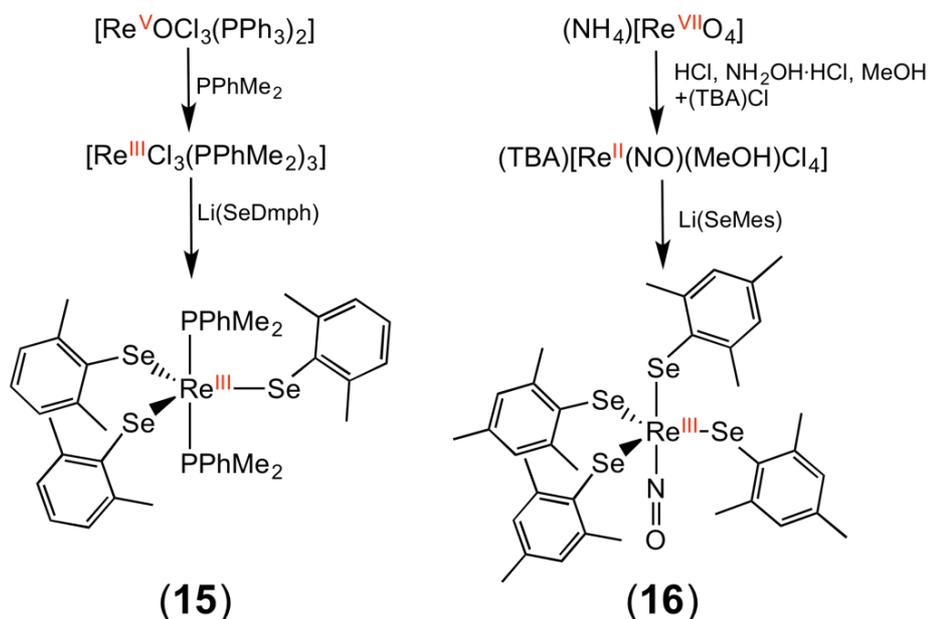


Figura 25. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_3(\text{PPh}_3)]$ (**14**). À direita: projeção ORTEP para **14**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

4.6. COMPLEXOS DE RÊNIO(III) CONTENDO LIGANTES DIMETILFENILFOSFINA E NITROSIL, $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (**15**) E $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (**16**)



Esquema 8. Dimetilfenilfosfina (**15**) e nitrosil (**16**) complexos de Re^{III} obtidos contendo ligantes arilselenolato.

Nesta última seção, são apresentados dois exemplos obtidos com arilselenolatos contendo ligantes dimetilfenilfosfina e nitrosil. A utilização desses substratos justifica-se pelos estudos envolvendo um ligante PR_3 com menor efeito estérico em relação ao trifenilfosfina e na química de coordenação de Re^{II} , onde o ligante NO^+ é comumente encontrado. Os complexos de partida $[\text{ReCl}_3(\text{PPhMe}_2)_3]$ e $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ mostraram-se inertes quando as condições de reação das seções anteriores foram empregadas. As reações de substituição de ligantes procederam somente quando condições de refluxo e uso de solventes coordenantes foram utilizados (Esquema 8).

$[\text{ReCl}_3(\text{PPhMe}_2)_3]$ foi obtido pela reação de oxirredução de um excesso de dimetilfenilfosfina com $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ sob refluxo (seção 6.2.1.6). A reação com o ligante 2,6-dimetilfenilselenolato em excesso resultou na formação do complexo $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (**15**). O fragmento $[\text{M}-(\text{PPhMe}_2)+\text{Na}]^+$ é detectado na espectrometria de massas (Tabela 17, Anexo A4) e na espectroscopia de infravermelho os sinais da parte orgânica da molécula são observados, destacando-se as bandas dos substituintes $-\text{CH}_3$ dos anéis aromáticos (Tabela 17, Anexo B4). O espectro de RMN de ^{31}P apresentou dois dubletos, referente aos dois átomos de

fósforo não-equivalentes que acoplam entre si. Dois sinais também foram detectados no RMN de ^{77}Se referente aos selênios não-equivalentes do complexo (Tabela 17, Anexo C4).

$[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$ foi sintetizado pela reação de nitrosilação redutiva entre perrenato de amônio e $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ com adição subsequente de (TBA)Br (seção 6.2.1.7). Posterior reação com o ligante 2,4,6-trimetilfenilselenolato gerou $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (**16**). No infravermelho, o composto apresenta um sinal intenso em 1753 cm^{-1} , referente à $\text{N}=\text{O}$ (Tabela 17, Anexo B4), além das bandas dos substituintes $-\text{CH}_3$ dos anéis aromáticos. O fragmento $[\text{M}+\text{Na}]^+$ foi detectado na espectrometria de massas (Tabela 17, Anexo A4) e o RMN de ^{77}Se apresentou dois sinais: em 893,6 ppm na mesma região dos complexos de Re^{III} obtidos (Tabela 10) e outro sinal em 313,0 ppm; referente ao sinal do ligante axial arilselenolato. Esse pico mais blindado pode ser explicado devido à influência *trans* do ligante nitrosil, resultando em uma ligação mais fraca $\text{Re}-\text{Se}$ e por consequência uma maior densidade eletrônica no átomo de selênio (Tabela 17, Anexo C4).

Tabela 17. Análises complementares para os complexos de Re^{III} obtidos contendo os ligantes dimetilfenilfenilfosfina (**15**) e nitrosil (**16**).

	$[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (15)	$[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (16)
$\text{IV}_{\text{V}_{\text{C-H}}} (\text{cm}^{-1})$	2966	$\text{IV}_{\text{V}_{\text{C-H}}} (\text{cm}^{-1})$ 2963 $\text{IV}_{\text{V}_{\text{N=O}}} (\text{cm}^{-1})$ 1753
HRMS(ESI-TOF)	877,9832	HRMS(ESI-TOF) 1031,9600
RMN (δ , ppm) ^{31}P	-31,8; -33,7	
RMN (δ , ppm) ^{77}Se	933,8; 920,1	RMN (δ , ppm) ^{77}Se 893,6; 313,0

Os dois complexos apresentam uma geometria bipirâmide trigonal distorcida, com ângulos de ligação similares. Comparado aos arilcalcogenolatos de Re^{III} contendo o ligante trifenilfosfina obtidos (**7-12**), o complexo **15** possui um arranjo ‘dois para baixo–um para cima’, com a coordenação de dois ligantes organilfosfina no complexo, o que é somente possível devido ao menor ângulo de Tolman³⁴ do ligante PPhMe_2 (127° , vide PPh_3 : 145°) (Tabela 18).

$[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (**16**) é um complexo de Re^{III} que se apresenta em um arranjo ‘guarda-chuva’ ao redor do ligante nitrosil. A oxidação do centro metálico possui

precedentes na literatura, em complexos análogos contendo ligantes ariltiolatos, embora por causas desconhecidas.^{14,15} O estado de oxidação +3 atribuído para os complexos concordam com os espectros de RMN obtidos, com picos bem resolvidos, próprios de espécies diamagnéticas. O ligante arilselenolato na posição axial possui uma distância de ligação Re–Se₄ mais longa (2,55 Å), causada pela influência *trans* exercida pelo ligante nitrosil.

Tabela 18. Ângulos e distâncias de ligação selecionados para os complexos de Re^{III} obtidos contendo ligante dimetilfenilfosfina **15** e nitrosil **16**.

	[Re(PPhMe ₂) ₂ (SeDmph) ₃] (15)		[Re(NO)(SeMes) ₄] (16)
Re–Se (Å)	2,37 - 2,38	Re–Se (Å)	2,38 - 2,39
		Re–Se ₄ (Å)	2,55
Se–Re–Se (°)	113,8 - 124,2	Se–Re–Se (°)	117,7 - 119,6
Se–Re–P1 (°)	82,0 - 97,8	Se–Re–Se ₄ (°)	81,6 - 88,8
Se–Re–P2 (°)	84,4 - 97,3	Se–Re–N(°)	94,7 - 96,4

As Figuras **26** e **27** apresentam as estruturas moleculares e as projeções ORTEP para os complexos **15** e **16**, a partir dos dados de difração de raios X. No estado sólido, o complexo **16** apresenta duas moléculas de solvato de MeCN na estrutura. A molécula desordenada foi tratada usando a opção SQUEEZE do pacote de programas Platon. Sua cela unitária contém dezesseis moléculas de solvato que foram tratadas como uma contribuição difusa para o espalhamento geral, sem posições atômicas definidas. Para esse propósito, 314 elétrons com um volume de 1254 Å³ foram removidos do refinamento.

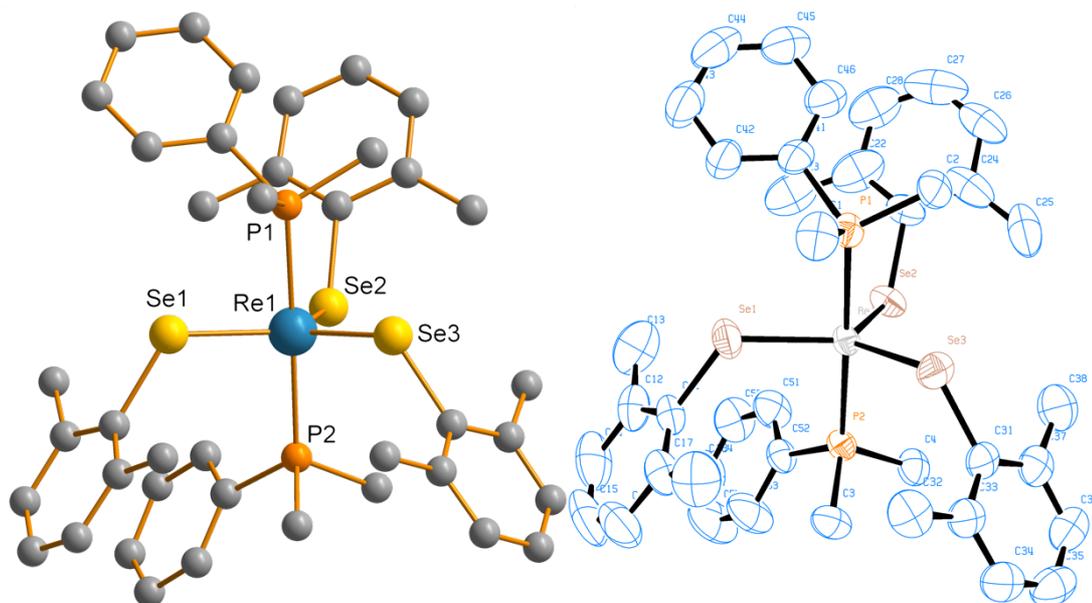


Figura 26. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (**15**). À direita: projeção ORTEP para **15**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

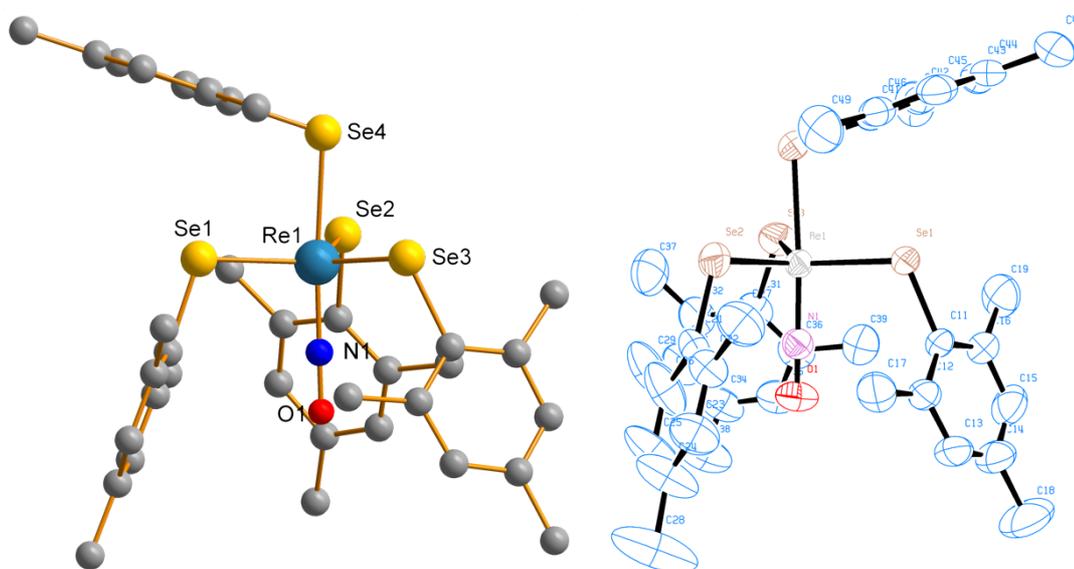


Figura 27. À esquerda: estrutura molecular do complexo $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4] \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**16**). À direita: projeção ORTEP para **16**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O produto de um extenso estudo acerca da química de coordenação de rênio e tecnécio com ligantes contendo selênio e telúrio foi apresentado nesta tese.

Um dos tópicos que merecem destaque foi a utilização de uma metodologia adequada para obtenção dos ligantes arilcalcogenolatos *in situ* foi de suma importância para o êxito do trabalho. O procedimento aperfeiçoado é rápido, quantitativo e de fácil execução, em contraponto ao uso de reagentes organosilil- arilcalcogenolatos (ArESiMe_3) ou arilcalcogenolatos de sódio (NaEAr), que na literatura representam as principais fontes dos ligantes de interesse.

Os dezesseis complexos sem precedentes na literatura foram obtidos com bons rendimentos, entre 51% e 74%, que se apresentam em diferentes arranjos e geometrias, decorrente do impedimento estérico resultante dos ligantes auxiliares e arilcalcogenolatos empregados. Juntamente com os exemplos obtidos de rênio, que englobam os compostos mais comumente estudados em sua química de coordenação, destacam-se os primeiros complexos contendo a ligação Tc–Te e os primeiros complexos de tecnécio contendo ligantes arilselenolatos. Para esses quatro resultados (**5,6,11,12**), cálculos teóricos de DFT revelaram uma maior covalência das ligações $\text{Tc}^{\text{V}}\text{-E}$ em comparação a $\text{Tc}^{\text{III}}\text{-E}$, a partir dos dados das cargas de Bader e gráficos de ELF. Ainda que instáveis em solução, análises complementares puderam ser realizadas, confirmando os resultados obtidos pela difração de raios X em monocristal. Dentre elas, destacam-se os estudos de ressonância magnética nuclear de ^{77}Se e ^{125}Te sendo os primeiros realizados para essa classe de complexos. As regiões dos deslocamentos químicos observados são características aos estados de oxidação e ambiente de coordenação de cada complexo.

Perspectivas futuras envolvem reações com outras classes de compostos de rênio e tecnécio além dos estados de oxidação usuais +3 e +5, como por exemplo M^{VI} e M^{IV} . Uma maior estabilidade pode ser alcançada com a utilização de ligantes auxiliares ou arilcalcogenolatos contendo sítios de coordenação adicionais. A experiência obtida na síntese de complexos de tecnécio com ligantes contendo selênio pode ser dirigida para uma pesquisa mais aplicada, visando um potencial emprego em medicina nuclear. Adicionalmente, devido à praticidade da metodologia aplicada, as reações podem ainda serem expandidas para outros complexos de metais de transição, ainda inexplorados.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1.1. Solventes e reagentes

Solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.³⁵ Os compostos sintetizados foram purificados por recristalização em solventes adequados. Avaliação preliminar de pureza dos materiais de partida sintetizados foi realizada através da determinação do ponto de fusão e/ou espectroscopia no infravermelho.

6.1.2. Métodos de caracterização dos produtos

Os dezesseis complexos foram caracterizados pela técnica de difração de raios X em monocristal. Espectrometria de massa foi utilizada para os complexos de rênio. Os compostos sintetizados foram caracterizados adicionalmente por análise elementar, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectroscopia no infravermelho.

6.1.2.1. Análise elementar

Análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinadas a partir de amostras de cada composto, em analisador elementar Heraeus vario EL. As análises elementares de tecnécio foram realizadas por contagem de cintilação em meio líquido (*liquid scintillation counting*) em aparelho Beckmann LS6500.

6.1.2.2. Difração de raios X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais dos compostos foram realizadas nos difratômetros STOE IPDS 2T ou Bruker V8 Venture, usando radiação de Mo K α (0,71073 Å). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97, -2014³⁶. Os refinamentos foram realizados utilizando o

pacote de programas SHELXL-97, -2014; através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através do programa DIAMOND³⁷ e ORTEP³⁸. Para as estruturas (TBA)[ReO(TeMes)₄]·DMA (**4**), [Re(TePh)₃(PPh₃)₂]·0,3 CHCl₃ (**8**) e [Re(NO)(SeMes)₄]·2 MeCN (**16**); as moléculas de solvato desordenadas foram tratadas usando a opção SQUEEZE no pacote de programas Platon.³⁹

6.1.2.3. Espectrometria de massas de alta resolução HRMS(ESI-TOF)

As análises de espectrometria de massas de alta resolução dos complexos foram conduzidas em um equipamento Agilent 6210 ESI-TOF, no modo ESI⁺ ou ESI⁻ (detecção de fragmentos catiônicos ou aniônicos, respectivamente).

6.1.2.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os dados espectrais de RMN (¹H, ¹³C, ³¹P, ⁷⁷Se e ¹²⁵Te) dos complexos sintetizados foram obtidos num espectrômetro Bruker Advance III HD 600 ou em um espectrômetro Jeol ECX/400. As amostras foram dissolvidas em CD₂Cl₂, CDCl₃ ou DMSO-d₆ e os espectros medidos à temperatura de 298 K. Os espectros utilizam como padrão interno: tetrametilsilano (TMS) para ¹H e ¹³C; H₃PO₄ (85% em D₂O) para ³¹P; Me₂Se (em CDCl₃) para ⁷⁷Se e Me₂Te (em CDCl₃) para ¹²⁵Te. Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As multiplicidades são representadas utilizando-se as seguintes abreviaturas: s (singleto), d (dubleto), t (tripleto), qt (quinteto), sext (sexteto), m (multiplete).

6.1.2.5. Espectroscopia na região do infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho dos compostos foram obtidos em um equipamento Bruker Vector 22FT ou Shimadzu FTIR, utilizando pastilhas de KBr, na janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . Para cada composto, as pastilhas foram preparadas com 50 mg de KBr e 5 mg de amostra. Simbologia adotada para interpretação dos espectros: $\nu_{\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}}$ = estiramento $\text{C}_{\text{aromático}}-\text{H}$; $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ = estiramento C-H das metilas do anel aromático; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = estiramento C=C; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$; $\delta_{\text{ipC}=\text{C}-\text{H}}$ = deformação no plano (*in-plane*) C=C-H; $\delta_{\text{oopC}=\text{C}-\text{H}}$ = deformação fora do plano (*out-of-plane*) C=C-H, $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ = estiramento N=O, $\nu_{\text{Tc}=\text{O}}$ = estiramento Tc=O; $\nu_{\text{Re}=\text{O}}$ = estiramento Re=O; $\nu_{\text{Re}=\text{N}}$ = estiramento Re=N.

6.1.2.6. Cálculos teóricos

Cálculos de DFT (*Density Functional Theory*, Teoria do Funcional da Densidade) foram realizados pelo prof. Paulo César Piquini, do Departamento de Física da UFSM nas instalações computacionais do CPAD/UFSM.

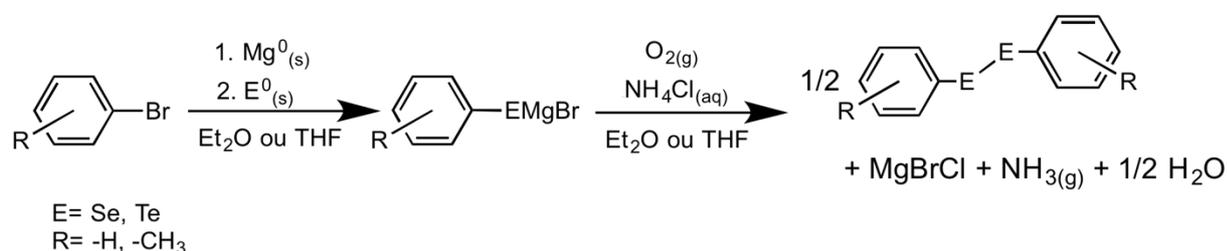
A fim de estudar os compostos **5**, **6**, **11** e **12**.⁴⁰, o funcional híbrido de longo-alcance, CAM-B3LYP, foi utilizado para descrever as interações de troca-correlação.^{41,42} O potencial de caroço efetivo LANL2, acoplado a um conjunto de bases do tipo duplo zeta para os orbitais de valência, DZ, foi empregado para representar os orbitais atômicos.

6.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Atenção! O nuclídeo ^{99}Tc é um emissor β^- fraco, com um tempo de meia vida de $2,12 \cdot 10^5$ anos. Todas as manipulações com esse isótopo foram realizadas no laboratório de radioquímica da *Freie Universität Berlin* – Alemanha, aprovado para a pesquisa de materiais radioativos. Suas propriedades de decaimento permitem o uso para estudos em quantidades de até 1g. Abaixo desse valor, precauções especiais para blindagem da radiação geralmente não são requeridas, pois a emissão beta é normalmente absorvida pelo vidro. Luvas e óculos de proteção são essenciais durante todo o tempo, pois a radiação beta pode causar dano aos tecidos vivos. Em quantidades superiores, raios X de frenagem (*Bremsstrahlung*) são produzidos e proteção especial é necessária.

6.2.1. Síntese dos materiais de partida

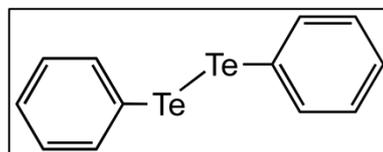
6.2.1.1. Dicalcogenetos de diarila – $(ArE)_2$ ⁴³



Esquema 9. Síntese via reagente de Grignard dos dicalcogenetos de diarila.

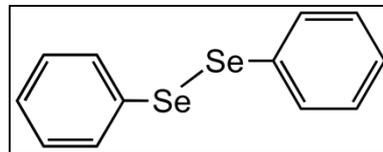
Ditelureto de difenila – Em balão de três bocas, com capacidade para 100 mL, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio, adicionou-se Mg^0 (35 mmol; 0,850 g), 60 mL de THF anidro e alguns cristais de I_2 , para ativar a superfície do magnésio. Adicionou-se lentamente, via funil de adição de líquidos, bromobenzeno (35 mmol; 5,495 g/3,663 mL) com um aquecimento brando (40°C), até o início da reação. A solução tornou-se gradualmente acinzentada, e quando restaram apenas resquícios de magnésio, o aquecimento foi desligado e após atingir temperatura ambiente, acrescentou-se lentamente telúrio (35 mmol; 4,466 g) em pequenas porções. Manteve-se o sistema sob agitação por 2 h. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera ambiente para oxidação durante 3 h. Adicionou-se uma solução saturada de cloreto de amônio e extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em rotaevaporador. O produto foi recristalizado em uma mistura 1:1 de $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e os cristais de $(\text{PhTe})_2$ obtidos foram secos sob vácuo.

$(\text{PhTe})_2$ – $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Te}_2$: $409,412 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido cristalino de coloração vermelho-escura. Rendimento: 70% (5,015 g), baseado no Te^0 . Ponto de fusão: $53 - 54^\circ \text{C}$.



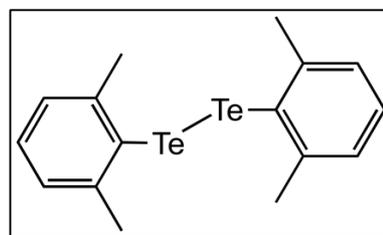
Disseleneto de difenila – sintetizado conforme procedimento para a síntese de $(\text{PhTe})_2$. Alternativamente, utilizou-se selênio(0) (35 mmol; 2,763 g) e éter etílico como solvente.

$(\text{PhSe})_2 - \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Se}_2$: $312,132 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido cristalino de coloração amarela. Rendimento: 65% (3,550 g) baseado no Se^0 . Ponto de fusão: 60 - 62 °C.



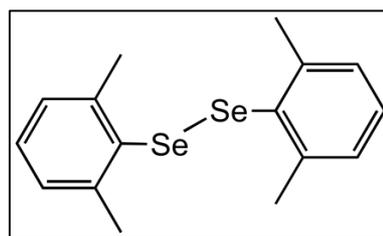
Ditelureto de bis(2,6-dimetilbenzeno) – sintetizado conforme procedimento para a síntese de $(\text{PhTe})_2$. Alternativamente, utilizou-se brometo de 2,6-dimetilbenzeno (35 mmol; 6,477 g/4,663 mL).

$(\text{DmphTe})_2 - \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te}_2$: $465,520 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido cristalino de coloração vermelho-escura. Rendimento: 73% (5,947 g), baseado no Te^0 . Ponto de fusão: 151 - 153 °C.



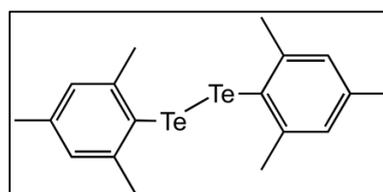
Disseleneto de bis(2,6-dimetilbenzeno) – sintetizado conforme procedimento para a síntese de $(\text{PhTe})_2$. Alternativamente, utilizou-se de brometo de 2,6-dimetilbenzeno (35 mmol; 6,477 g/4,663 mL), selênio(0) (35 mmol; 2,763 g) e éter etílico como solvente.

$(\text{DmphSe})_2 - \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2$: $368,240 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido cristalino de coloração amarela. Rendimento: 68% (4,382 g), baseado no Se^0 . Ponto de fusão: 112 - 113 °C.



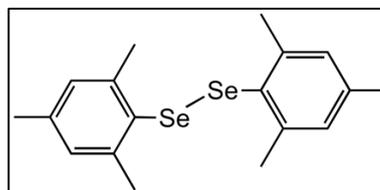
Ditelureto de bis(2,4,6-trimetilbenzeno) – sintetizado conforme procedimento para a síntese de $(\text{PhTe})_2$. Alternativamente, utilizou-se de brometo de 2,4,6-trimetilbenzeno (35 mmol; 6,968 g/5,355 mL).

$(\text{MesTe})_2 - \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Te}_2$: $493,574 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido cristalino de coloração vermelho-escura. Rendimento: 74% (6,391 g), baseado no Te^0 . Ponto de fusão: 124 - 127 °C.

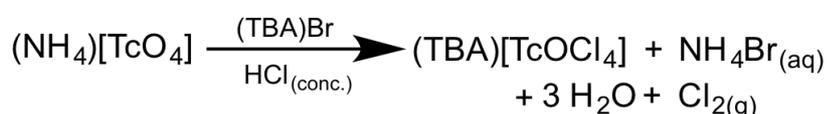


Disseleneto de bis(2,4,6-trimetilbenzeno) – sintetizado conforme procedimento para a síntese de $(\text{PhTe})_2$. Alternativamente, utilizou-se brometo de 2,4,6-trimetilbenzeno (35 mmol; 6,968 g/5,355 mL), selênio(0) (35 mmol; 2,763 g) e éter etílico como solvente.

$(\text{MesSe})_2$ – $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Se}_2$: 396,294 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido cristalino de coloração amarela. Rendimento: 68% (4,715 g), baseado no Se^0 . Ponto de fusão: 115 °C.



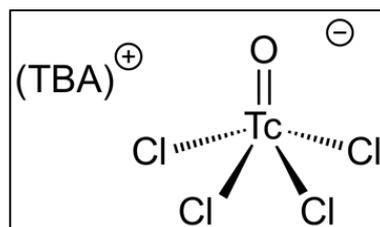
6.2.1.2. Síntese do complexo $(\text{TBA})[\text{TcOCl}_4]^{44}$



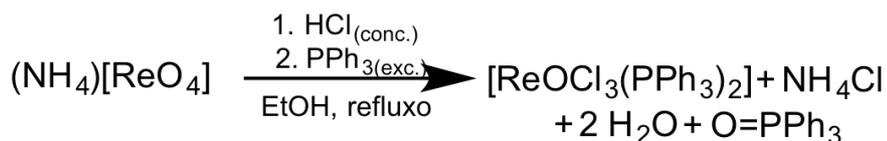
Esquema 10. Síntese do complexo $(\text{TBA})[\text{TcOCl}_4]$.

$(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$ (1 g; 5,554 mmol) foi dissolvido em 90 mL de HCl concentrado e o sistema foi mantido sob agitação por 30 min. $(\text{TBA})\text{Br}$ (1,934 g; 6 mmol) foi adicionado e a agitação prosseguiu por 30 min adicionais, quando se observou a precipitação de um sólido verde acinzentado. O sólido obtido foi filtrado, lavado com HCl (10 mL), *i*-PrOH (10 mL) e seco sob vácuo.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{NOTc}$: 499,176 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido verde escuro. Rendimento: 90% (2,495 g), baseado no $(\text{NH}_4)[\text{TcO}_4]$. No espectro de infravermelho, apresenta absorção característica em 1019 cm^{-1} referente à $\nu_{\text{Tc}=\text{O}}$.



6.2.1.3 Síntese do complexo *trans*- $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]^{45}$

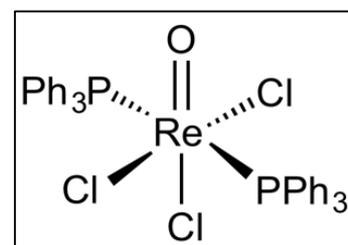


Esquema 11. Síntese do material de partida *trans*- $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

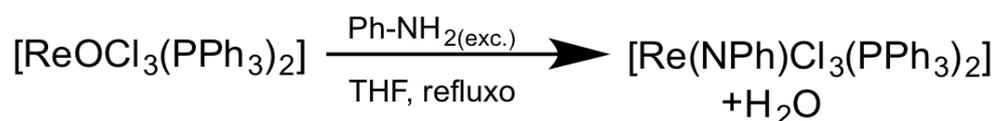
À uma solução de perrenato de amônio (2,688 g; 10 mmol) em 15 mL de HCl concentrado, foi adicionado trifenilfosfina (7,868 g; 30 mmol) dissolvido em 100 mL de

EtOH quente. A solução foi mantida sob agitação e refluxo por 1 h, ocorrendo durante esse período a precipitação de um sólido verde-claro. O precipitado foi filtrado, lavado com EtOH, Et₂O e seco sob vácuo.

C₃₆H₃₀Cl₃OP₂Re: 833,140 g·mol⁻¹; sólido verde-claro. Rendimento: 81% (6,748 g), baseado no (NH₄)[ReO₄]. No espectro de infravermelho apresenta absorção característica em 969 cm⁻¹, referente à ν_{Re=O}.



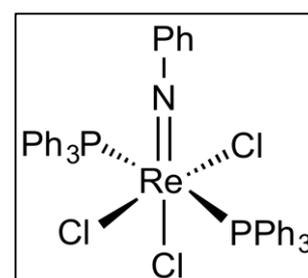
6.2.1.4. Síntese do complexo *trans*-[Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂]⁴⁶

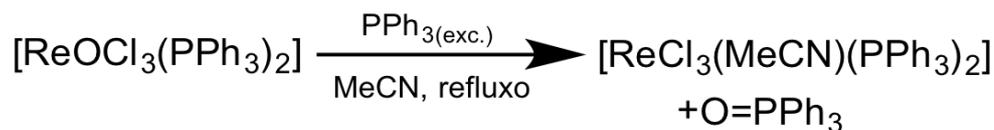


Esquema 12. Síntese do complexo [Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂].

À uma suspensão de *trans*-[ReOCl₃(PPh₃)₂] (1,666 g; 2 mmol) em 30 mL de THF foi adicionado anilina (0,364 mL; 372 mg; 4 mmol). O sistema ficou sob agitação e refluxo por 2 h. A suspensão verde-claro gradualmente tornou-se uma solução verde-escura límpida. A reação foi filtrada e o solvente foi removido à 1/3 do volume em alto vácuo. Subsequente adição de EtOH resultou na precipitação de um sólido verde-escuro, que foi filtrado e lavado com EtOH e Et₂O.

C₄₂H₃₅Cl₃NP₂Re: 908,254 g·mol⁻¹; sólido verde-escuro. Rendimento: 77% (1,398 g), baseado no *trans*-[ReOCl₃(PPh₃)₂]. No espectro de infravermelho apresenta absorção característica em 1092 cm⁻¹, referente à ν_{Re=N}.

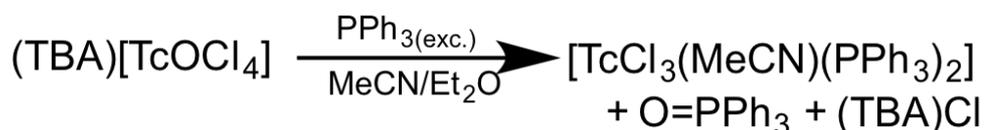
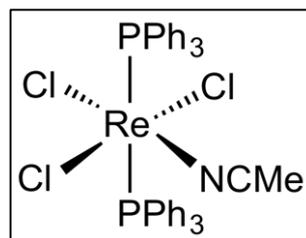


6.2.1.5. Síntese dos complexos $[MCl_3(MeCN)(PPh_3)_2]$, ($M = Re^{47}, Tc^{48}$)

Esquema 13. Síntese do complexo $[Re(PPh_3)_2(MeCN)Cl_3]$.

$[ReCl_3(MeCN)(PPh_3)_2]$ – À uma suspensão de *trans*- $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ (1,666 g; 2 mmol) em 30 mL de acetonitrila foi adicionado PPh_3 (1,573 g; 6 mmol). O sistema ficou sob agitação e refluxo por 3 h. Durante esse período, a coloração da suspensão gradualmente passou de verde-claro para laranja. O solvente foi reduzido a 1/3 do volume sob vácuo e adição de EtOH resultou na precipitação de um sólido laranja. O sólido formado foi filtrado, lavado com Et_2O e seco sob vácuo.

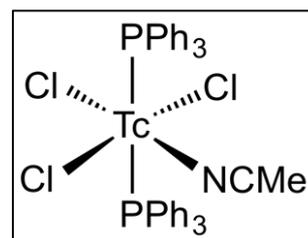
$C_{38}H_{33}Cl_3NP_2Re$: 858,194 $g \cdot mol^{-1}$; sólido laranja.
Rendimento: 92% (1,776 g), baseado no *trans*- $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$. No espectro de infravermelho, em comparação ao material de partida, verifica-se a ausência absorção característica em 969 cm^{-1} , referente à $\nu_{Re=O}$.



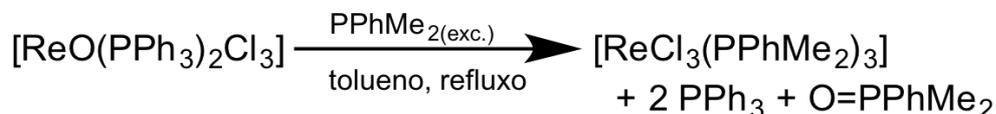
Esquema 14. Síntese de $[TcCl_3(MeCN)(PPh_3)_2]$.

$[TcCl_3(MeCN)(PPh_3)_2]$ – $(TBA)[TcOCl_4]$ (0,5 g; 1 mmol) sólido foi adicionado à uma solução de trifenilfosfina (1,311 g; 5 mmol) em uma mistura de Et_2O e acetonitrila (5 mL/5mL). Após 10 min de agitação, observou-se a formação de um precipitado de coloração alaranjada, o qual foi filtrado, lavado com Et_2O e seco sob vácuo.

$C_{38}H_{33}Cl_3NP_2Tc$: 770,893 $g \cdot mol^{-1}$; sólido alaranjado-claro.
Rendimento: 78% (601 mg), baseado no $(TBA)[TcOCl_4]$. No espectro de infravermelho, verifica-se a ausência absorção característica em 1019 cm^{-1} , referente à $\nu_{Tc=O}$, e a presença dos estiramentos dos ligantes trifenilfosfina e acetonitrila.



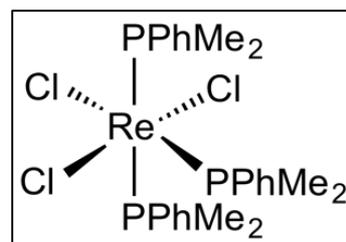
6.2.1.6. Síntese do complexo $mer-[ReCl_3(PPhMe_2)_3]$ ⁴⁹



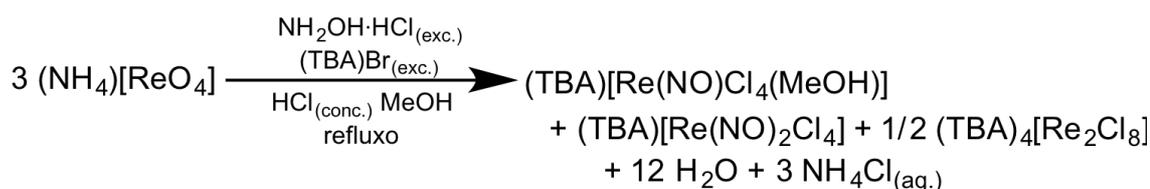
Esquema 15. Síntese de $mer-[ReCl_3(PPhMe_2)_3]$.

À uma suspensão de $trans-[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ (1,666 g; 2 mmol) em 30 mL de tolueno, foi adicionado dimetilfenilfosfina (0,853 mL; 829 mg; 6 mmol). O sistema ficou sob agitação e refluxo por 3 h. A coloração da suspensão gradualmente mudou de verde-claro para alaranjado. O solvente foi reduzido a 1/3 do volume sob vácuo e adição de EtOH resultou na precipitação de um sólido alaranjado. O sólido formado foi filtrado, lavado com Et₂O e seco sob vácuo.

C₂₄H₃₃Cl₃P₃Re: 707,00 g·mol⁻¹; sólido laranja.
Rendimento: 83% (1,173 g), baseado no $trans-[ReOCl_3(PPh_3)_2]$. No espectro de infravermelho, verifica-se a ausência absorção característica em 969 cm⁻¹, referente à $\nu_{Re=O}$, e a presença dos estiramentos dos ligantes PPhMe₂.



6.2.1.7. Síntese do complexo $(TBA)[Re(NO)Cl_4(MeOH)]$ ⁵⁰

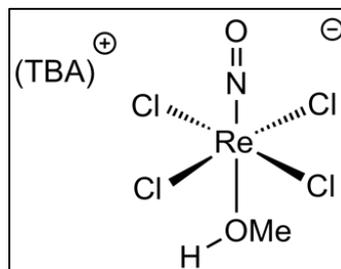


Esquema 16. Síntese de $(TBA)[Re(NO)Cl_4(MeOH)]$.

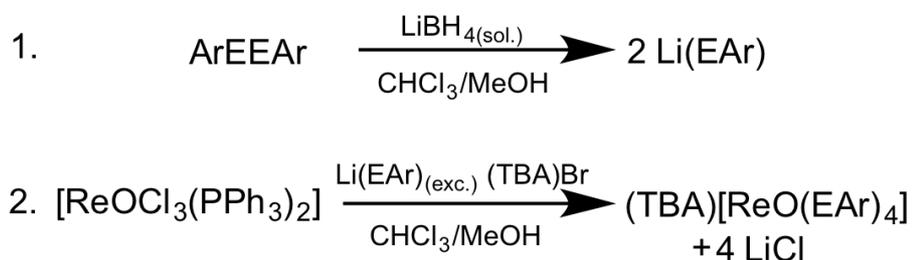
$(NH_4)[ReO_4]$ (1,072 g; 4 mmol) foi dissolvido em 50 mL de HCl concentrado. Cloreto de hidroxilamônio (2,779 g; 40 mmol) sólido foi adicionado e o sistema foi mantido sob agitação e refluxo por 3 horas. Após o meio de reação atingir temperatura ambiente, adicionou-se (TBA)Br (2,901 mg; 9 mmol), e observou-se a precipitação imediata de um sólido verde-claro de $(TBA)[Re(NO)_2Cl_4]$, que foi removido por filtração. Após extração com CH₂Cl₂, a solução verde resultante foi seca com MgSO₄ anidro e filtrada. O solvente foi reduzido à 1/4 de seu volume, e adicionou-se 10 mL

de MeOH. Evaporação lenta da solução à temperatura ambiente, resultou na formação um sólido verde microcristalino de $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{MeOH})]$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Re}$: $632,526 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido verde.
 Rendimento: 48% (1,214 g), baseado no $(\text{NH}_4)[\text{ReO}_4]$.
 No espectro de infravermelho, verifica-se a absorção característica, 1743 cm^{-1} , referente à $\nu_{\text{N}=\text{O}}$.



6.2.2. Síntese dos óxido-complexos arilcalcogenolatos de Re^{V} (1-4).



Esquema 17. Síntese geral dos complexos do tipo $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{EAr})_4]$.

$(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SePh})_4]$ (1) – Uma solução de LiBH_4 (2 M em THF; 0,5 mmol; 0,25 mL) foi adicionada lentamente à uma solução de $(\text{PhSe})_2$ (0,25 mmol; 78 mg) em $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2 mL:1 mL) sob atmosfera inerte. A redução procedeu completamente quando a cor amarela do disseleneto de difenila desapareceu, resultando na solução incolor de $\text{Li}(\text{SePh})$. Posteriormente, *trans*- $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (0,1 mmol; 83 mg) sólido foi adicionado à solução, tornando-a marrom-escura conforme a suspensão foi consumida. Após 30 min, a solução foi filtrada e adicionou-se $(\text{TBA})\text{Br}$ (0,1 mmol; 32 mg) resultando na precipitação do complexo $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SePh})_4]$ (1). O sólido microcristalino foi lavado com MeOH (2 mL) e seco sob vácuo. A recristalização em uma mistura de $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 mL/1 mL) resultou na formação de cristais marrons adequados para difração de raios X em monocristal. O composto é estável no estado sólido, mas apresenta lenta decomposição (~1 d) quando em solução.

$C_{40}H_{56}NOReSe_4$: 1068,941 $g \cdot mol^{-1}$; sólido marrom. Rendimento: 69,2% (74 mg), baseado no *trans*-[ReO(PPh₃)₂Cl₃].

Análise elementar: teórico: C: 44,94%; H: 5,28%; N: 1,33%.

experimental: C: 45,42%; H: 5,29%; N: 1,42%.

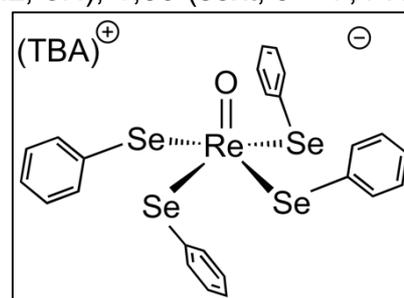
ESI-TOF (-) (m/z): 826,7802 [M -(TBA)]⁻ (teórico: 826,7748) (Anexo A1).

IV (cm^{-1}): $\nu_{Carom.-H}$ = 3053; $\nu_{C=C}$ = 1471; $\delta_{ipC=C-H}$ = 1063; $\nu_{Re=O}$ = 1020; $\delta_{oopC=C-H}$ = 737 (Anexo B1).

¹H RMN (600 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 7,51 – 7,54 (m, 8H); 7,16 – 7,21 (m, 8H); 7,10 – 7,15 (m, 4H); 3,09 – 3,16 (m, 8H); 1,54 (qt, J = 7,8 Hz, 8H); 1,30 (sext, J = 7,4 Hz, 8H); 0,93 (t, J = 7,3 Hz, 12H) (Anexo C1).

¹³C{¹H} RMN (150 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 138,4; 136,6; 127,4; 125,7; 57,4; 22,9; 19,1; 13,4 (Anexo C1).

⁷⁷Se RMN (114 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 462,9 (Anexo C1).



(TBA)[ReO(TePh)₄] (2) – Uma solução de LiBH₄ (2 M em THF; 0,5 mmol; 0,25 mL) foi adicionada lentamente à uma solução de (PhTe)₂ (0,25 mmol; 102 mg) em CHCl₃/MeOH (2 mL:1 mL) sob atmosfera inerte. A redução procedeu completamente quando a cor vermelha do ditelureto de difenila desapareceu, resultando na solução incolor de Li(TePh). Posteriormente, *trans*-[ReOCl₃(PPh₃)₂] (0,1 mmol; 83 mg) sólido foi adicionado à solução, tornando-a púrpura conforme a suspensão foi consumida. Após 30 min, a solução foi filtrada e adicionou-se (TBA)Br (0,1 mmol; 32 mg) resultando na precipitação do complexo (TBA)[ReO(TePh)₄] (2). O sólido microcristalino foi lavado com MeOH (2 mL) e seco sob vácuo. A recristalização em uma mistura de MeOH/CH₂Cl₂ (1 mL/1 mL) resultou na formação de cristais púrpura adequados para difração de raios X em monocristal. O composto é estável no estado sólido, mas apresenta rápida decomposição quando em solução (~1 h).

$C_{40}H_{56}NOReTe_4$: 1263,501 $g \cdot mol^{-1}$; sólido púrpura. Rendimento: 53,8% (68 mg), baseado no *trans*-[ReO(PPh₃)₂Cl₃].

Análise elementar: teórico: C: 38,02%; H: 4,47%; N: 1,11%.

experimental: C: 37,98%; H: 4,57%; N: 1,12%.

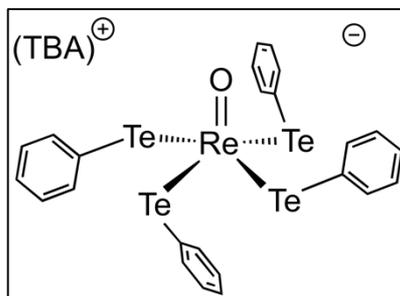
ESI-TOF (-) (*m/z*): 1022,7205 [M - (TBA)]⁻ (teórico: 1022,7256) (Anexo A1).

IV (cm^{-1}): $\nu_{Carom.-H}$ = 3059; $\nu_{C=C}$ = 1470; $\delta_{ipC=C-H}$ = 1059; $\nu_{Re=O}$ = 1016; $\delta_{oopC=C-H}$ = 737 (Anexo B1).

¹H RMN (600 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 7,90 – 7,93 (m, 4H); 7,84 – 7,86 (m, 4H); 7,18 – 7,30 (m, 12H); 3,07 – 3,13 (m, 8H); 1,59 – 1,65 (m, 8H); 1,45 (sext, *J* = 7,4 Hz, 8H); 1,06 (t, *J* = 7,3 Hz, 12H) (Anexo C1).

¹³C{¹H} RMN (150 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 141,7; 137,5; 129,2; 127,6; 58,9; 23,8; 19,7; 13,3 (Anexo C1).

¹²⁵Te RMN (189 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 493,7; 417,6 (Ph₂Te₂) (Anexo C1).



(TBA)[ReO(SeMes)₄] (3) – síntese e características gerais análogos a 1.

Alternativamente, utilizou-se Mes₂Se₂ (0,25 mmol; 99 mg).

$C_{52}H_{80}NOReSe_4$: 1237,265 $g \cdot mol^{-1}$; sólido marrom. Rendimento: 70% (86 mg), baseado no *trans*-[ReO(PPh₃)₂Cl₃].

