

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

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE NOVOS
COMPOSTOS CONTENDO ÍNDIO E TELÚRIO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Melina de Azevedo Mello

**Santa Maria, RS, Brasil
2011**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA QUÍMICA DE
COORDENAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS CONTENDO
ÍNDIO E TELÚRIO**

Melina de Azevedo Mello

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado 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
Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

**Santa Maria, RS, Brasil
2011**

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

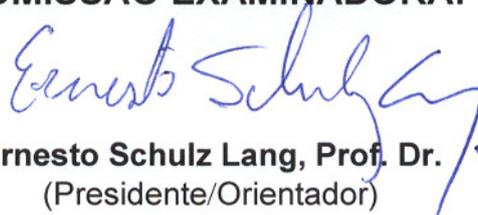
**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA QUÍMICA DE
COORDENAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS CONTENDO ÍNDIO E
TELÚRIO**

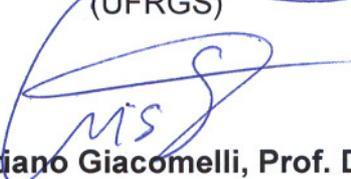
elaborada por
Melina de Azevedo Mello

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:


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


Marcos José Leite Santos, Prof. Dr.
(UFRGS)


Cristiano Giacomelli, Prof. Dr.
(UFSM)

Santa Maria, 29 de julho de 2011.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e pela oportunidade de vivê-la através dos olhos da química. Agradeço também por fazer parte de uma família maravilhosa: minha irmã Paola, minha mãe Tânia, meus avós, meus tios e tias e primos. Sem o apoio irrestrito de vocês, com certeza eu não teria percorrido esta caminhada.

Agradeço ao Liérson, não somente pelo apoio profissional, mas também por todo o carinho recebido ao longo destes quase sete anos de convivência. Obrigada pela amizade, paciência e companheirismo.

Agradeço ao Prof. Clovis Peppe, não somente pelos quatro anos e meio de iniciação científica, mas principalmente por ter acreditado em meu trabalho. Obrigada pelos valiosos ensinamentos e pela amizade.

Agradeço também ao Prof. Ernesto Schulz Lang, pela acolhida imediata como aluna de mestrado. Obrigada pela oportunidade de realizar este trabalho e pela amizade.

Agradeço aos Professores Cristiano Giacomelli, Davi Back e Marcos Santos pela atenção e pela disponibilidade em participar da comissão examinadora. Obrigada pelas valorosas sugestões, que com certeza contribuíram para melhoria não somente deste trabalho, mas também para trabalhos futuros.

Aos amigos Liérson, Rafael Chagas e Sailer, não somente pelos quase 6 (seis!!!) anos de amizade e convivência no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI), agradeço principalmente pelos exemplos de profissionais dedicados e competentes. Obrigada por toda ajuda e pelos momentos de descontração, que certamente tornaram a vida de todos mais alegre e proveitosa.

Às amigas Bárbara e Vânia, agradeço principalmente pela amizade e pelo companheirismo de todas as horas, mas também pelos ensinamentos sobre Difração de Raios X e pela ajuda imensurável durante a realização deste trabalho.

Ao meu IC Thomaz, por ter aceitado o convite para fazer parte deste trabalho. Obrigada pelas reações, discussões sobre química e pela amizade.

Às amigas, Cristiéli, Poliana e Roberta, além da amizade, por vencerem comigo as etapas de Química Inorgânica Avançada e Cristalografia e Difração de Raios X.

A todos os amigos do LMI, integrantes (Bruno, Camila, Fabrício, Luana, Rafael Stieler e Roger) e ex-integrantes (Aline, Carolina, Diego, Eliandro, Fabiano, Felipe, Gleison, Jaqueline, Jonas, Lenice, Lia, Manuela, Mariéli e Railander), que pela amizade fizeram do ambiente do laboratório um lugar, não somente de pesquisa e trabalho, mas principalmente de bem-estar e aconchego para todos.

Aos funcionários da coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria, pela competência, disponibilidade e atenção.

Aos órgãos de fomento CNPq (pela bolsa concedida), CAPES e FAPERGS por todo auxílio fornecido.

*“Ligando os destinos de um indivíduo e de uma molécula,
a química define as relações muito especiais entre o homem e a matéria:
nem dominação nem submissão, mas uma negociação perpétua
– por alianças ou corpo-a-corpo –
entre as singularidades.”*

Isabelle Stengers e Bernadete Bensaude-Vicent.