Análise elementar: teórico: C: 50,48%; H: 6,52%; N: 1,13%.

experimental: C: 49,58%; H: 6,38%; N: 0,91%.

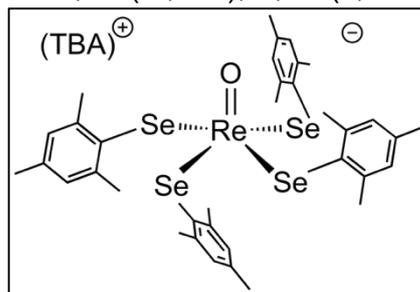
ESI-TOF (-) (*m/z*): 994,9641 [M - (TBA)]⁻ (teórico: 994,9626) (Anexo A1).

IV (cm^{-1}): $\nu_{Carom.-H}$ = 3011; ν_{C-H} = 2964; $\nu_{C=C}$ = 1460; $\delta_{ipC=C-H}$ = 1035; $\nu_{Re=O}$ = 1022,

$\delta_{oopC=C-H}$ = 737 (Anexo B1).

¹H RMN (600 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 6,90 (s, 8H); 2,79 – 2,83 (m, 8H); 2,50 (s, 12H); 2,31 (s, 12H); 2,27 (s, 12H); 1,35 – 1,47 (m, 16H); 1,05 (t, *J* = 7,1 Hz, 12H) (Anexo C1).

¹³C{¹H} RMN (150 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 145,6; 144,2; 136,8; 135,1; 127,4; 58,6; 24,4; 23,7; 20,8; 19,7; 13,4 (Anexo C1).



⁷⁷Se RMN (114 MHz, ppm, CD₂Cl₂) δ (ppm): 368,1 (Anexo C1).

(TBA)[TcO(TePh)₄] (6) – Uma solução de LiBH₄ (2 M em THF; 0,5 mmol; 0,25 mL) foi adicionada lentamente à uma solução de (PhTe)₂ (0,25 mmol; 102 mg) em CHCl₃/MeOH (1 mL:2 mL) sob atmosfera inerte. A redução procedeu completamente quando a cor vermelha do ditelureto de difenila desapareceu, resultando na solução incolor de Li(TePh). Posteriormente, (TBA)[TcOCl₄] (0,1 mmol; 50 mg) sólido foi adicionado à solução, tornando-a marrom. Após 5 min, observou-se um precipitado marrom-escuro, o qual foi filtrado, lavado com 1 mL de MeOH, 5 mL de Et₂O e seco sob vácuo. A recristalização em MeOH/CH₂Cl₂ (1 mL/1 mL) pela lenta evaporação do solvente a -10 °C gerou cristais marrons adequados para difração de raios X em monocristal. O composto é estável no estado sólido, mas apresenta rápida decomposição quando em solução (~1/2 h).

C₄₀H₅₆NOTcTe₄: 1176,200 g·mol⁻¹; cristais marrons. Rendimento: 57% (67 mg), baseado no baseado no (TBA)[TcOCl₄].

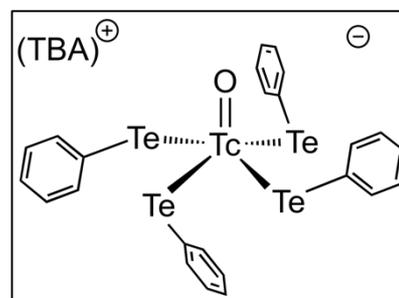
Análise elementar: teórico: Tc: 8,4%
 experimental: Tc: 8,9%

IV (cm⁻¹): $\nu_{\text{Carom.-H}}$ = 3045; $\nu_{\text{C=C}}$ = 1469; $\delta_{\text{ipC=C-H}}$ = 1062; $\nu_{\text{Tc=O}}$ = 1014; $\delta_{\text{oopC=C-H}}$ = 726.

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 7,73 – 7,90 (m, 8H); 7,04 – 7,25 (m, 12H); 3,00 (t, J = 8,9 Hz, 8H); 1,47 – 1,54 (m, 8H); 1,38 (h, J = 7,3 Hz, 8H); 0,98 (t, J = 7,3 Hz, 12H).

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 137,5; 129,2; 128,0; 127,6; 58,8; 23,8; 19,7; 13,3.

¹²⁵Te NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 593,0; 421,21 (Ph₂Te₂).



Nas Tabelas **19** e **20**, encontram-se os dados cristalográficos e do refinamento estrutural para os compostos **1-3** e **4-6**, respectivamente:

Tabela 19. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **1 a 3**.

	(TBA)[ReO(SePh) ₄] ·CH ₂ Cl ₂ (1)	(TBA)[ReO(TePh) ₄] ·CH ₂ Cl ₂ (2)	(TBA)[ReO(SeMes) ₄] ·CH ₂ Cl ₂ (3)
Fórmula molecular	C ₄₁ H ₅₈ Cl ₂ NOReSe ₄	C ₄₁ H ₅₈ Cl ₂ NOReTe ₄	C ₅₃ H ₈₂ Cl ₂ NOSe ₄ Re
Massa molar (g/mol)	1153,82	1348,38	1322,13
Temperatura (K)	200(2)	200(2)	100(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	15,4031(1)	15,9305(2)	11,9278(8)
<i>b</i> (Å)	18,770(2)	18,3299(2)	15,6932(9)
<i>c</i> (Å)	15,9041(1)	16,3004(1)	15,7040 (9)
α (°)	90	90	89,680(2)
β (°)	91,051(1)	90,493(5)	73,988(2)
γ (°)	90	90	82,972(2)
<i>V</i> (Å ³)	4597,3(6)	4759,5(6)	2803,1(3)
Tamanho do cristal (mm ³)	0,26 x 0,18 x 0,18	0,15 x 0,11 x 0,07	0,2 x 0,2 x 0,1
Z	4	4	2
Densidade calculada (g/cm ³)	1,667	1,882	1,566
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	5,956	5,098	4,895
Número de reflexos coletados	29212	19189	97248
Número de reflexos independentes, R _{int}	6225; 0,0976	4665; 0,0633	13461; 0,0591
Integralidade da medida	99,8%	99,8%	99,9%
Correção da absorção	Integração	Integração	Empírico
Transmissão mínima e máxima	0,2400 e 0,3768	0,5399 e 0,6792	0,3469 e 0,7456
Dados/Restrições/Parâmetros	6225/1/241	4665/1/233	13461/0/588
Índices R finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0419; wR ₂ = 0,0890	R ₁ = 0,0357; wR ₂ = 0,0624	R ₁ = 0,0353; wR ₂ = 0,0771
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0,0714; wR ₂ = 0,0890	R ₁ = 0,0601; wR ₂ = 0,0672	R ₁ = 0,0471; wR ₂ = 0,0820
Goodness-of-fit em F ²	0,929	0,897	1,092
Densidade eletrônica residual (e/Å ³)	0,919 e -1,917	0,671 e -0,904	1,348 e -1,524

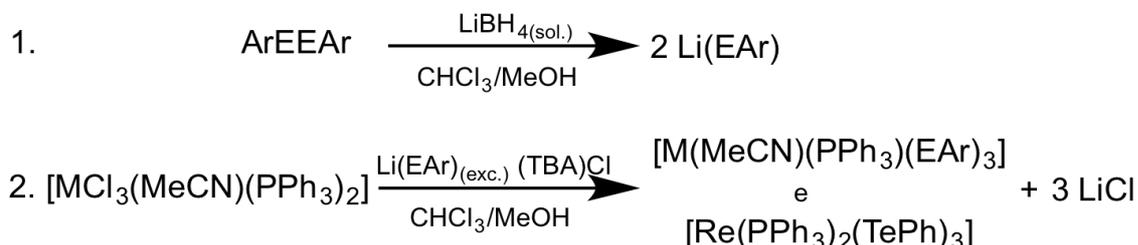
* $R_1 = |F_o - F_c|/|F_o|$; $wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2/(wF_o^2)]^{1/2}$.

Tabela 20. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **4 a 6**.

	(TBA)[ReO(TeMes) ₄] ·DMA (4)	(TBA)[TcO(SePh) ₄] ·CH ₂ Cl ₂ (5)	(TBA)[TcO(TePh) ₄] ·CH ₂ Cl ₂ (6)
Fórmula molecular	C ₅₆ H ₈₉ N ₂ O ₂ ReTe ₄	C ₄₁ H ₅₈ Cl ₂ NOSe ₄ Tc	C ₄₁ H ₅₈ Cl ₂ NOTe ₄ Tc
Massa molar (g/mol)	1518,89	1065,60	1260,16
Temperatura (K)	293(2)	100(2)	200(2)
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10,6119(5)	15,4526(8)	15,907(2)
<i>b</i> (Å)	14,0608(5)	18,320(1)	18,392(2)
<i>c</i> (Å)	21,0175(9)	15,7324(8)	16,246(2)
α (°)	87,8681(1)	90	90
β (°)	81,086(2)	90,029(2)	90,35(1)
γ (°)	80,1211(1)	90	90
V (Å ³)	3052,1(2)	4453,6(4)	4753(1)
Tamanho do cristal (mm ³)	0,22 x 0,18 x 0,14	0,60 x 0,30 x 0,20	0,24 x 0,10 x 0,08
Z	2	4	4
Densidade calculada (g/cm ³)	1,653	1,589	1,761
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	3,902	3,743	2,851
Número de reflexos coletados	121552	29773	22751
Número de reflexos independentes, R _{int}	15234; 0,0342	4392; 0,0421	5191; 0,0904
Integralidade da medida	99,8%	99,9%	99,7%
Correção da absorção	Empírico	Empírico	Integração
Transmissão mínima e máxima	0,3690 e 0,7457	0,0308 e 0,0716	0,6478 e 0,8045
Dados/Restrições/Parâmetros	15234/0/519	4392/1/265	5191/1/233
Índices R finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0449; wR ₂ = 0,0902	R ₁ = 0,0222; wR ₂ = 0,0496	R ₁ = 0,0435; wR ₂ = 0,1022
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0,0608; wR ₂ = 0,0999	R ₁ = 0,0279; wR ₂ = 0,0519	R ₁ = 0,0836; wR ₂ = 0,1211
Goodness-of-fit em F ²	1,065	1,040	0,909
Densidade eletrônica residual (ē/ Å ³)	1,427 e -1,330	0,529 e -0,286	0,872 e -1,210

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

6.2.3. Síntese dos complexos arilcalcogenolatos contendo ligantes trifenilfosfina de Re^{III} (7-10) e Tc^{III} (11 e 12)



Esquema 19. Síntese dos complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo ligantes arilcalcogenolatos.

[Re(MeCN)(PPh₃)(SePh)₃] (7) – Uma solução de LiBH₄ (2 M em THF; 0,4 mmol; 0,2 mL) foi adicionada lentamente à uma solução de (PhSe)₂ (0,2 mmol; 62 mg) em MeCN/MeOH (2 mL: 0,5 mL) sob atmosfera inerte. A redução procedeu completamente quando a cor amarela do disseleneto de difenila desapareceu, resultando na solução incolor de Li(SePh). Posteriormente, [ReCl₃(MeCN)(PPh₃)₂] (0,1 mmol; 85 mg) sólido foi adicionado à solução, tornando-a púrpura. Após 10 min, observou-se a formação de um precipitado que foi filtrado, lavado com 1 mL de MeOH, 2 mL de Et₂O e seco sob vácuo. A recristalização em MeCN/CHCl₃ (1 mL/1 mL) pela lenta evaporação do solvente a -10 °C gerou cristais adequados para difração de raios X em monocristal. O composto é estável no estado sólido, mas apresenta lenta decomposição quando em solução (~1 d).

C₃₈H₃₃NPReSe₃: 957,750 g·mol⁻¹; sólido púrpura. Rendimento: 63% (60 mg), baseado no complexo de rênio(III) de partida.

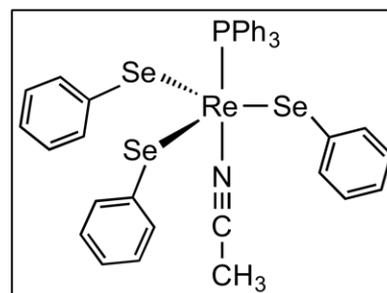
Análise elementar: teórico: C: 47,66%; H: 3,47%; N: 1,46%.

experimental: C: 47,70%; H: 3,48%; N: 1,30%.

ESI-TOF (+) (*m/z*): 940,9096 [M - (MeCN) + Na]⁺ (teórico: 940,9008) (Anexo **A2**).

IV (cm⁻¹): ν_{Carom.-H} = 3047, ν_{C≡N} = 2270, ν_{C=C} = 1471, δ_{ipC=C-H} = 1019, δ_{oopC=C-H} = 738 (Anexo **B2**).

¹H RMN (600 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7,69 – 7,74 (m, 6H); 7,41 – 7,49 (m, 15H); 7,15– 7,21 (m, 6H); 7,08 – 7,13 (m, 3H); 1,09 (s, 3H) (Anexo **C2**).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (150 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 147,1; 141,9; 134,8; 134,0; 129,3; 128,5; 128,1; 127,8; 127,7; 125,8; 1,9 (Anexo **C2**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (242 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 16,3 (Anexo **C2**).

^{77}Se RMN (114 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 975,1 (Anexo **C2**).

[Re(PPh₃)₂(TePh)₃] (8) – Uma solução de LiBH_4 (2 M em THF; 0,4 mmol; 0,2 mL) foi adicionada lentamente à uma solução de $(\text{PhTe})_2$ (0,2 mmol; 62 mg) em MeCN/MeOH (2 mL:0,5 mL) sob atmosfera inerte. A redução procedeu completamente quando a cor amarela do ditelureto de difenila desapareceu, resultando na solução incolor de $\text{Li}(\text{TePh})$. Posteriormente, $[\text{ReCl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ (0,1 mmol; 85 mg) sólido foi adicionado à solução, tornando-a marrom escura. Após 10 min, observou-se a formação de um precipitado que foi filtrado, lavado com 1 mL de MeOH, 2 mL de Et_2O e seco sob vácuo. A recristalização em MeCN/ CHCl_3 (1 mL/1 mL) pela lenta evaporação do solvente a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gerou cristais marrons adequados para difração de raios X em monocristal. O composto é estável no estado sólido, mas apresenta rápida decomposição quando em solução (~1 h).

$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{P}_2\text{ReTe}_3$: 1324,909 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido marrom. Rendimento: 51% (67 mg), baseado no complexo de rênio(III) de partida.

Análise elementar: teórico: C: 48,95%; H: 3,42%.

experimental: C: 48,51%; H: 3,57%.

ESI-TOF (+) (m/z): 1348,0146 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (teórico: 1348,9592) (Anexo **A2**).

IV (cm^{-1}): $\nu_{\text{Carom.-H}}$ = 3047, $\nu_{\text{C=C}}$ = 1479, $\delta_{\text{ipC=C-H}}$ = 1014, $\delta_{\text{oopC=C-H}}$ = 729 (Anexo **B2**).

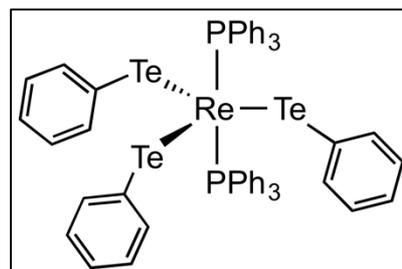
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 7,70 – 7,80 (m, 9H); 7,57 – 7,60 (m, 6H); 7,36 – 7,50 (m, 18H); 7,09 – 7,15 (m, 12H) (Anexo **C2**).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 138,3; 137,5; 134,7; 129,2; 128,5; 128,0; 127,7; 126,1 (Anexo **C2**).

^{31}P RMN (160 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 29,1; 19,8 (Anexo

C2).

^{125}Te RMN (189 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1160,5; 419,4 (Ph_2Te_2) (Anexo **C2**).



[Re(MeCN)(PPh₃)(SeDmph)₃] (9) – síntese e características gerais análogos a **7**.
Alternativamente, utilizou-se Dmph₂Se₂ (0,2 mmol; 74 mg).

C₄₄H₄₅NPReSe₃: 1041,912 g·mol⁻¹; sólido púrpura. Rendimento: 72% (75 mg), baseado no complexo de rênio(III) de partida.

Análise elementar: teórico: C: 50,72%; H: 4,35%; N: 1,34%.
experimental: C: 50,72%; H: 4,30%; N: 1,22%.

ESI-TOF (+) (*m/z*): 1002,0141 [M – (MeCN) + Na]⁺ (teórico: 1002,0169) (Anexo **A2**).

IV (cm⁻¹): ν_{Carom.-H} = 3045, ν_{C-H} = 2968, ν_{C≡N} = 2262, ν_{C=C} = 1453, δ_{ipC=C-H} = 1027,

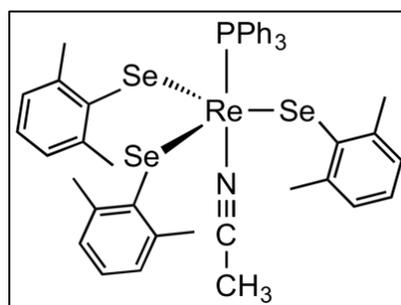
δ_{oopC=C-H} = 745 (Anexo **B2**).

¹H RMN (600 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7,82 – 7,89 (m, 6H); 7,41 – 7,51 (m, 9H); 6,99 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H); 6,90 (d, *J* = 7,4 Hz, 6H); 1,99 (s, 18H); 1,66 (s, 3H) (Anexo **C2**).

¹³C{¹H} RMN (150 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 146,5; 142,0; 141,5; 134,9; 129,2; 127,7; 127,3; 126,3; 124,8; 23,6; 0,94 (Anexo **C2**).

³¹P{¹H} RMN (242 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 17,5 (Anexo **C2**).

⁷⁷Se RMN (114 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 924,7 (Anexo **C2**).



[Re(PPh₃)(MeCN)(TeDmph)₃] (10) – síntese e características gerais análogos a **8**.
Alternativamente, utilizou-se Dmph₂Te₂ (0,2 mmol; 93 mg).

C₄₄H₄₅NPReTe₃: 1187,832 g·mol⁻¹; sólido marrom. Rendimento: 56% (66 mg), baseado no complexo de rênio(III) de partida.

Análise elementar: teórico: C: 44,69%; H: 3,82%; N: 1,18%.
experimental: C: 46,25%; H: 3,82%; N: 0,82%.

ESI-TOF (+) (*m/z*): 1189,0025 [M + H]⁺ (teórico: 1189,0076) (Anexo **A2**).

IV (cm⁻¹): ν_{Carom.-H} = 3043, ν_{C-H} = 2962, ν_{C≡N} = 2256, ν_{C=C} = 1448, δ_{ipC=C-H} = 1011,

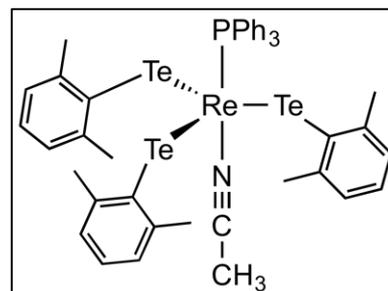
δ_{oopC=C-H} = 744 (Anexo **B2**).

¹H RMN (600 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7,84 – 7,90 (m, 6H); 7,45 – 7,51 (m, 6H); 7,39 – 7,45 (m, 3H); 7,04 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H); 6,92 (d, *J* = 7,4 Hz, 6H); 2,05 (s, 18H); 1,52 (s, 3H) (Anexo **C2**).

^{13}C RMN (150 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 144,2; 144,0; 143,7; 135,4; 132,2; 129,2; 127,7; 127,0; 126,5; 27,6; 1,4 (Anexo **C2**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (242 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 20,7 (Anexo **C2**).

^{125}Te RMN (189 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1302,6 (Anexo **C2**).



[Tc(PPh₃)(MeCN)(SeDmPh)₃] (11) – síntese e características gerais análogos a **7**. Alternativamente, utilizou-se DmPh_2Se_2 (0,2 mmol; 74 mg) e $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$ (0,1 mmol; 77 mg). A solução e sólido obtidos são de coloração verde-escuro.

$\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{NPSe}_3\text{Tc}$: 953,611 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; cristais verde-escuros. Rendimento: 68% (65 mg), baseado no $[\text{TcCl}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$.

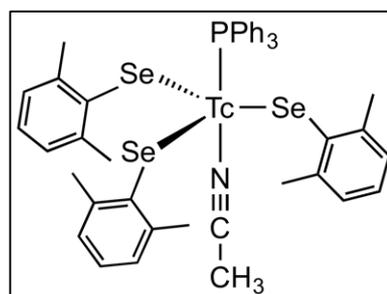
Análise elementar: teórico: Tc: 10,3%.
 experimental: Tc: 10,3%.

IV (cm^{-1}): $\nu_{\text{Carom.-H}} = 3047$; $\nu_{\text{C-H}} = 2977$; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2278$; $\nu_{\text{C=C}} = 1461$; $\delta_{\text{ipC=C-H}} = 1009$; $\delta_{\text{oopC=C-H}} = 776$ (Anexo **B2**).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 7,78 – 7,88 (m, 6H); 7,38 – 7,46 (m, 9H); 6,69 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); 6,83 (d, $J = 7,4$ Hz, 6H); 1,99 (s, 18H); 0,93 (s, 3H) (Anexo **C2**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 142,5; 142,0; 137,0; 136,6; 134,9; 129,4; 127,7; 126,6; 126,3; 24,1; 1,6 (Anexo **C2**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (160 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 29,2 (Anexo **C2**).



[Tc(PPh₃)(MeCN)(TeMes)₃] (12) – síntese e características gerais análogos a **7**. Alternativamente, utilizou-se Mes₂Te₂ (0,2 mmol; 99 mg) e [Tc(PPh₃)₂(MeCN)Cl₃] (0,1 mmol; 77 mg). A solução e sólido obtidos são de coloração vermelho-escuro.

C₄₇H₅₁NPTcTe₃: 1142,642 g·mol⁻¹; cristais vermelho escuro. Rendimento: 62% (71 mg), baseado no baseado no [TcCl₃(MeCN)(PPh₃)₂].

Análise elementar: teórico: Tc: 8,7%.

experimental: Tc: 8,7%.

IV (cm⁻¹): ν_{Carom.-H}= 3049; ν_{C-H}= 2914; ν_{C≡N} = 2274; ν_{C=C}= 1486; δ_{ipC=C-H}= 1013;

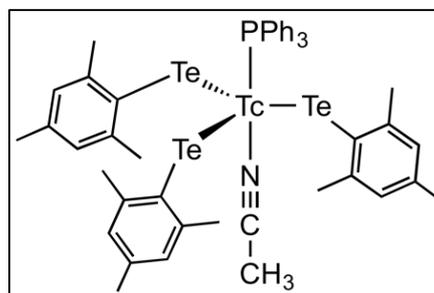
δ_{oopC=C-H}= 746 (Anexo **B2**).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7,79 – 7,91 (m, 6H); 7,22 – 7,45 (m, 9H); 6,72 (s, 6H); 2,19 (s, 9H); 2,02 (s, 18H); 0,77 (s, 3H) (Anexo **C2**).

¹³C{¹H} RMN (100 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 143,7; 141,7; 138,8; 136,4; 135,5; 129,2; 126,7; 126,7; 28,2, 20,1; 2,0.

³¹P{¹H} RMN (160 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 29,2 (Anexo **C2**).

¹²⁵Te RMN (115 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 504,5; 195,4 (Mes₂Te₂) (Anexo **C2**).



Nas Tabelas **21** e **22**, encontram-se os dados cristalográficos e do refinamento estrutural para os compostos **7-9** e **10-12**, respectivamente:

Tabela 21. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 7 a 9.

	[Re(PPh ₃)(MeCN)(SePh) ₃] (7)	[Re(PPh ₃) ₂ (TePh) ₃ ·0,3 CHCl ₃] (8)	[Re(PPh ₃)(MeCN)(SeDmph) ₃] (9)
Fórmula molecular	C ₃₈ H ₃₃ NPreSe ₃	C _{54,3} H _{45,3} Cl _{0,9} ReTe ₃	C ₄₄ H ₄₅ NPreSe ₃
Massa molar (g/mol)	957,70	1364,29	1041,86
Temperatura (K)	200(2)	100(2)	293(2)
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Trigonal	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> n a 2 ₁	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	11,721(2)	17,2090(1)	10,7723(7)
<i>b</i> (Å)	14,896(2)	17,2090(1)	11,3837(7)
<i>c</i> (Å)	20,591(2)	27,7386(7)	18,4225(1)
α (°)	90	90	85,998(5)
β (°)	90	90	79,885(5)
γ (°)	90	120	68,213(5)
<i>V</i> (Å ³)	3595,1(9)	7114,1(9)	2065,1(2)
Tamanho do cristal (mm ³)	0,24 x 0,14 x 0,08	0,2 x 0,2 x 0,1	0,19 x 0,18 x 0,13
Z	4	6	2
Densidade calculada (g/cm ³)	1,769	1,911	1,675
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	6,489	4,532	5,655
Número de reflexos coletados	10670	14542	16773
Número de reflexos independentes, R _{int}	6764; 0,0677	3233; 0,0253	8074; 0,1049
Integralidade da medida	99,5%	99,9%	99,4%
Correção da absorção	Integração	Empírico	Integração
Transmissão mínima e máxima	0,4089 e 0,7329	0,6118 e 0,7454	0,0214 e 0,0793
Dados/Restrições/Parâmetros	6764/1/398	3233/0/175	8074/436/458
Índices R finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0416; wR ₂ = 0,0567	R ₁ = 0,0262; wR ₂ = 0,0610	R ₁ = 0,0527; wR ₂ = 0,1283
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0,0913; wR ₂ = 0,0650	R ₁ = 0,0315; wR ₂ = 0,0636	R ₁ = 0,0630; wR ₂ = 0,1337
Goodness-of-fit em F ²	0,868	1,059	0,950
Densidade eletrônica residual (\bar{e} /Å ³)	0,617 e -1,061	2,207 e -0,769	3,378 e -3,036

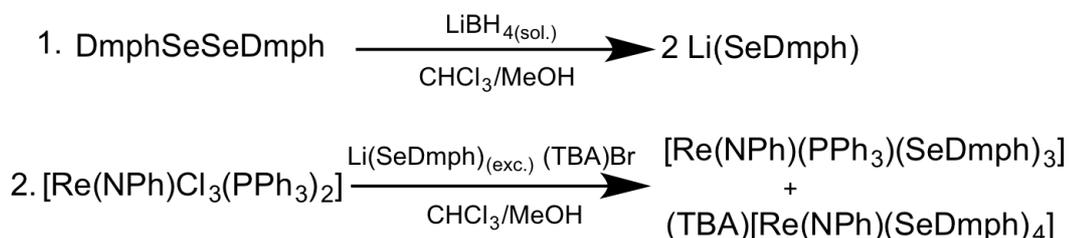
* $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$.

Tabela 22. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **10 a 12**.

	[Re(PPh ₃)(MeCN)(TeDmph) ₃] (10)	[Tc(PPh ₃)(MeCN)(SeDmph) ₃] (11)	[Tc(PPh ₃)(MeCN)(TeMes) ₃] (12)
Fórmula molecular	C ₄₄ H ₄₅ NPreTe ₃	C ₄₄ H ₄₅ NPSe ₃ Tc	C ₄₇ H ₅₁ NPTcTe ₃
Massa molar (g/mol)	1187,78	953,66	1141,66
Temperatura (K)	293(2)	100(2)	100(2)
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10,8714(9)	10,7142(6)	11,3440(6)
<i>b</i> (Å)	11,6143(9)	11,2883(7)	18,5140(1)
<i>c</i> (Å)	18,7098(3)	18,3015(2)	21,8269(2)
α (°)	85,915(6)	86,201(2)	87,249(2)
β (°)	81,290(6)	79,812(2)	83,169(2)
γ (°)	68,247(6)	68,285(2)	89,829(2)
<i>V</i> (Å ³)	2168,5(3)	2024,0(2)	4546,3(4)
Tamanho do cristal (mm ³)	0,23 x 0,16 x 0,13	0,2 x 0,18 x 0,1	0,2 x 0,15 x 0,1
Z	2	2	4
Densidade calculada (g/cm ³)	1,819	1,565	1,668
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	4,846	3,124	2,270
Número de reflexos coletados	17758	52492	135915
Número de reflexos independentes, R _{int}	8465; 0,0404	9679; 0,0525	18686; 0,0975
Integralidade da medida	99,1%	99,9%	99,9%
Correção da absorção	Integração	Empírico	Empírico
Transmissão mínima e máxima	0,295 e 0,4767	0,7071 e 0,7456	0,6811 e 0,7454
Dados/Restrições/Parâmetros	8465/0/434	9679/0/452	18686/7/945
Índices R finais [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0304 wR ₂ = 0,0447	R ₁ = 0,0324; wR ₂ = 0,0669	R ₁ = 0,0620; wR ₂ = 0,1034
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0,0447; wR ₂ = 0,0647	R ₁ = 0,0455; wR ₂ = 0,0716	R ₁ = 0,0850; wR ₂ = 0,1098
Goodness-of-fit em F ²	0,923	1,041	1,125
Densidade eletrônica residual (e ⁻ /Å ³)	0,910 e -1,323	0,768 e -0,729	1,620 e -2,084

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

6.2.4. Síntese dos fenilimido complexos arilselenolato de Re^V (**13** e **14**).



Esquema 20. Síntese dos complexos fenilimido de Re^V contendo ligantes arilselenolato.

Uma solução de LiBH₄ (2 M em THF; 0,5 mmol; 0,25 mL) foi adicionada lentamente à uma solução de (DmphSe)₂ (0,25 mmol; 92 mg) em CHCl₃/MeOH (2 mL:2 mL). A redução procedeu completamente quando a cor amarela do disseleneto desapareceu, resultando na solução incolor de Li(SeDmph). Posteriormente, [Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂] (0,1 mmol; 90 mg) sólido foi adicionado à solução. A agitação procedeu por mais uma hora, quando se observou o consumo completo do complexo de partida. A reação foi filtrada à uma solução de (TBA)Br (0,1 mmol; 32 mg) em MeOH formando o complexo, (TBA)[Re(NPh)(SeDmph)₄] (**13**), sólido marron-dourado. O sólido foi filtrado e seco sob vácuo. Da solução mãe de coloração vermelho-escuro, após lenta evaporação do solvente obteve-se microcristais de Re(NPh)(PPh₃)(SeDmph)₃ (**14**). A recristalização de **13** em DMSO (1 mL) e **14** em CHCl₃/MeOH (1 mL/1 mL), resultou na formação de cristais adequados para difração de raios X em monocristal. Os compostos são estáveis no estado sólido, mas apresentam lenta decomposição (~1 d) quando em solução.

(TBA)[Re(NPh)(SeDmph)₄] (**13**)

C₅₄H₇₇N₂ReSe₄: 1256,271 g·mol⁻¹; cristais marrons. Rendimento: 30% (37 mg), baseado no [Re(NPh)Cl₃(PPh₃)₂].

Análise elementar: teórico: C: 51,63%; H: 6,18%; N: 2,23%.

experimental: C: 51,28%; H: 6,13%; N: 2,12%.

ESI-TOF (-) (*m/z*): 1013,9545 [M - (TBA)]⁻ (teórico: 1013,9473) (Anexo **A3**).

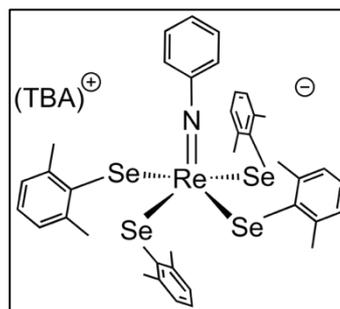
IV (cm⁻¹): ν_{Carom.-H} = 3019; ν_{C-H} = 2960; ν_{C=C} = 1454; δ_{ipC=C-H} = 1106; ν_{Re=N} = 1028;

δ_{oopC=C-H} = 733 (Anexo **B3**).

^1H RMN (600 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7,49 (d, $J=7,6$ Hz, 2H); 7,40 (t, $J=7,4$ Hz, 1H); 7,15 (t, $J=7,8$ Hz, 2H); 7,04 (d, $J=7,4$ Hz, 8H); 6,97 (t, $J=7,3$ Hz, 4H); 2,57 – 2,62 (m, 8H); 2,42 (s, 24H); 1,23 – 1,36 (m, 16H); 1,01 (t, $J=7,1$ Hz, 12H) (Anexo **C3**).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (150 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 157,8; 145,5; 144,1; 142,0; 128,5; 125,2; 123,0; 120,5; 58,2; 24,8; 23,5; 19,6; 13,4 (Anexo **C3**).

^{77}Se RMN (114 MHz, ppm, CD_2Cl_2) δ (ppm): 419,5; 375,9 (DmPh_2Se_2) (Anexo **C3**).



[Re(NPh)(PPh₃)(SeDmPh)₃] (**14**)

$\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{NPrSe}_3$: 1091,972 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; cristais vermelho-escuro. Rendimento: 43% (47 mg), baseado no $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$.

Análise elementar: teórico: C: 52,80%; H: 4,34%; N: 1,28%.

experimental: C: 52,43%; H: 4,39%; N: 1,28%.

ESI-TOF (+) (m/z): 1116,0553 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (teórico: 1116,0405) (Anexo **A3**).

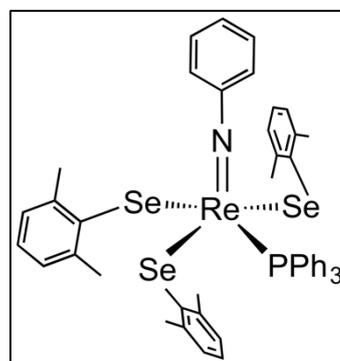
IV (cm^{-1}): $\nu_{\text{Carom.-H}}=3052$; $\nu_{\text{C-H}}=2943$; $\nu_{\text{C=C}}=1454$; $\delta_{\text{ipC=C-H}}=1159$; $\nu_{\text{Re=N}}=1091$; $\delta_{\text{oopC=C-H}}=743$ (Anexo **B3**).

^1H RMN (600 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7,88 – 7,94 (m, 9H); 7,50 – 7,54 (m, 6H); 7,37 – 7,43 (m, 5H); 7,14 – 7,20 (m, 4H); 6,83 – 6,86 (m, 2H); 6,57 – 6,62 (m, 1H); 6,46 – 6,50 (m, 2H); 2,33 (s, 6H). 2,24 (s, 12H) ((Anexo **C3**).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (150 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 157,8; 142,5; 135,0; 133,8; 130,8; 129,8; 128,0; 127,6; 126,8; 125,5; 124,8; 121,1; 24,9; 24,5 (Anexo **C3**).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (242 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 10,7 (Anexo **C3**).

^{77}Se RMN (114 MHz, ppm, CD_2Cl_2) δ (ppm): 672,9; 565,4 (Anexo **C3**).



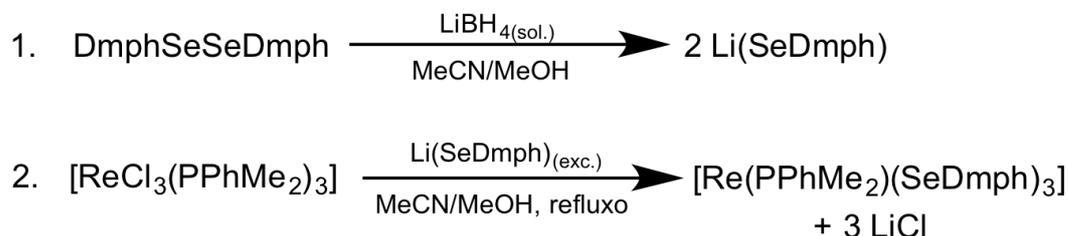
Na Tabela **23**, encontra-se os dados cristalográficos e do refinamento estrutural para os compostos **13** e **14**:

Tabela 23. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **13** e **14**.

	(TBA)[Re(NPh)(SeDmph) ₄] (13)	[Re(NPh)(PPh ₃)(SeDmph) ₃] (14)
Fórmula molecular	C ₅₆ H ₈₁ N ₂ ReSe ₄	C ₄₈ H ₄₇ NPReSe ₃
Massa molar (g/mol)	1308,29	1091,91
Temperatura (K)	294(2)	103(2)
Sistema cristalino	Tetragonal	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P4/n c c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> (Å)	15,6181(7)	12,186(7)
<i>b</i> (Å)	15,6118(7)	24,760(3)
<i>c</i> (Å)	23,6189(2)	14,395(6)
α (°)	90	90
β (°)	90	105,26(4)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	5761,2(6)	4190(9)
Tamanho do cristal (mm ³)	0,21 x 0,18 x 0,13	0,24 x 0,07 x 0,07
Z	4	4
Densidade calculada (g/cm ³)	1,508	1,731
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	4,672	5,579
Número de reflexos coletados	421607	64222
Número de reflexos independentes, R _{int}	4431; 0,0591	9365; 0,0353
Integralidade da medida	99,7%	99,9%
Correção da absorção	Empírico	Empírico
Transmissão mínima e máxima	0,5529 e 0,7461	0,5100 e 0,7455
Dados/Restrições/Parâmetros	4431/181/163	9365/0/487
Índices R finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0652; wR ₂ = 0,1566	R ₁ = 0,0251; wR ₂ = 0,0548
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0,0900; wR ₂ = 0,1739	R ₁ = 0,0316; wR ₂ = 0,0573
Goodness-of-fit em F ²	1,297	1,069
Densidade eletrônica residual (ē/Å ³)	1,534 e -0,823	1,147 e -1,078

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

6.2.5. Síntese dos complexos arilselenolatos de Re^{III} contendo ligantes dimetilfenilfosfina (15) e nitrosil (16).



Esquema 21. Síntese do complexo de Re^{III} contendo ligante dimetilfenilfosfina.

[$\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3$] (15) – Uma solução de LiBH_4 (2 M em THF; 0,4 mmol; 0,2 mL) foi adicionada lentamente à uma solução de $(\text{DmphSe})_2$ (0,25 mmol; 92 mg) em MeCN/MeOH (2,5 mL:0,5 mL). sob atmosfera inerte. A redução procedeu completamente quando a cor amarela do disseleneto desapareceu, resultando na solução incolor de Li(SeDmph) . Posteriormente, $[\text{ReCl}_3(\text{PPhMe}_2)_3]$ (0,1 mmol, 70 mg) sólido foi adicionado à solução, e o sistema foi mantido sob refluxo por 30 min, gradualmente adquirindo a coloração púrpura. Filtrou-se a solução ainda quente, removendo o LiCl formado. Após lento resfriamento à temperatura ambiente, observou-se a formação de microcristais que foram lavados com uma mistura de MeOH/ Et_2O (1 mL/1 mL). Recristalização em MeCN/ CH_2Cl_2 (1 mL/1 mL) pela lenta evaporação em temperatura ambiente gerou cristais púrpura adequados para difração de raios X em monocristal.

$\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{P}_2\text{ReSe}_3$: 1014,867 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido púrpura. Rendimento: 74% (75 mg), baseado no *mer*- $[\text{ReCl}_3(\text{PPhMe}_2)_3]$.

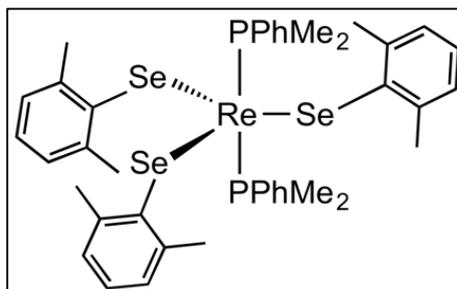
Análise elementar: teórico: C: 47,34%; H: 4,87%.

experimental: C: 47,42%; H: 4,88%.

ESI-TOF (+) (m/z): 877,9832 $[\text{M} - (\text{PPhMe}_2) + \text{H}]^+$ (teórico: 877,9876) (Anexo **A4**).

IV (cm^{-1}): $\nu_{\text{Carom.-H}}$ = 3043, $\nu_{\text{C-H}}$ = 2966, $\nu_{\text{C=C}}$ = 1453, $\delta_{\text{ipC=C-H}}$ = 1028, $\delta_{\text{oopC=C-H}}$ = 740 (Anexo **B4**).

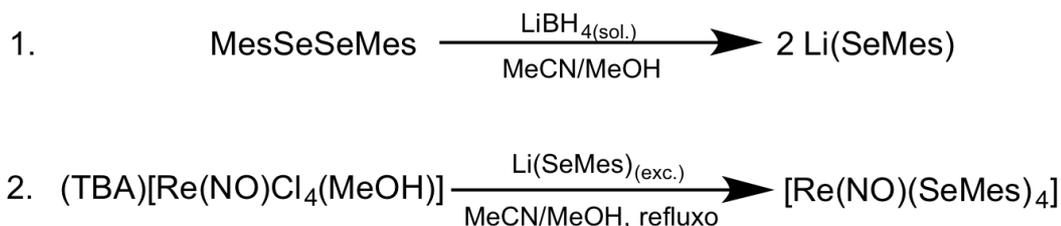
^1H RMN (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,86 (t, J = 7,7 Hz, 2H); 7,20 – 7,30 (m, 4H); 7,06 – 7,19 (m, 9H); 7,01 (t, J = 7,1 Hz, 2H); 6,88 (d, J = 6,3 Hz, 2H); 2,24 (s, 6H); 2,17 (s, 6H); 1,85 (s, 12H); 1,35 (d, J = 7,5 Hz, 6H) (Anexo **C4**).



^{13}C RMN (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 159,1; 154,6; 146,0; 145,3; 142,8; 142,0; 141,0; 131,4; 130,4; 129,1; 128,4; 128,2; 127,6; 127,4; 127,3; 127,1; 24,2; 23,3; 21,2; 20,8.

^{31}P RMN (242 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -31,8 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 232,1$ Hz); -33,7 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 231,9$ Hz) (Anexo C4).

^{77}Se RMN (114 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 933,4; 920,1 (Anexo C4).



Esquema 22. Síntese do complexo de Re^{III} contendo ligante nitrosil.

[Re(NO)(SeMes)₄] (16) – Uma solução de LiBH_4 (2 M em THF; 0,4 mmol; 0,2 mL) foi adicionada lentamente à uma solução de $(\text{MesSe})_2$ (0,25 mmol; 99 mg) em MeCN/MeOH (2,5 mL:0,5 mL). sob atmosfera inerte. A redução procedeu completamente quando a cor amarela do disseleneto desapareceu, resultando na solução incolor de Li(SeMes) . Posteriormente, $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NO})(\text{MeOH})\text{Cl}_4]$ (0,1 mmol, 63 mg) sólido foi adicionado à solução, e o sistema foi mantido sob refluxo por 30 min, gradualmente obtendo a coloração vermelho-escuro. Filtrou-se a solução ainda quente, removendo o LiCl formado. Após lento resfriamento à temperatura ambiente, observou-se a formação de microcristais que foram lavados com uma mistura de MeOH/ Et_2O (1 mL/1 mL). Recristalização em MeCN/ CH_2Cl_2 (1 mL/1 mL) pela lenta evaporação em temperatura ambiente gerou cristais vermelhos-escuros adequados para difração de raios X em monocristal.

$C_{36}H_{44}NOReSe_4$: 1008,801 $g \cdot mol^{-1}$; sólido vermelho-escuro. Rendimento: 64% (76 mg), baseado no $(TBA)[Re(NO)(MeOH)Cl_4]$.

Análise elementar: teórico: C: 42,86%; H: 4,40%; N: 1,39%.

experimental: C: 42,84%; H: 4,49%; N: 1,40%.

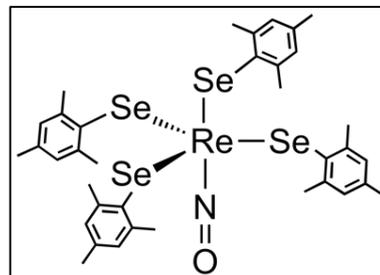
ESI-TOF (+) (m/z): 1031,9600 $[M + Na]^+$ (teórico: 1031,9555) (Anexo **A4**).

IV (cm^{-1}): $\nu_{Carom.-H} = 3014$, $\nu_{C-H} = 2963$, $\nu_{N=O} = 1753$, $\nu_{C=C} = 1454$, $\delta_{ipC=C-H} = 1016$, $\delta_{oopC=C-H} = 744$. (Anexo **B4**).

1H RMN (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7,05 (s, 2H); 6,80 (s, 6H); 2,78 (s, 6H); 2,39 (s, 3H); 2,30 (s, 9H); 2,06 (s, 18H) (Anexo **C4**).

^{13}C RMN (150 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 143,9; 140,1; 138,8; 136,9; 133,6; 131,1; 128,0; 127,8; 24,2; 23,4; 20,8; 20,8 (Anexo **C4**).

^{77}Se RMN (114 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 893,6; 313,0 (Anexo **C4**).



Na Tabela **24**, encontra-se os dados cristalográficos e do refinamento estrutural para os compostos **15** e **16**:

Tabela 24. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **15** e **16**.

	[Re(PPhMe₂)₂(SeDmph)₃] (15)	[Re(NO)(SeMes)₄].2CH₃CN (16)
Fórmula molecular	C ₄₀ H ₄₉ P ₂ ReSe ₃	C ₄₀ H ₅₀ N ₃ OReSe ₄
Massa molar (g/mol)	1014,81	1090,87
Temperatura (K)	294(2)	294(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> (Å)	10,159(2)	16,290(4)
<i>b</i> (Å)	14,658(3)	23,291(6)
<i>c</i> (Å)	26,952(7)	22,749(6)
α (°)	90	90
β (°)	93,693(1)	103,599(9)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	4005,3(7)	8389(3)
Tamanho do cristal (mm ³)	0,2 x 0,2 x 0,1	0,25 x 0,20 x 0,18
Z	4	8
Densidade calculada (g/cm ³)	1,683	1,727
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	5,866	6,401
Número de reflexos coletados	96868	506804
Número de reflexos independentes, R _{int}	12302; 0,0644	25599; 0,0705
Integralidade da medida	99,9%	99,9%
Correção da absorção	Empírico	Empírico
Transmissão mínima e máxima	0,4002 e 0,761	0,3819 e 0,7461
Dados/Restrições/Parâmetros	12302/1/397	25599/6/787
Índices R finais [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0414 wR ₂ = 0,0665	R ₁ = 0,0414; wR ₂ = 0,0751
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0,0897; wR ₂ = 0,0773	R ₁ = 0,0682; wR ₂ = 0,0857
Goodness-of-fit em F ²	1,016	1,092
Densidade eletrônica residual (\bar{e} /Å ³)	0,843 e -0,746	1,381 e -1,063

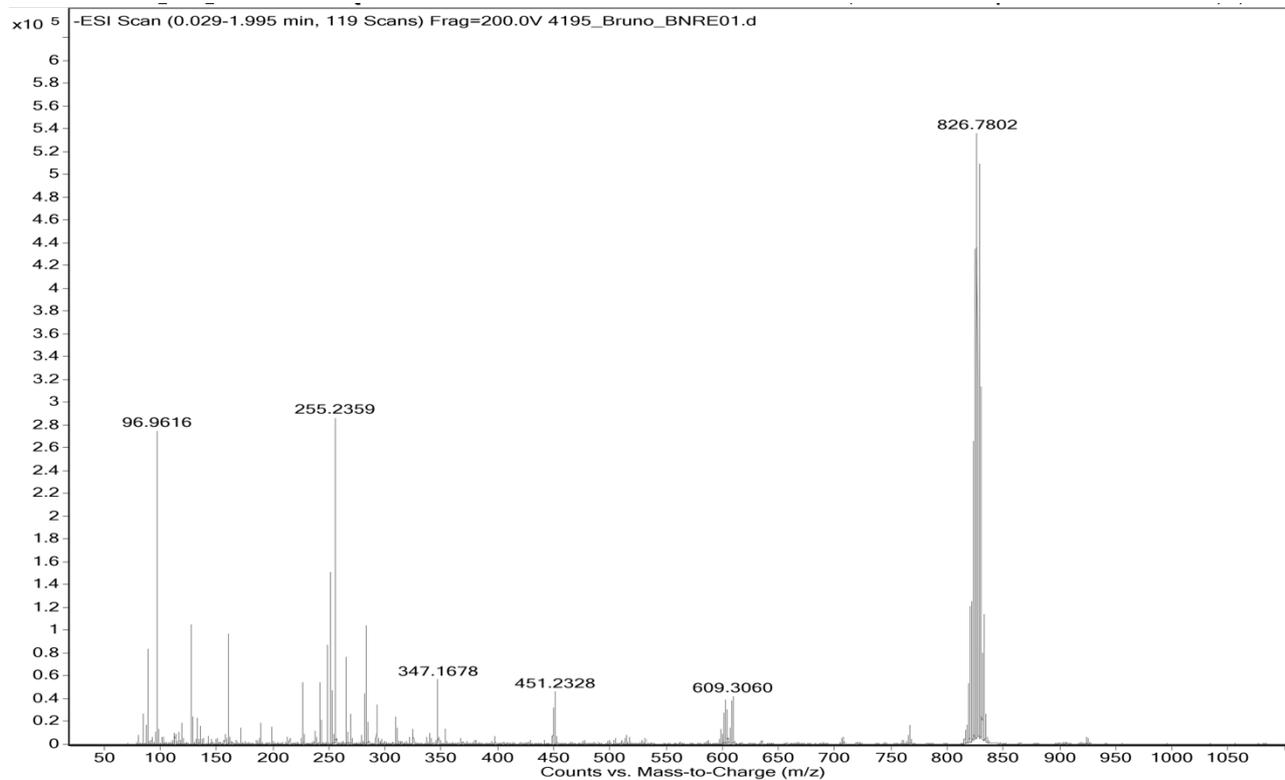
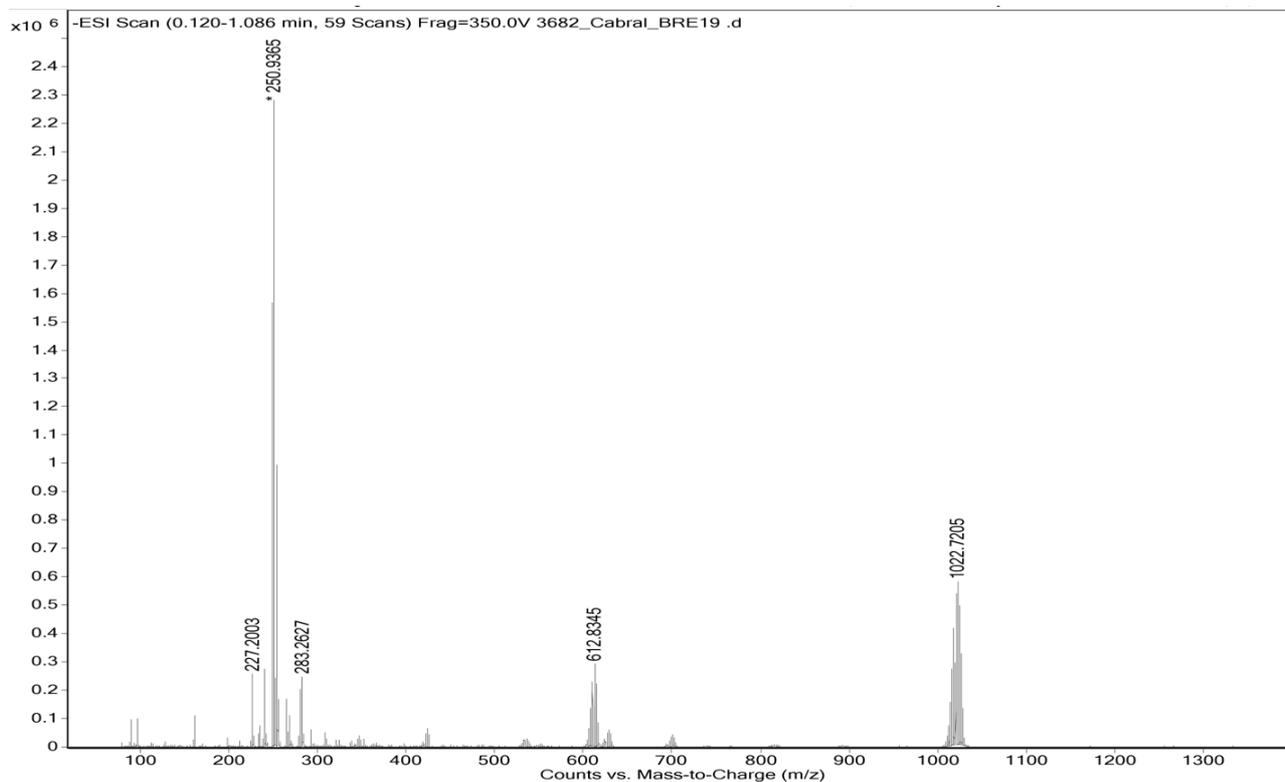
* $R_1 = |F_o - F_c|/|F_o|$; $wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2/(wF_o^2)]^{1/2}$.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Abram, U. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Elsevier B.V, **2004**; Vol. 5, 271.
- (2) Alberto, R. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Elsevier B.V, **2004**; Vol. 5, 127.
- (3) Ibdah, A.; Alduwikat, S. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 842, 9.
- (4) Fuhr, O.; Dehnen, S.; Fenske, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1871.
- (5) Cambridge Crystallographic Data Centre, ConQuest, ver 5,38, **2017**.
- (6) Sharpless, K. B.; Lauer, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2697.
- (7) Miyashita, M.; Suzuki, T.; Hoshino, M.; Yoshikoshi, A. *Tetrahedron* **1997**, 53, 12469.
- (8) Dilworth, J. R.; Neaves, B. D.; Hutchinson, J. P.; Zubieta, J. . A. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 65, L223.
- (9) Hamor, T. A.; Hussain, W.; Jones, C. J.; McCleverty, J. A.; Rothin, A. S. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 146, 181.
- (10) Dilworth, J. R.; Blower, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2305.
- (11) Nicholson, T.; Cook, J.; Davison, A. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 218, 97.
- (12) De Vries, N.; Dewan, J. C.; Jones, A. G.; Davison, A. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1574.
- (13) Abram, U.; Dilworth, J. R. *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 609.
- (14) Dilworth, J. R.; Blower, P. J.; Hutchinson, J. P.; Zubieta, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1533.
- (15) Davison, A.; de Vries, N.; Cook, J.; Nicholson, T.; Jones, A. G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1062.
- (16) Karthikeyan, M.; Manimaran, B. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 769, 130.
- (17) Hieber, W.; Lux, F.; Herget, C. *Z. Naturforsch.* **1965**, 20b, 1159.
- (18) Vanitha, A.; Mobin, S. M.; Manimaran, B. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1609.
- (19) Muthukumar, J.; Kannan, M.; Vanitha, A.; Manimaran, B.; Krishna, R. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2010**, 66, m558.
- (20) Cargnelutti, R.; Lang, E. S.; Piquini, P.; Abram, U. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 45, 48.
- (21) Fietz, T.; Spies, H.; Leibnitz, P.; Scheller, D. *J. Coord. Chem.* **1996**, 38, 227.
- (22) Wedd, A. G.; McDonell, A. C.; Hambley, T. W.; Snow, M. R. *Austr. J. Chem.* **1983**, 36, 253.
- (23) Yoshimura, T.; Takuya, I.; Tooyama, Y.; Takayama, T.; Sekine, T.; Kino, Y.; Kirishima, A.; Sato, N.; Mitsugashira, T.; Takahashi, N.; Shinohara, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1214.
- (24) Bandoli, G.; Mazzi, U.; Abram, U.; Spies, H.; Münze, R. *Polyhedron* **1987**, 6, 1547.
- (25) Cuthbert, H. L.; Wallbank, A. I.; Taylor, N. J.; Corrigan, J. F. *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, 4, 4.
- (26) Bildstein, A.; Irgolic, K. J.; O'brien, D. H. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, 38, 245.
- (27) Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Polborn, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 710.
- (28) Kolay, S.; Kumar, M.; Wadawale, A.; Das, D.; Jain, V. K. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16056.
- (29) Ding, C.; Fan, C.; Jiang, G.; Zhang, J.; Li, X.; Li, N.; Pan, X.; Zhang, Z.; Zhang, W.; Zhu, J.; Zhu, X. *Polym. Chem.* **2015**, 6, 6416.

- (30) Yadav, S.; Raju, S.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 8458.
- (31) Strzelecki, A. R.; Likar, C. L.; Helsel, B. A.; Utz, T.; Lin, M. C.; Bianconi, P. A. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5188.
- (32) Bochmann, V. M.; Coleman, A. P.; Webb, K. J.; Hursthouse, M. B.; Mazid, M. *Angew. Chemie* **1991**, 7, 975.
- (33) Dilworth, J. R.; Lu, C.; Zheng, Y.; Zubieta, J. *Polyhedron* **1999**, 18, 501.
- (34) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- (35) Armarego, W. L.; Perrin, D. . *Purification of Laboratory Chemicals*; Elsevier/Butterworth-Heinemann, **1997**; Vol. 2.
- (36) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. Sec. A.* **2007**, 112.
- (37) Pennington, W. T. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 1028.
- (38) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849.
- (39) Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, 65, 148.
- (40) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian, Inc., Wallingford CT. Gaussian, Inc.* **2009**.
- (41) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.
- (42) Peach, M. J. G.; Helgaker, T.; Salek, P.; Keal, T. W.; Lutnaes, O. B.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 558.
- (43) Haller, W. S.; Irgolic, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 38, 97.
- (44) Davison, A.; Trop, H. S.; Depamphilis, B. V; Jones, A. G.; Thomas, R. W.; Jurisson, S. S. *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 160.
- (45) Wilkinson, G.; Johnson, N. P.; Lock, C. J. L. *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 145.
- (46) Forsellini, E.; Casellato, U.; Graziani, R.; Carletti, M. C.; Magon, L. *Acta Cryst. C.* **1984**, C40, 1795.
- (47) Wilkinson, G.; Rouschias, G. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 993.
- (48) Pearlstein, R. M.; Davis, I. W. M.; Jones, A. G.; Davison, A. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3332.
- (49) Chatt, J.; Leigh, G. J.; Mingos, D. M. P.; Paske, R. J. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2636.
- (50) Bhattacharyya, R.; Dasmahapatra, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 793.

ANEXOS

ANEXO A1 – Dados da Espectrometria de Massas para os óxido-complexos de Re^{V} .Figura 28. Espectro de massas de (TBA)[ReO(SePh)₄] (1)Figura 29. Espectro de massas de (TBA)[ReO(TePh)₄] (2)

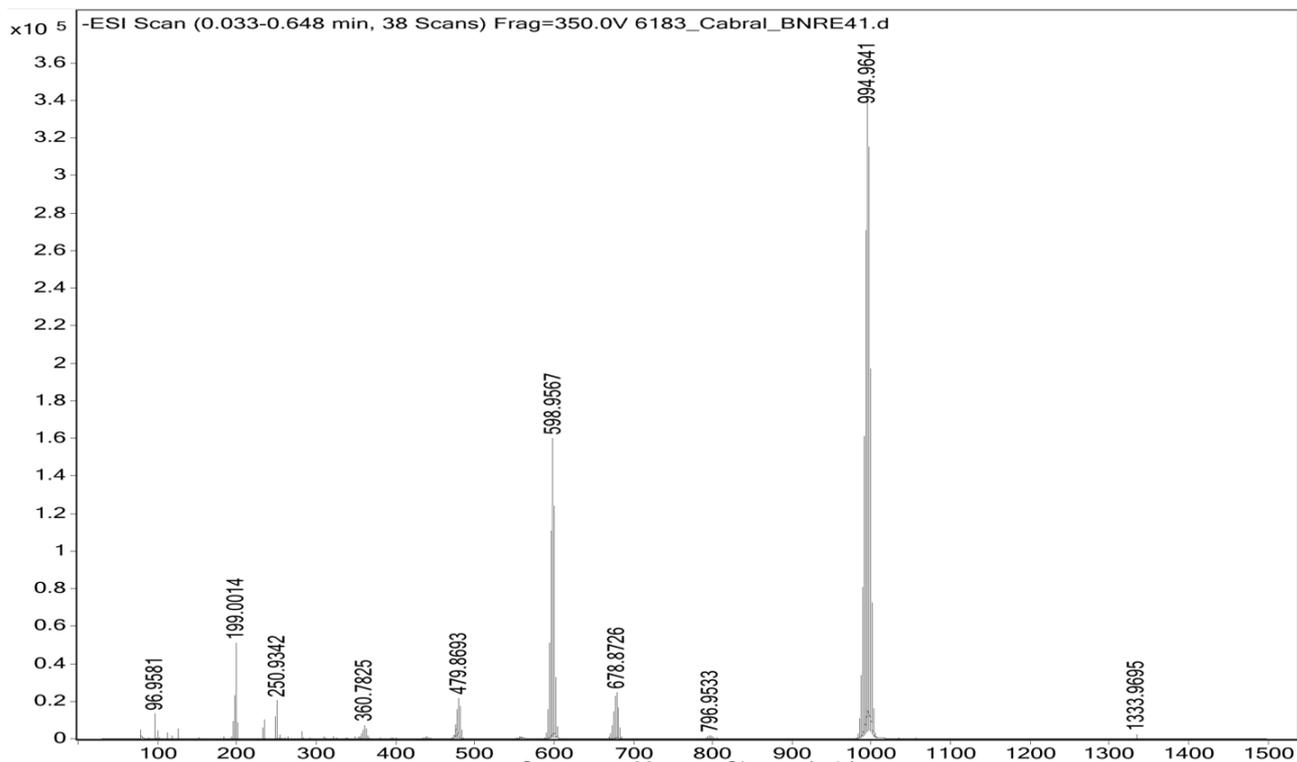


Figura 30. Espectro de massas de (TBA)[ReO(SeMes)₄] (3)

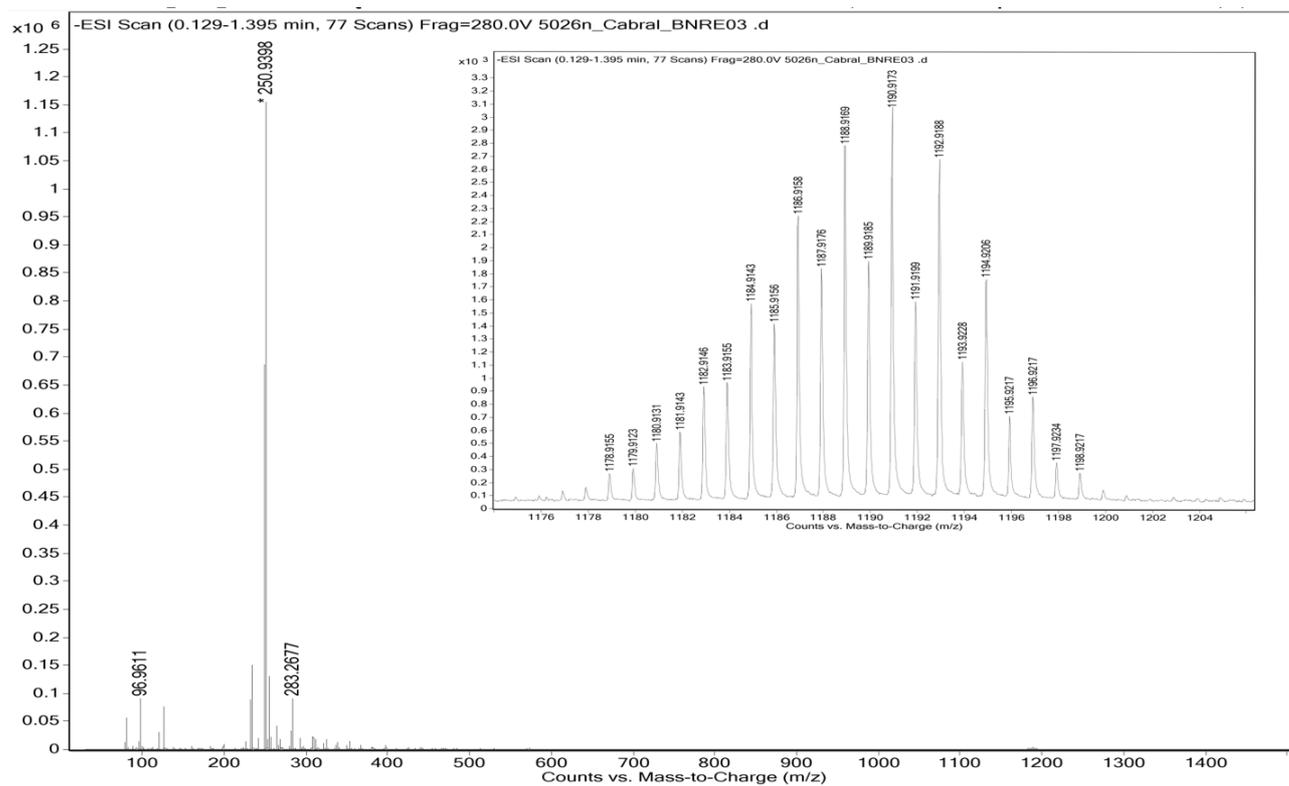


Figura 31. Espectro de massas de (TBA)[ReO(TeMes)₄] (4)

ANEXO A2 – Dados da Espectrometria de Massas para os complexos de Re^{III} contendo o ligante trifenilfosfina.

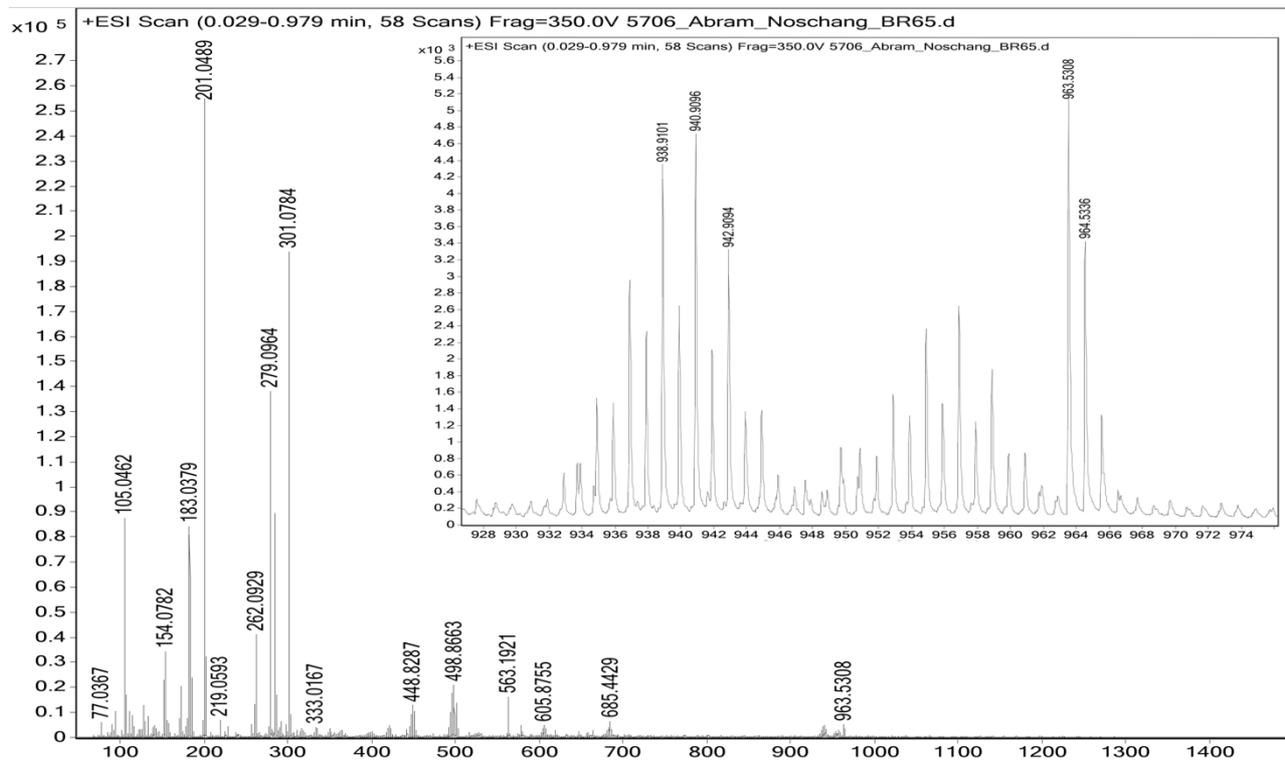


Figura 32. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)

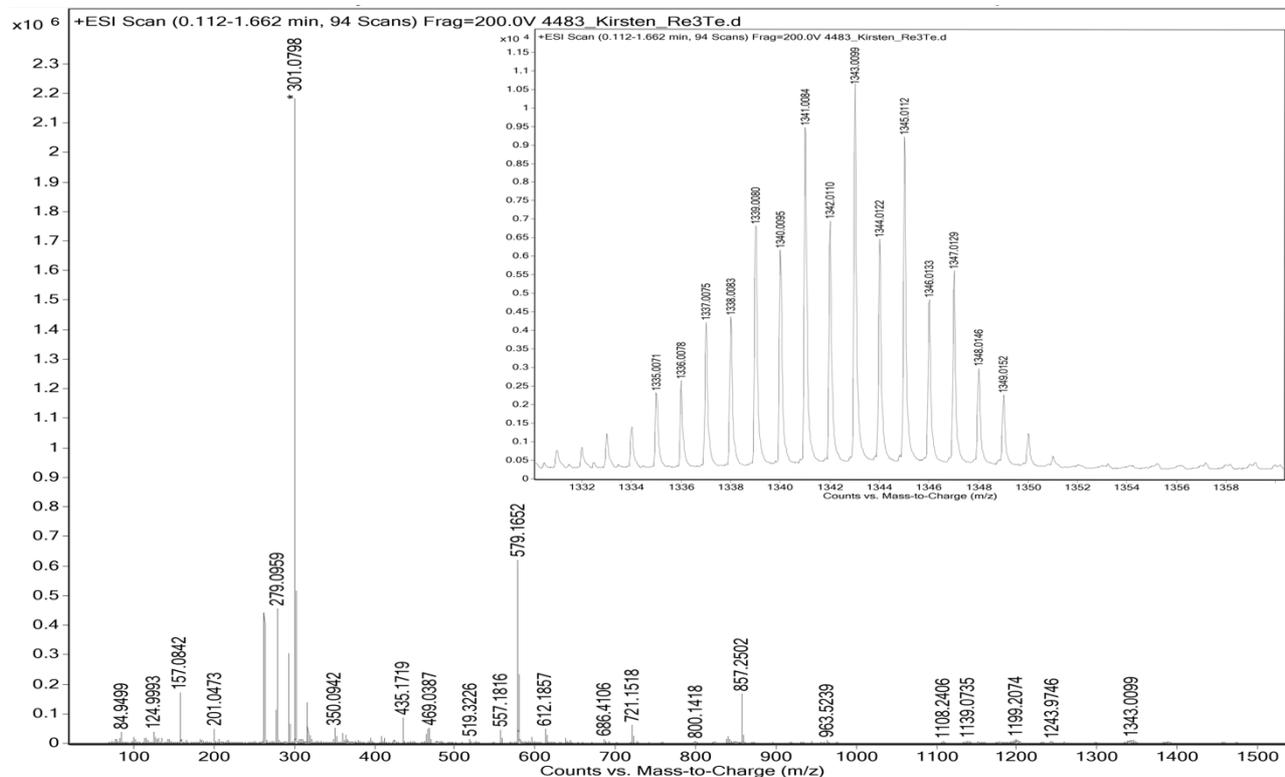


Figura 33. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8)

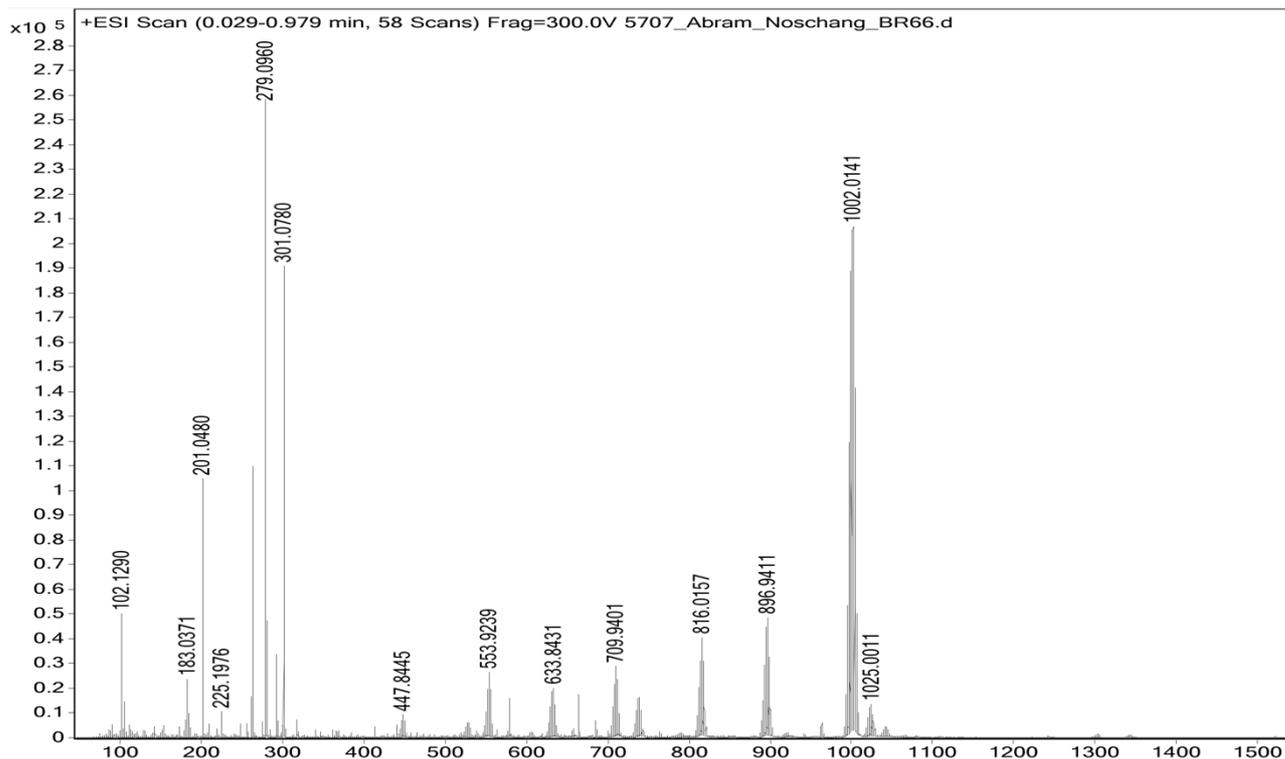


Figura 34. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9)

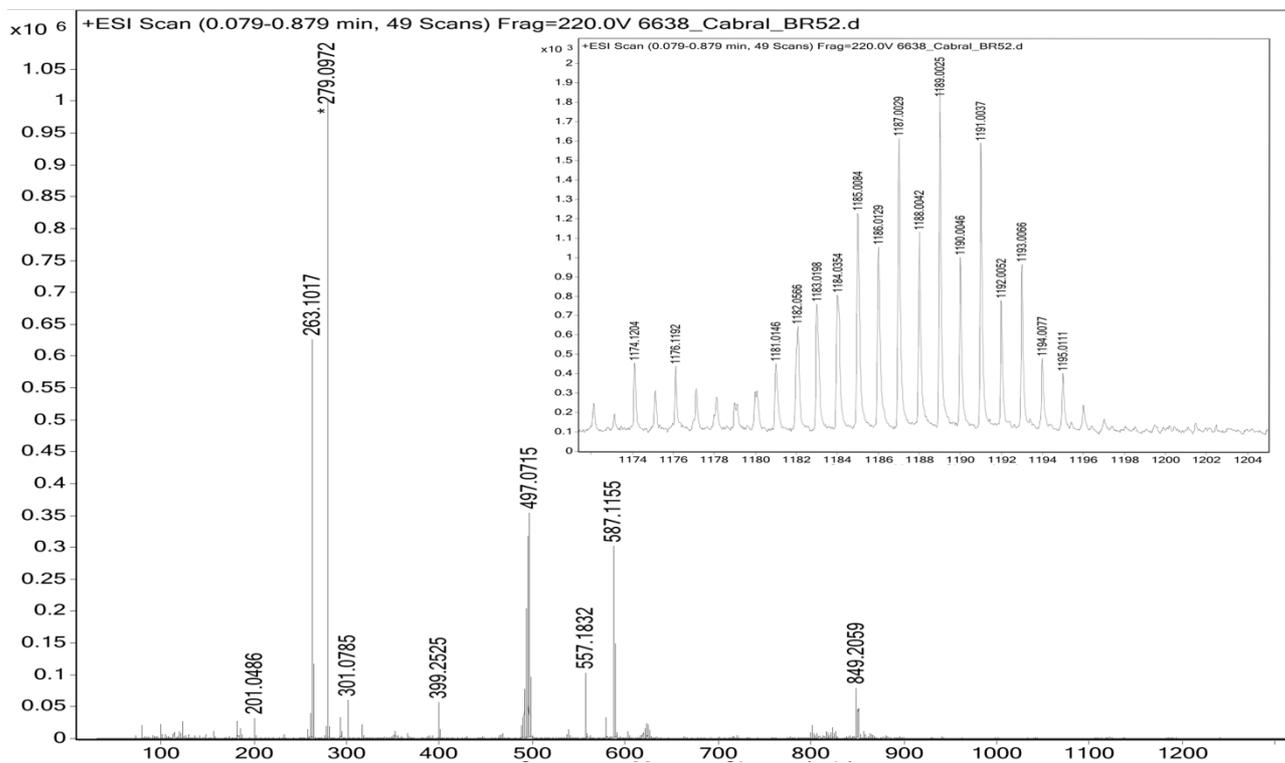


Figura 35. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeDmph})_3]$ (10)

ANEXO A3 – Dados da Espectrometria de Massas para os fenilimido complexos de Re^{V} .

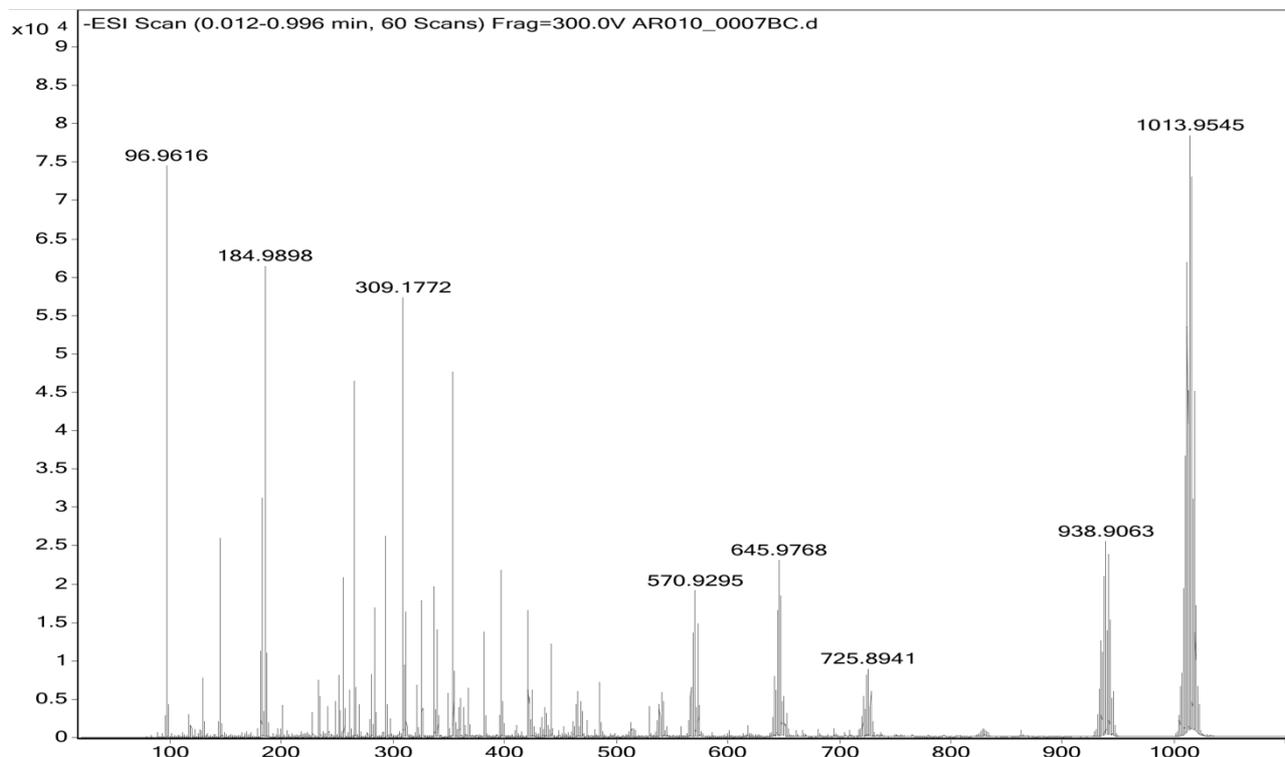


Figura 36. Espectro de massas de $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (**13**)

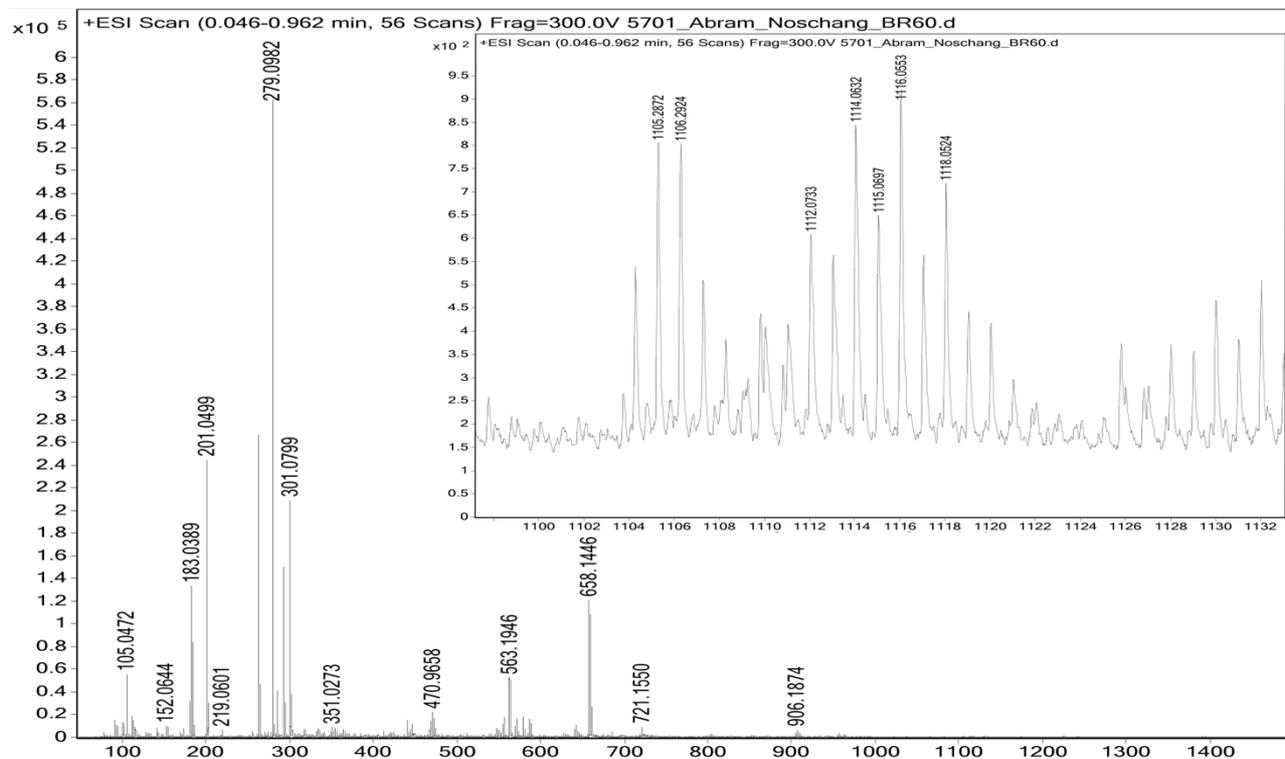


Figura 37. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_3]$ (**14**)

ANEXO A4 – Dados da Espectrometria de Massas para os complexos de Re^{III} contendo ligantes dimetilfenilfosfina e nitrosil.

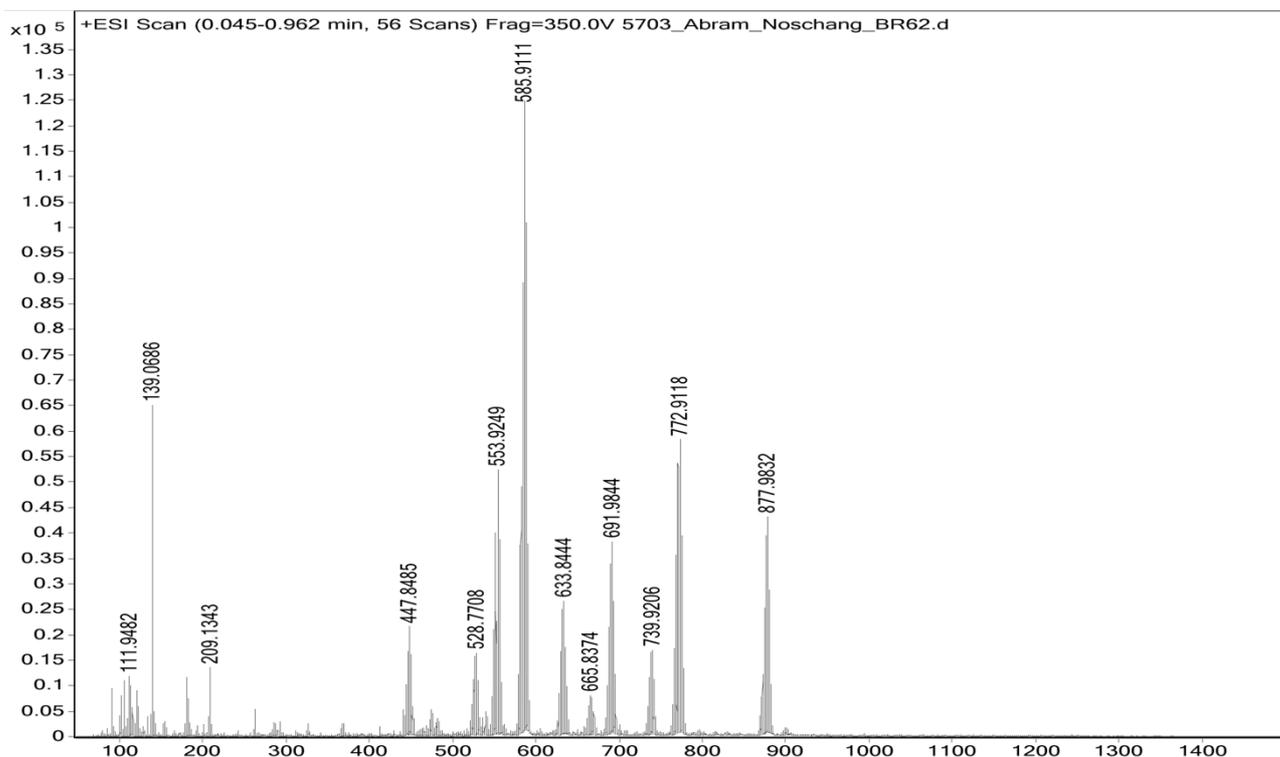


Figura 38. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)(\text{SeDmph})_3]$ (**15**)

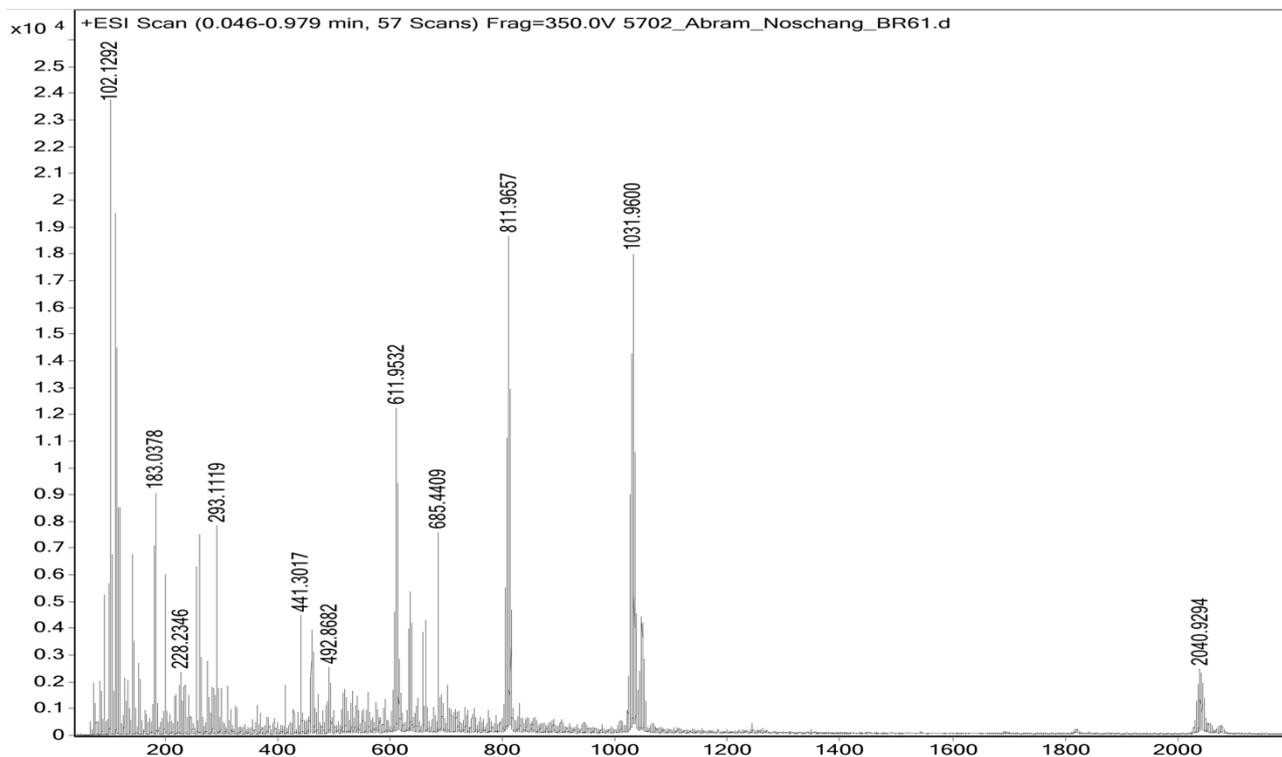


Figura 39. Espectro de massas de $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (**16**)

ANEXO B1 – Dados de Espectroscopia de Infravermelho para os óxido-complexos de Re^{V} e Tc^{V} .