RESUMO

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

Síntese, caracterização e estudo da química de coordenação de novos compostos contendo Índio e Telúrio

AUTOR: MELINA DE AZEVEDO MELLO
ORIENTADOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 29 de julho de 2011.

Neste trabalho estão descritas a síntese e a caracterização dos primeiros compostos envolvendo índio e telúrio nos quais o telúrio apresenta comportamento metálico frente ao índio. Foi desenvolvido um estudo da química de coordenação entre os elementos índio e telúrio em diferentes estados de oxidação, na presença de diferentes ligantes, com o intuito de compreender as interações que ocorrem entre esses elementos.

Haleto de índio(III) – InX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) – reagem com haleto de feniltelúrio(IV) – PhTeX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) – na presença de ligantes duros como OPPh_3 , 1,10-fenantrolina e DMSO para gerar os compostos $[\text{InX}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{PhTeX}_4]^-$ ($X = \text{Br}$, **1**; Cl , **2**), $[\text{InBr}_2(1,10\text{-phen})_2]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$ (**3**) e $[\text{InBr}_2(\text{DMSO})_4]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$ (**4**). Porém, com ligantes macios como tiouréias, a reação de redução do Te(IV) para Te(II) é preferencial. Quando se substitui o PhTeX_3 por TeCl_4 , prevalece o caráter ácido de Lewis do In(III) sobre a relação duro/macio entre In e Te, levando a formação do composto contendo apenas In, $[\text{InCl}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{InCl}_4]^-$ (**5**). Não é observada reação entre InX_3 e espécies de Te(II) com ligantes duros ou macios. O composto $[\text{InI}_2(\text{DPPMO}_2)_2]^+[\text{InI}_4]^-$ (**6**) ($\text{DPPMO}_2 = \text{Bis}(\text{difenilfosfina})\text{metanodióxido}$), obtido da reação entre InI_3 e PhTeI – iodeto de feniltelúrio(II) – leva a crer que In(III) e Te(II) não reagem entre si pois novamente prevalece o caráter ácido de Lewis do In(III) sobre a relação duro/macio entre In e Te.

Palavras-chave: haleto de índio(III), espécies de telúrio, química de coordenação.

ABSTRACT

Masters degree Dissertation on Chemistry
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

Synthesis, characterization and study of the coordination chemistry of new compounds containing Indium and Tellurium

AUTHOR: MELINA DE AZEVEDO MELLO
ACADEMIC ADVISOR: ERNESTO SCHULZ LANG
Place and Date: Santa Maria, July 29th 2011.

In this work we describe the synthesis and characterization of the first indium and tellurium compounds in which tellurium shows metallic behavior towards indium. We have studied the coordination chemistry of indium and tellurium, in different oxidation states and in the presence of different ligands, in order to understand the interactions that occur between these species.

Indium(III) halides - InX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) react with phenyltellurium(IV) trihalides - PhTeX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) and hard ligands such as OPPh_3 , 1,10-phenanthroline and DMSO, to yield $[\text{InX}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{PhTeX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{Br}$, **1**; $\text{X} = \text{Cl}$, **2**), $[\text{InBr}_2(1,10\text{-phen})_2]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$ (**3**) and $[\text{InBr}_2(\text{DMSO})_4]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$ (**4**). Differently, with soft ligands such as thioureas, the reduction reaction of Te(IV) to Te(II) is favored. When PhTeX_3 is substituted by TeCl_4 the Lewis acid character of In(III) prevails over the hard/soft relation between In and Te. This leads to the formation of a compound containing only In, $[\text{InCl}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{InCl}_4]^-$ (**5**). No reaction is observed between InX_3 and Te(II) species with hard or soft ligands. The compound $[\text{InI}_2(\text{DPPMO}_2)_2]^+[\text{InI}_4]^-$ (**6**) ($\text{DPPMO}_2 =$ bis(diphenylphosphine)methane dioxide), obtained from the reaction between InI_3 and PhTeI – phenyltellurium(II) iodide – indicates that reaction between In(III) and Te(II) does not occur due to once more prevails the Lewis acid character of In(III) over the hard/soft relation between In and Te.