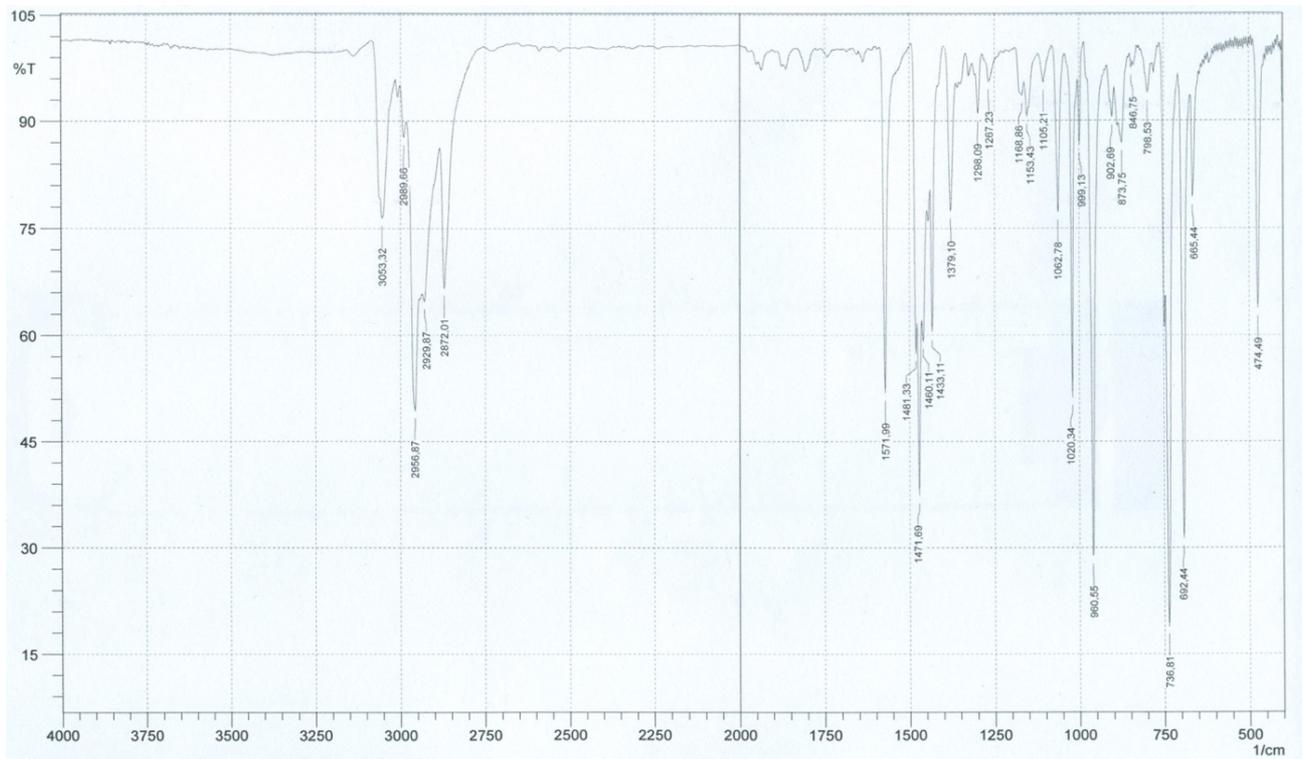


Figura 40. Espectro IV de (TBA)[ReO(SePh)₄] (1)

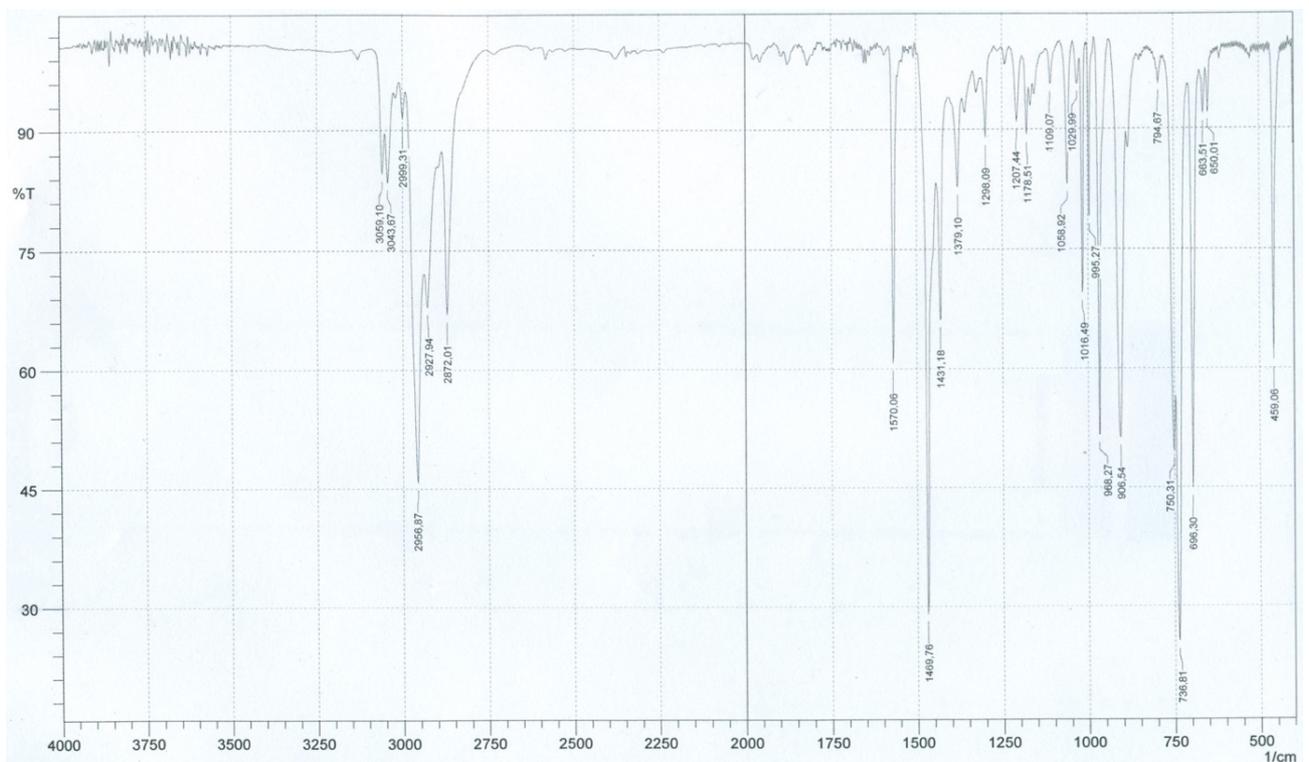


Figura 41. Espectro IV de (TBA)[ReO(TePh)₄] (2)

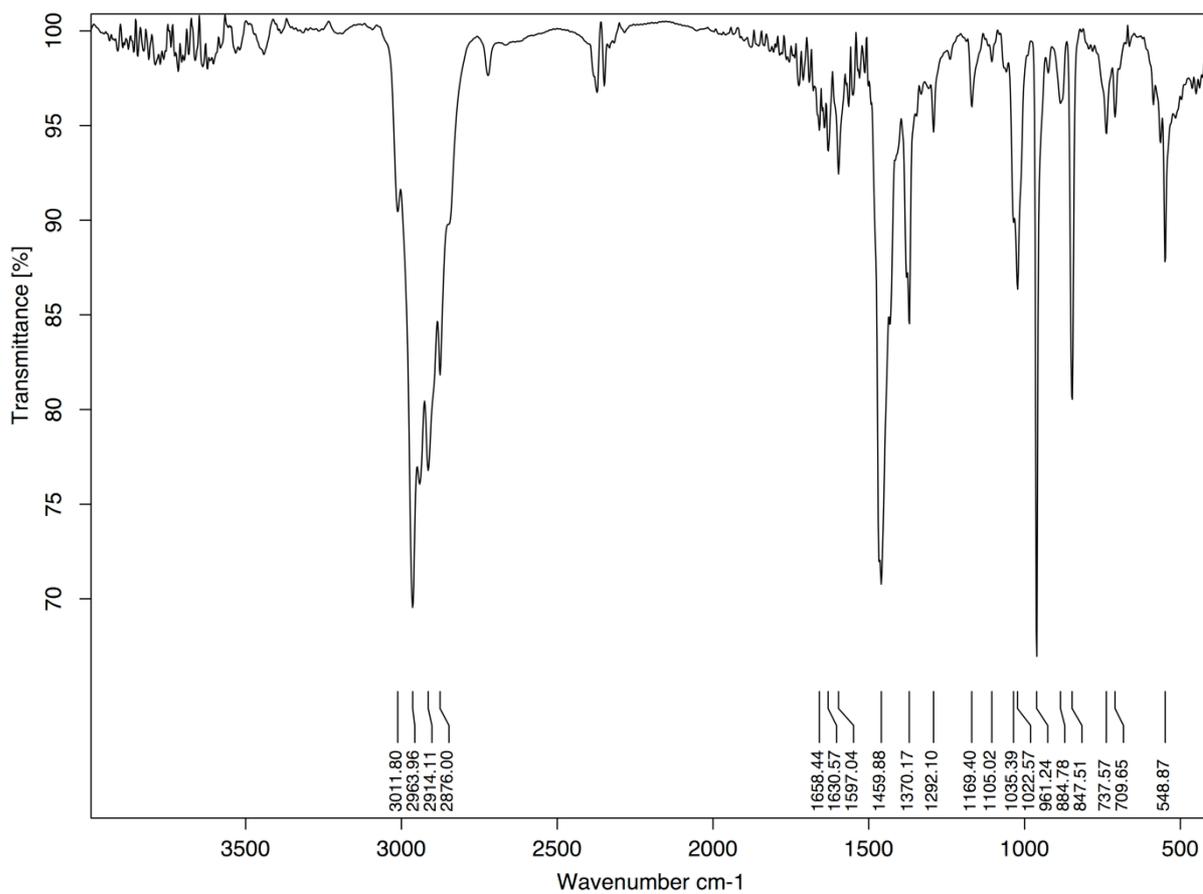


Figura 42. Espectro IV de (TBA)[ReO(SeMes)₄] (3)

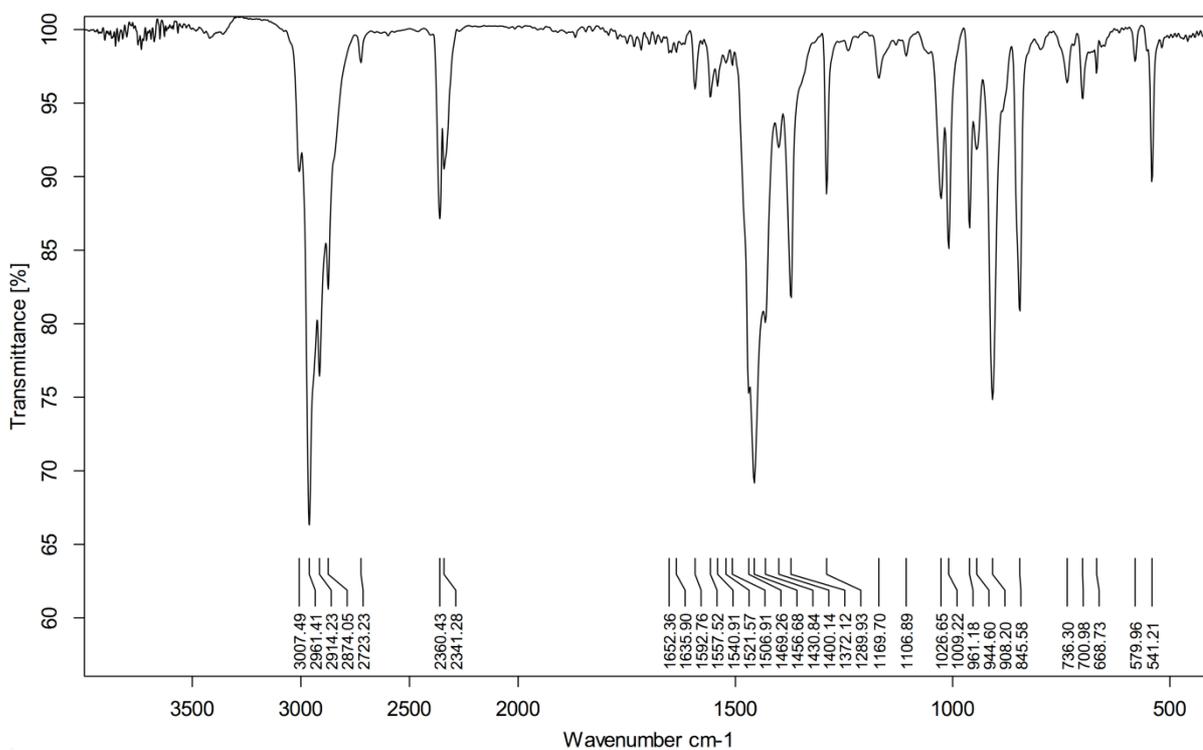


Figura 43. Espectro IV de (TBA)[ReO(TeMes)₄] (4)

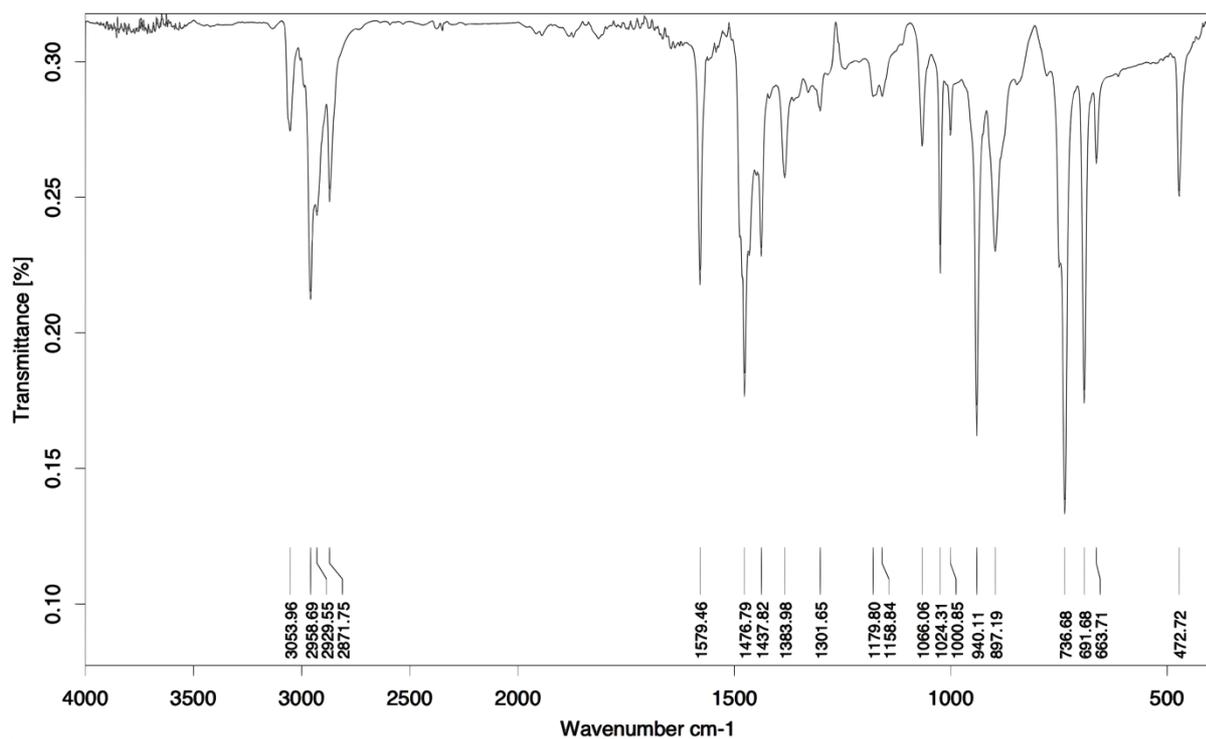


Figura 44. Espectro IV de (TBA)[TcO(SePh)₄] (5)

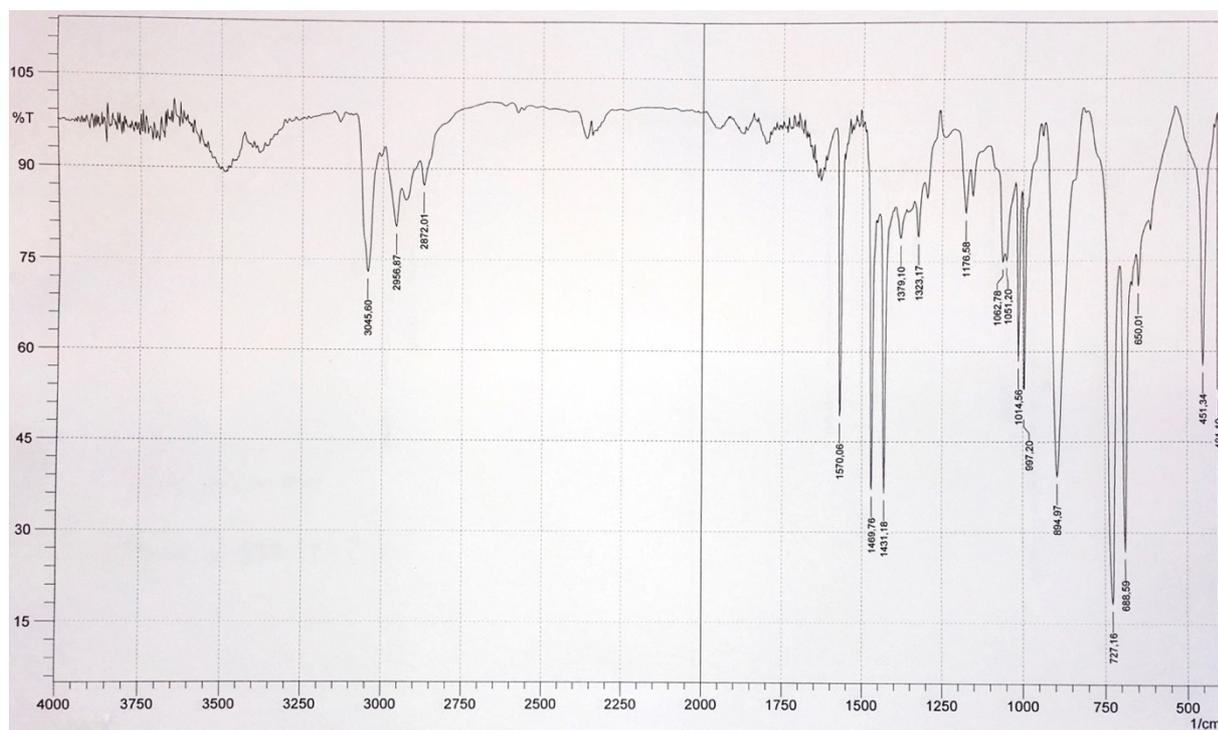


Figura 45. Espectro IV de (TBA)[TcO(TePh)₄] (6)

ANEXO B2 – Dados de Espectroscopia de Infravermelho para os óxido-complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo o ligante trifenilfosfina.

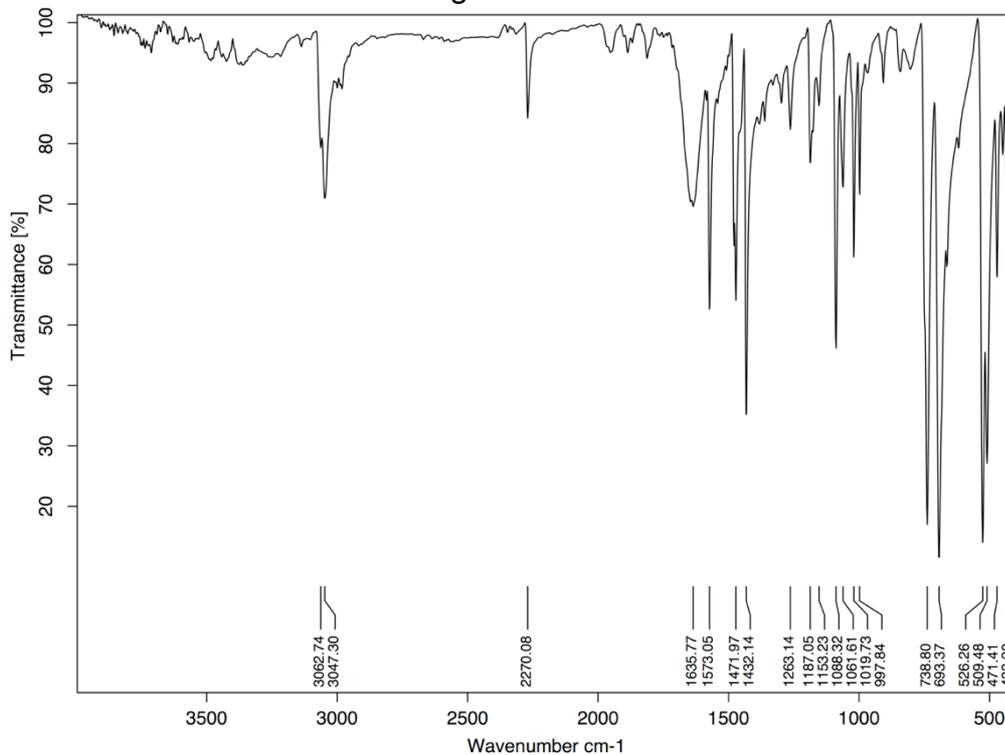


Figura 46. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)

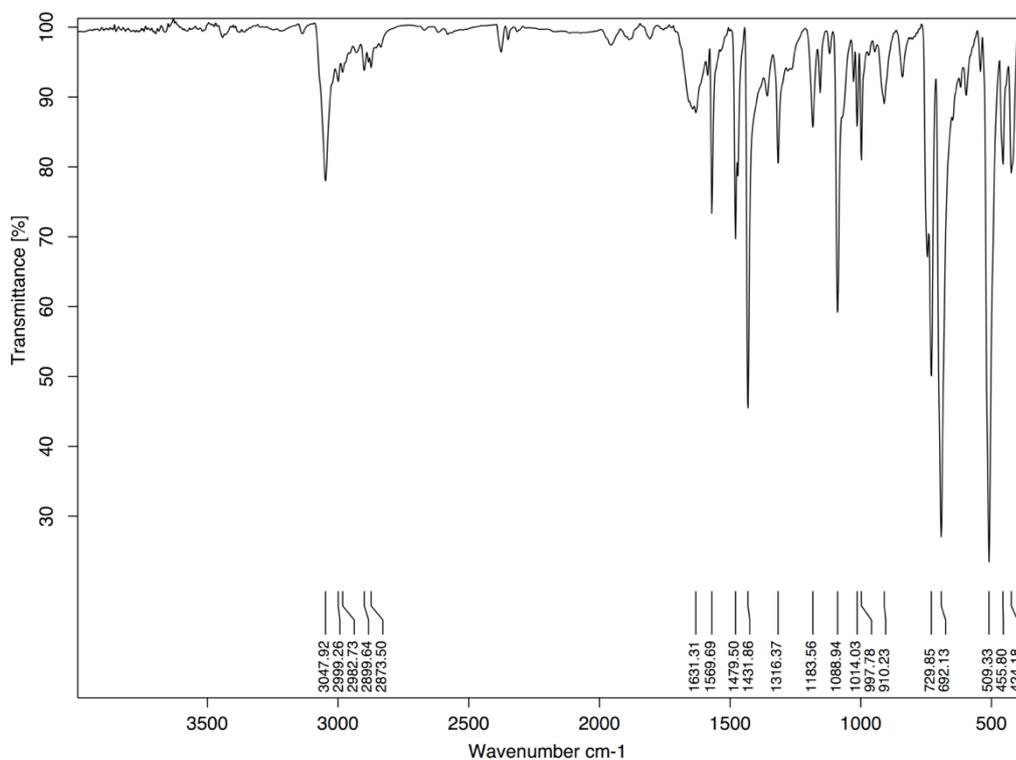


Figura 47. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (8)

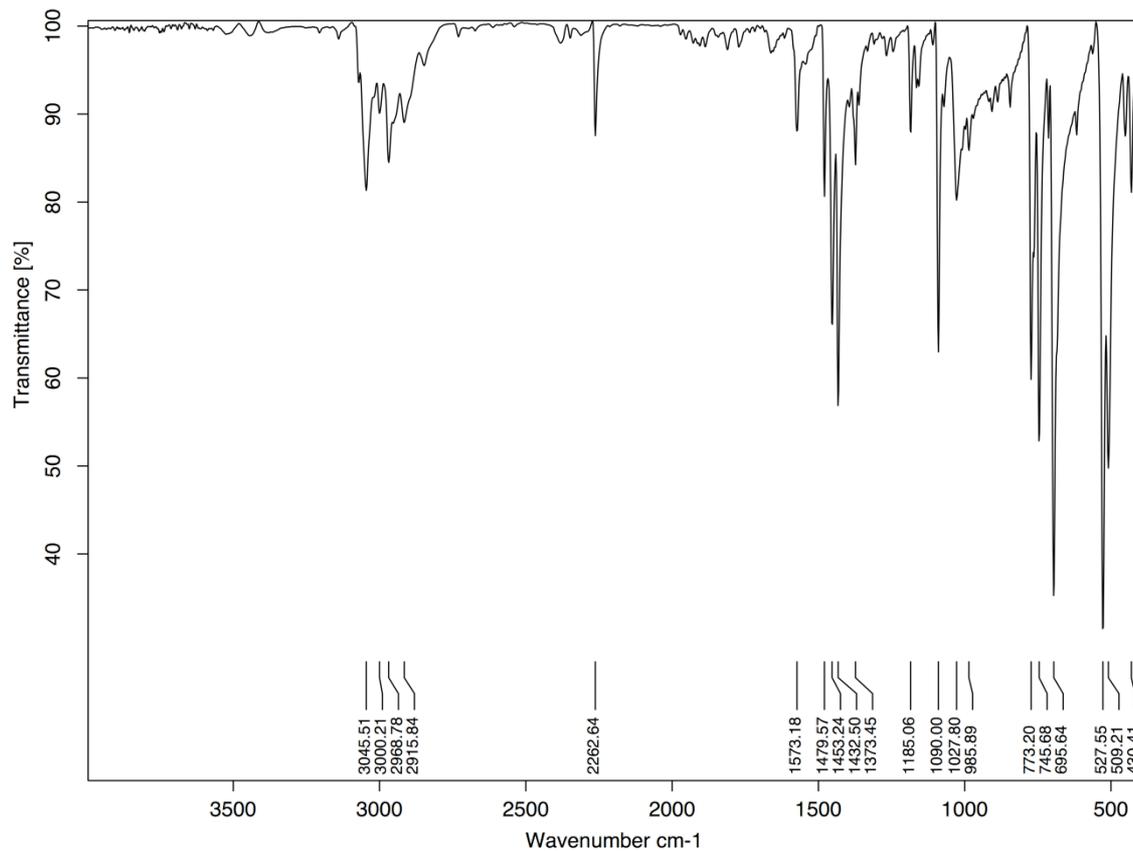


Figura 48. Espectro IV de [Re(PPh₃)(MeCN)(SeDmph)₃] (9)

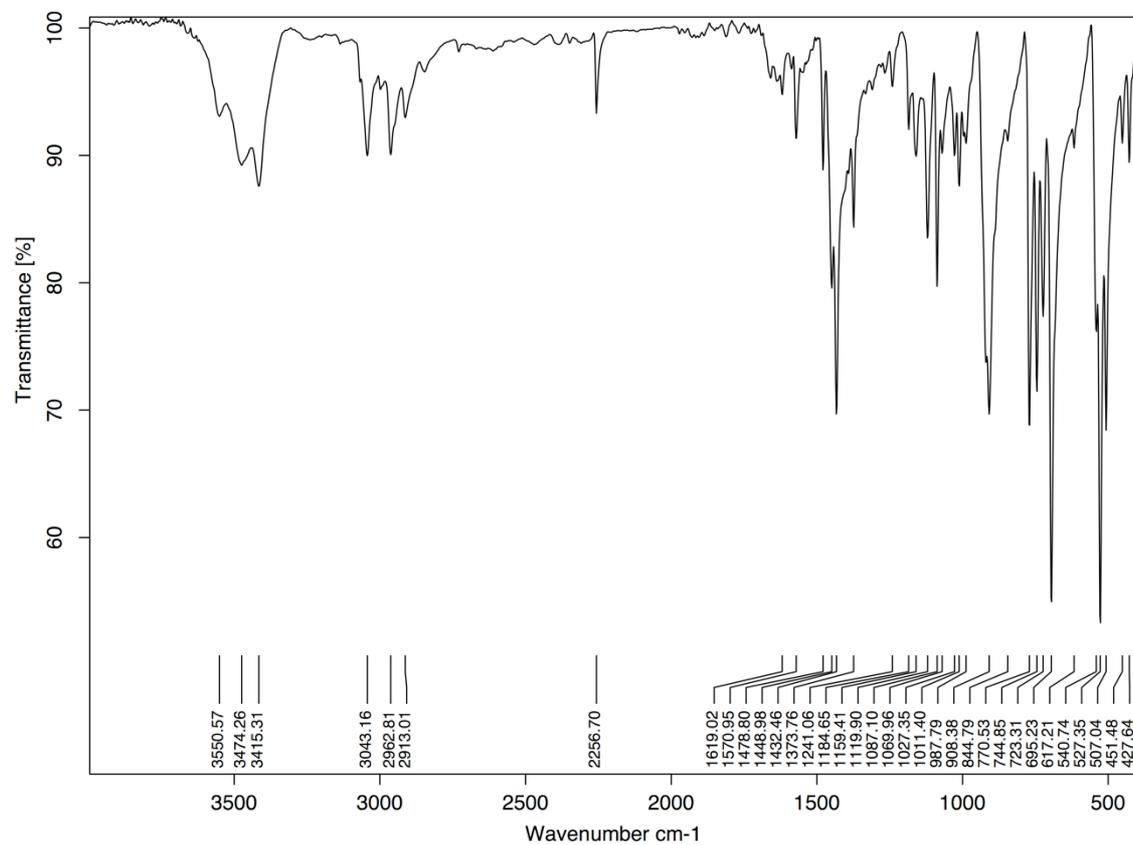


Figura 49. Espectro IV de [Re(PPh₃)(MeCN)(TeDmph)₃] (10)

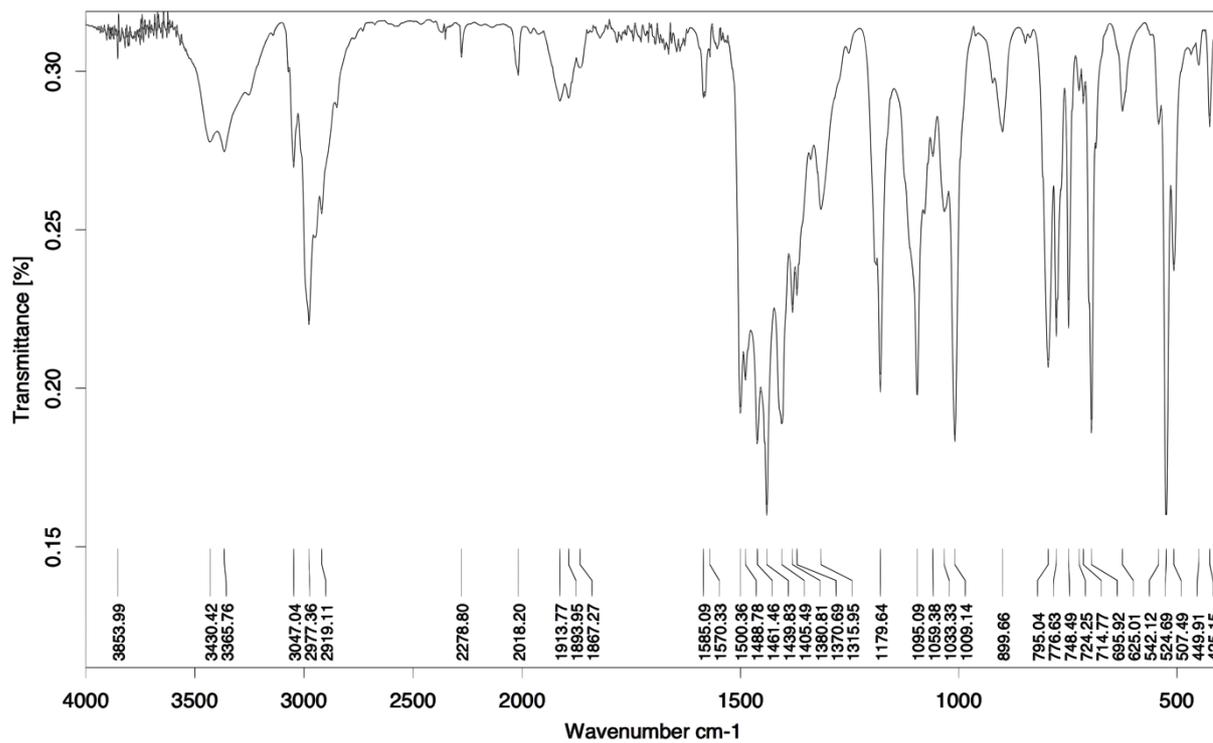


Figura 50. Espectro IV de $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (11)

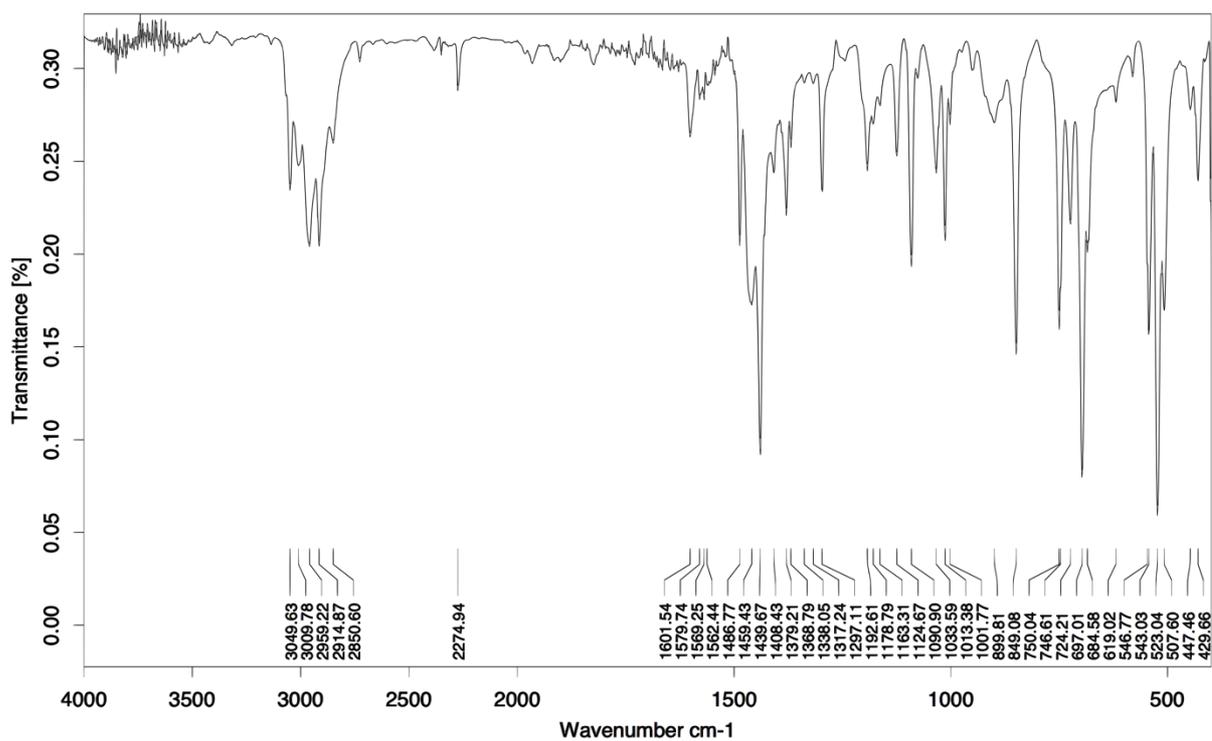


Figura 51. Espectro IV de $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (12)

ANEXO B4 – Dados de Espectroscopia de Infravermelho para os complexos de Re^{III} contendo ligantes dimetilfenilfosfina e nitrosil.

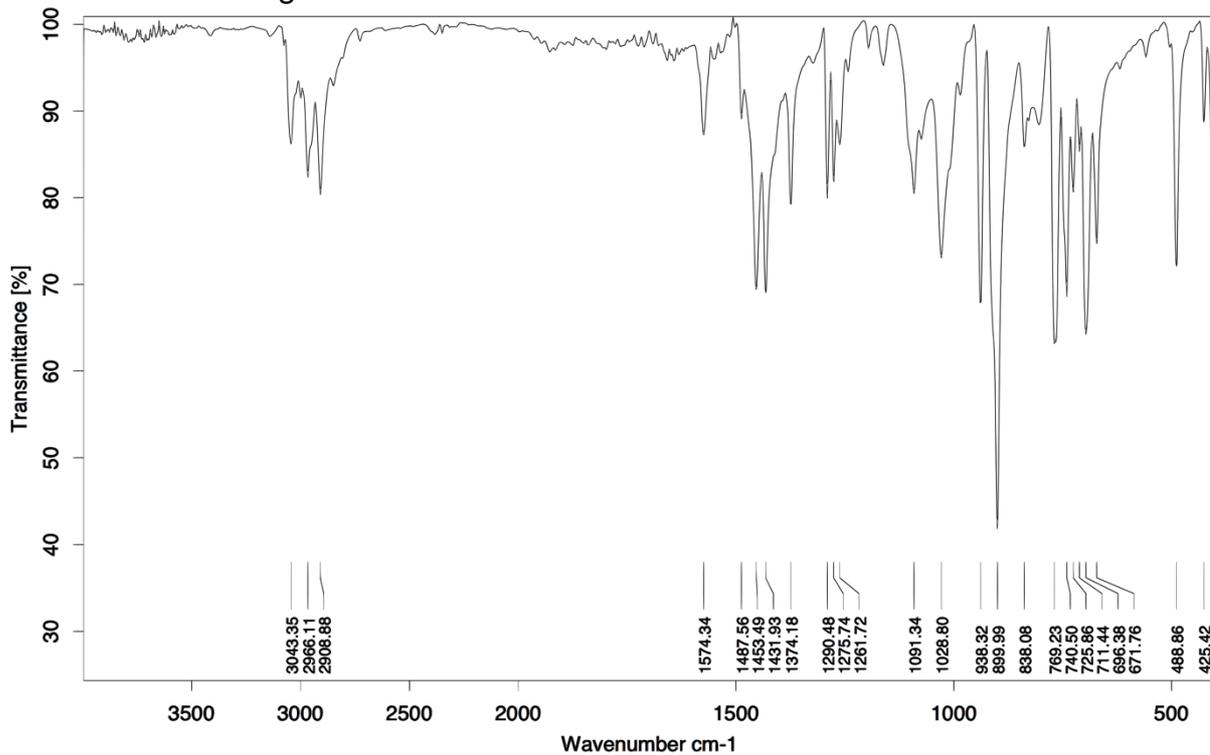


Figura 54. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (**15**)

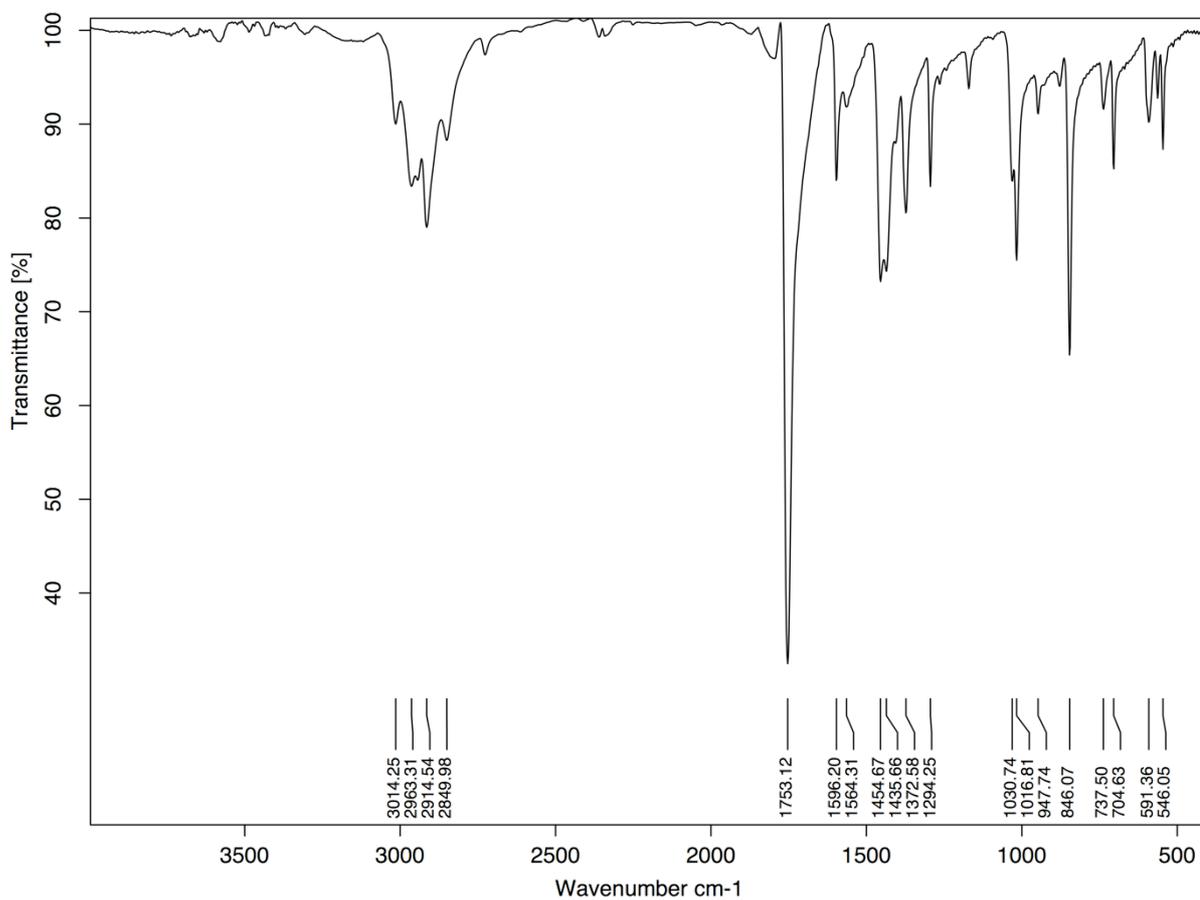


Figura 55. Espectro IV de $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (**16**)

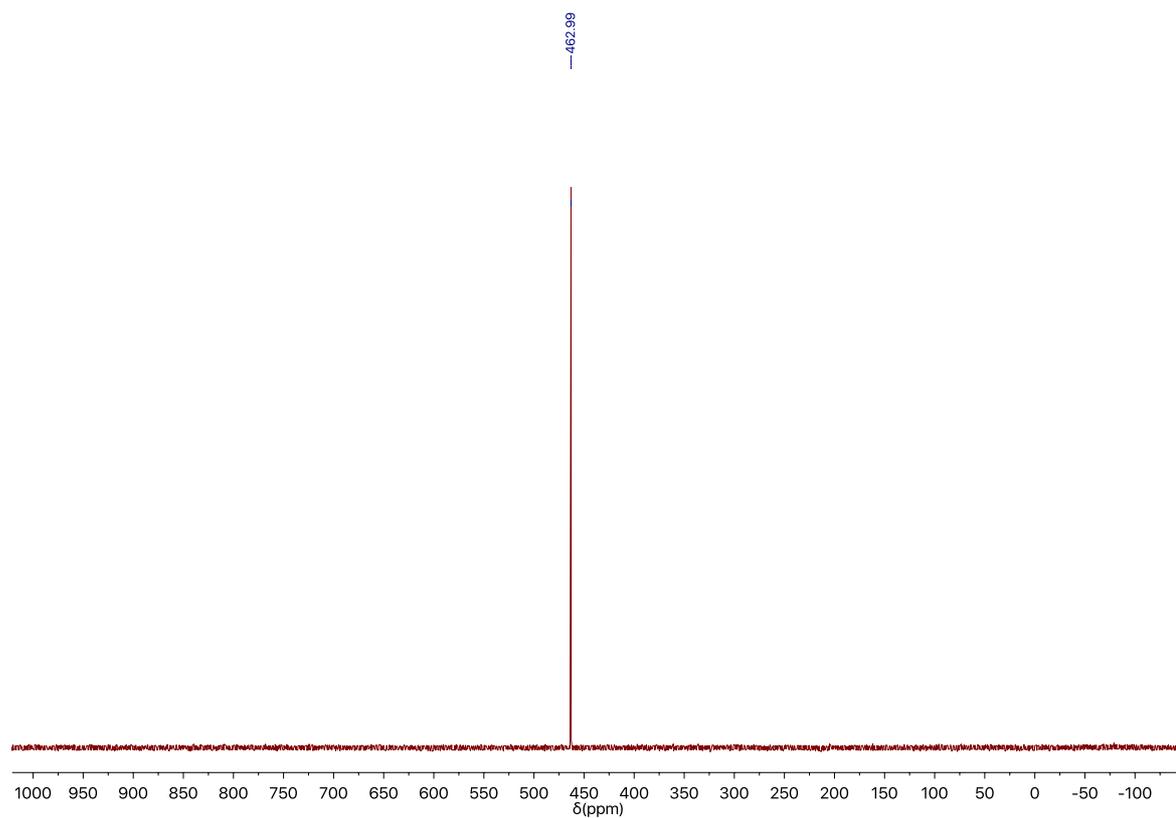


Figura 58. Espectro de RMN de ^{77}Se para (TBA)[ReO(SePh)₄] (1)

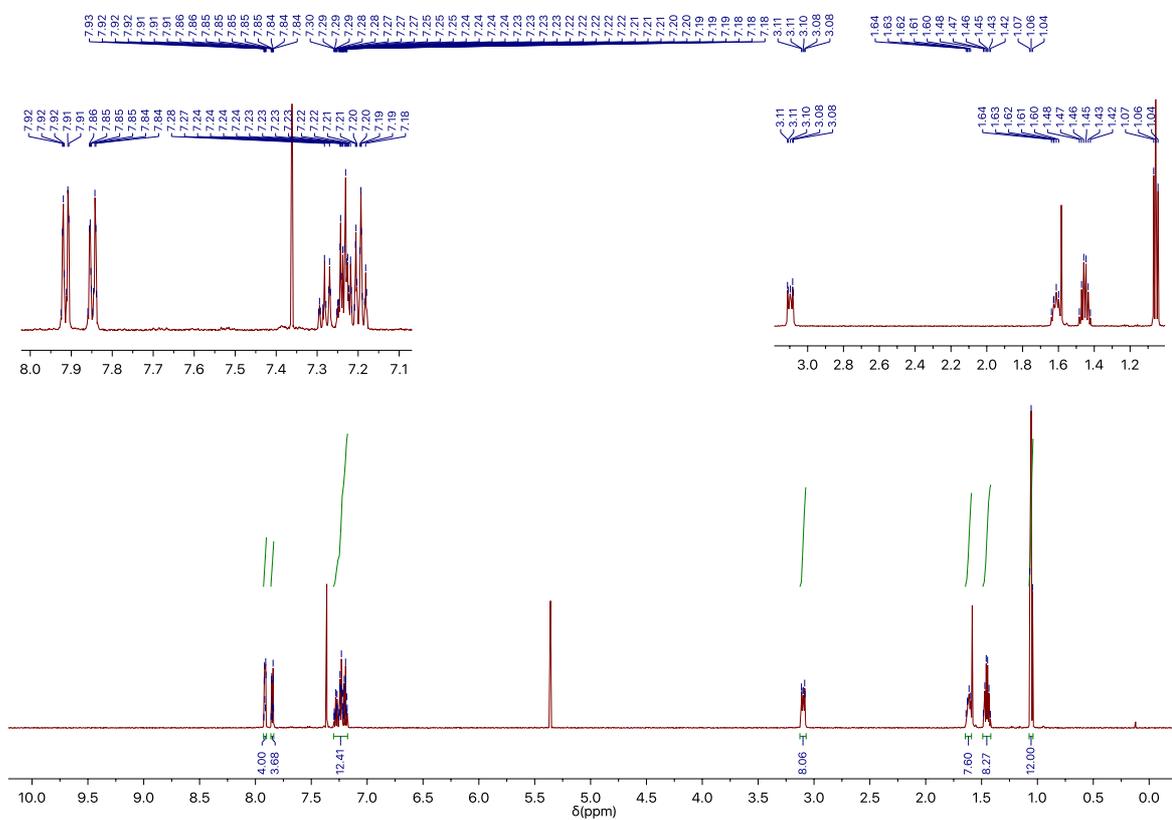


Figura 59. Espectro de RMN de ^1H para (TBA)[ReO(TePh)₄] (2)