Key words: indium(III) halides; tellurium species; coordination chemistry

LISTA DE ABREVIATURAS

M ^{'''}	metal do Grupo 13
E	calcogênio (S, Se ou Te)
1,10-phen	1,10-fenantrolina (C ₁₂ H ₈ N ₂)
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
X	átomo de halogênio (Cl, Br ou I) ou haleto (Cl ⁻ , Br ⁻ ou I ⁻)
L-L	ligante bidentado
THF	tetraidrofurano
Mes	mesitol (2,4,6-trimetilfenil)
p.f.	ponto de fusão
OPPh ₃	óxido de trifenilfosfina (C ₁₈ H ₁₅ OP)
DMSO	dimetilsulfóxido (C ₂ H ₆ OS)
DPPMO	bis(difenilfosfina)metanomonóxido (C ₂₅ H ₂₂ OP ₂)
DPPMO ₂	bis(difenilfosfina)metanodióxido (C ₂₅ H ₂₂ O ₂ P ₂)
etu	etilenotiouréia (C ₃ H ₆ N ₂ S)
tmtu	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiltiouréia (C ₅ H ₁₂ N ₂ S)

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Sistema de reações estudado por de Castro	30
Esquema 2. Proposta inicial de estudo	46
Esquema 3. Tentativas de exploração dos sistemas II e IV	47
Esquema 4. Mecanismo proposto para a formação do composto 3	56
Esquema 5. Obtenção do composto 6	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relação do número de publicações por ano quando se utiliza “Indium” como palavra-chave	19
Figura 2. Representação estrutural do <i>cluster</i> $[\text{InSe}(1,10\text{-phen})\text{Cl}]_4$	22
Figura 3. Representação da estrutura molecular do composto $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\mu\text{-SMe})_2\text{In}(\text{SMe})_2]$	24
Figura 4. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{RIn}(\rho\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Te})_2]_2$ ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	26
Figura 5. Representação da estrutura molecular de (a) $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-Te-}n\text{-C}_3\text{H}_7)]_2$ e (b) $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TePh})]_2$	27
Figura 6. Representação da estrutura molecular do composto $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ClIn}(\text{Br})(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_5)]_2$	28
Figura 7. Representação da estrutura molecular do composto $\{\text{In}(\mu\text{-Te})[\text{N}(\text{Pr}_2\text{PTE})_2]\}_3$	29
Figura 8. Sistema para preparação do InBr_3	35
Figura 9. Representação da estrutura molecular do composto 1	48
Figura 10. Representação da estrutura molecular do composto 2	49
Figura 11. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{1}$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 1	51
Figura 12. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{1}$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 2	51
Figura 13. Espectro de infravermelho do ligante OPPh_3 livre	53
Figura 14. Espectro de infravermelho do composto 1	53
Figura 15. Espectro de infravermelho do composto 2	54
Figura 16. Representação da estrutura molecular do composto 3	55
Figura 17. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{1}$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 3	55
Figura 18. Representação de cátions do composto 3 evidenciando as	

interações π - π ao longo do eixo cristalográfico a	56
Figura 19. Espectro de infravermelho do ligante 1,10-phen·H ₂ O livre	58
Figura 20. Espectro de infravermelho do composto 3	58
Figura 21. Representação da estrutura molecular do composto 4	59
Figura 22. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_12_12_1$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 4 ao longo do eixo cristalográfico a	60
Figura 23. Espectro de infravermelho do composto 4	61
Figura 24. Representação da estrutura molecular do composto 5	62
Figura 25. Projeção da estrutura molecular do composto 5 com os parâmetros térmicos anisotrópicos com 50% de probabilidade ocupacional	63
Figura 26. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P1$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 5	63
Figura 27. Espectro de infravermelho do composto 5	64
Figura 28. (a) Representação do produto desejado e (b) do composto 6 (obtido)	65
Figura 29. Representação da estrutura molecular do composto 6	66
Figura 30. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 6	67
Figura 31. Espectro de infravermelho do ligante DPPMO ₂ livre	68
Figura 32. Espectro de infravermelho do composto 6	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura e propriedades físicas selecionadas de alguns materiais semicondutores	17
Tabela 2. Compostos obtidos por Reid e colaboradores	25
Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 1 e 2	42
Tabela 4. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 3 e 4	43
Tabela 5. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 5 e 6	44
Tabela 6. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para os compostos 1 e 2	49
Tabela 7. Frequências vibracionais (cm^{-1}) selecionadas para o ligante OPPh_3 livre e para os compostos 1 e 2	52
Tabela 8. Frequências vibracionais (cm^{-1}) selecionadas para o ligante 1,10-phen \cdot H ₂ O livre e para o composto 3	57
Tabela 9. Frequências vibracionais (cm^{-1}) selecionadas para o composto 4 e frequências descritas na literatura para o ligante DMSO livre	61
Tabela 10. Frequências vibracionais (cm^{-1}) selecionadas para o ligante DPPMO_2 livre e para o composto 6	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1. Introdução	17
1.2. Objetivos	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1. A importância de estudar compostos envolvendo In e calcogênios.....	22
2.2. Compostos contendo In e Te	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1. Materiais e Métodos.....	32
3.1.1. Solventes e Reagentes.....	32
3.1.2. Métodos de Caracterização dos Produtos.....	32
3.1.2.1. Análise elementar.....	32
3.1.2.2. Difração de Raios X em monocristal	33
3.1.2.3. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho	33
3.1.2.4. Medida dos Pontos de Fusão.....	34
3.2. Procedimentos Experimentais	34
3.2.1. Preparação de Brometo de Índio(III) – InBr_3	34
3.2.2. Preparação de Ditelureto de difenila – $(\text{PhTe})_2$	35
3.2.3. Preparação de Trialeto de feniltelúrio(IV) – PhTeX_3 (X = Cl, Br)	36
3.2.4. Síntese do composto $[\text{InBr}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$, (1)	37
3.2.5. Síntese do composto $[\text{InCl}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{PhTeCl}_4]^-$, (2)	37
3.2.6. Síntese do composto $[\text{InBr}_2(1,10\text{-phen})_2]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$, (3)	38
3.2.7. Síntese do composto $[\text{InBr}_2(\text{DMSO})_4]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$, (4)	39
3.2.8. Síntese do composto $[\text{InCl}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{InCl}_4]^-$, (5)	39
3.2.9. Síntese do composto $[\text{InI}_2(\text{DPPMO}_2)_2]^+[\text{InI}_4]^-$, (6)	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Proposta inicial.....	46
4.2. Exploração do Sistema I	48
4.2.1. Obtenção dos compostos 1 a 4	48
4.2.1.1. Discussão dos compostos 1 e 2	48
4.2.1.2. Discussão do composto 3	54
4.2.1.3. Discussão do composto 4	59

4.2.2. Obtenção do composto 5	62
4.2.2.1. Discussão do composto 5	62
4.3. Exploração dos sistemas III e IV.....	64
4.3.1. Obtenção do composto 6	64
4.3.2. Discussão do composto 6	65
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. Introdução e objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Na última década, a busca de novos materiais com potencial aplicação em eletrônica e em dispositivos fotovoltaicos fez ressurgir o interesse em materiais semicondutores do tipo III/VI (compostos semicondutores que contêm um metal do grupo 13 da Tabela Periódica e um calcogênio).¹ Como consequência, também aumentaram as pesquisas na área de síntese e caracterização de novos compostos contendo metais do grupo 13 (M''') e calcogênios (E) que possam atuar como semicondutores ($M'''E_q$, p e q = índices estequiométricos), ou então como precursores destes (compostos organometálicos ou complexos contendo M''' e E que, quando decompostos, geram semicondutores). Na Tabela 1 estão descritos alguns materiais semicondutores e suas propriedades.

Tabela 1. Estrutura e propriedades físicas selecionadas de alguns materiais semicondutores contendo M''' e E.¹

Material	Sistema Cristalino	Parâmetros de cela (Å)	Band-gap (eV; T/K)
GaS	Hexagonal	a 3,587, c 15,492	3,05 (77)
δ -GaSe	Hexagonal	a 3,755, c 31,990	2,02 (300)
GaTe	Monoclínico	a 17,404; b 10,456; c 4,077	1,69 (295)
InS	Ortorrômbico	a 3,944; b 4,447, c 10,648	2,45 (290)
CuInS ₂	Tetragonal	a 5,53; c 11,12	1,53 (300)

Índio (In) é um metal do grupo 13 (bloco p) da Tabela Periódica. Possui número atômico 49 (configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$), massa atômica igual a 114,82 u; e abundância relativa de aproximadamente 0,05 ppm (partes por milhão em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) na crosta terrestre, sendo o Canadá o principal produtor mundial de

¹ Lazell, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, J.-H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4479.