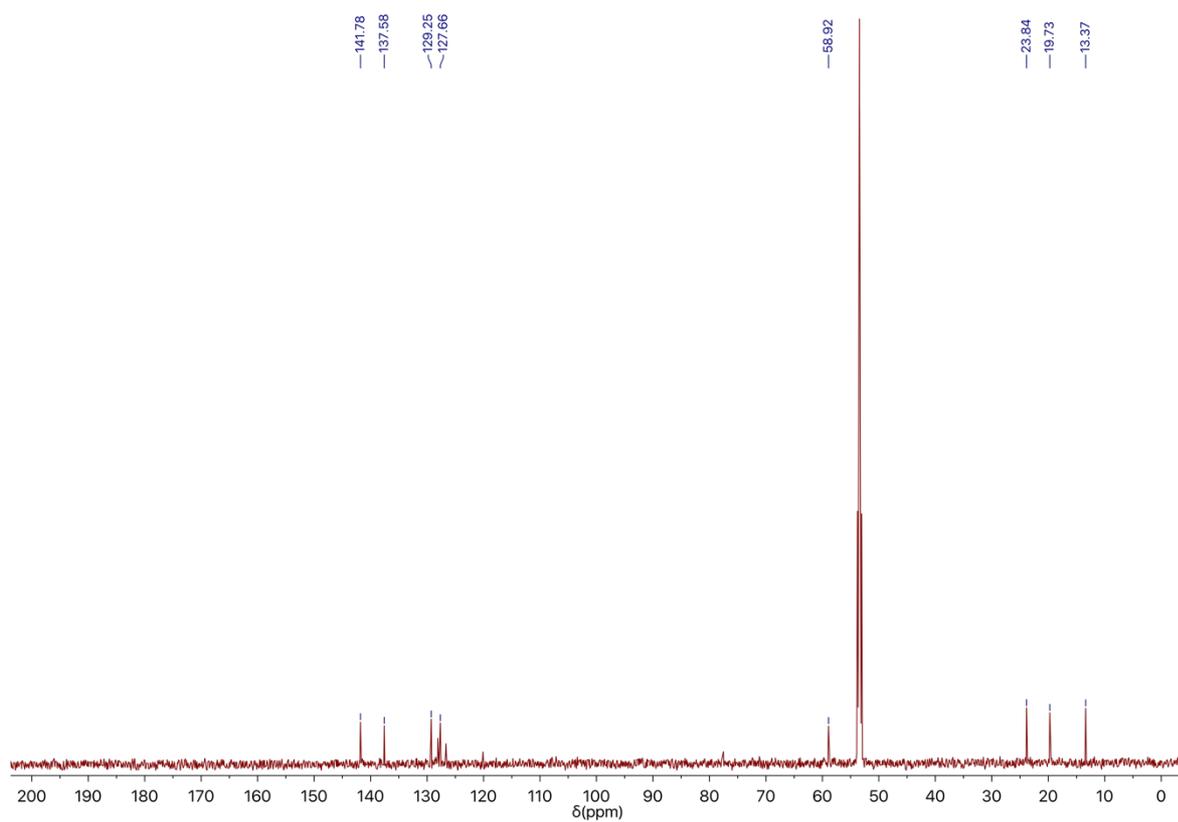


Figura 60. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TePh})_4]$ (2)

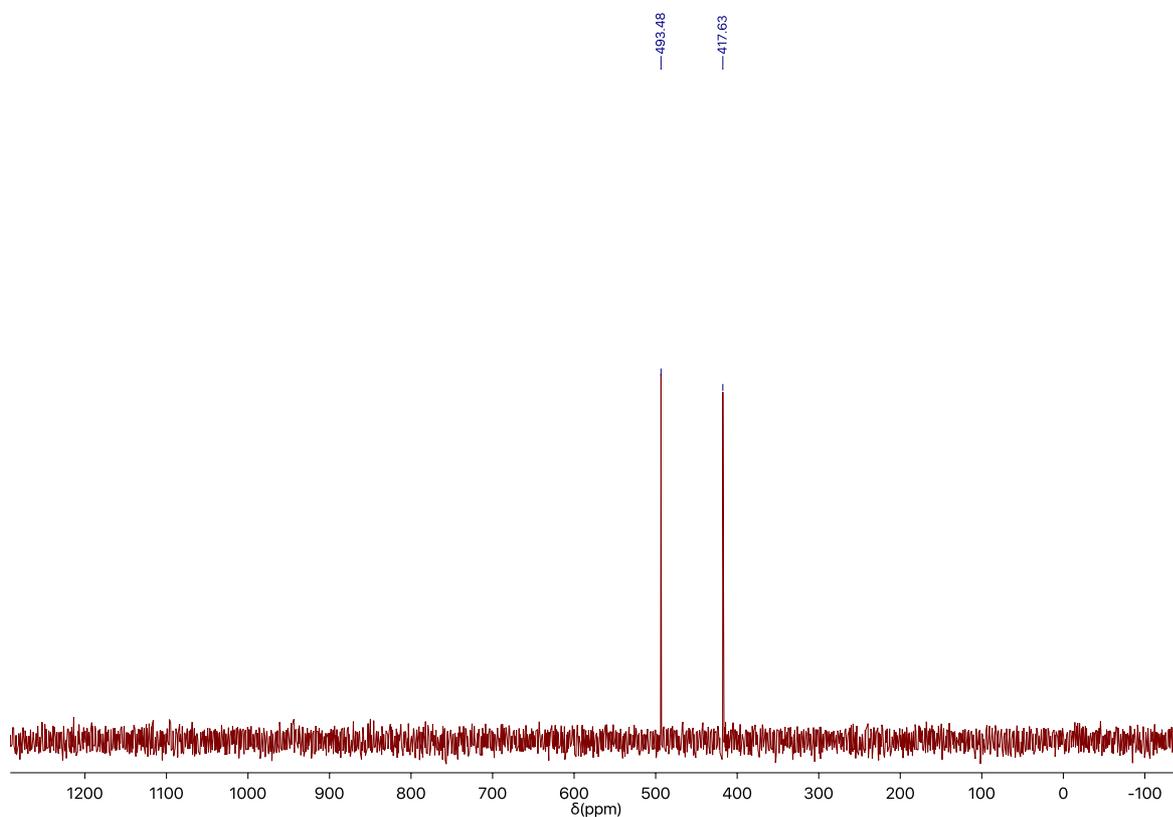


Figura 61. Espectro de RMN de ^{125}Te para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TePh})_4]$ (2)

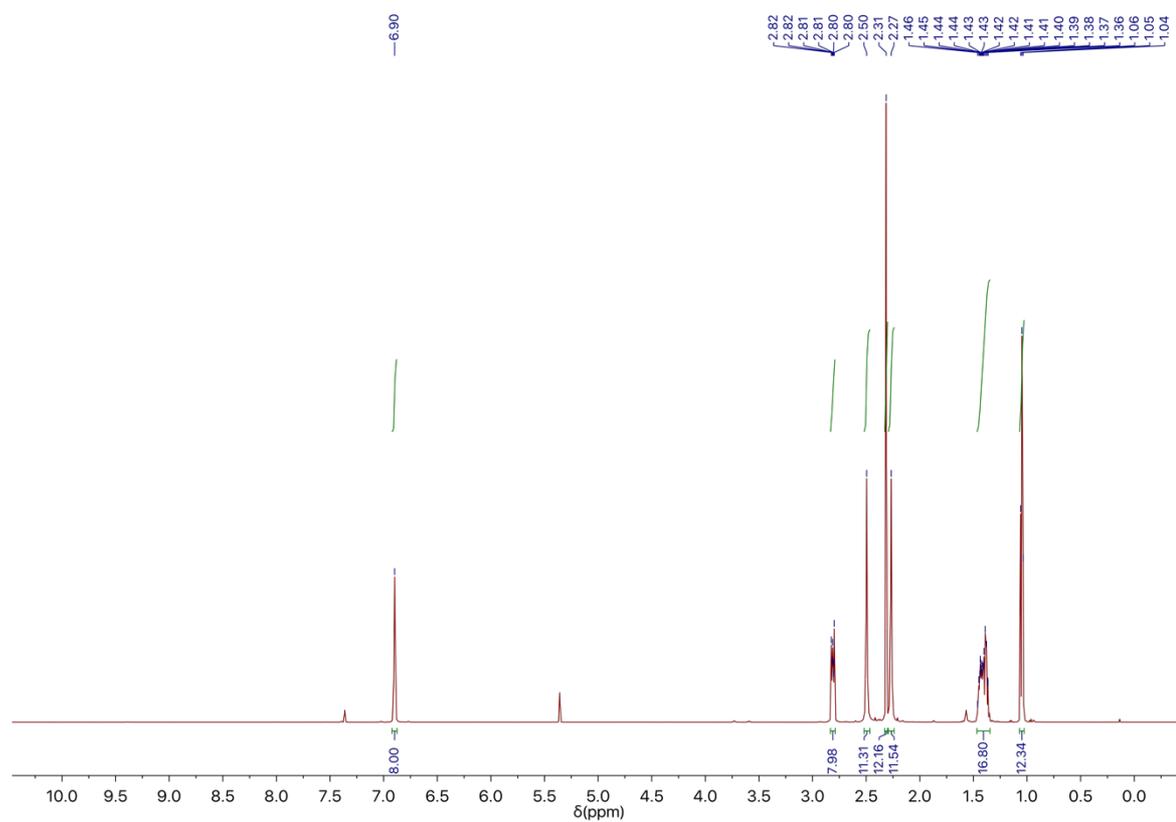


Figura 62. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4]$ (**3**)

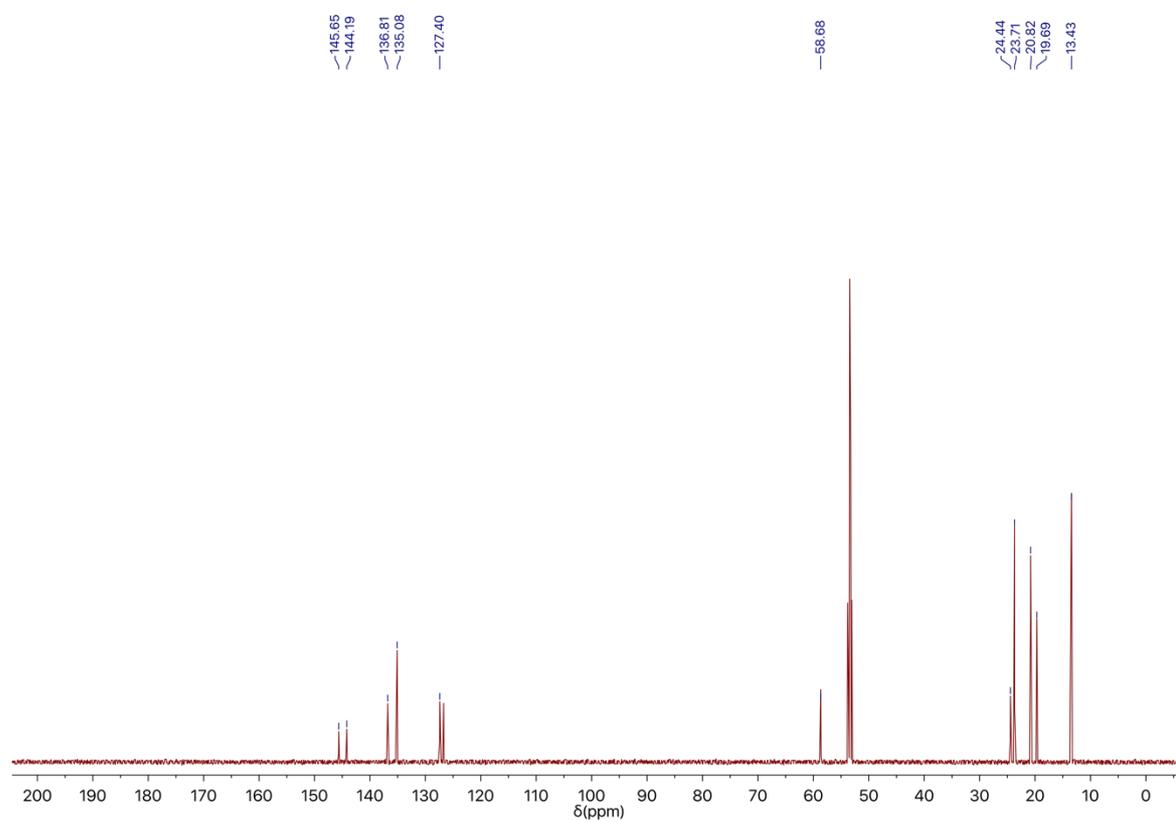


Figura 63. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4]$ (**3**)

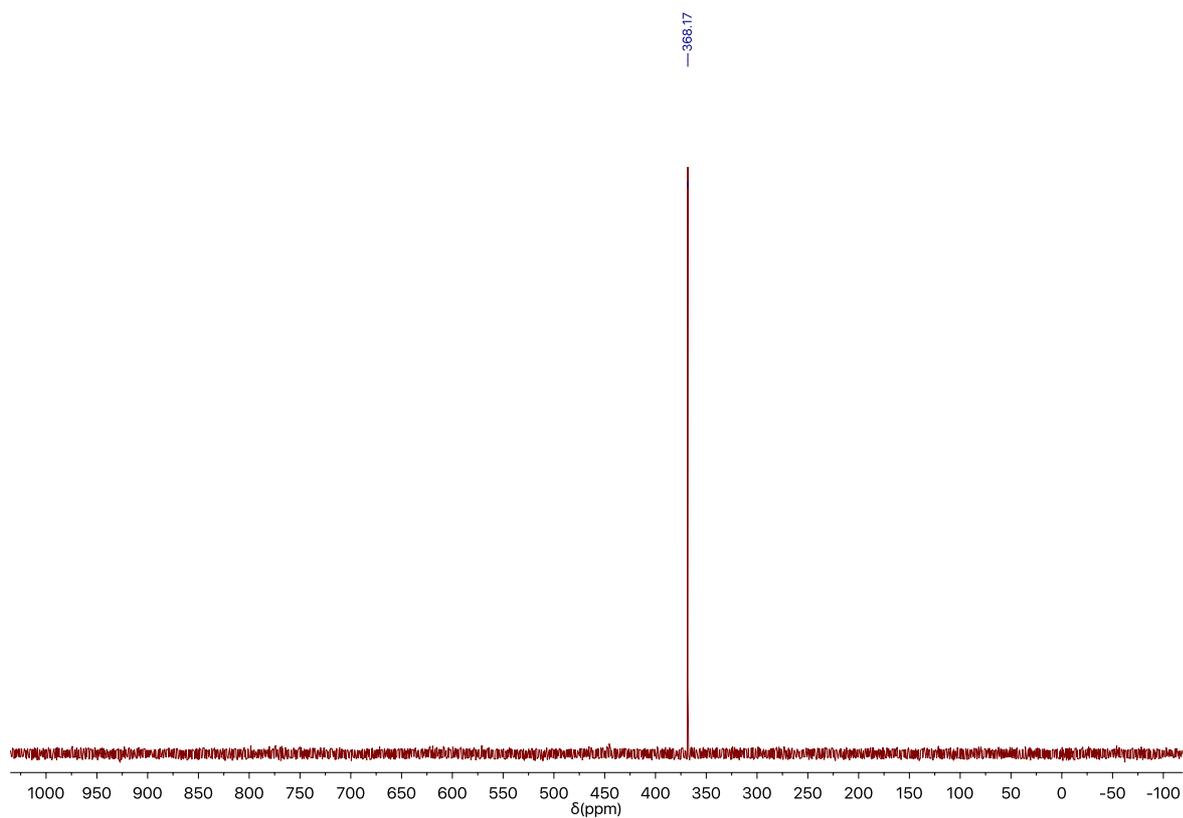


Figura 64. Espectro de RMN de ^{77}Se para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{SeMes})_4]$ (3)

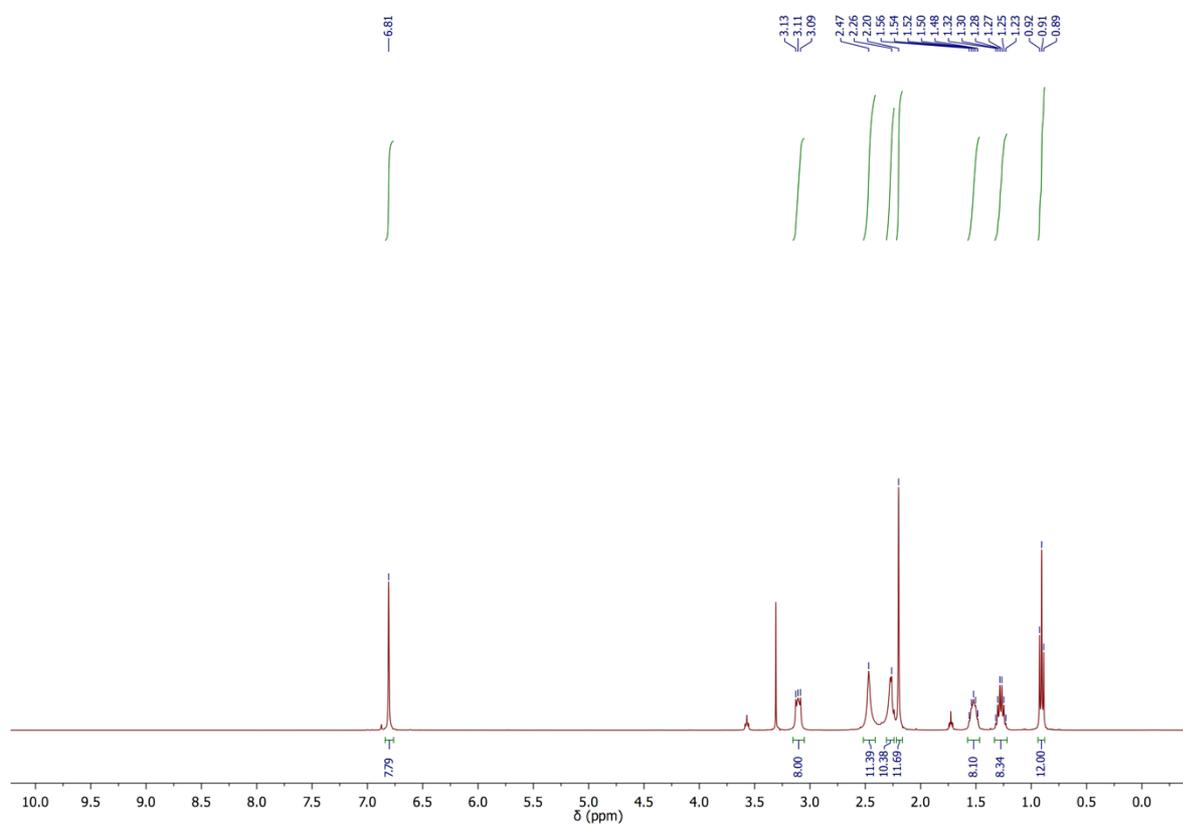


Figura 65. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TeMes})_4]$ (4)

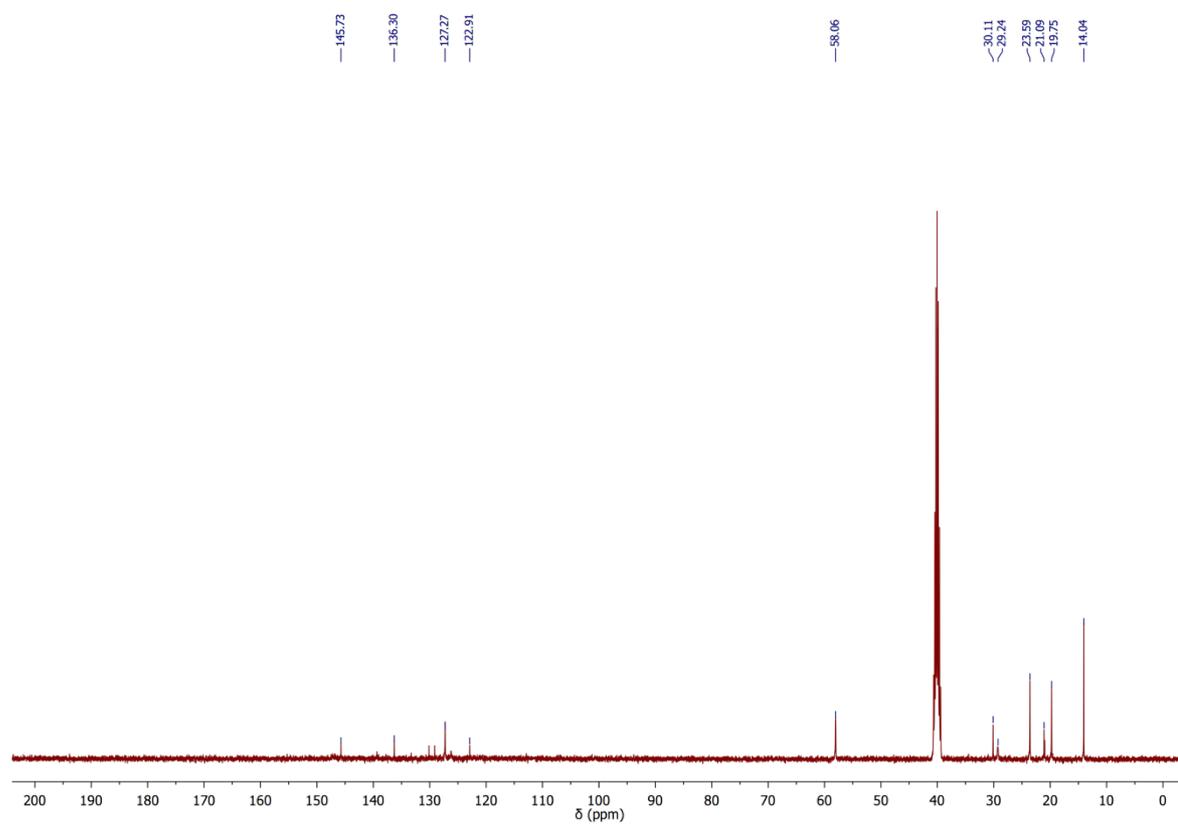


Figura 66. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TeMes})_4]$ (**4**)

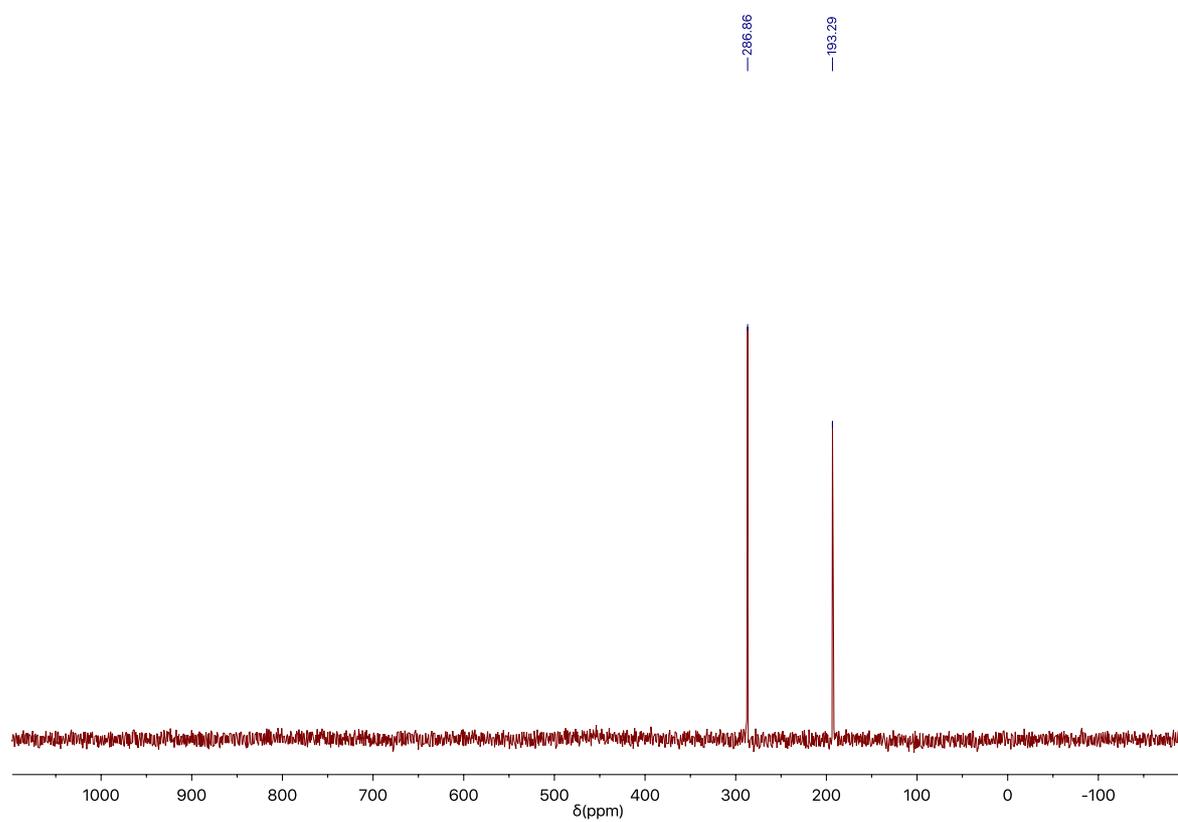


Figura 67. Espectro de RMN de ^{125}Te para $(\text{TBA})[\text{ReO}(\text{TeMes})_4]$ (**4**)

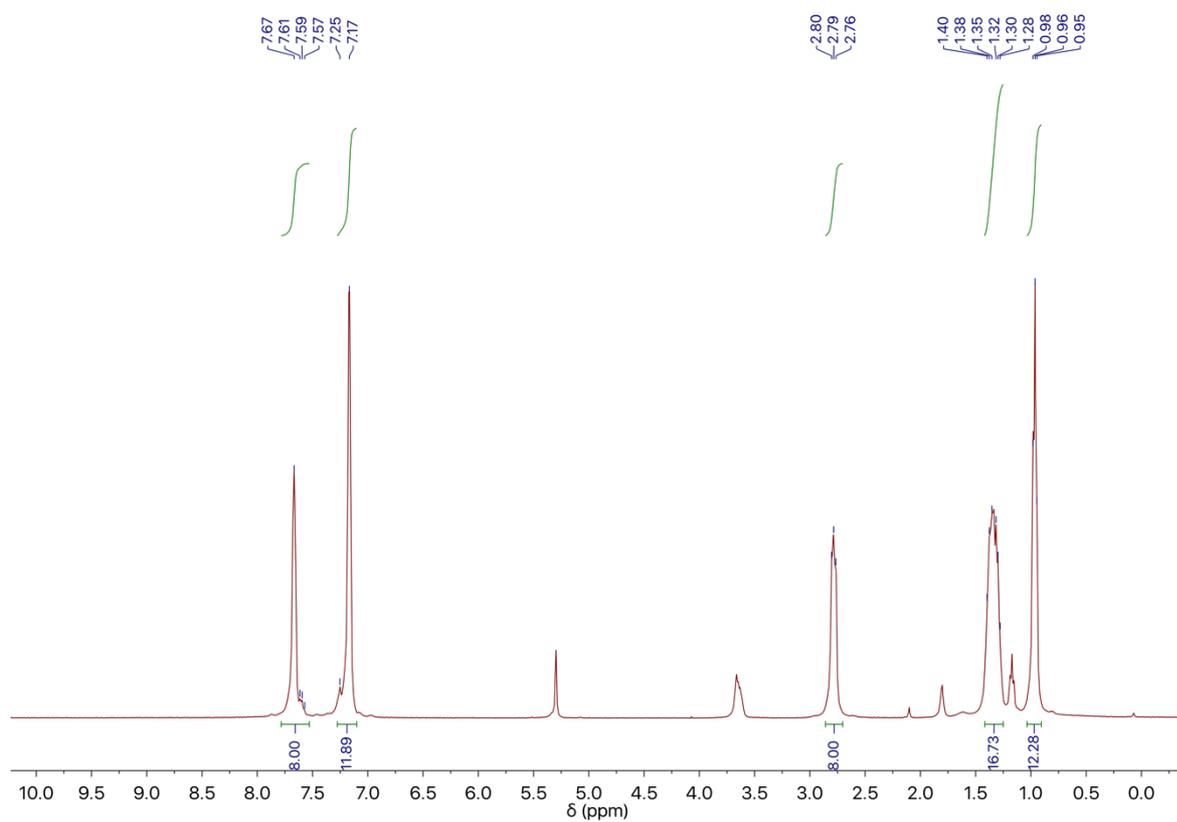


Figura 68. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{SePh})_4]$ (5)

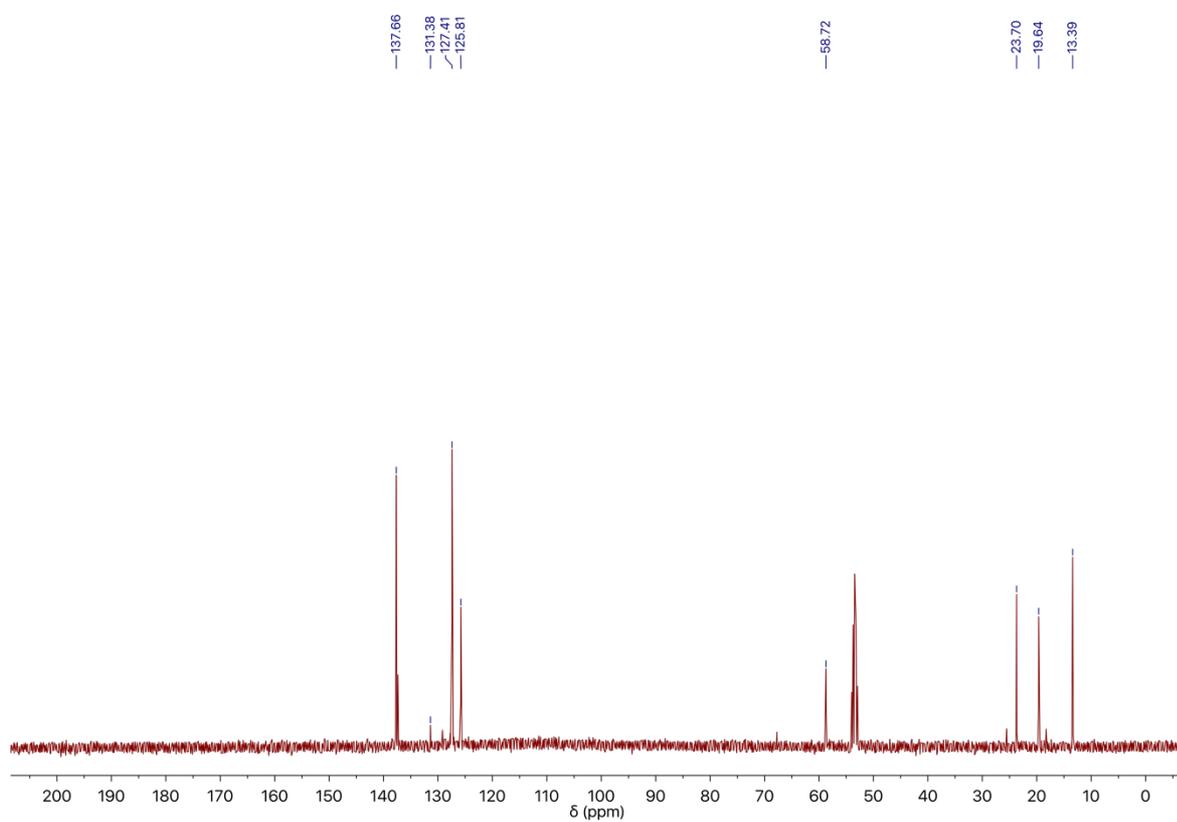


Figura 69. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{SePh})_4]$ (5)

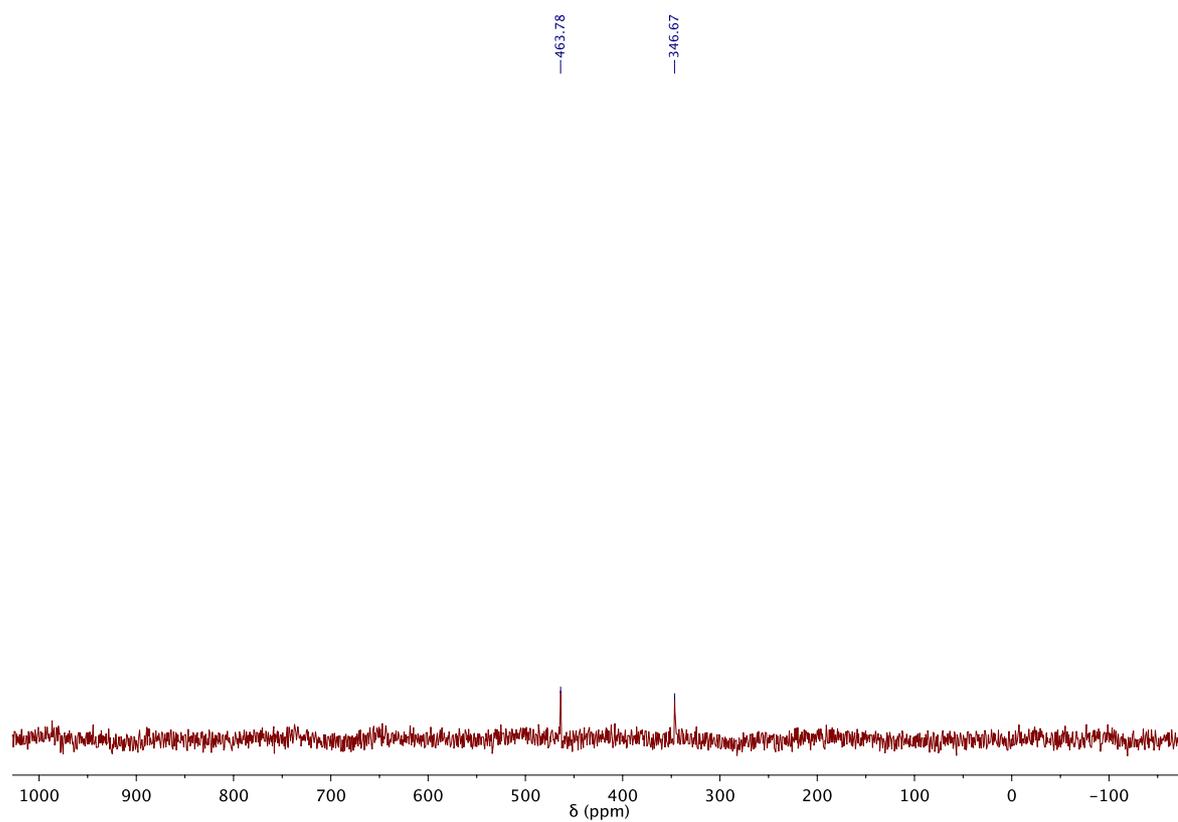


Figura 70. Espectro de RMN de ^{77}Se para (TBA)[TcO(SePh)₄] (5)

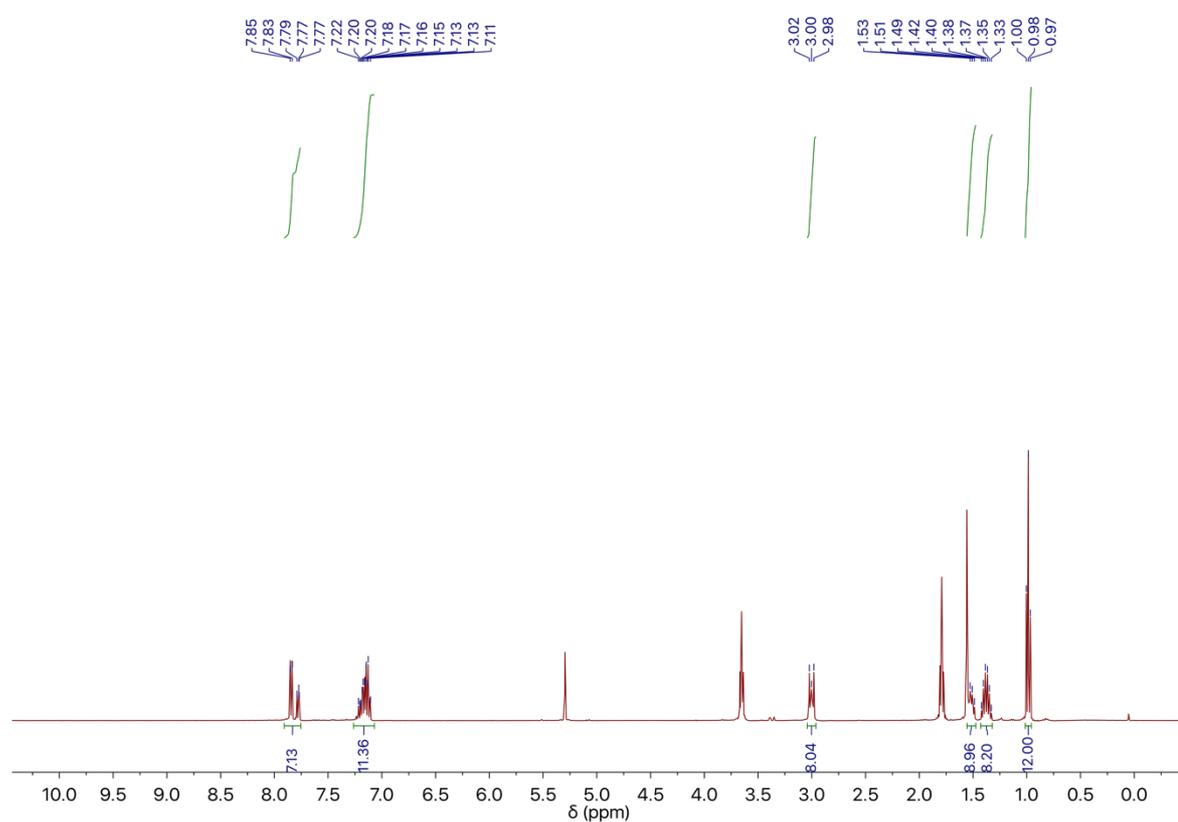


Figura 71. Espectro de RMN de ^1H para (TBA)[TcO(TePh)₄] (6)

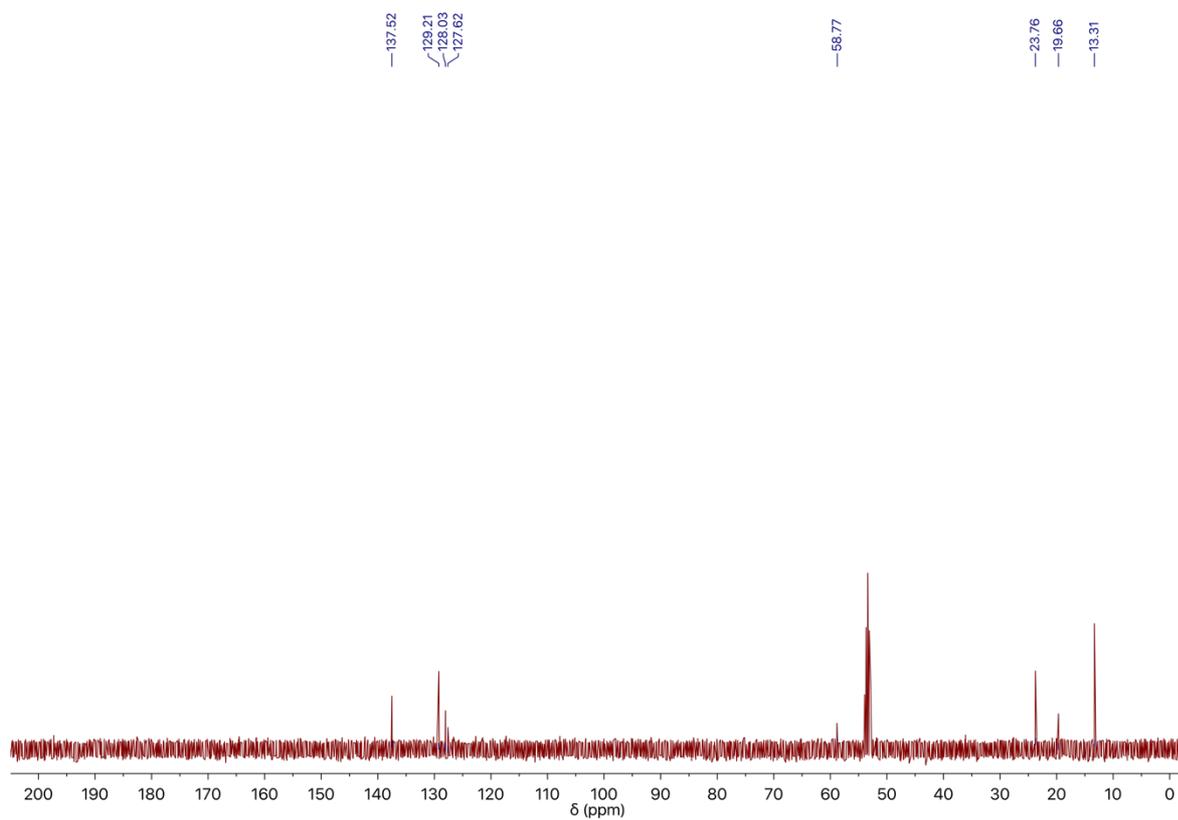


Figura 72. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{TePh})_4]$ (6)

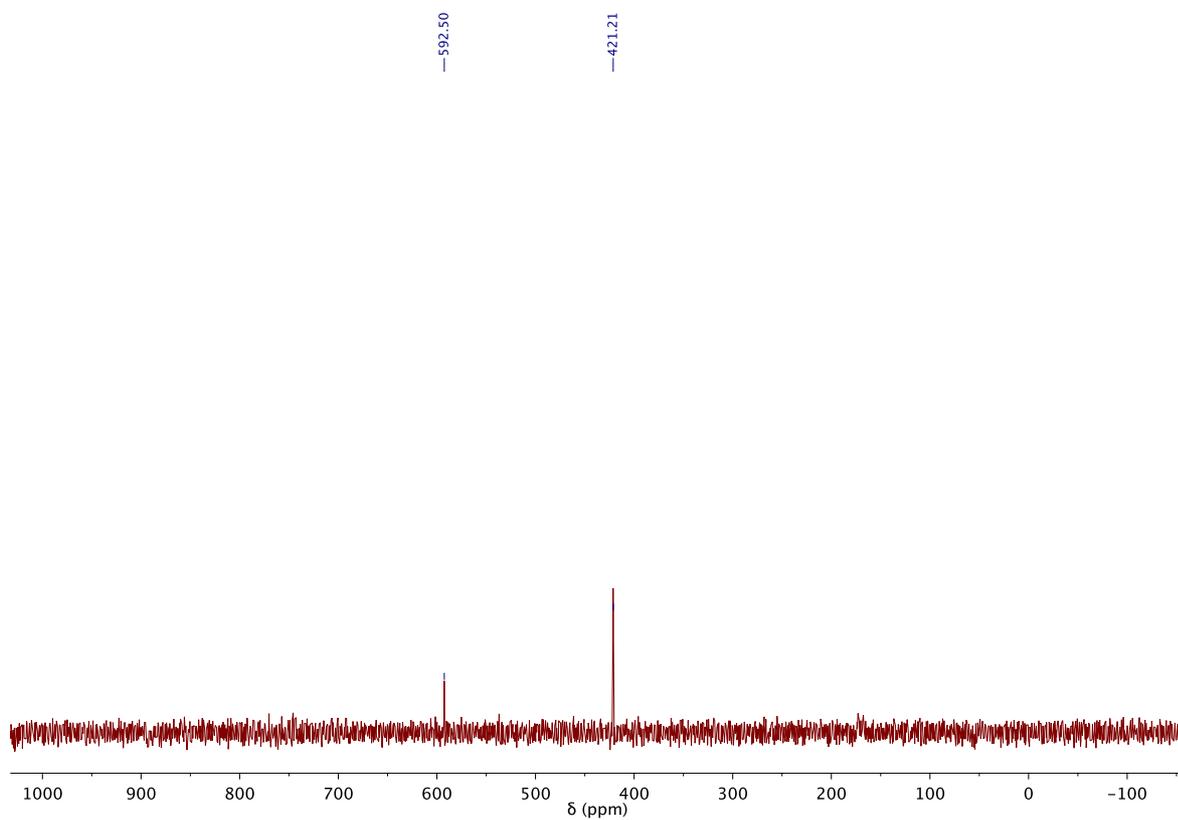


Figura 73. Espectro de RMN de ^{125}Te para $(\text{TBA})[\text{TcO}(\text{TePh})_4]$ (6)

ANEXO C2 – Dados da Ressonância Magnética Nuclear para os complexos de Re^{III} e Tc^{III} contendo o ligante trifenilfosfina.