índio. Foi descoberto por Ferdinand Reich e Theodor Richter em 1863 junto a minas de zinco, mas pode também ser encontrado junto a minas de ferro, chumbo e cobre, de onde é obtido por eletrólise. Atualmente, a extração e o consumo comercial de In estão diretamente relacionados à sua utilização na produção de telas de cristal líquido (LCD) e na indústria de fotocondutores, principalmente quando associados a outros metais como estanho e cobre, ou calcogênios.

Inicialmente, as pesquisas relacionadas ao índio resumiam-se no estudo da Química de Coordenação de compostos inorgânicos em seus três estados de oxidação (+I, +II e +III) e também no estudo de alguns compostos organometálicos de In(III), que eram utilizados como precursores na preparação de materiais semicondutores. Porém, a partir do ano de 1988, com a publicação dos estudos de Araki e colaboradores, descrevendo o acoplamento entre α -bromo-ésteres² e haletos alílicos³ com compostos carbonílicos intermediado por índio metálico, ampliou-se a aplicação de índio em síntese orgânica.⁴

Impulsionado pela grande versatilidade e aplicabilidade do In⁰ em síntese orgânica, os sais de índio(III) passaram a ser empregados como ácidos de Lewis em processos catalíticos,^{5,6,7} conquistando destaque no hall de reagentes utilizados em Química Orgânica Sintética. Já a utilização de sais de In(I) – InX – está baseada principalmente na sua inserção oxidativa em ligações calcogênio-calcogênio de dicalcogenetos orgânicos, ou na ligação carbono-halogênio de haletos, dialetos ou trialetos de alquila, gerando os respectivos derivados de índio(III). Em ambos os casos, a busca é pela formação de novas ligações carbono-calcogênio ou carbono-carbono, conforme descrito na literatura.^{8,9,10,11,12,13}

² Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *Synthetic Commun.* **1988**, *18*, 453.

³ Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1831.

⁴ Podlech, J.; Maier, T. C. *Synthesis* **2003**, *5*, 633.

⁵ Fringuelli, F.; Piermatti, O.; Pizzo, F.; Vaccaro, L. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1661.

⁶ Frost, C. G.; Hartley, J. P. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, *1*, 1.

⁷ Yadav, J. S.; Antony, A.; George, J.; Reddy, B. V. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 591.

⁸ Tuck, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 269.

⁹ Peppe, C. *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 227.

¹⁰ Peppe, C.; Lang, E. S.; de Castro, L. B.; Barros, O. S. do R.; Mello, P. de A. *Synlett* **2005**, *20*, 3091.

¹¹ Peppe, C.; Mello, P. de A.; das Chagas, R. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2335.

¹² Peppe, C.; das Chagas, R. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5856.

Após essa expansão na utilização de compostos de índio em síntese orgânica, novamente os químicos voltaram sua atenção à Química Inorgânica deste elemento, impulsionados principalmente pela busca de novos materiais semicondutores do tipo III/VI. Fazendo-se uma pesquisa nas bases de dados internacionais¹⁴ com o termo “Indium” como palavra-chave, é possível acompanhar o aumento gradativo no número de publicações (patentes, artigos científicos e reviews) da década de 1980 até 2010 (Figura 1).

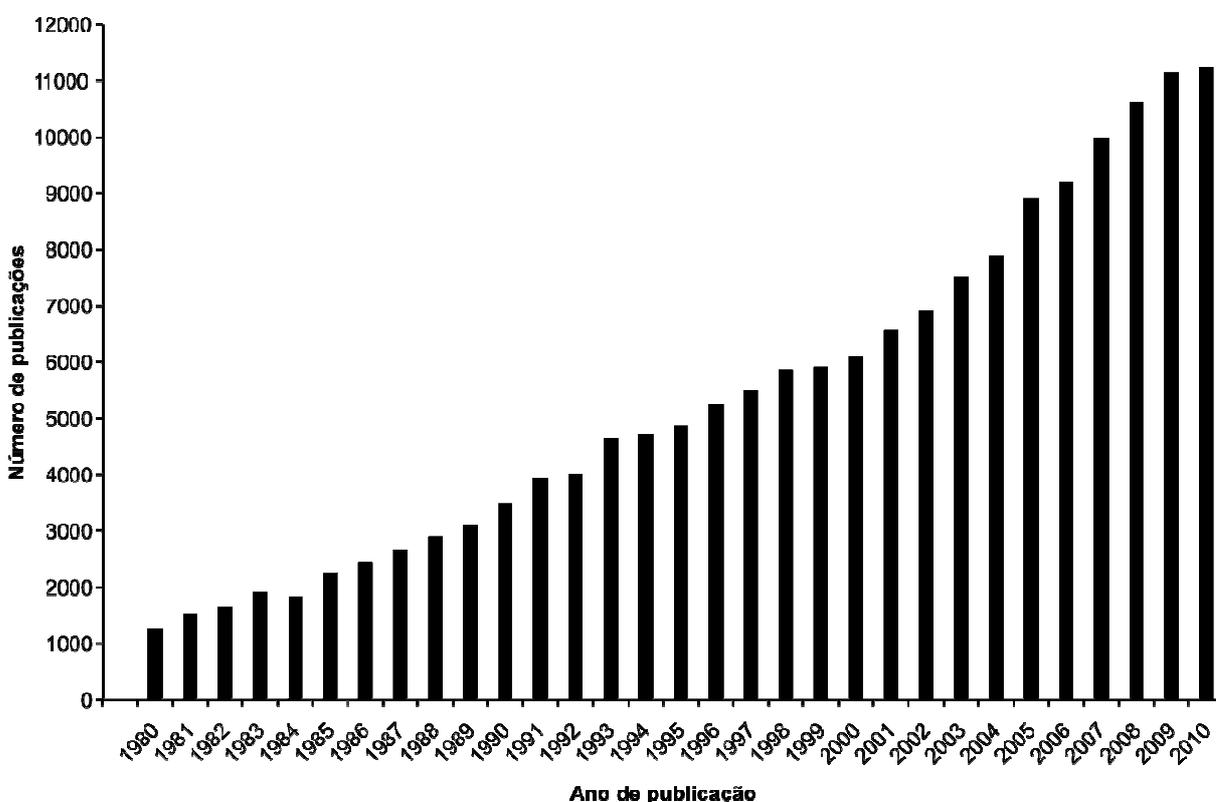


Figura 1. Relação do número de publicações por ano quando se utiliza “Indium” como palavra-chave.¹⁴

¹³ Peppe, C.; das Chagas, R. P.; Burrow, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3441.

¹⁴ American Chemical Society, *SciFinder Scholar*, versão 2007. Pesquisa realizada em 17 de junho de 2011, às 10:40 horas.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem o intuito de investigar metodologias sintéticas que levem à obtenção de compostos envolvendo índio e telúrio. A motivação para tanto vem da periodicidade das propriedades dos calcogenetos metálicos (metal = M^{III}) como materiais semicondutores que pode ser visualizada na Tabela 1 anteriormente apresentada (página 17); e também do pequeno número de compostos descritos na literatura contendo índio e telúrio, principalmente quando comparados aos compostos envolvendo índio e enxofre ou índio e selênio. É possível observar na Tabela 1 que o *band-gap* diminui do GaS para GaTe e também do GaS para o InS; com base nestes dados então optou-se por desenvolver metodologias sintéticas que levem à obtenção de compostos contendo In e Te na perspectiva futura de obter novos materiais semicondutores ou precursores de semicondutores.

Além da busca por um método sintético para a obtenção de compostos contendo índio e telúrio, objetiva-se entender as particularidades deste sistema a partir de um estudo de química de coordenação e da caracterização dos produtos obtidos.

A técnica de Difração de Raios X em monocristal será empregada como técnica principal de caracterização dos compostos obtidos, com a finalidade de determinar seus aspectos estruturais e a organização de suas redes tridimensionais. Outros métodos de caracterização, como a Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho e análise elementar, também serão utilizados.

2. Revisão bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A importância de estudar compostos envolvendo In e calcogênios

Conforme já mencionado,¹ a busca por novos materiais semicondutores do tipo III/VI tem impulsionado muitos grupos de pesquisa a estudar novas metodologias sintéticas que levem a esse tipo de material e também caracterizá-los. Neste sentido, serão abordados, nessa seção, alguns compostos envolvendo índio e calcogênios descritos na literatura.