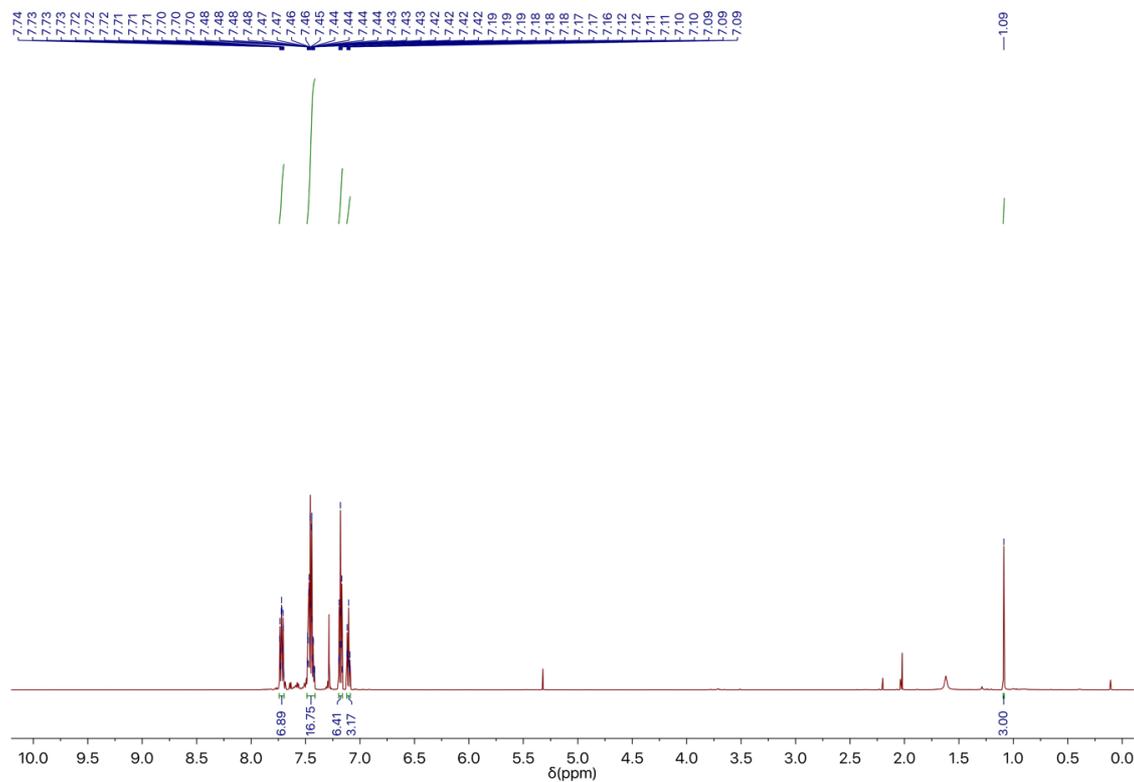


Figura 74. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)

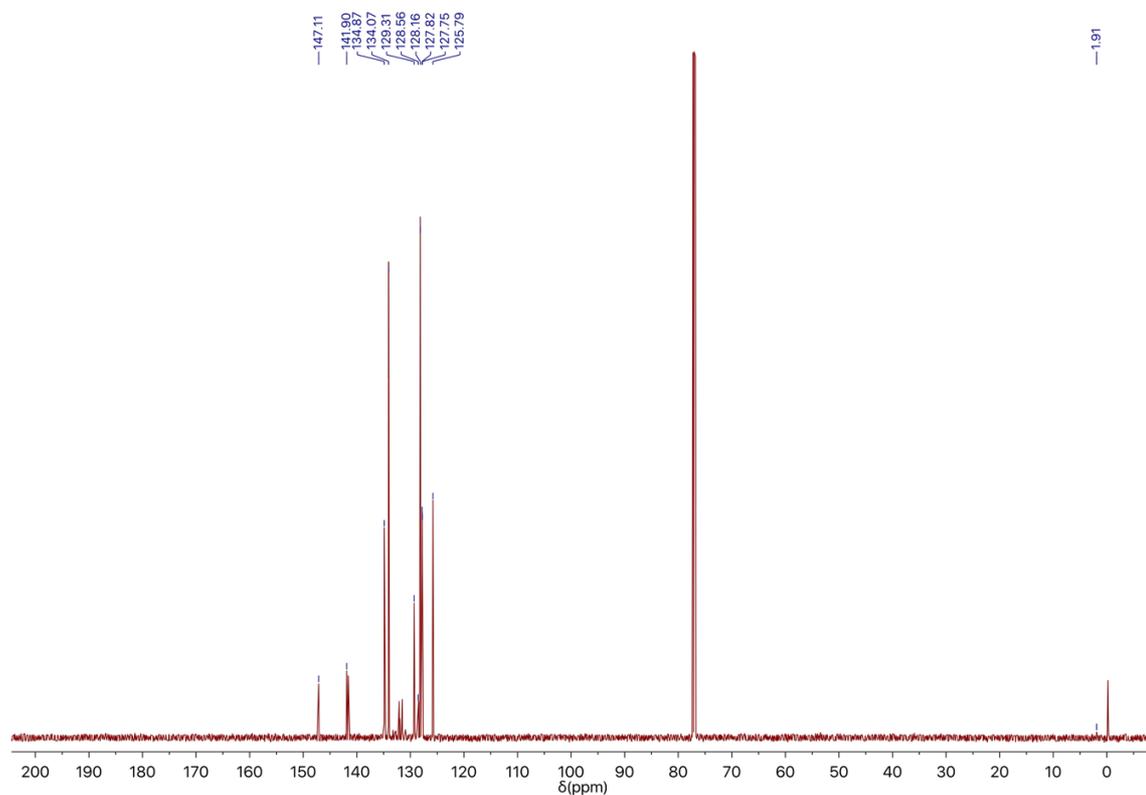


Figura 75. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)

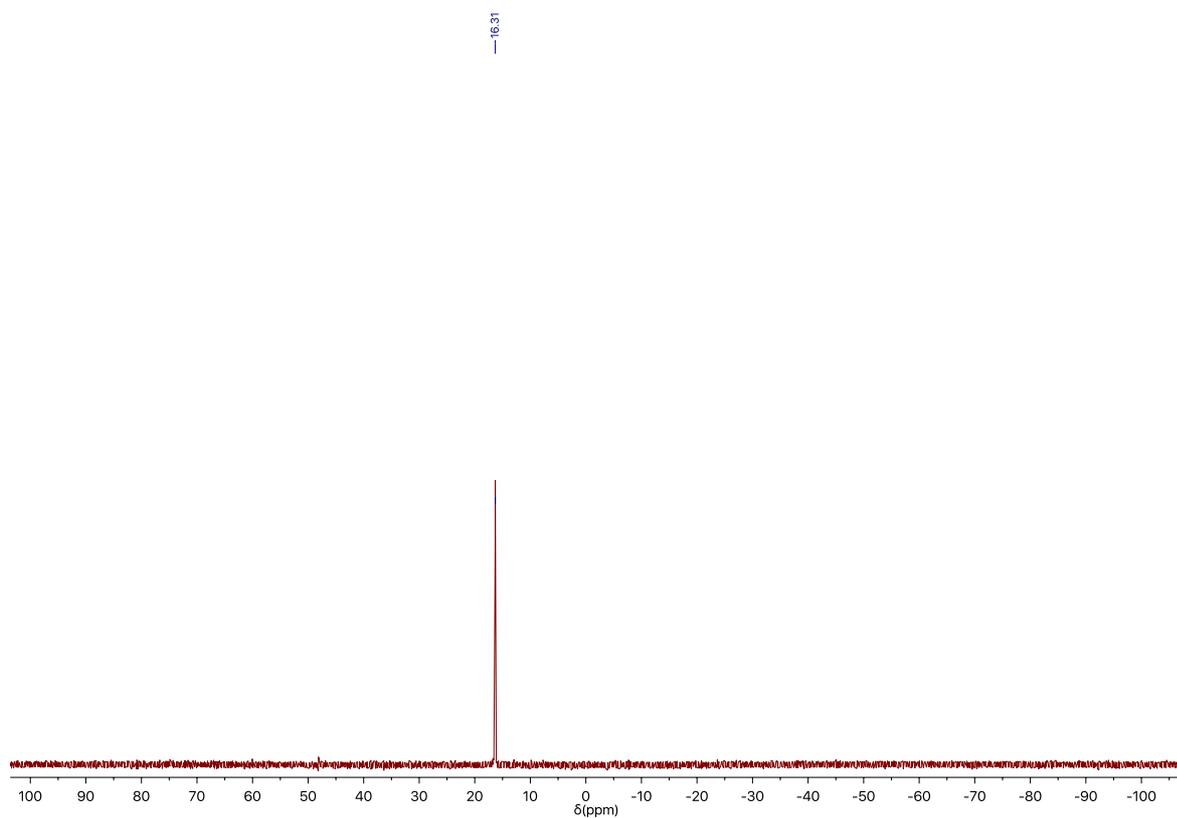


Figura 76. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)

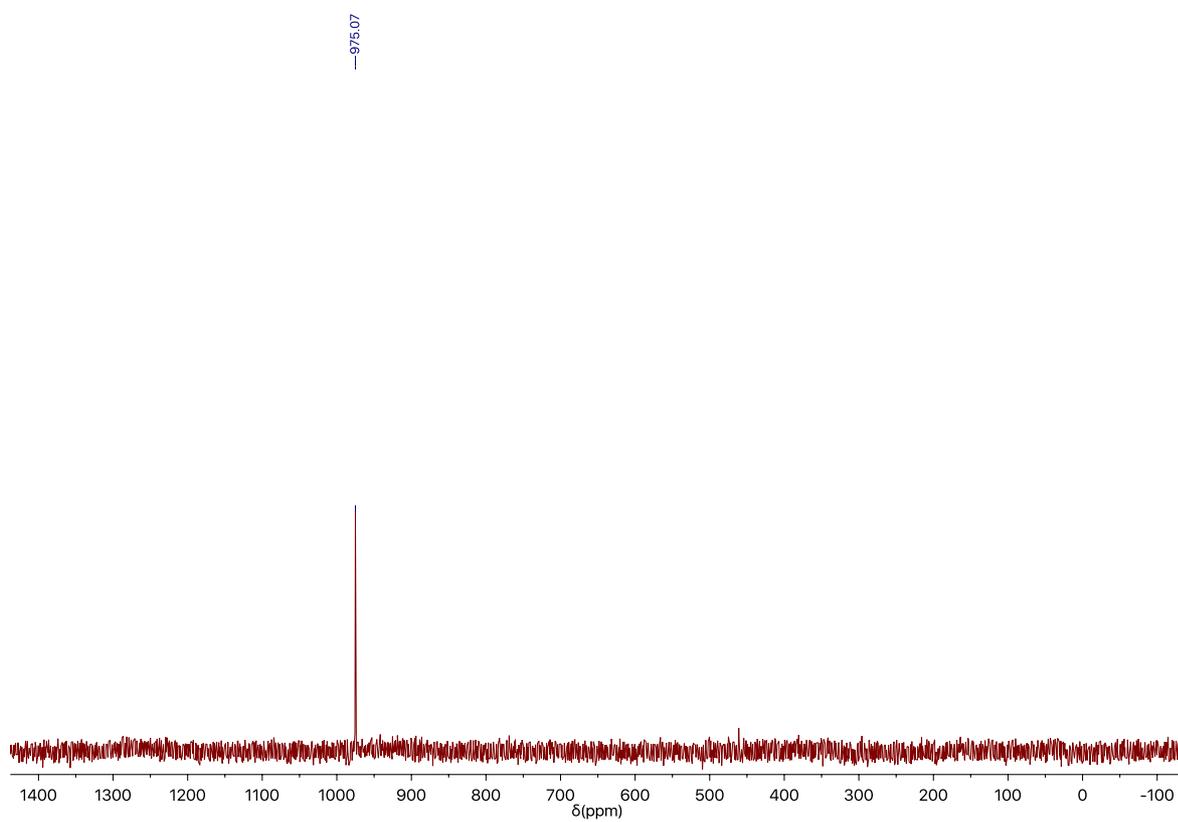


Figura 77. Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SePh})_3]$ (7)

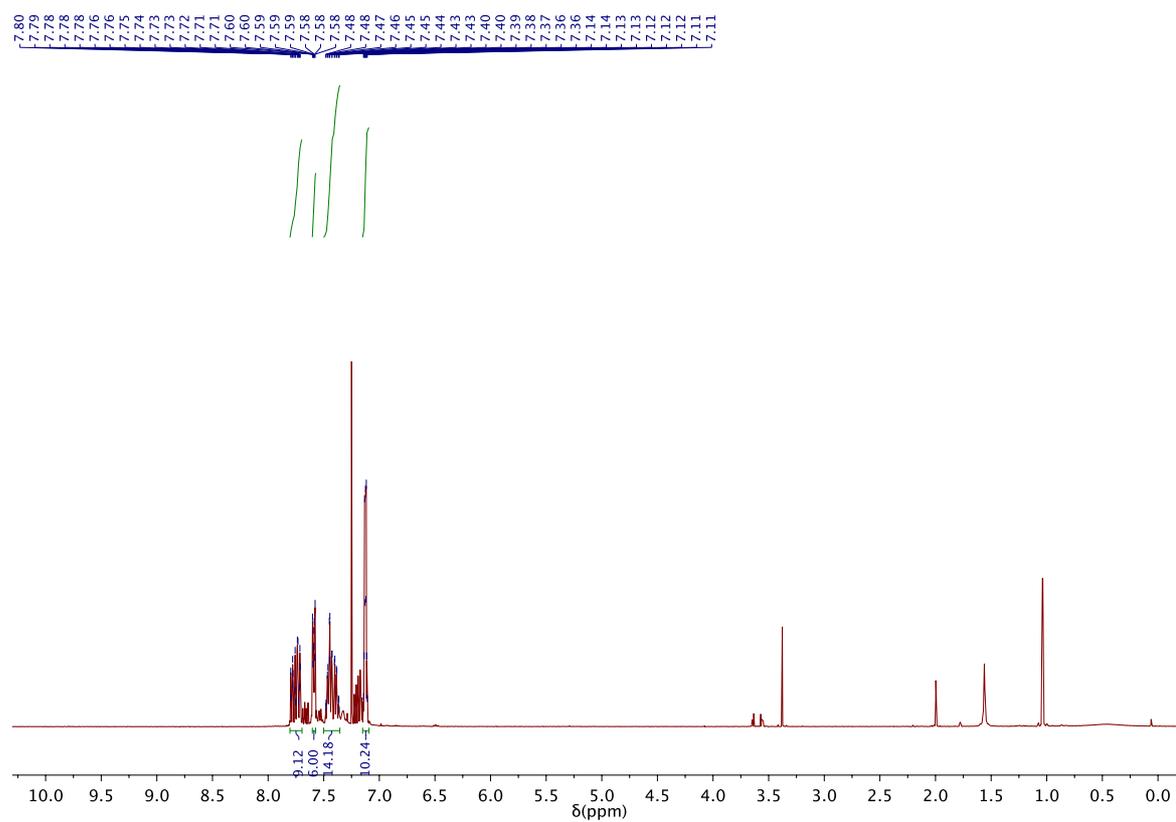


Figura 78. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (**8**)

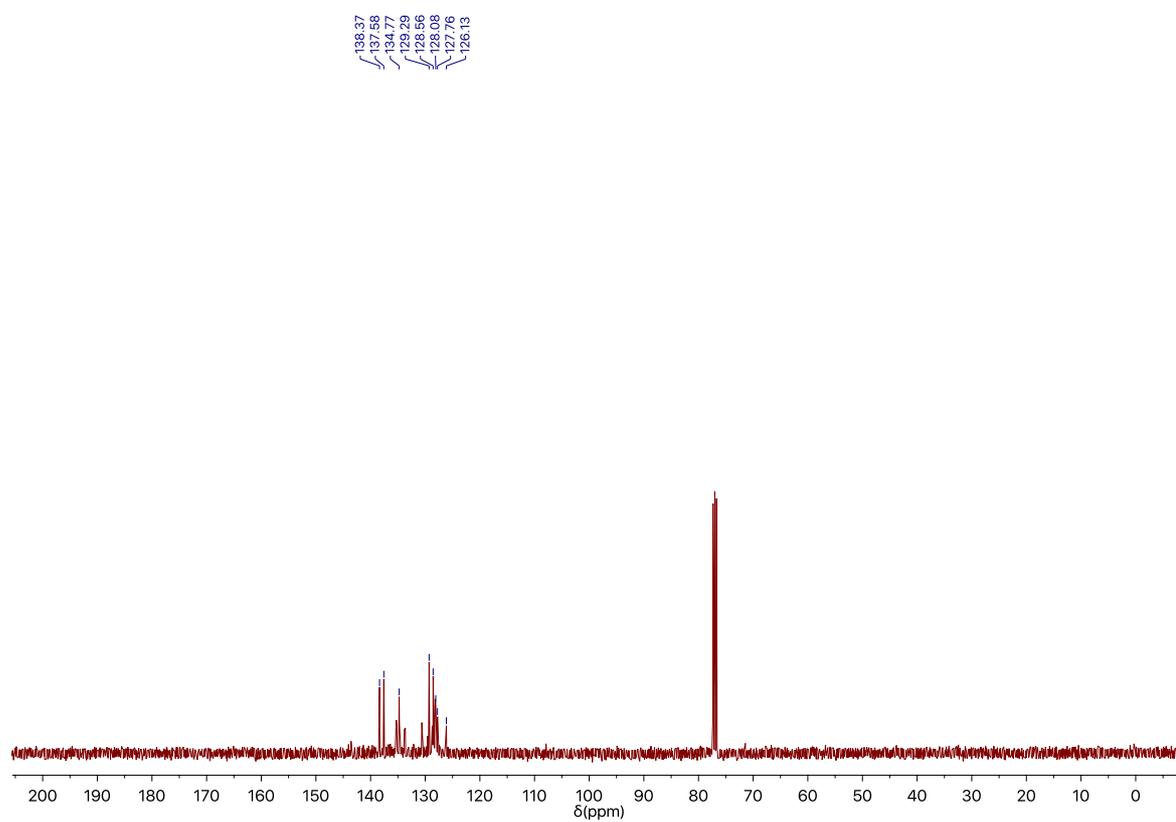


Figura 79. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (**8**)

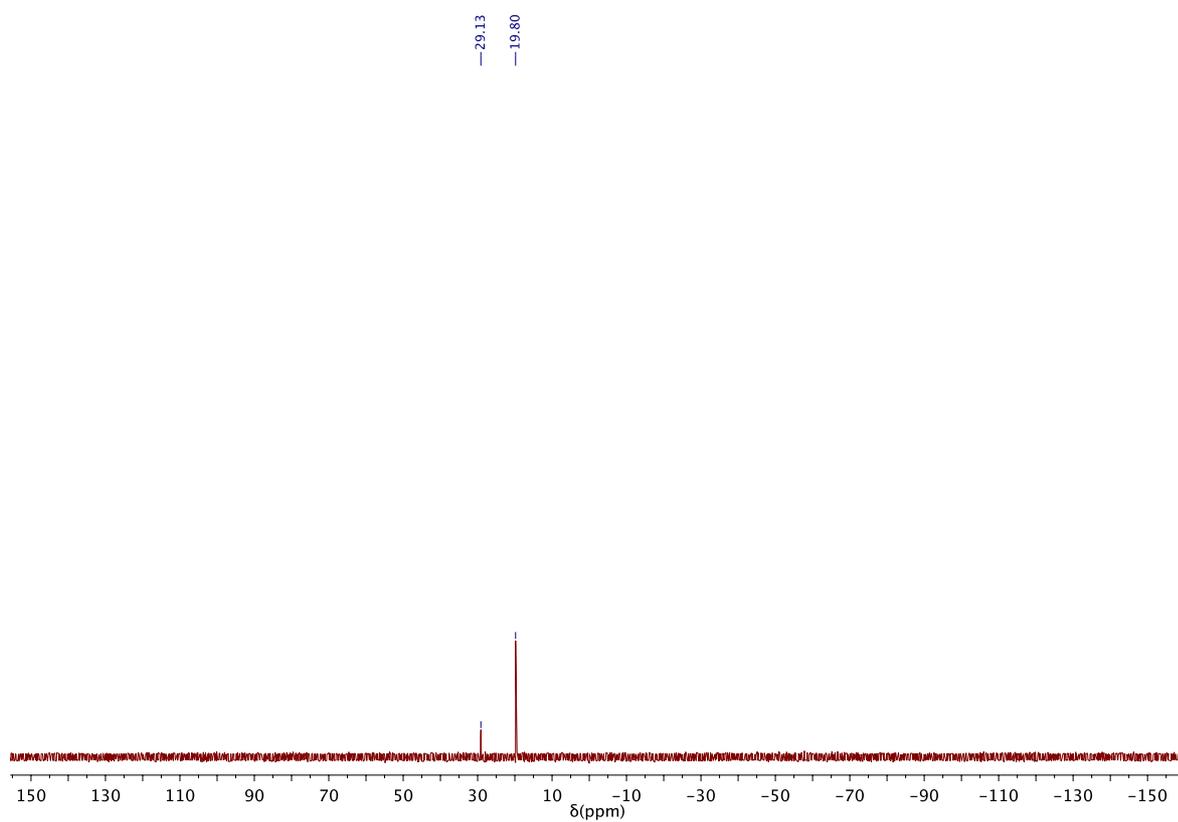


Figura 80. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (**8**)

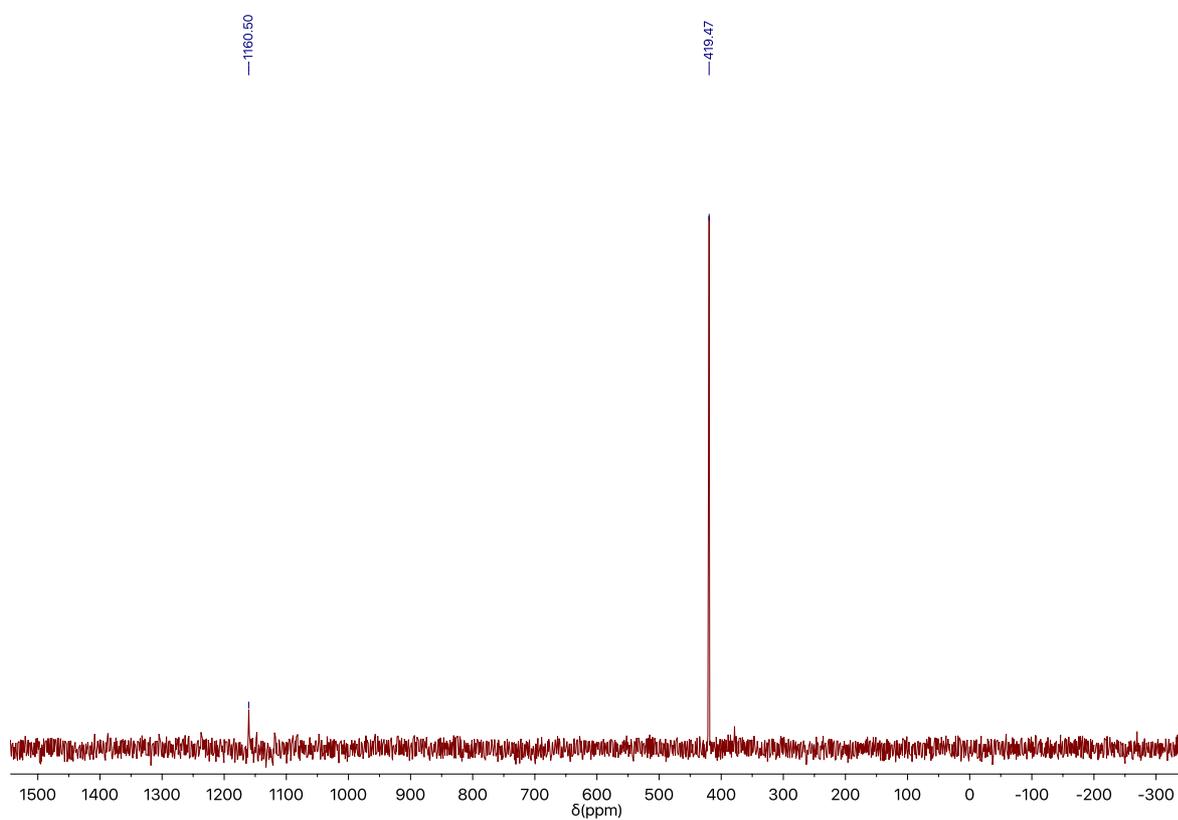


Figura 81. Espectro de RMN de ^{125}Te para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2(\text{TePh})_3]$ (**8**)

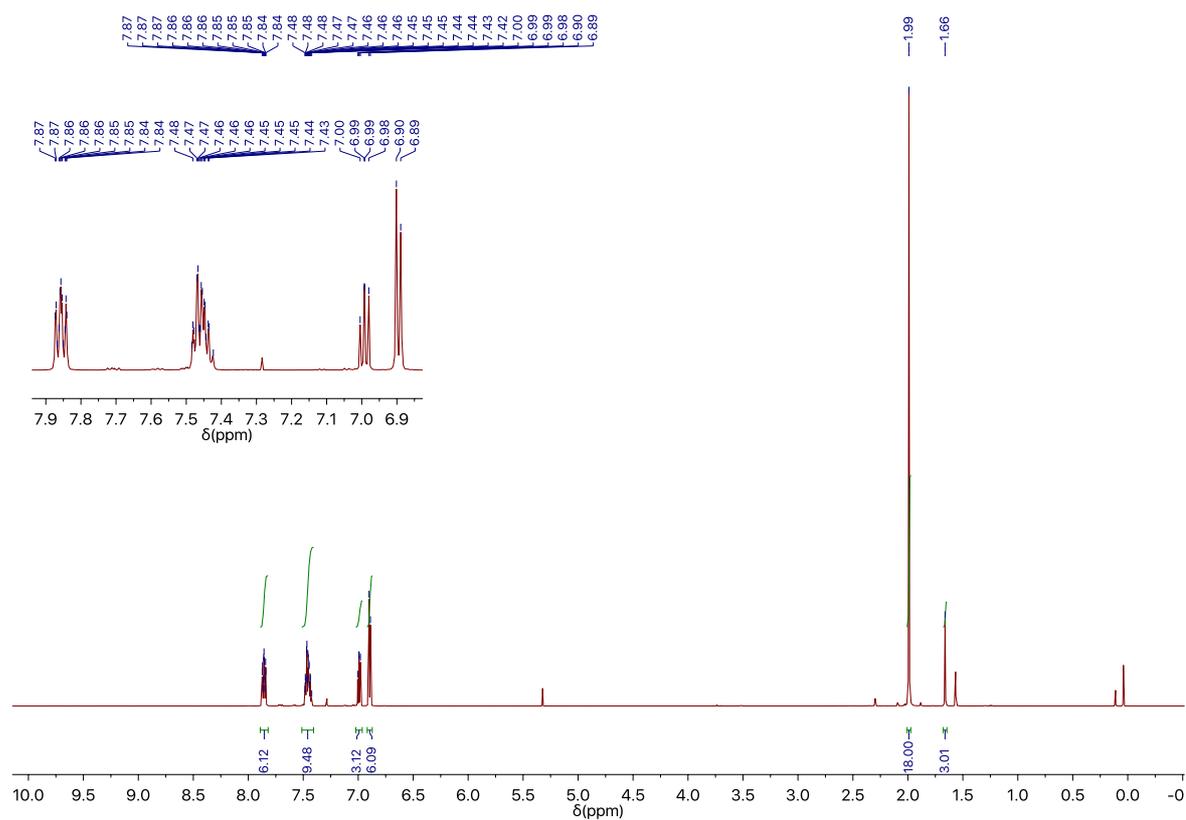


Figura 82. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9)

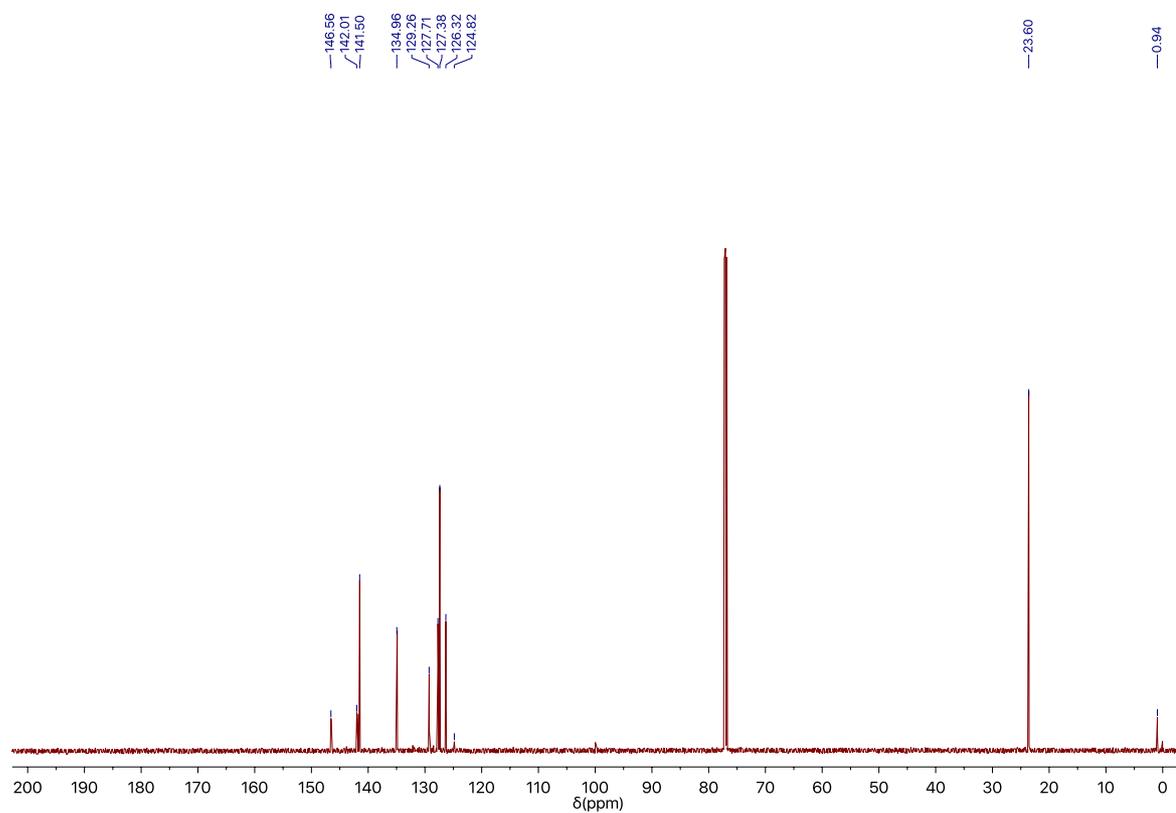


Figura 83. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9)

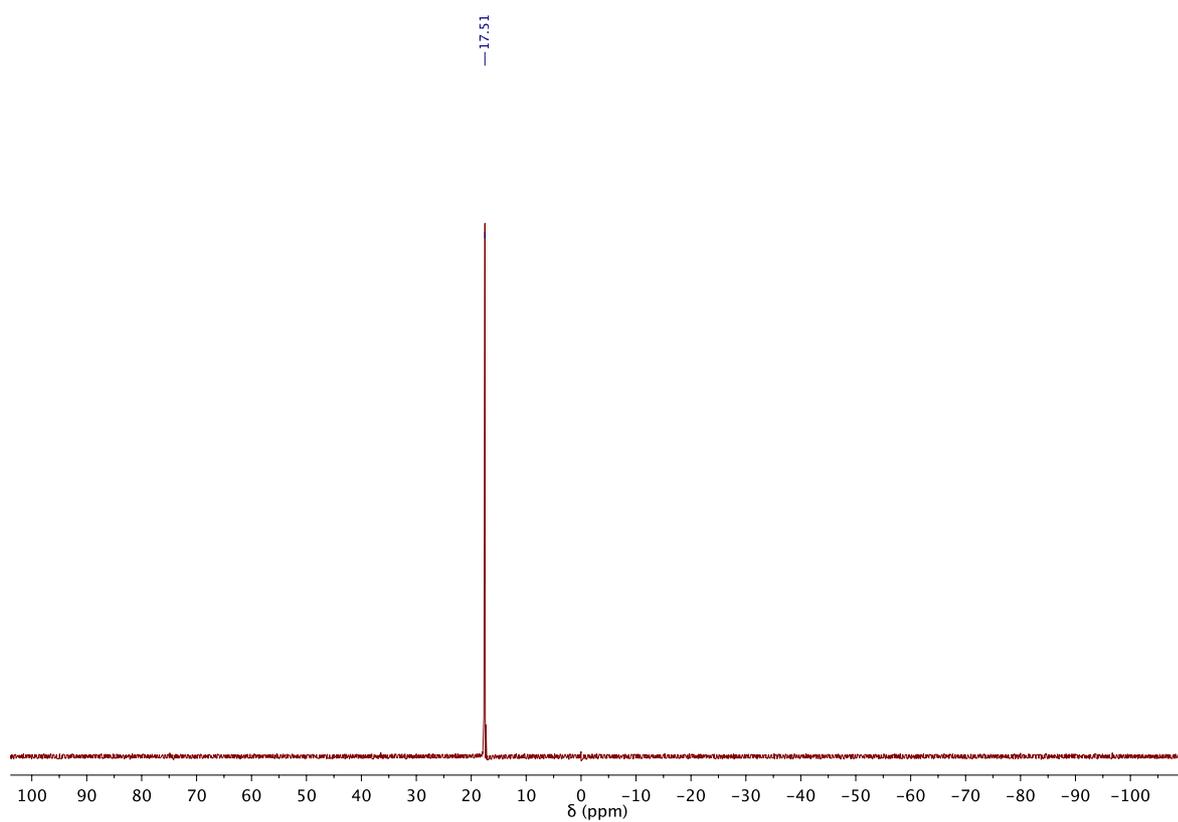


Figura 84. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9)

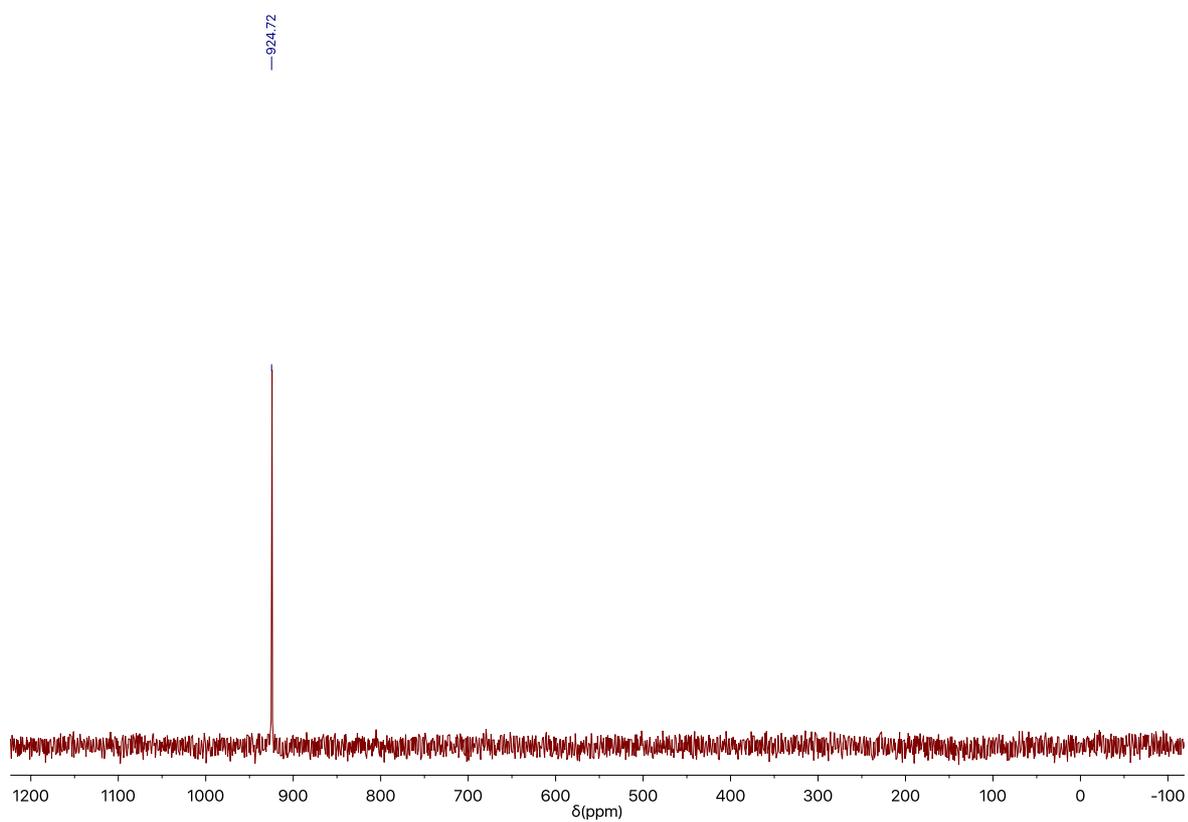


Figura 85. Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (9)

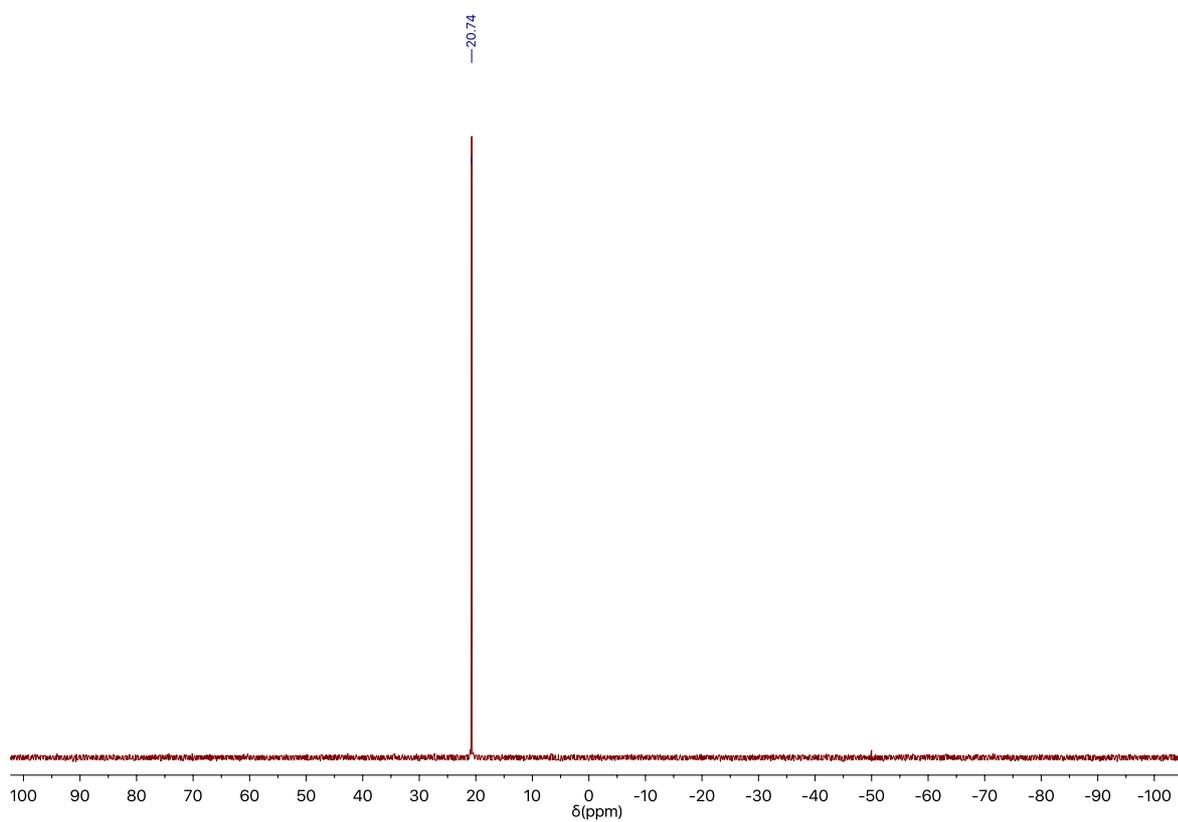


Figura 88. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeDmph})_3]$ (**10**)

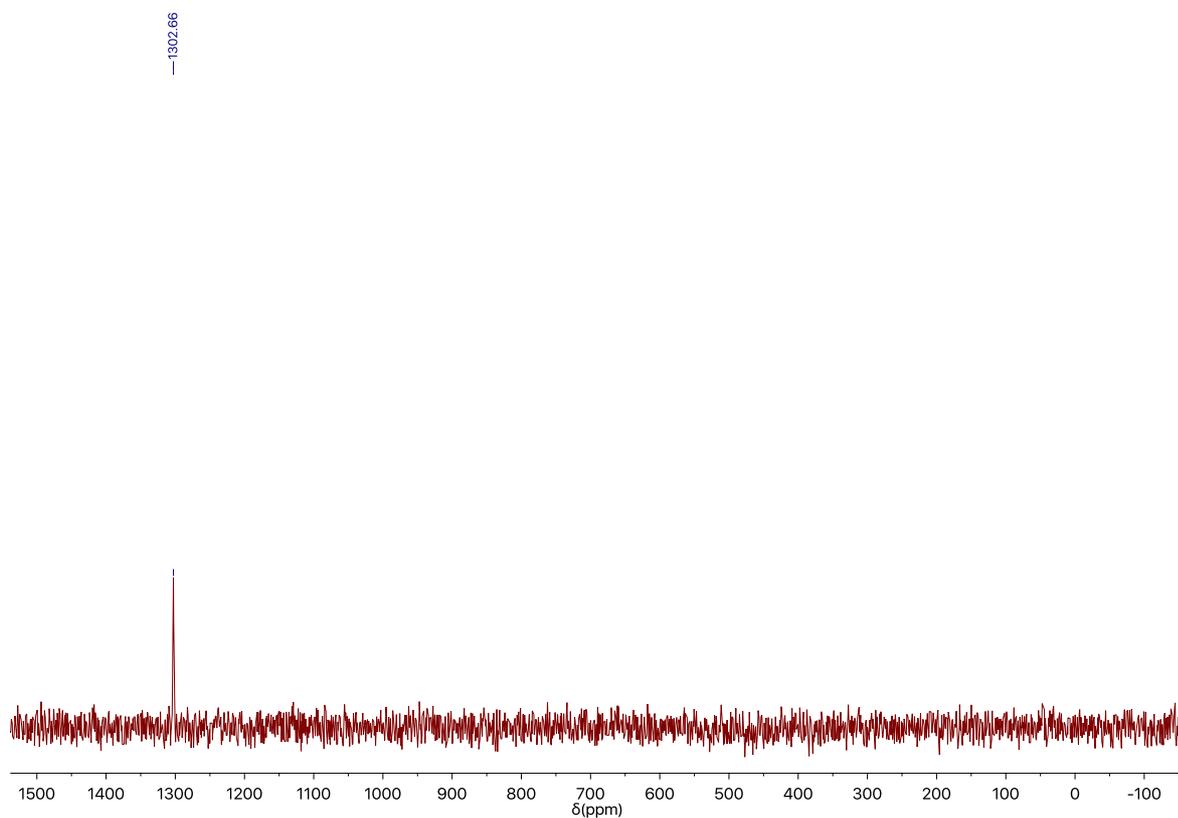


Figura 89. Espectro de RMN de ^{125}Te para $[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeDmph})_3]$ (**10**)

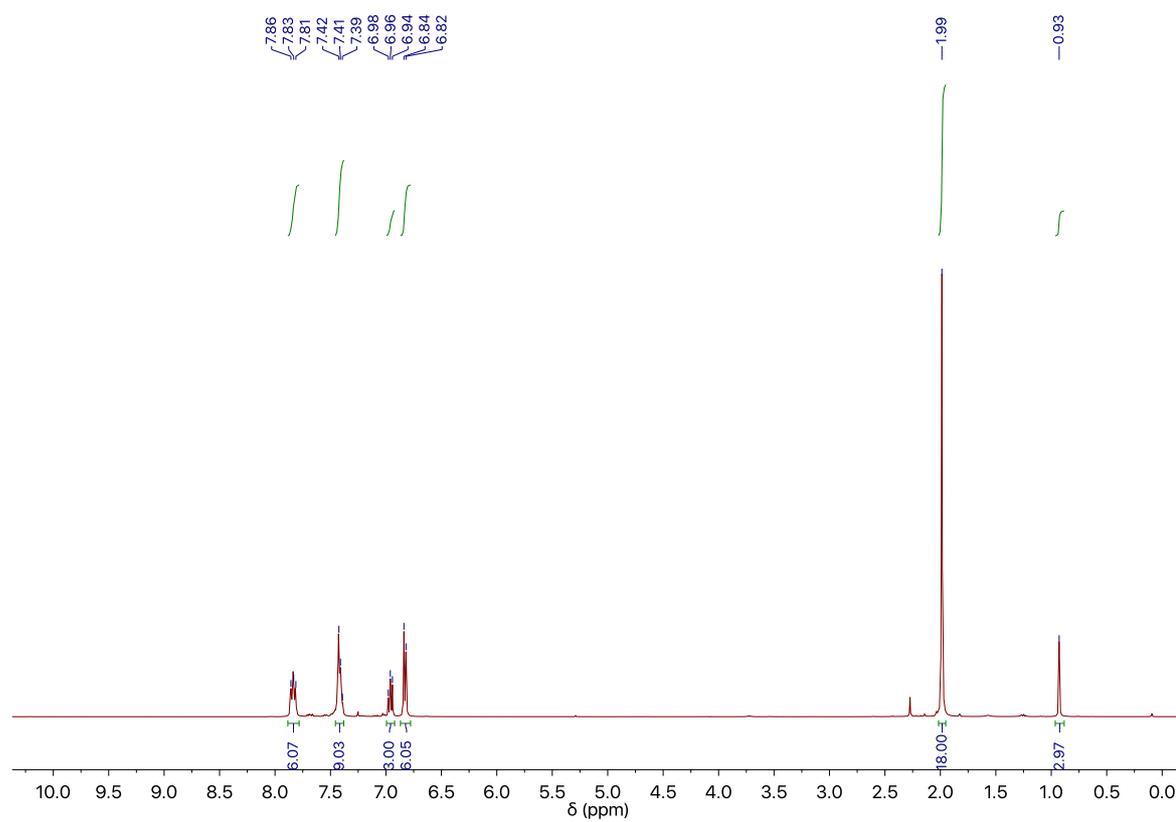


Figura 90. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (11)

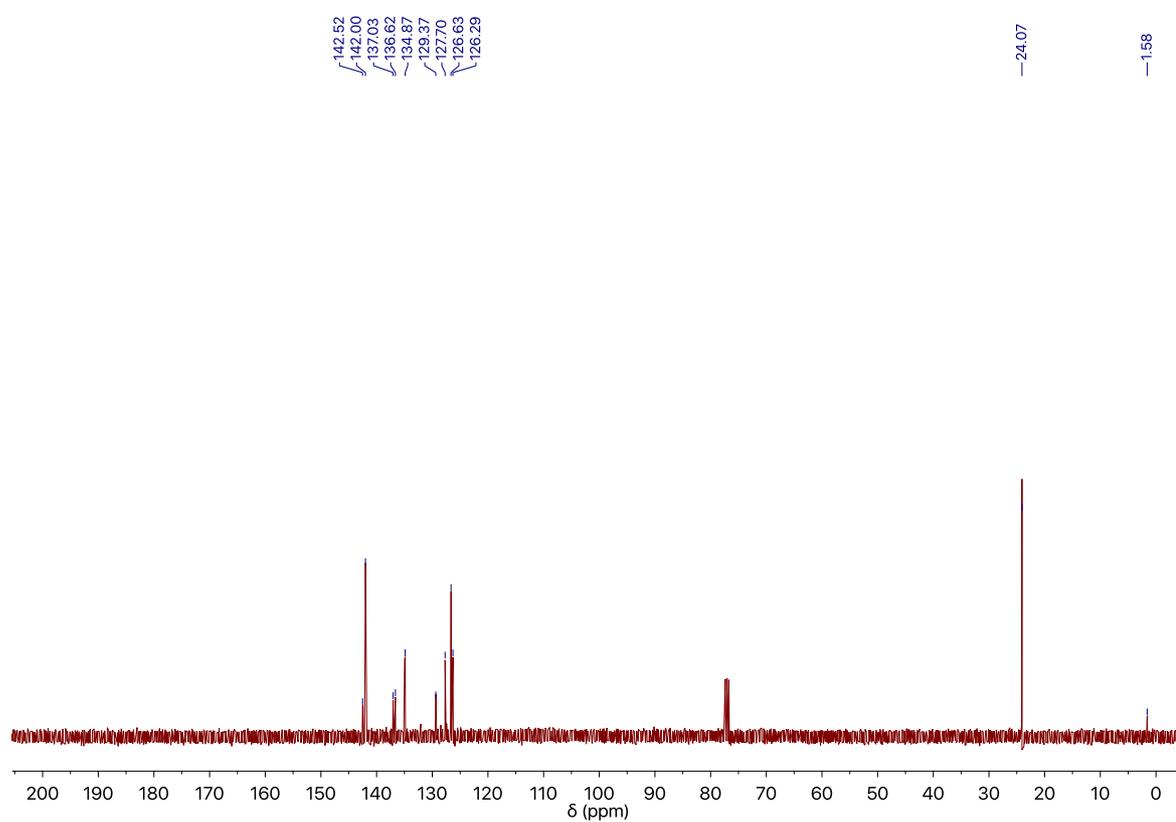


Figura 91. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (11)