Em 2010, Dai¹⁵ e colaboradores descreveram dois *clusters*, de fórmula geral $[\text{InE}(1,10\text{-phen})\text{Cl}]_4$ (E = S, Se; 1,10-phen = 1,10-fenantrolina), como materiais híbridos com transferência de carga do *cluster* para o ligante. Ambos os compostos foram obtidos a partir de $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o calcogênio (S ou Se) no estado elementar e o ligante 1,10-fenantrolina, em condições hidrotermais (etilenoglicol aquoso – 90%, a 180 °C por 8 dias). Na Figura 2 está representado o *cluster* $[\text{InSe}(1,10\text{-phen})\text{Cl}]_4$.

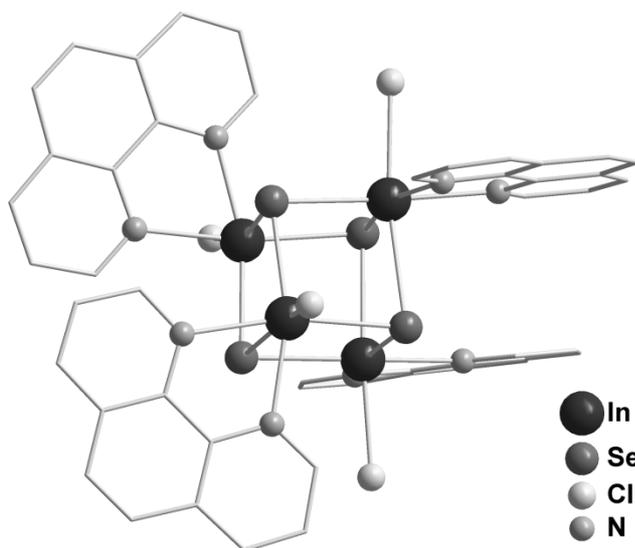


Figura 2. Representação estrutural do *cluster* $[\text{InSe}(1,10\text{-phen})\text{Cl}]_4$.¹⁵

¹⁵ Lei, Z-X.; Zhu, Q-Y.; Zhang, M-H.; Jiang, J-B.; Zhang, Y-P.; Dai, J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 353.

Os compostos $[\text{InE}(1,10\text{-phen})\text{Cl}]_4$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) são isoestruturais e estão organizados na forma de cubanos. Em ambos os *clusters*, cada centro de In(III) apresenta esfera de coordenação octaédrica composta por três átomos de calcogênio em ponte μ_3 , uma molécula do ligante 1,10-phen formando um quelato, e um átomo de cloro, completando assim, o balanço de cargas do composto. Segundo os autores, a transferência de carga do *cluster* para os ligantes foi observada por Espectroscopia de Reflectância Difusa, e a principal consequência desta transferência de carga é a diminuição do *band-gap* dos orbitais de fronteira dos compostos, o que por sua vez, torna tais compostos possíveis semicondutores.

Hollingsworth¹⁶ e colaboradores relataram, em 2009, a síntese do composto $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-SePh})_2\text{In}(\text{SePh})_2]$ a partir de InCl_3 , NaSePh , $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ e PPh_3 sob atmosfera inerte e em três etapas. O mesmo composto foi sintetizado por Hepp¹⁷ e colaboradores em 2003, a partir de InCl_3 , NaSePh , CuCl e PPh_3 também na ausência de ar e umidade, porém em duas etapas. Apesar de ambos os pesquisadores terem obtido o mesmo composto como produto, não foi possível determinar sua estrutura cristalina, sendo o composto caracterizado por análise elementar e Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (^1H) e de fósforo (^{31}P).

Utilizando a mesma estratégia de síntese, Hepp¹⁷ sintetizou também o composto $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\mu\text{-SMe})_2\text{In}(\text{SMe})_2]$, a partir de NaSMe e AgCl . Este composto foi caracterizado por Difração de Raios X em monocristal e sua estrutura está representada na Figura 3.

¹⁶ Wooten, A. J.; Werder, D. J.; Williams, D. J.; Casson, J. L.; Hollingsworth, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16177.

¹⁷ Banger, K. K.; Jin, M. H-C.; Harris, J. D.; Fanwick, P. E.; Hepp, A. F. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7713.