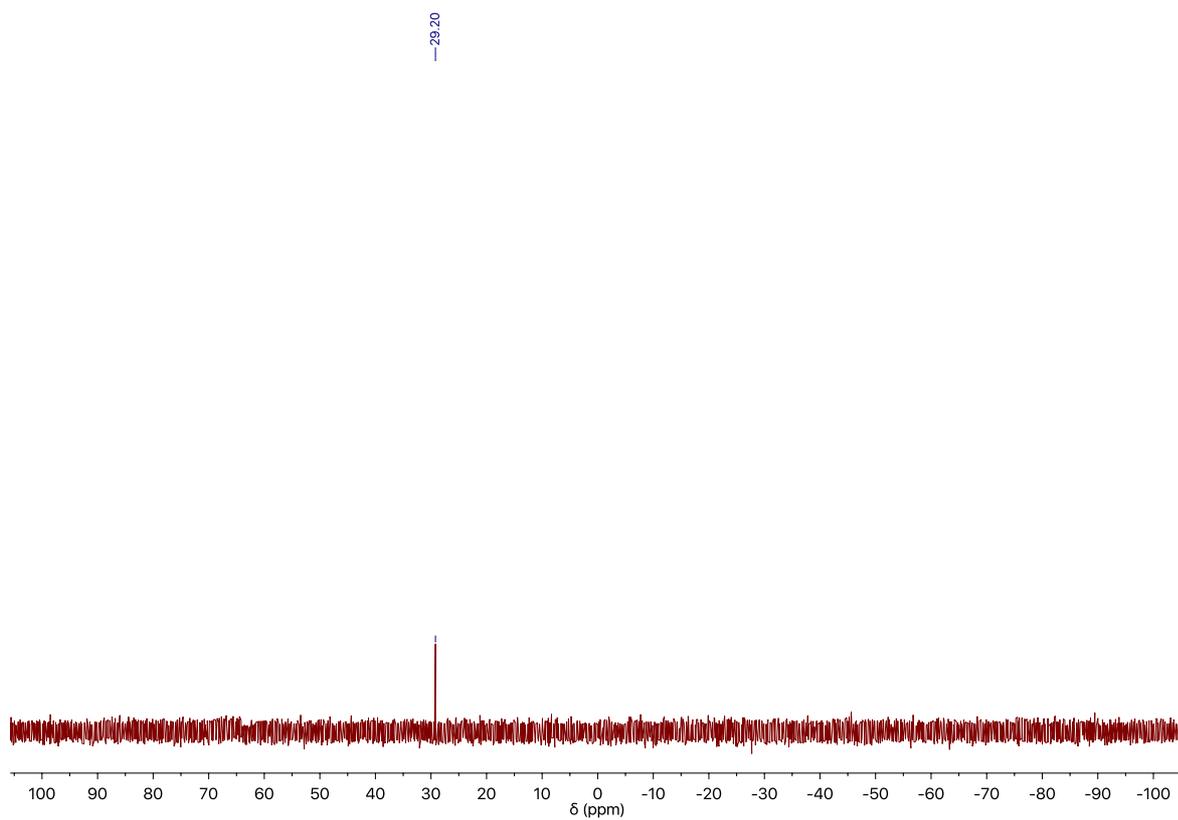


Figura 92. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{SeDmph})_3]$ (11)

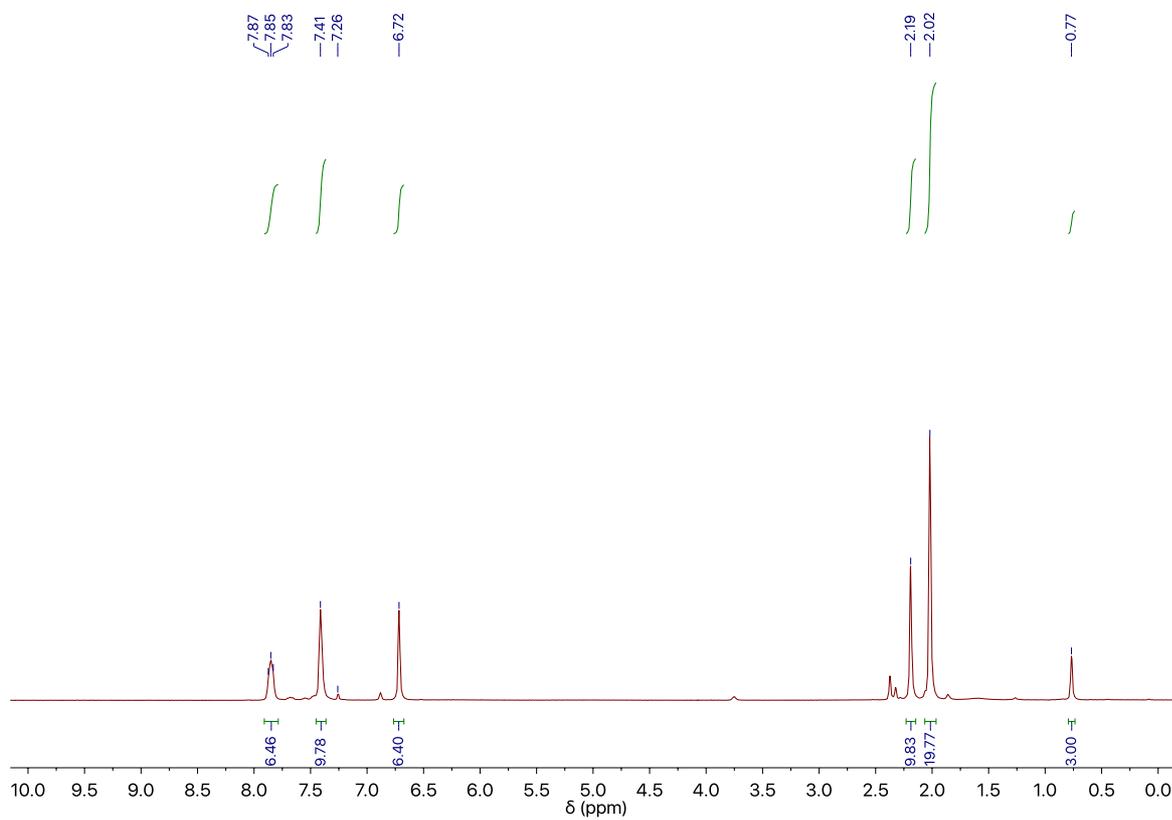


Figura 93. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (12)

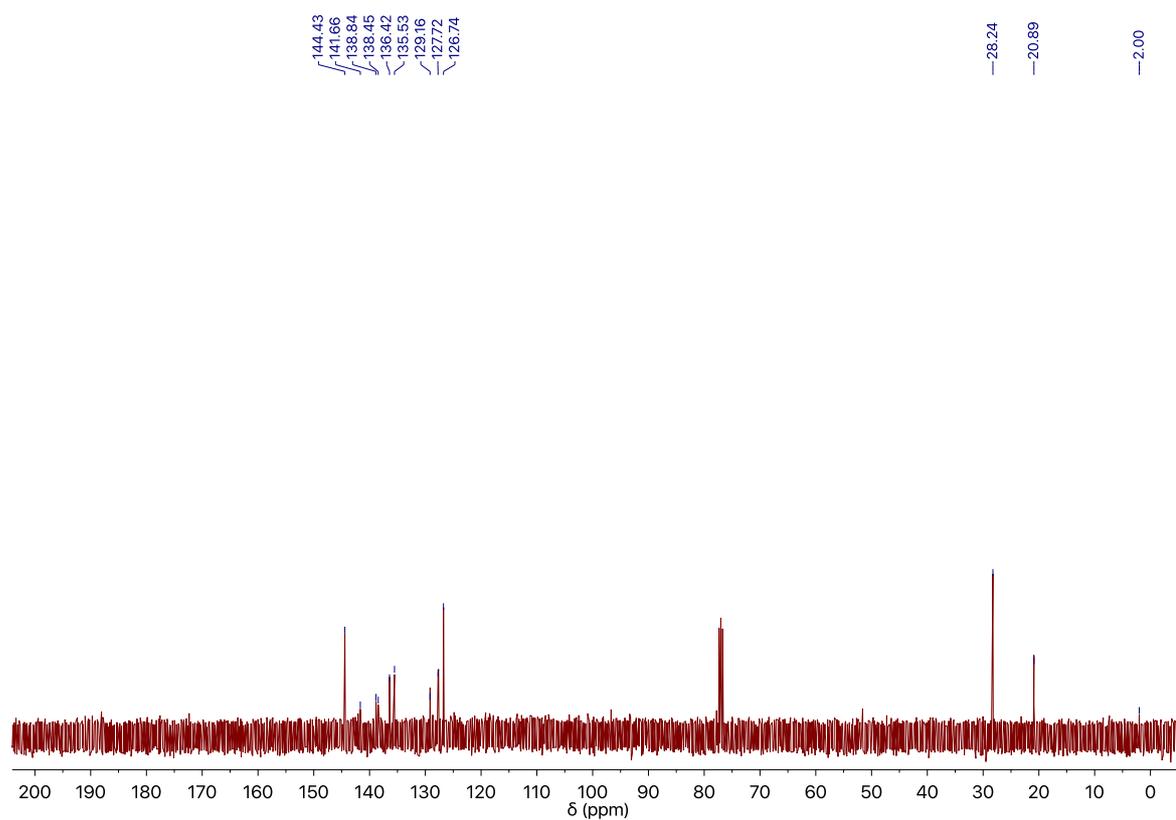


Figura 94. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (12)

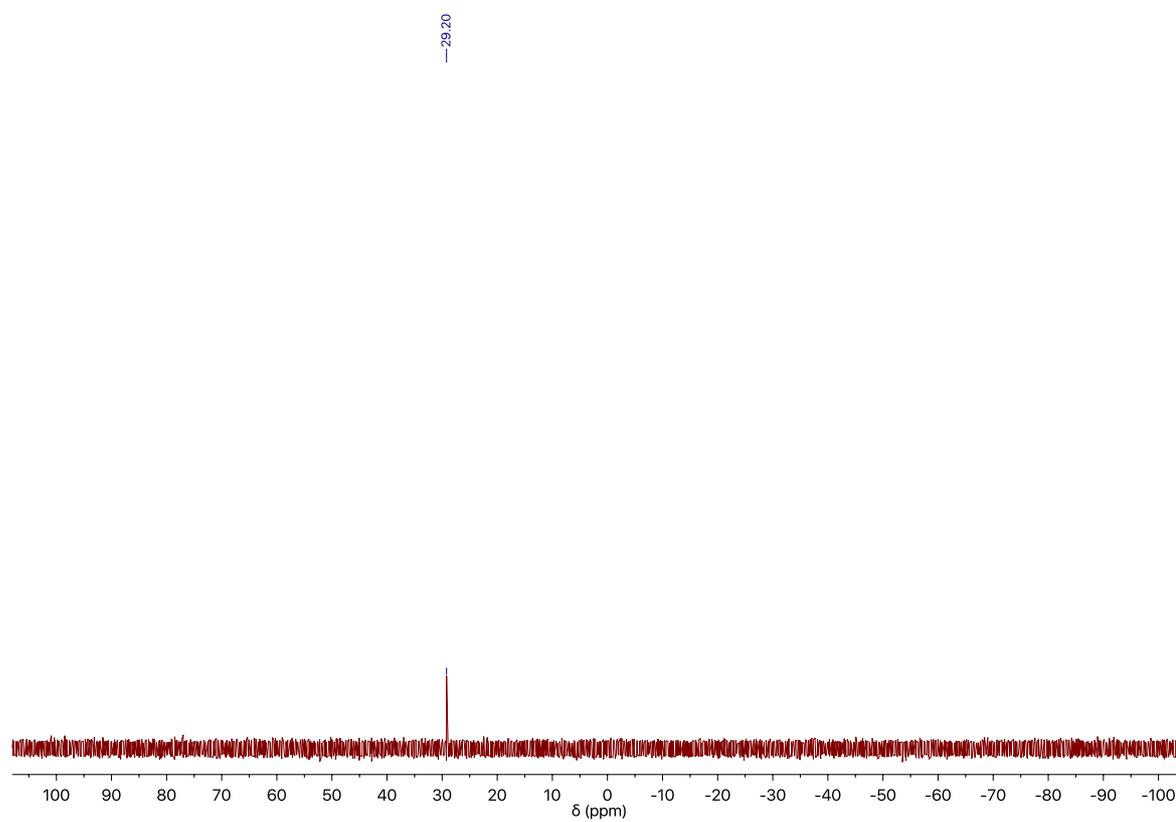


Figura 95. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (12)

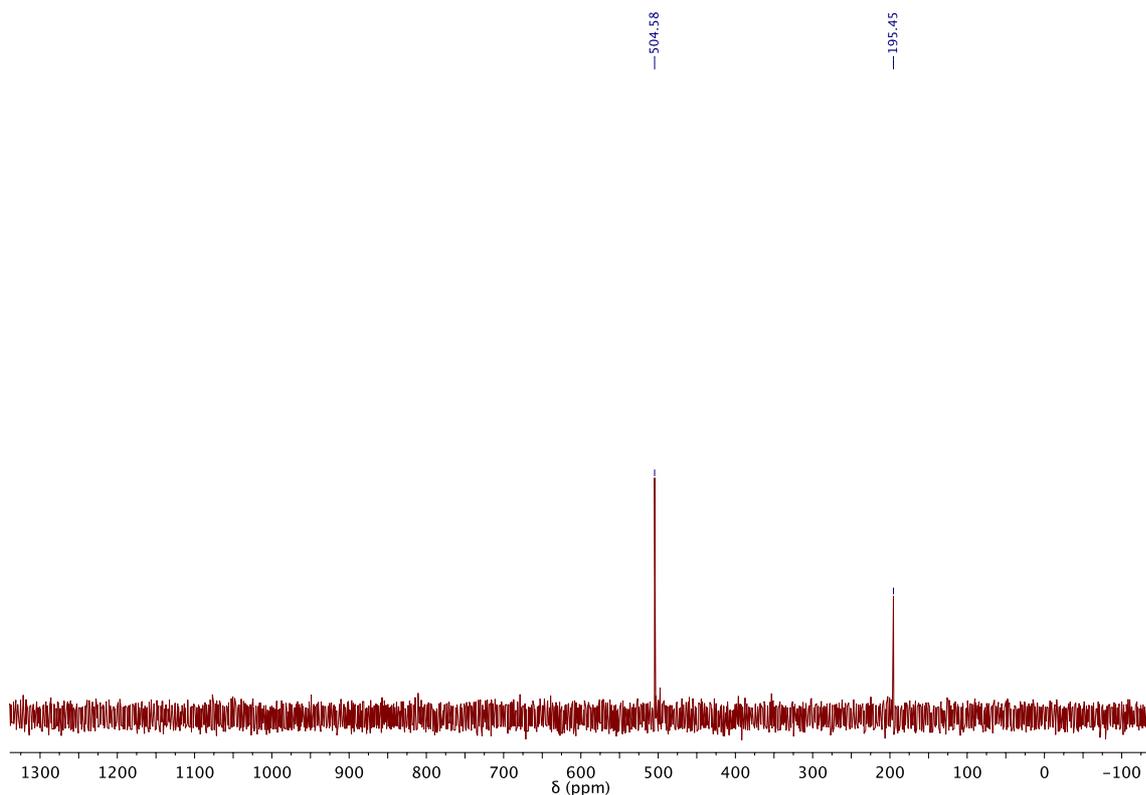


Figura 96. Espectro de RMN de ^{125}Te para $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})(\text{TeMes})_3]$ (**12**)

ANEXO C3 – Dados da Ressonância Magnética Nuclear para os fenilimido complexos de Re^{V} .

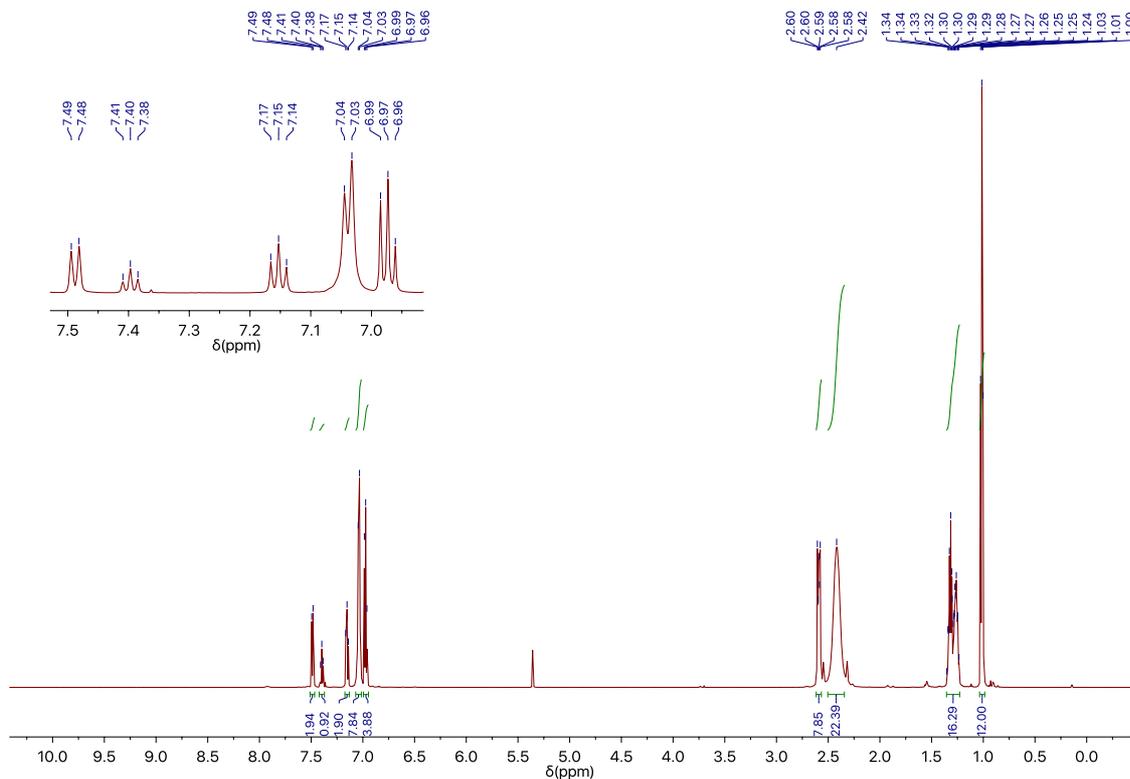


Figura 97. Espectro de RMN de ^1H para $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (**13**)

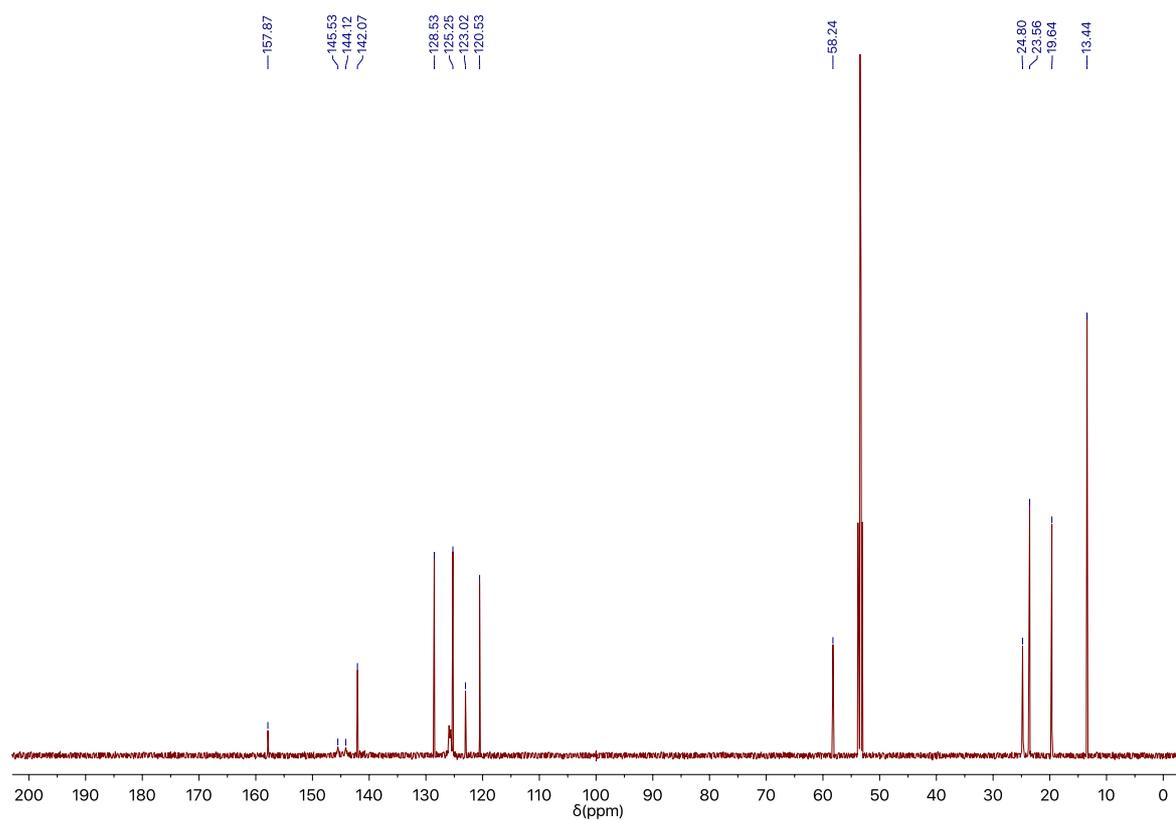


Figura 98. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (**13**)

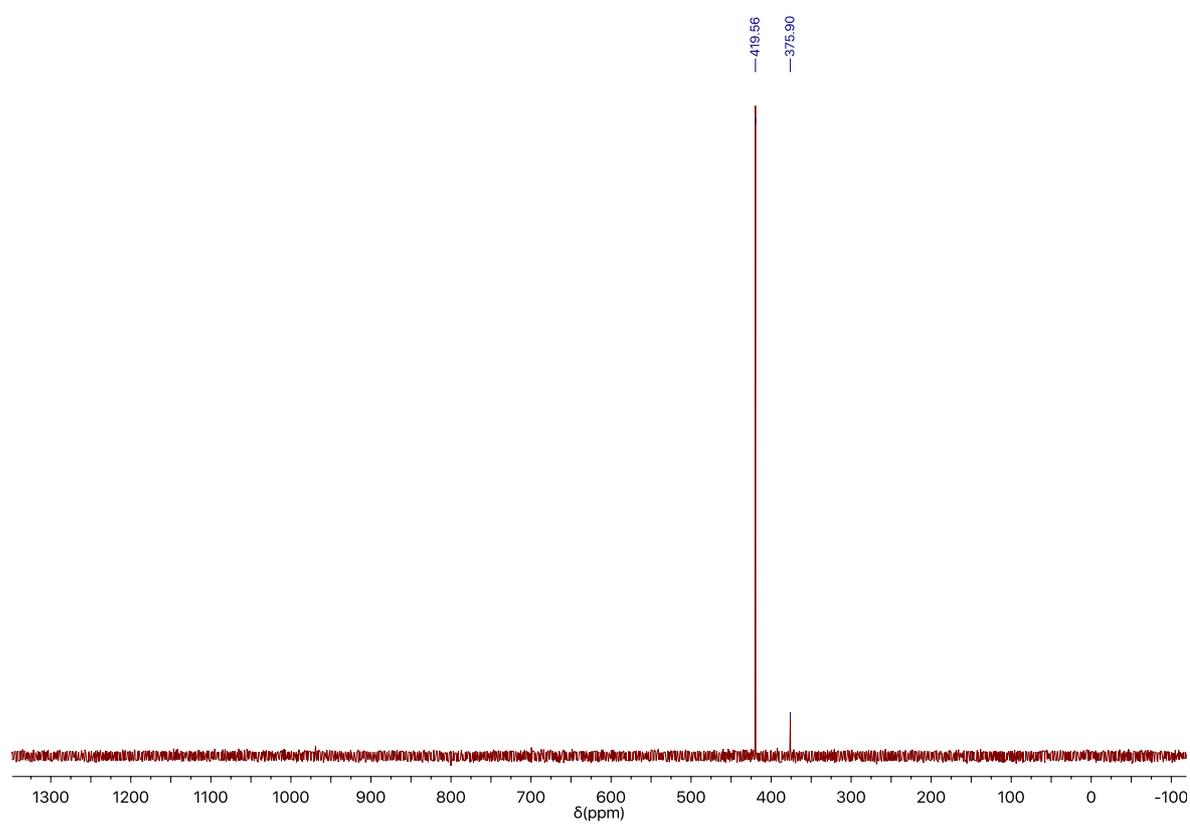


Figura 99. Espectro de RMN de ^{77}Se para $(\text{TBA})[\text{Re}(\text{NPh})(\text{SeDmph})_4]$ (**13**)

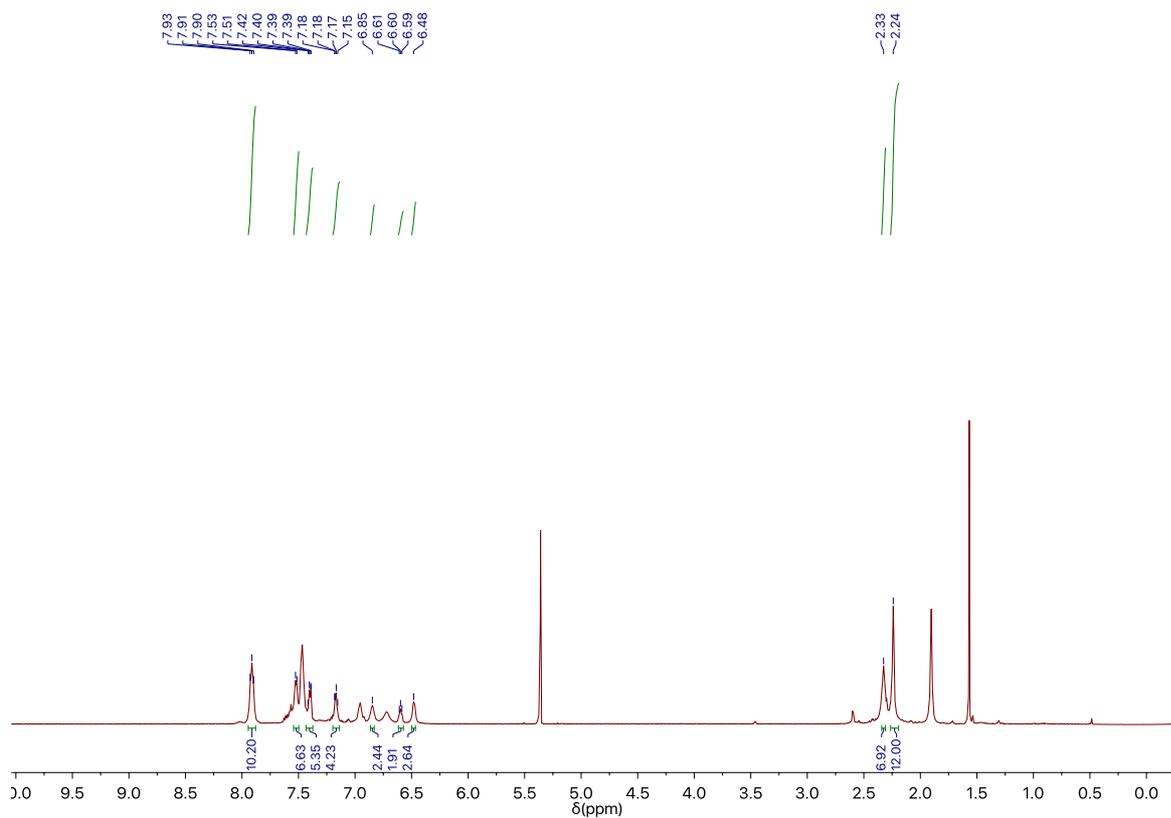


Figura 100. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_4]$ (**14**)

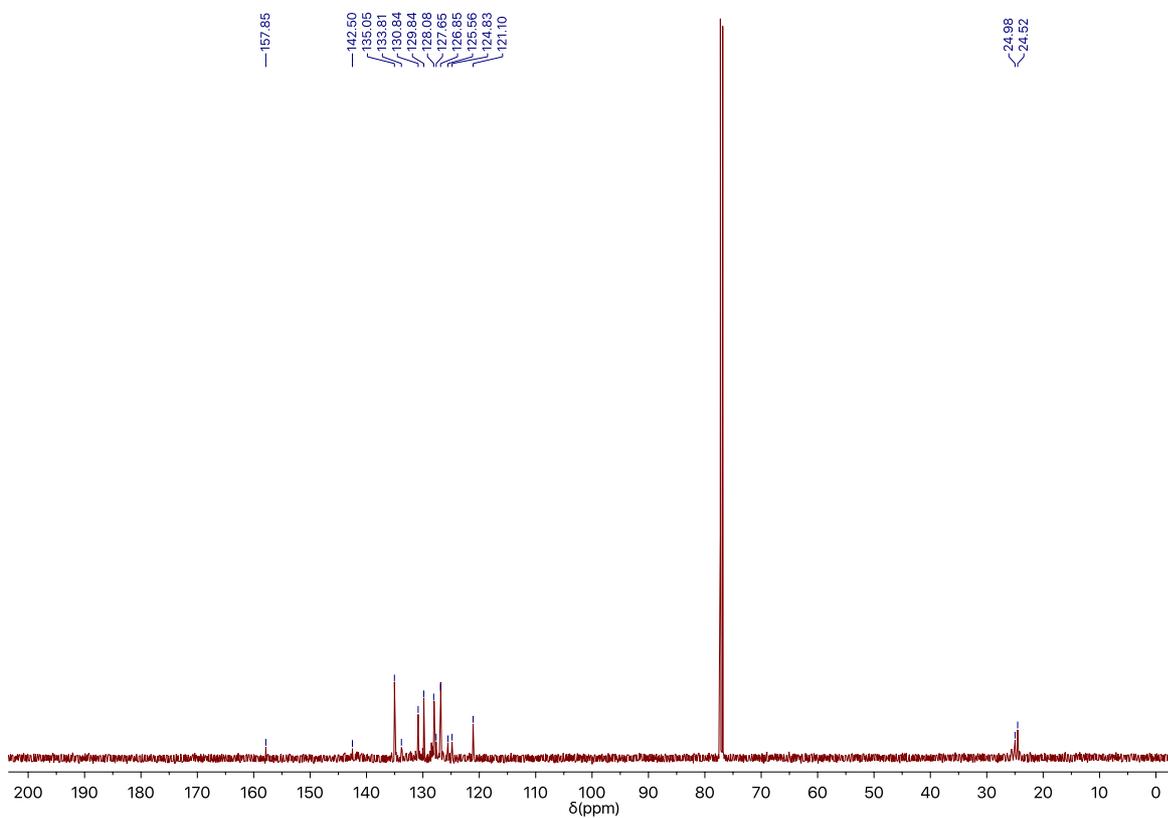


Figura 101. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_4]$ (**14**)

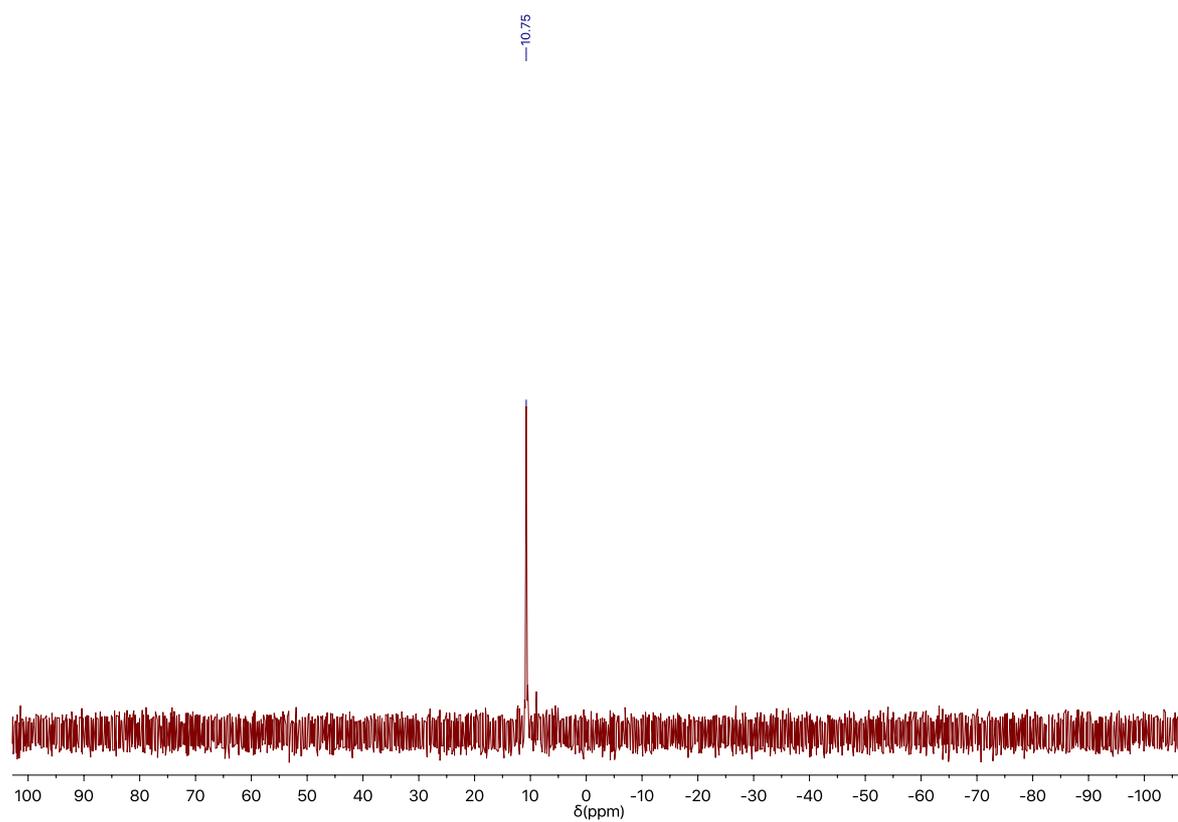


Figura 102. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_4]$ (**14**)

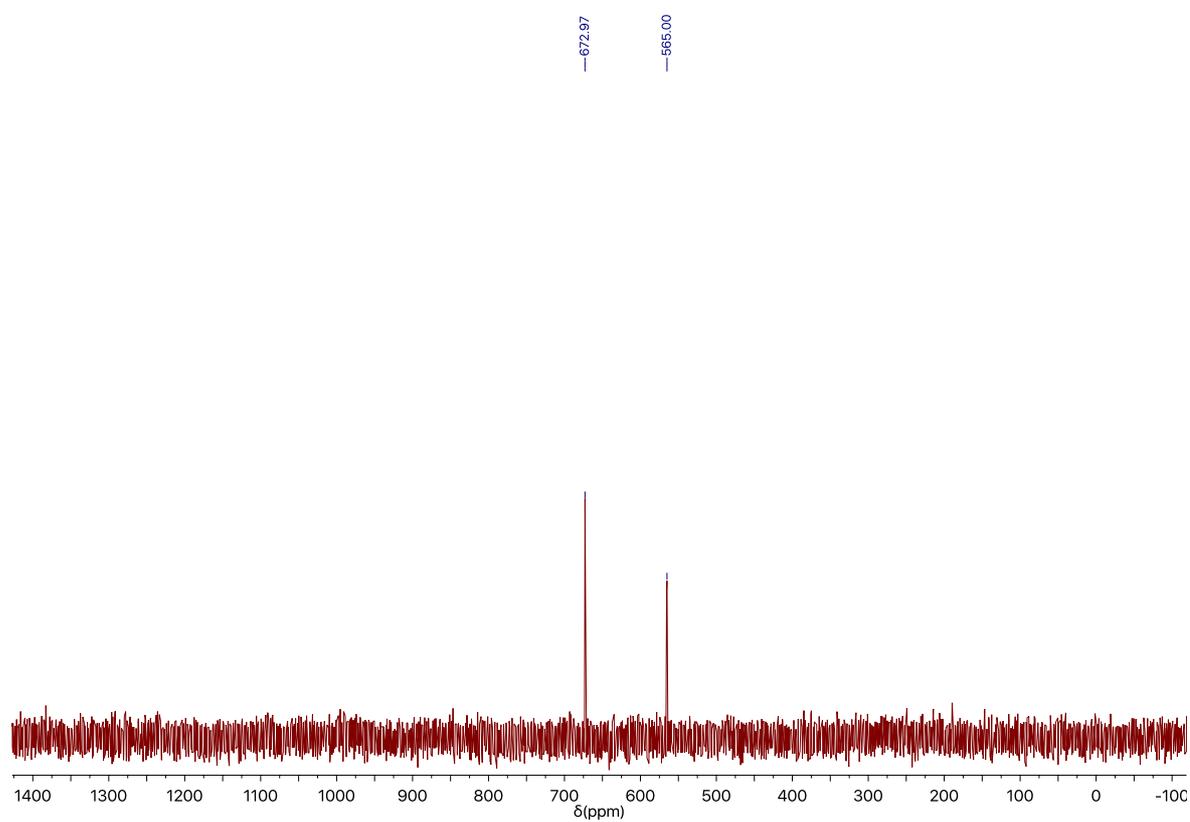


Figura 103. Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)(\text{SeDmph})_4]$ (**14**)

ANEXO C4 – Dados da Ressonância Magnética Nuclear para os complexos de Re^{III} contendo os ligantes dimetilfenilfosfina e nitrosil.

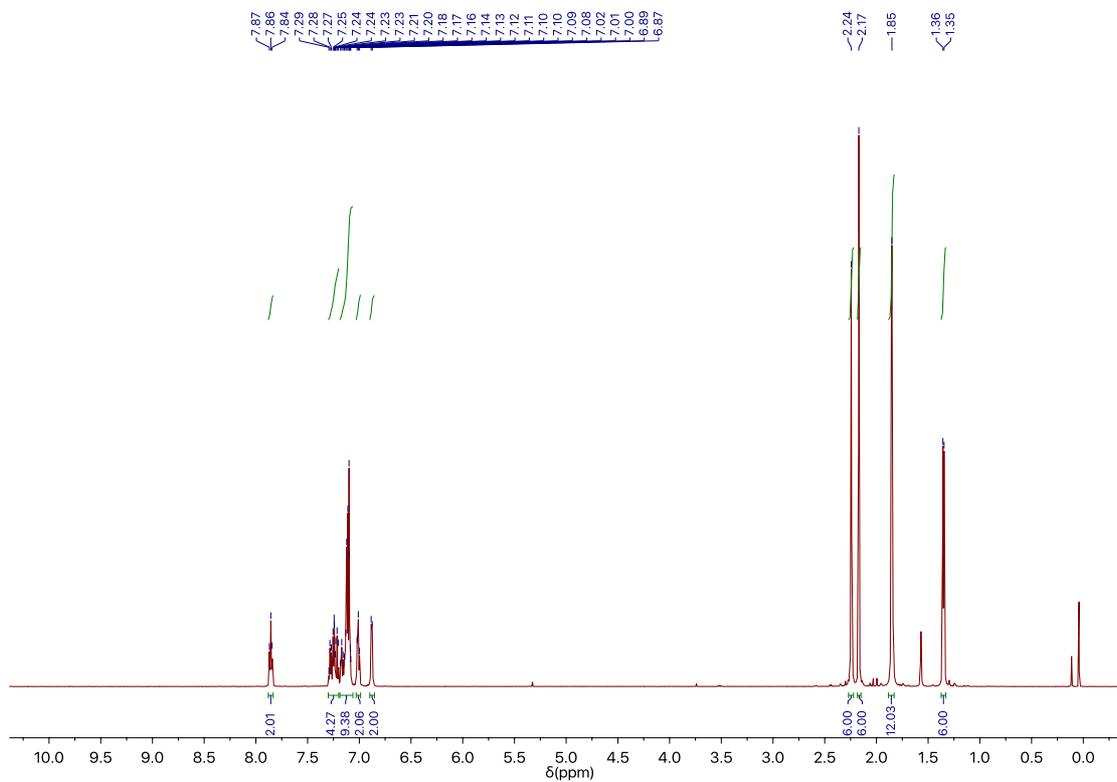


Figura 104. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (**15**)

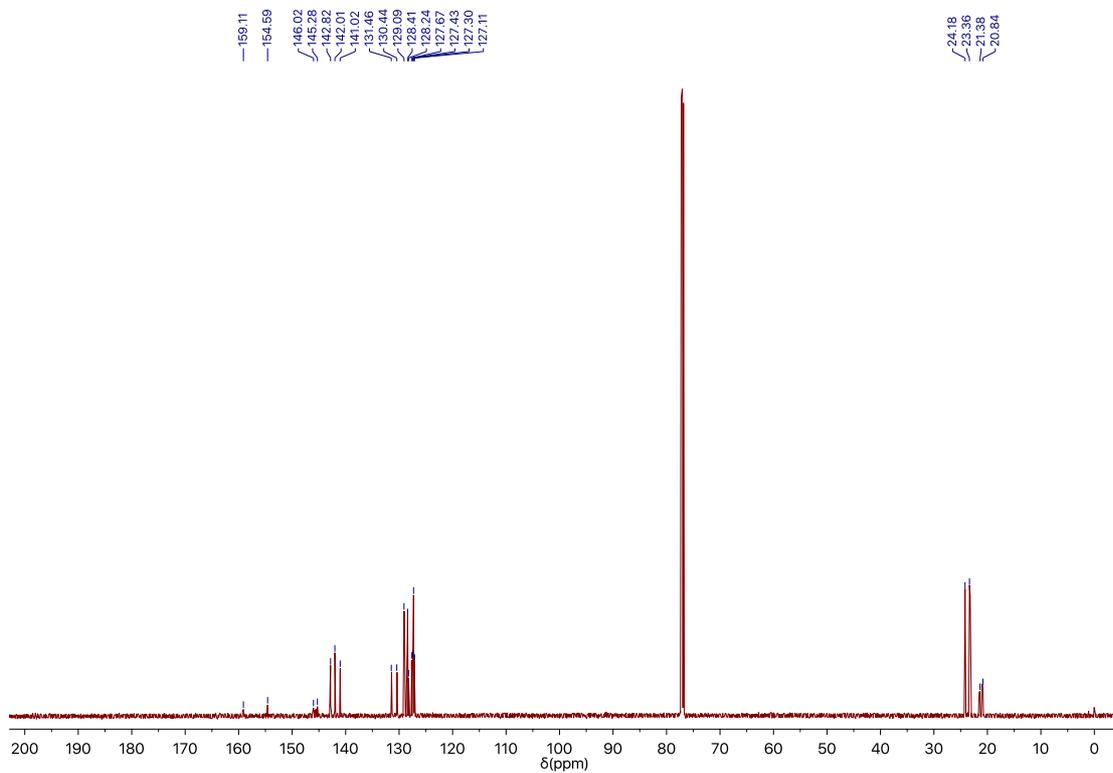


Figura 105. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (**15**)

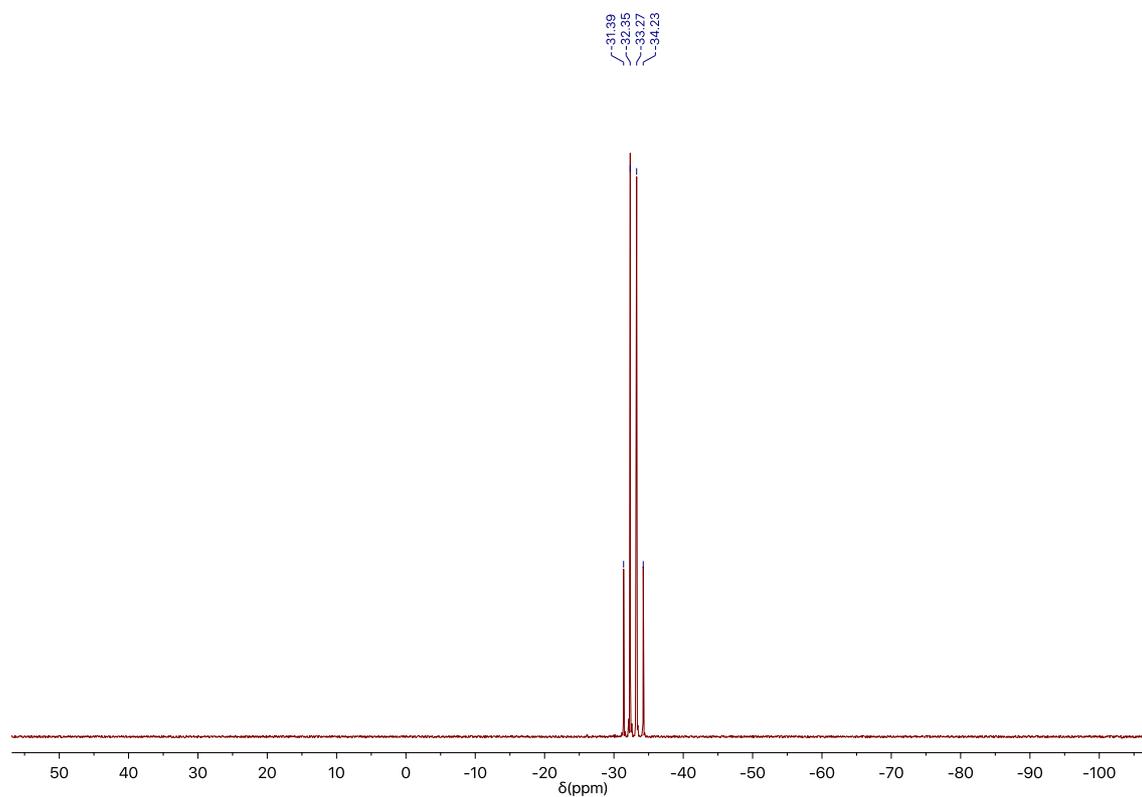


Figura 106. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (**15**)

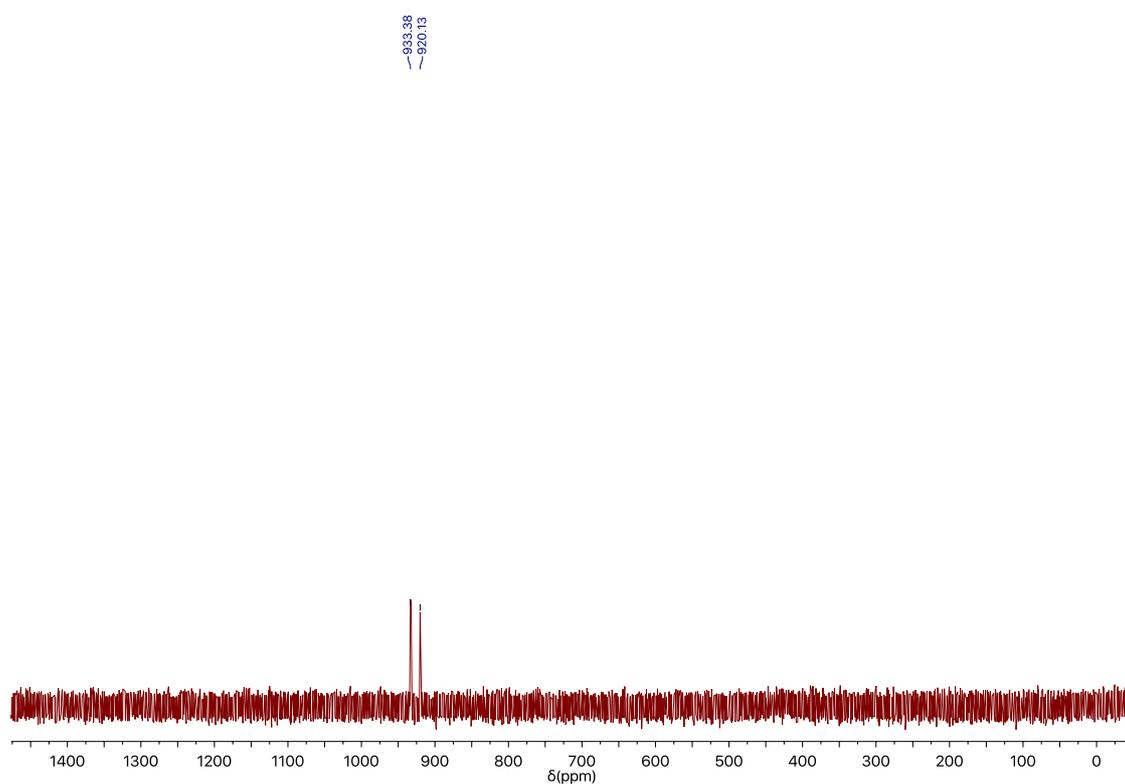


Figura 107. Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{PPhMe}_2)_2(\text{SeDmph})_3]$ (**15**)

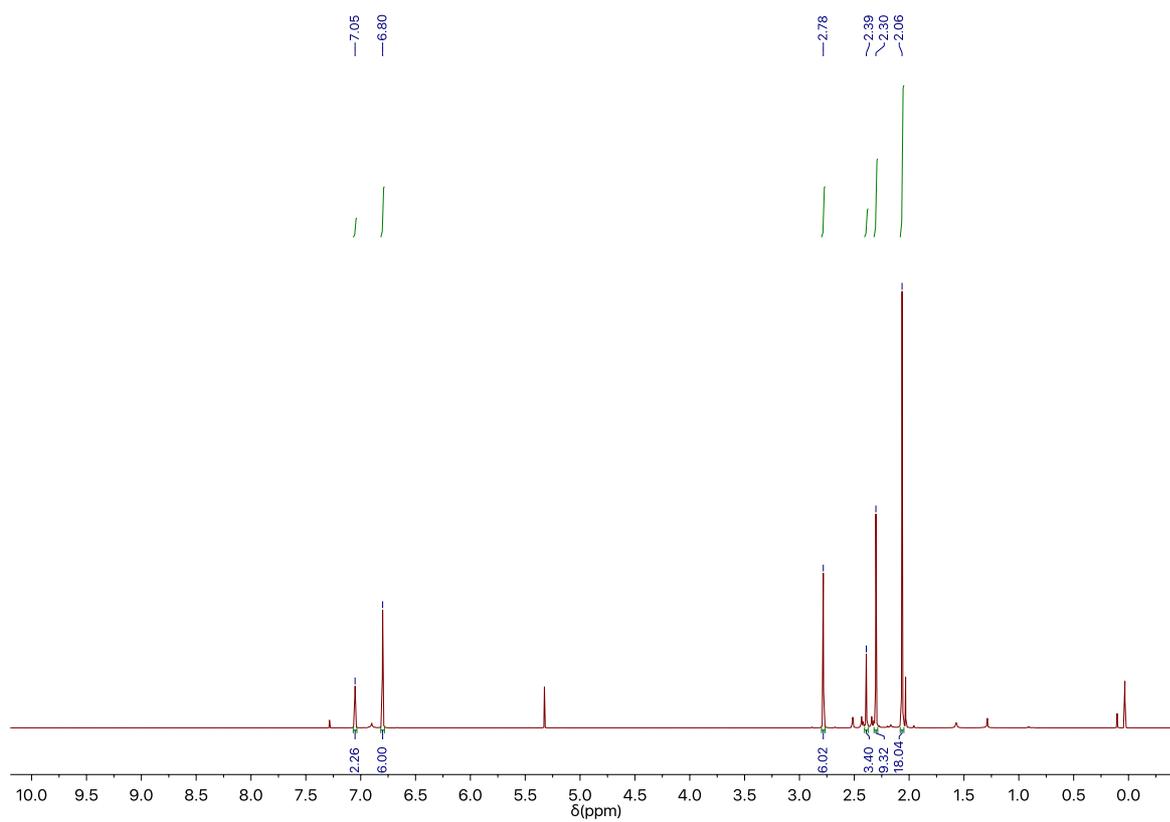


Figura 108. Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (**16**)

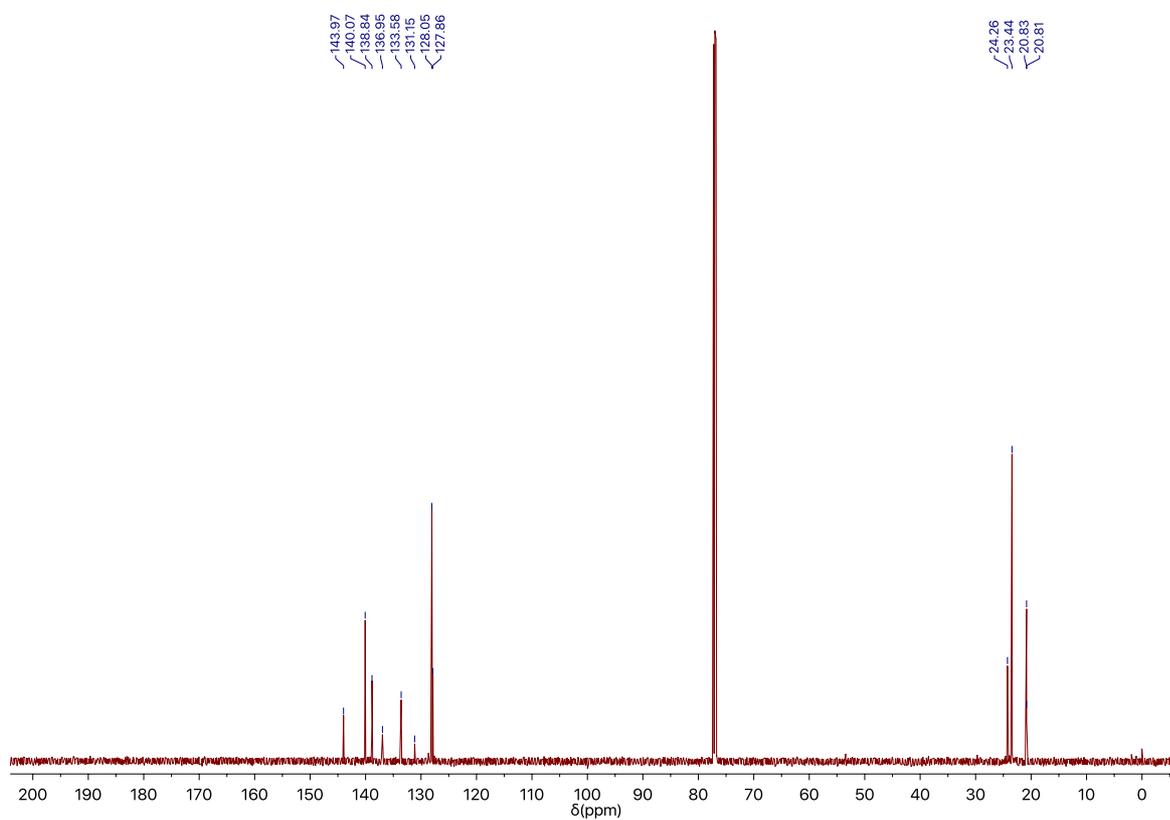


Figura 109. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (**16**)

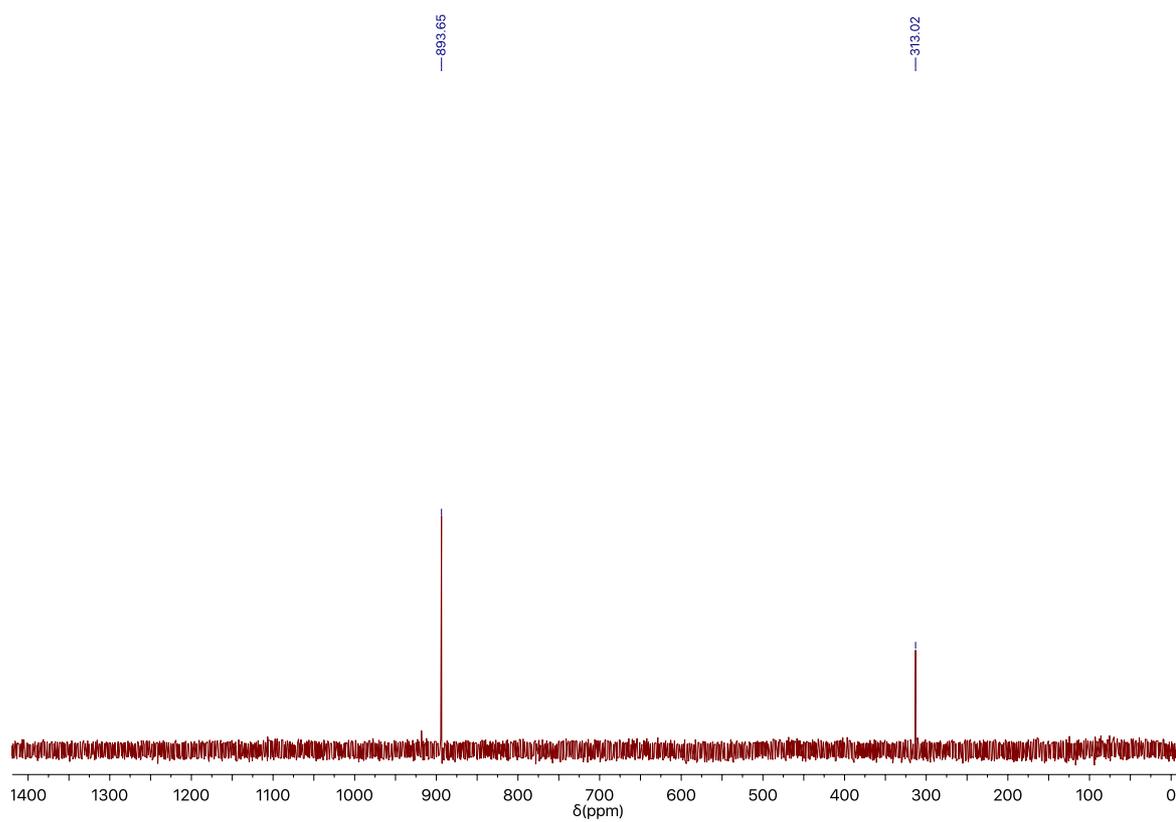


Figura 110. Espectro de RMN de ^{77}Se para $[\text{Re}(\text{NO})(\text{SeMes})_4]$ (16)

ANEXO D – Artigo publicado na revista científica *Dalton Transactions*



Cite this: *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 9280

Received 5th June 2017,
Accepted 15th June 2017
DOI: 10.1039/c7dt02041d
rsc.li/dalton

Technetium complexes with arylselenolato and aryltellurolato ligands†‡

B. Noschang Cabral,^a L. Kirsten,^b A. Hagenbach,^b P. C. Piquini,^c M. Patzschke,^d E. Schulz Lang^{*a} and U. Abram^{ID *b}

Reactions of (NBu₄)[TcOCl₄] or [TcCl₃(PPh₃)₂(CH₃CN)] with *in situ*-prepared lithium arylselenolates and -tellurolates give (NBu₄)[Tc^VO(ArE)₄] (E = Se, Te; Ar = phenyl) and [Tc^{III}(ArE)₃(PPh₃)(CH₃CN)] (E = Se, Te; Ar = phenyl, 2,6-Me₂phenyl, mesityl) complexes, respectively. The products contain square-pyramidal (Tc^V compounds) and trigonal bipyramidal (Tc^{III} complexes) coordinated technetium atoms. Density functional theory calculations indicate that the Tc–chalcogen bonds in the Tc^{III} compounds have a greater bond order than those in the Tc^V compounds.

Introduction

While a large number of technetium complexes with oxygen and sulfur donors have been studied over the recent years,^{1–3} only little is known about the compounds with Tc–Se bonds. Only two oxido- and nitridotechnetium(v) complexes with the very special ligand 1,1-dicyanoethene-2,2-diselenolate (i-mns[−]) have been structurally characterized,^{4,5} and some Tc/Se cluster compounds, such as [Tc₆Se₈I₂] or [Tc₆Se₈(CN)₆]^{4−}, have been isolated from ampulla reactions.^{6,7} An ampulla reaction between elemental technetium and tellurium also gave a polymeric, intermetallic system consisting of [Tc₆Te₈] and Te₇ clusters.⁶ Molecular compounds with Tc–Te bonds, however, have not yet been reported.

Experimental

Materials and methods

All chemicals were of reagent grade and used without further purification. Solvents were dried and used freshly distilled

unless otherwise stated. The syntheses of (NBu₄)[TcOCl₄] and [TcCl₃(PPh₃)₂(CH₃CN)] were performed by following the published procedures.^{8,9} The preparation of (ArE)₂ (Ar = −Ph, −Me₂Ph and −Mesityl; E = Se, Te) derivatives was performed by using the general procedure of Irgolic *et al.*¹⁰

Infrared spectra were measured as KBr pellets on a Shimadzu FTIR spectrometer between 400 and 4000 cm^{−1}. Elemental analysis of ⁹⁹Tc was performed using a Beckmann LS6500 liquid scintillation analyser. NMR spectra were recorded with a JEOL 400 MHz multinuclear spectrometer.

X-ray crystallography

The intensities for the X-ray determinations of (NBu₄)[TcO(SePh)₄], [Tc(2,6-Me₂PhSe)₃(PPh₃)(CH₃CN)] and [Tc(MesitylTe)₃(PPh₃)(CH₃CN)] were collected on a D8 Venture Bruker instrument at 100 K with Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) using a TRIUMPH monochromator. The data for (NBu₄)[TcO(TePh)₄] were measured on a STOE IPDS at $T = 200$ K. Standard procedures were applied for data reduction and absorption correction. Structure solution and refinement were performed with SHELXS-2014 and SHELXL-2014.^{11,12} Hydrogen atom positions were calculated for idealized positions and treated with the ‘riding model’ option of SHELXL. More details on data collections and structure calculations are summarized in Table 1. Additional information on the structure determinations has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (Cambridge, UK).

Synthetic procedures

(TBA)[TcO(SePh)₄] (1)·CH₂Cl₂. To a stirred solution of (PhSe)₂ (78 mg, 0.25 mmol) in 3 mL of a mixture of CHCl₃/MeOH (1 : 2, v/v) was added dropwise a 2 M solution of LiBH₄ in THF (0.25 mL, 0.5 mmol) under an atmosphere of dry argon. The reduction was complete when the yellow color of

^aUniversidade Federal de Santa Maria, Department of Chemistry, Laboratory of Inorganic Materials, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil.

E-mail: eslang@quimica.ufsm.br

^bFreie Universität Berlin, Institute of Chemistry and Biochemistry, Fabeckstr. 34/36, D-14195 Berlin, Germany. E-mail: Ulrich.Abram@fu-berlin.de

^cUniversidade Federal de Santa Maria, Department of Physics, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^dHelmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Ressourcenökologie, 01314 Dresden, Germany

†Dedicated to Prof. Evamarie Hey-Hawkins on the occasion of her 60th birthday.

‡Electronic supplementary information (ESI) available: Tables with bond lengths and angles, spectroscopy data. CCDC 1536444–1536447. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7dt02041d

Table 1 Crystal data and structure determination parameters

	(NBu ₄)[TcO(SePh) ₄] CH ₂ Cl ₂	(NBu ₄)[TcO(TePh) ₄] CH ₂ Cl ₂	[Tc(2,6-Me ₂ PhSe) ₃ (PPh ₃) (CH ₃ CN)]	[Tc(MesitylTe) ₃ (PPh ₃) (CH ₃ CN)]
Formula	C ₄₁ H ₅₈ Cl ₂ NOSe ₄ Tc	C ₄₁ H ₅₈ Cl ₂ NOTe ₄ Tc	C ₄₄ H ₄₅ NPSe ₃ Tc	C ₄₇ H ₅₁ NPTcTe ₃
<i>M_w</i>	1065.62	1260.16	953.66	1141.66
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	15.4526(8)	15.907(2)	10.7142(6)	11.3440(6)
<i>b</i> /Å	18.320(1)	18.392(2)	11.2883(7)	18.514(1)
<i>c</i> /Å	15.7324(8)	16.246(2)	10.301(1)	21.827(1)
α /°	90	90	86.201(2)	87.249(2)
β /°	90.029(2)	90.35(1)	79.812(2)	83.169(2)
γ /°	90	90	68.285(2)	89.829(2)
<i>V</i> Å ³	4453.6(4)	4753(1)	2024.0(2)	4546.3(4)
<i>Z</i>	4	4	2	4
No. reflect.	29 773	22 751	52 493	135 937
No. indep./ <i>R</i> _{int}	4392/0.0421	5191/0.0904	9680/0.0525	18689/0.0975
Restraints/no. param.	0/265	0/233	0/452	60/933
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0.0349/0.0867	0.0464/0.1127	0.0325/0.0679	0.0621/0.1051
GOF	1.025	0.930	1.043	1.110
CCDC code	1536444	1536445	1536446	1536447

diphenyl diselenide disappeared, yielding a colorless solution of Li(SePh). Solid (NBu₄)[TcOCl₄] (50 mg, 0.1 mmol) was added to the solution. After 5 min a dark red precipitate was formed. It was filtered off, washed with 1 mL of MeOH, 5 mL of Et₂O and dried under vacuum. For recrystallization, the obtained solid was dissolved in 1 mL of CH₂Cl₂ and 1 mL MeOH was added. Upon standing at -10 °C for 3 days, the CH₂Cl₂ slowly evaporated and dark green crystals could be isolated by filtration from the remaining methanol. Yield: 60% (59 mg). Elemental analysis: calcd for C₄₁H₅₈NOSe₄TcCl₂: Tc, 9.2%. Found: Tc, 9.5%. IR (KBr, cm⁻¹): 3053 (w), 2958 (m), 2871 (w), 1579 (m), 1476 (s), 1437 (w), 1383 (w), 1301 (w), 1066 (w), 1024 (m), 1000 (w), 940 (s), 897 (m), 736 (vs), 691 (s), 663 (w), 472 (m). ¹H NMR (CD₂Cl₂, ppm) δ = 7.53–7.78 (m, 8H), 7.10–7.28 (m, 12H), 2.70–2.86 (m, 8H), 1.25–1.42 (m, 16H), 0.96 (t, *J* = 7.2 Hz, 12H). ¹³C NMR (CD₂Cl₂, ppm) δ = 137.7, 131.4, 127.4, 125.8, 58.7, 23.7, 19.6, 13.4. ⁷⁷Se NMR (CDCl₃, ppm) δ = 463.7.

(TBA)[TcO(TePh)₄] (2)·CH₂Cl₂. To a stirred solution of (PhTe)₂ (102 mg, 0.25 mmol) in 3 mL of CHCl₃/MeOH (1 : 2, v/v) was added dropwise a 2 M solution of LiBH₄ in THF (0.25 mL, 0.5 mmol) under an atmosphere of dry argon. The reduction was complete when the red color of diphenyl ditelluride disappeared, yielding a colorless solution of Li(TePh). Solid (NBu₄)[TcOCl₄] (50 mg, 0.1 mmol) was added to the solution and after 5 min a dark brown precipitate was formed. It was filtered off, washed with 1 mL of MeOH, 5 mL of Et₂O and dried under vacuum. Recrystallization was done as described for compound 1 and dark brown crystals were obtained. Yield: 57% (67 mg). Elemental analysis: calcd for C₄₁H₅₈NOTe₄TcCl₂: Tc, 8.4%. Found: Tc, 8.9%. IR (KBr, cm⁻¹): 3045 (m), 2956 (w), 2872 (w), 1570 (s), 1469 (s), 1431 (s), 1379 (w), 1323 (w), 1176 (w), 1062 (w), 1014 (m), 997 (m), 894 (s), 726 (vs), 688 (s), 650 (w), 451 (m). ¹H NMR (CD₂Cl₂, ppm) δ = 7.73–7.90 (m, 8H), 7.04–7.25 (m, 12H), 3.00 (t, *J* = 8.9 Hz, 8H), 1.47–1.54 (m, 8H), 1.38 (h, *J* = 7.3 Hz, 8H), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H). ¹³C NMR

(CD₂Cl₂, ppm) δ = 137.5, 129.2, 128.0, 127.6, 58.8, 23.8, 19.7, 13.0. ¹²⁵Te NMR (CDCl₃, ppm) δ = 593.0.

[Tc(2,6-Me₂PhSe)₃(PPh₃)(CH₃CN)] (3). To a stirred solution of (2,6-Me₂PhSe)₂ (73 mg, 0.2 mmol) in 3 mL of a mixture of CHCl₃/MeOH (1 : 2, v/v) was added dropwise a 2 M solution of LiBH₄ in THF (0.2 mL, 0.4 mmol). The reduction of the diselenide was complete when the yellow color of the solution disappeared, yielding a colorless solution of Li(Me₂-PhSe). Solid [TcCl₃(PPh₃)₂(CH₃CN)] (77 mg, 0.1 mmol) was added to the solution, which slowly dissolved. The clear solution was filtered and after 10 min a dark green solid precipitated. It was filtered off, washed with 1 mL of MeOH, 2 mL of Et₂O and dried under vacuum. Recrystallization from CH₃CN/CH₂Cl₂ (1 mL : 1 mL) by slow evaporation at -10 °C yielded dark green crystals. Yield: 68% (65 mg). Elemental analysis: calcd for C₄₇H₅₁NPSe₃Tc: Tc, 10.36%. Found: Tc, 10.30%. IR (KBr, cm⁻¹): 3430 (w), 3365 (w), 3047 (w), 2977 (m), 2278 (w), 1913 (w), 1585 (w), 1500 (s), 1488 (s), 1461 (s), 1439 (s), 1405 (s), 1370 (m), 1179 (s), 1095 (s), 1009 (s), 899 (w), 795 (m), 776 (m), 695 (s), 625 (w), 524 (s). ¹H NMR (CDCl₃, ppm) δ = 7.78–7.88 (m, 6H), 7.38–7.46 (m, 9H), 6.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 6.83 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H), 1.99 (s, 18H), 0.93 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) δ = 142.5, 142.0, 137.0, 136.6, 134.9, 129.4, 127.7, 126.6, 126.3, 24.1, 1.6. ³¹P NMR (CDCl₃; δ , ppm): 29.2.

[Tc(MesitylSe)₃(PPh₃)(CH₃CN)] (4). (MesitylSe)₂ (80 mg, 0.2 mmol) was dissolved in 3 mL of a mixture of CHCl₃/MeOH (1 : 2, v/v), and a 2 M solution of LiBH₄ in THF (0.2 mL, 0.4 mmol) was added dropwise under an atmosphere of dry argon. The reduction of the diselenide was complete when the yellow colour of the solution disappeared, giving a colorless solution of Li(MesitylSe). Solid [TcCl₃(PPh₃)₂(CH₃CN)] (77 mg, 0.1 mmol) was added to the solution. It dissolved within a period of 10 min, and after further 10 min, a dark green precipitate was formed. It was filtered off, washed with 1 mL of MeOH, 2 mL of Et₂O and dried under vacuum. Recrystallization from CH₃CN/CH₂Cl₂ (1 mL : 1 mL) by slow

evaporation at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gave dark green crystals. Yield: 73% (73 mg). Elemental analysis: calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{NPTcSe}_3$: Tc, 9.9%. Found: Tc, 10.1%. IR (KBr, cm^{-1}): 3062 (w), 2920 (m), 2850 (m), 2380 (w), 1589 (m), 1483 (m), 1454 (m), 1437 (s), 1409 (s), 1363 (m), 1313 (w), 1172 (m), 1155 (s), 1120 (s), 1083 (m), 1072 (m), 1026 (m), 997 (m), 899 (w), 819 (m), 746 (m), 725 (s), 694 (s), 675 (m), 540 (s), 503 (m), 486(w) 449 (w). ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.71\text{--}7.37$ (m, 15H), 7.26 (s, 6H), 2.43 (s, 9H), 2.21 (s, 18H), 1.25 (s, 3H). ^{31}P NMR (CDCl_3 ; δ , ppm): 30.0. ^{77}Se NMR (CDCl_3 , ppm) $\delta = 370.7$.

[Tc(MesitylTe)₃(PPh₃)₂(CH₃CN)] (5). (MesitylTe)₂ (99 mg, 0.2 mmol) was dissolved in 3 mL of a mixture of $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:2, v/v), and a 2 M solution of LiBH_4 in THF (0.2 mL, 0.4 mmol) was added dropwise under an atmosphere of dry argon. The reduction of the ditelluride was complete when the red color of the solution disappeared, giving a colorless solution of $\text{Li}(\text{MesitylTe})$. Solid $[\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ (77 mg, 0.1 mmol) was added to the solution. It dissolved within a period of 10 min, and after further 10 min, a dark red precipitate was formed. It was filtered off, washed with 1 mL of MeOH, 2 mL of Et_2O and dried under vacuum. Recrystallization from $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 mL:1 mL) by slow evaporation at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gave dark red crystals. Yield: 62% (71 mg). Elemental analysis: calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{NPTcTe}_3$: Tc, 8.7%. Found: Tc, 8.7%. IR (KBr, cm^{-1}): 3049 (w), 2959 (m), 2914 (m) 2274 (w), 1579 (w), 1486 (w), 1459 (m), 1439 (s), 1379 (w), 1297 (w), 1192 (w), 1090 (m), 1033 (w), 899 (w), 849 (s), 750 (s), 724 (w), 697 (s), 546 (m), 523 (s), 447(w). ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.79\text{--}7.91$ (m, 6H), 7.22–7.45 (m, 9H), 6.72 (s, 6H), 2.19 (s, 9H), 2.02 (s, 18H), 0.77 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) $\delta = 143.7, 141.7, 138.8, 138.5, 136.4, 135.5, 129.2, 126.7, 126.7, 28.2, 20.1, 2.0$. ^{31}P NMR (CDCl_3 ; δ , ppm): 29.2. ^{125}Te NMR (CD_2Cl_2 , ppm) $\delta = 504.6$.

Results and discussion

Mild reduction of diaryldiselenides or diarylditellurides is a facile and controllable approach to obtain organic selenolates and even tellurolates as ligands for transition metal complexes. $\text{Li}(\text{BH}_4)$ has proven to be a suitable reducing agent. The relatively good solubility of LiBH_4 and the low solubility of the formed LiCl in organic solvents are clear advantages over NaBH_4 .¹³ It can be used in 2 M THF solution, which allows reduction of diaryldiselenides and -ditellurides in alcoholic solution and gives access to the desired organochalcogenolates in exactly controllable amounts. This fact is a major prerequisite for the synthesis of Tc(v) and Tc(III) complexes with such arylchalcogenolates. Particularly, the oxidotechnetium(v) core readily undergoes further reduction in the presence of an excess of reducing agents, which makes such reactions frequently less controllable.

Treatment of $(\text{SePh})_2$ or $(\text{TePh})_2$ with $\text{Li}(\text{BH}_4)$ in a mixture of $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ gives the corresponding selenolates and tellurolates in quantitative yields. The progress of the reaction can readily be followed by the fading of the yellow or red colours of

the starting materials. The resulting lithium selenolates and tellurolates are colourless and readily react with $(\text{NBu}_4)[\text{TcOCl}_4]$ in clean reactions and form green (Se) and brown (Te) complexes with the composition $(\text{NBu}_4)[\text{TcO}(\text{EPh})_4]$ (compounds 1 and 2, Fig. 1).

The products precipitate from the reaction mixture and can be recrystallized from chloroform or dichloromethane/methanol mixtures. It is essential to conduct the recrystallization at low temperatures, since the compounds are not stable in solution. They slowly decompose with the formation of the corresponding diselenide or ditelluride as could clearly be seen from the recorded ^{77}Se and ^{125}Te NMR spectra. The signals of the complexes 1 and 2 were detected at 463.7 and 593.0 ppm, respectively. This is a region, where also the signals of other arylselenolato and aryltellurolato ligands of transition metal complexes appear.¹⁴ Additionally, signals of $(\text{SePh})_2$ and $(\text{TePh})_2$ were found. Their relative intensities strongly increase with longer data acquisition times. For the short measurements of ^1H and ^{13}C spectra, this decomposition does not play a role. The IR spectra of the compounds show the $\text{Tc}=\text{O}$ stretches as medium bands at 1024 (1) and 1014 cm^{-1} (2), which is in the typical range for five-coordinate oxidotechnetium(v) complexes with monodentate ligands.^{2,15}

Single crystals of 1 and 2 have been obtained from slow evaporation of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ solutions in a deep freezer. The already mentioned instability of the compounds in solution and the progressive reformation of diaryldichalcogenides (and TcO_2 and TcO_4^-) prevent the formation of single crystals for X-ray diffraction at ambient temperature. The formation of the decomposition products is not the result of an internal 'reductive elimination', but most probably due to the influence of traces of water and oxygen, which cannot completely be

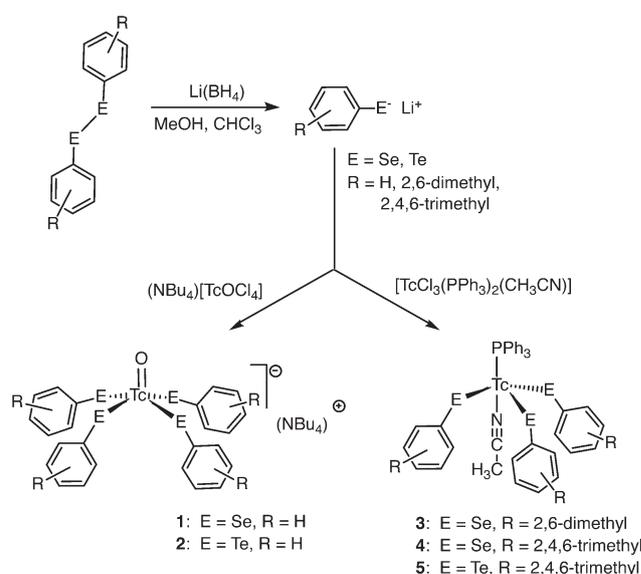


Fig. 1 Synthesis of the selenolato and tellurolato complexes of the present study.

avoided during the handling of such small amounts of radioactive substances.

Fig. 2 shows the structures of the complex anions of compounds **1** and **2**. Selected bond lengths and angles are summarized in Table 2. The technetium atoms are five-coordinate with the oxido ligands as the apexes of square pyramids. The basal planes of the pyramids are formed by the chalcogen atoms. The Tc–Se bond lengths of compound **1** are in the same order as those in the $[\text{TcO}(\text{i-mns})_2]^-$ anion,⁴ while the corresponding nitridotechnetate(v) complex $[\text{TcN}(\text{i-mns})_2]^{2-}$ contains Tc–Se bonds between 2.508(2) and 2.520(2) Å.⁵ The O–Tc–chalcogen angles are all significantly larger than 90°. This brings the technetium atoms in positions, which are approximately 0.6 Å above the basal planes of the square pyramids. This so-called ‘roof-effect’ is a consequence of the steric bulk of the double-bonded oxido ligands. Similar observations have been reported for other multiply bonded ligands such as nitrido or imido ones.¹⁷

Since **2** is the first molecular compound with a technetium–tellurium bond, the Tc–Te distances can only be compared with those in the polymeric of $[\text{Tc}_6\text{Te}_{15}]$ cluster, which contains Tc–Te bonds with an average value of 2.678 Å inside the $[\text{Tc}_6\text{Te}_8]$ cluster subunit and longer axial Tc–Te distances of 2.712 Å between the cluster Tc atoms and tellurium atoms of a connecting $[\text{Te}_7]$ unit.⁷

Reactions between the technetium(III) complex $[\text{TcCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ and freshly prepared 2,6-dimethylphenylselenolate or mesitylselenolate or -tellurolate give green or red crystals of $[\text{Tc}(2,6\text{-Me}_2\text{PhSe})_3(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**3**), $[\text{Tc}(\text{MesitylSe})_3(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**4**) or $[\text{Tc}(\text{MesitylTe})_3(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**5**), respectively. Similar to the Tc(v) complexes described above, the novel Tc(III) compounds are infinitely

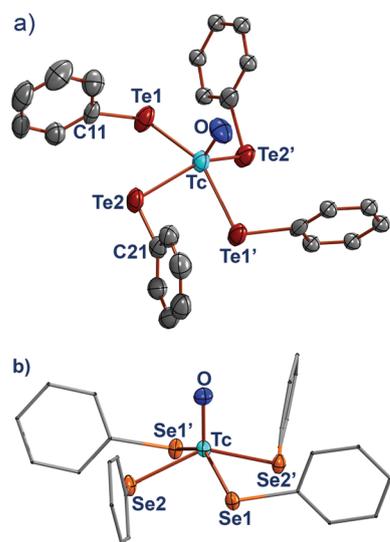


Fig. 2 Structures of the complex anions of compounds **2** (a) and **1** (b).¹⁶ The tetrabutylammonium cations, the solvent CH_2Cl_2 and hydrogen atoms have been omitted for clarity. The ‘roof effect’ due to the double bonded oxido ligands caused O–Tc–Se/Te bonds between 108 and 110°,¹⁷ which is visualized for the selenium compound.

Table 2 Selected bond lengths (Å) and angles (°) in the complex anions of **1** and **2**

	$[\text{TcO}(\text{SePh})_4]^-$	$[\text{TcO}(\text{TePh})_4]^-$
Tc–O	1.655(4)	1.662(6)
Tc–Se1/Te1	2.4727(4)	2.6622(6)
Tc–Se2/Te2	2.4765(4)	2.6567(6)
O–Tc–Se1/Te1	109.44(1)	108.19(2)
O–Tc–Se2/Te2	109.32(1)	110.04(2)

stable as solids, but decompose in solution at ambient temperature with the formation of the corresponding diaryldichalcogenides. Thus, all purification and crystallization operations in solution had to be done at low temperatures and/or as quickly as possible. The ⁷⁷Se and ¹²⁵Te resonances of compounds **4** and **5** have been detected at 370.7 and 504.6 ppm, respectively and the resonance of compound **3** could not be determined due to a rapid decomposition of the complex in solution and the formation of $(2,6\text{-Me}_2\text{PhSe})_2$. Also in the spectra of **4** and **5**, considerable amounts of the dichalcogenides were detected, which is due to the long data acquisition times of the ⁷⁷Se and ¹²⁵Te NMR spectra and not due to impure samples as is seen from the corresponding ¹H and ¹³C spectra.

The molecular structures of compounds **3** and **5** are shown in Fig. 3 and 4. Selected bond lengths and angles are given in Table 3. The technetium atoms are five-coordinate with the three selenium or tellurium atoms forming the basal planes of trigonal bipyramids with the PPh_3 and the acetonitrile ligands in axial positions. The trigonal bipyramidal arrangement of the ligand makes the d^4 complexes diamagnetic as is confirmed by the detection of well-resolved NMR spectra (*vide supra*). The Tc–Se and the Tc–Te bonds are markedly shorter than those in the oxidotechnetium(v) complexes, where an optimal overlap of the bonding orbitals is hindered by the ‘roof-effect’ due to the Tc=O double bond. The steric demand of this bond pushes the equatorial ligands out of the equator-

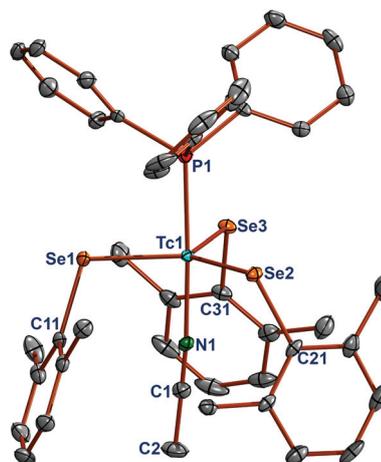


Fig. 3 Molecular structure of complex **3**.¹⁶ Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

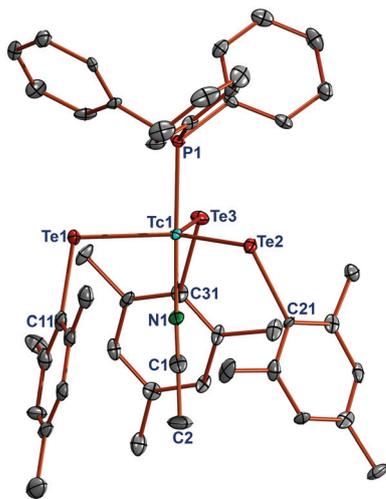


Fig. 4 Molecular structure of complex **5**.¹⁶ Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

Table 3 Selected bond lengths (Å) and angles (°) in **3** and **5** (in the latter case for two crystallographically independent species)

	3	5
Tc1–P1	2.3372(8)	2.330(2)/2.321(2)
Tc–Se1/Te1	2.3884(4)	2.5561(8)/2.5553(8)
Tc–Se2/Te2	2.3726(4)	2.5695(8)/2.5590(7)
Tc–Se3/Te3	2.3760(4)	2.5550(8)/2.5705(7)
Tc–N1	2.099(2)	2.082(6)/2.082(6)
P1–Tc1–Se1/Te1	87.72(2)	90.44(5)/89.69(5)
P1–Tc1–Se2/Te2	89.52(2)	88.08(5)/89.42(5)
P1–Tc1–Se3/Te3	88.21(2)	91.32(5)/92.6(2)
P1–Tc–N1	176.73(7)	177.1(2)/177.5(2)

ial coordination sphere and O–Tc–E angles between 108 and 110° are obtained, which is clearly seen in Fig. 2b.¹⁷

The aryl rings of the chalcogenolato ligands in **3** and **5** are all bent in the same direction and enwrap the acetonitrile ligand in an umbrella-like fashion and, thus, shield this ligand from ongoing ligand exchange reactions. All our attempts to replace CH₃CN by other small molecules such as CO, NO or pyridine failed. This behaviour is unlike that of the structurally related thiolato complex [Tc(tmbt)₃(CH₃CN)₂] (Htmbt = 2,3,5,6-tetramethylbenzenethiol), where the acetonitrile ligands can readily be replaced by carbon monoxide and/or pyridine.¹⁸ In ongoing reactions also [Tc(tmbt)₃(CH₃CN)(DMSO)], [Tc(tmbt)₃(PET₃)₂] and [Tc(tmbt)₃(NO)Cl] derivatives have been isolated,^{19,20} but it must be mentioned that all such thiolato complexes contain sterically less demanding axial ligands. This allows the coordination of the thiolates in a “two-up-one-down” disposition as is shown in Fig. 5, and makes exchange reactions of the axial acetonitrile ligands possible. Thus, the selenolato and tellurolo complexes of the present study structurally more resemble the corresponding thiolato compounds of rhenium(III).^{21–23} They also contain one axial PPh₃ ligand, which directs the aromatic rings of the arylthiolates to the opposite site of the molecules.

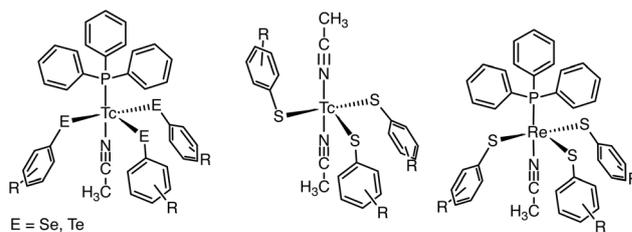


Fig. 5 Orientation of the aromatic rings in the selenolato and tellurolo complexes of the present study together with those in structurally related technetium(III) and rhenium(III) thiolato compounds.

matic rings of the arylthiolates to the opposite site of the molecules.

Attempts to use alternative synthetic routes for the synthesis of the five-coordinate technetium(III) complexes such as the reduction of (NBu₄)[TcO(EAR)₄] complexes with phosphines or zinc dust or the use of [TcCl₆]^{2–} as the starting material were not successful for the heavier chalcogenolates, most probably due to the more rigid reaction conditions and the instability of the formed compounds. Since compounds **2** and **5** represent the first complexes with technetium–tellurium bonds, we examined some theoretical considerations in order to understand the nature of these bonds in comparison to those in the corresponding selenium compounds.

Density functional theory calculations have been performed to study compounds **1**, **2**, **3**, and **5**.²⁴ The long-range corrected hybrid functional CAM-B3LYP has been used to describe the exchange–correlation interactions.^{25,26} The LANL2DZ effective-core potential double-zeta quality basis set was employed to represent the atomic orbitals. Starting from crystallographic data, the compound structures were optimized and the infrared vibrational frequencies were calculated. The calculated data correspond to the experimental ones within 15 cm^{–1}. A detailed listing is given in the ESI† together with the experimental values. Only positive IR frequencies were obtained, assuring that the structures are dynamically stable.

Fig. 6 shows the electron localization functions and the Bader charge analysis at specific planes for compounds **2** and **5**.²⁷ The same data for compounds **1** and **3** are very similar to those for **2** and **5**, respectively, and will not be shown here. The charge shared between the Tc and the Te atoms is greater for compound **5**. The existence of Bader-like (3,–1) saddle points (red) in the maps of the electronic charge gradient field establishes the chemical bonds between the Tc and chalcogen atoms.²⁸

The chemical bonds for Tc(V) and Tc(III) compounds show marked differences. They are characterized by the charge gradient fields around the Tc nucleus, atomic charges and bond orders. Fig. 6 shows that the electronic charge around the Tc atoms in the Tc(V) compounds is more homogeneously distributed than that for the Tc(III) compounds, revealing a more directional character of the chemical bonds in the Tc(III) compounds, with the charge being concentrated along the lines connecting the Tc and Se/Te atoms. Table 4 shows selected

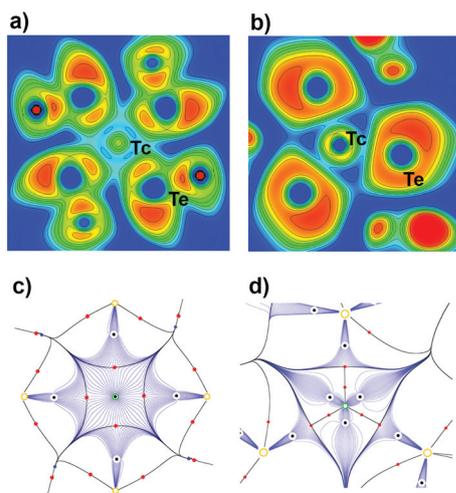


Fig. 6 Electron distribution functions and electronic charge gradient fields for compound **2** ((a) and (c)) and compound **5** ((b) and (d)). All quantities were determined at planes containing both Tc and chalcogen atoms. The black and red solid circles in (c) and (d) represent the maximum and saddle points, respectively, of the electronic gradient fields. The green and orange open circles locate the Tc and chalcogen atoms, respectively. The blue lines are the electronic charge gradient isosurfaces.

Table 4 Wiberg bond orders, Bader atomic charges and atomic orbital decomposition of the natural bonding orbitals between Tc and chalcogen atoms in compounds **1**, **2**, **3**, and **5**

	Bond order	Bader charge	
	Tc–Te(Se)	Se	Te
1	–0.55	0.40	—
2	–0.92	—	0.65
3	–0.92	0.40	—
5	–1.19	—	0.68

Atomic orbital decomposition of the natural bonding orbitals

	Tc		Se/Te
	(sp)	(d)	(sp)
1	1.94	1.84	4.40
2	1.78	1.78	5.52
3	0.67	3.73	3.34
5	0.65	3.44	3.57

atomic charges and bond orders. It can be derived that: (i) the bond orders between the Tc and chalcogen atoms are greater for Tc(III) compounds, and (ii) there is a greater ionicity in the Tc(III) compounds. This is consistent with the scenario of more directional bonds, as shown in Fig. 6. It can also be observed that the bond orders and ionicity of the bonds are greater for the tellurium compounds compared with the selenium ones. Furthermore, the decomposition in atomic orbitals of the natural bonding orbitals between Tc and the chalcogen atoms (see Table 4) shows that there is a greater contribution of the Tc d-orbitals for the Tc(III) compounds and a smaller one for the Tc(V) compounds.

Conclusions

In conclusion, the present study shows that arylselenolate and aryltelluroate complexes of technetium can be prepared with the transition metal in various oxidation states. The telluroate complexes represent the first examples of coordination compounds with technetium–tellurium bonds. The Tc–Te bonds in the Tc(III) complex **5** are more directional than in the Tc(V) compound **2**.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support from CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, process: 200657/2015-1) and CAPES/DAAD/PROBRAL (Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior/Deutscher Akademischer Austauschdienst, process: 10851/13-5). The calculations have been performed using the computational facilities of CPAD/UFMSM.

Notes and references

- U. Abram and R. Alberto, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2006, **17**, 1486.
- R. Alberto, Technetium, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Elsevier, 2003, vol. 5, pp. 127–270.
- R. Alberto and U. Abram, in *Handbook of Nuclear Chemistry*, ed. A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár, R. G. Lovas and F. Rösch, Springer, 2011, vol. 4, pp. 2073–2120.
- G. Bandoli, U. Mazzi, U. Abram, H. Spies and R. Münze, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1547.
- U. Abram, S. Abram, J. Stach, W. Dietzsch and W. Hiller, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1991, **46**, 1183.
- T. Yoshimura, T. Ikai, Y. Tooyama, T. Takayama, T. Sekine, Y. Kino, A. Kirishima, N. Sato, T. Mitsugashira, N. Takahashi and A. Shinohara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 1214.
- T. Yoshimura, T. Ikai, T. Takayama, T. Sekine, Y. Kino and A. Shinohara, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5876.
- A. Davison, H. S. Trop, B. V. DePamphilis, A. G. Jones, R. W. Thomas and S. S. Jurisson, *Inorg. Synth.*, 1982, **21**, 160.
- R. M. Pearlstein, W. M. Davis, A. G. Jones and A. Davison, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3332.
- W. S. Haller and K. J. Irgolic, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **38**, 97.
- G. A. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
- G. A. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2015, **71**, 3.
- M. Miyashita, T. Suzuki, M. Hoshino and A. Yoshikoshi, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 12469.

- 14 J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.*, 1995, **43**, 353.
- 15 T. A. Hamor, W. Hussain, C. J. Jones, J. A. McCleverty and A. S. Rothin, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **146**, 181.
- 16 H. Putz and K. Brandenburg, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, vers. 4.40*, 2017, Bonn, Germany.
- 17 B. Kuhn and U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, **637**, 242.
- 18 N. de Vries, J. C. Dewan, A. G. Jones and A. Davison, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1574.
- 19 N. de Vries, A. G. Jones and A. Davison, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3728.
- 20 N. de Vries, J. Cook, A. Davison, T. Nicholson and A. G. Jones, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1062.
- 21 J. R. Dilworth, B. D. Neaves, J. P. Hutchinson and J. A. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **65**, L223.
- 22 J. R. Dilworth, C. Lu, Y. Zheng and J. Zubieta, *Polyhedron*, 1999, **18**, 501.
- 23 J. R. Dilworth, J. Hu, J. R. Miller, D. L. Hughes, J. A. Zubieta and Q. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 3153.
- 24 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision C*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- 25 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51.
- 26 M. J. G. Peach, T. Helgaker, P. Sałek, T. W. Keal, O. B. Lutnæs, D. J. Tozer and N. C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 558.
- 27 M. Yu and D. R. Trinkle, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 64111.
- 28 R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, 1990.