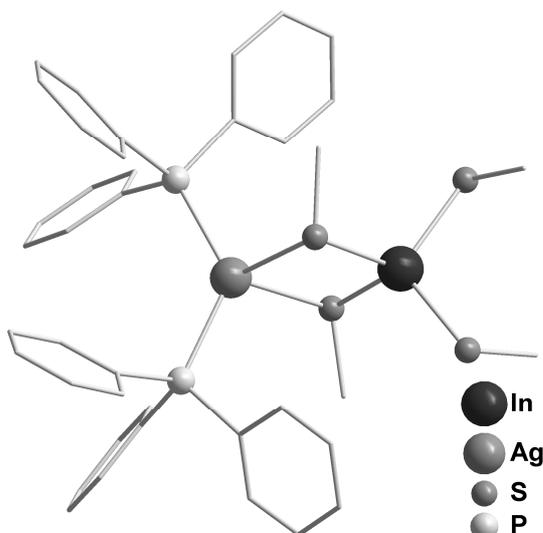


Figura 3. Representação da estrutura molecular do composto $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\mu\text{-SMe})_2\text{In}(\text{SMe})_2]$.¹⁷

É possível observar na Figura 3 que a geometria de coordenação tanto da Ag quanto do In é tetraédrica, e que esses centros metálicos estão conectados por dois grupamentos SMe em ponte. A esfera de coordenação do átomo de In é composta por quatro átomos de enxofre, enquanto que a do átomo de Ag é composta por dois átomos de enxofre e dois átomos de fósforo.

Os compostos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-SePh})_2\text{In}(\text{SePh})_2]$ e $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\mu\text{-SMe})_2\text{In}(\text{SMe})_2]$ foram testados pelos respectivos autores como precursores de semicondutores do tipo CuInSe_2 para $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-SePh})_2\text{In}(\text{SePh})_2]$, e AgIn_5S_8 para $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}(\mu\text{-SMe})_2\text{In}(\text{SMe})_2]$. O semicondutor CuInSe_2 foi obtido por decomposição térmica de seu precursor ($[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-SePh})_2\text{In}(\text{SePh})_2]$) em trioctilfosfina e na presença de um catalisador de ouro e bismuto. Já o semicondutor AgIn_5S_8 foi obtido a partir de $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}(\mu\text{-SMe})_2\text{In}(\text{SMe})_2]$ via deposição de vapor químico (CVD – *Chemical Vapor Deposition*). Segundo os autores, ambos os compostos foram eficientes na obtenção de materiais nanoparticulados, com alto índice de homogeneidade entre as partículas e com baixos níveis de contaminação de uma fase secundária como Cu_3Se_2 ou AgInS_2 .

Como foi demonstrado até aqui, In é um elemento que faz parte de uma série de materiais de alto valor agregado, os quais podem ser empregados na área de eletrônica, desde equipamentos eletrônicos até células solares. Cabe salientar que

os compostos descritos envolviam In e S ou Se, porém não fazem alusão a compostos envolvendo Te.

2.2. Compostos contendo In e Te

Segundo pesquisa realizada no banco de dados “*Cambridge Structural Database*” (CSD)¹⁸ em 27 de junho de 2011, existem apenas 34 compostos descritos contendo In e Te; esse número é pequeno quando comparado aos 92 registros encontrados para compostos contendo In e Se. Todos os compostos contendo In e Te até então caracterizados contém a ligação In-Te, sendo alguns destes compostos apresentados a seguir.

Complexos de haletos de In(III) com tio-, seleno-, e teluroéteres como ligantes foram sintetizados, em 2009, por Reid¹⁹ e colaboradores, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Compostos obtidos por Reid e colaboradores.¹⁹

Composto	X	L-L	Razão InX ₃ : L-L
[InX ₂ (L-L)(μ ₂ -X) ₂ InX ₂ (L-L)]	Cl	MeS(CH ₂) ₂ SMe	1:1
		MeSe(CH ₂) ₂ SeMe	
		ⁿ BuSe(CH ₂) ₂ Se ⁿ Bu	
[InX ₂ (L-L) ₂][InX ₄]	Cl, Br	ⁱ PrS(CH ₂) ₂ S ⁱ Pr	1:1
		Br	1:1
			MeSe(CH ₂) ₂ SeMe

Foram sintetizados, também, os compostos [InX₃(EMe₂)] (X = Cl, Br, I; E = Se, Te), com razões molares InX₃:EMe₂ 1:3 para E = Se e 1:2 para E = Te; e os compostos [(InCl₃)₂{μ₂-*o*-C₆H₄(CH₂SMe)₂}] e [(InCl₃)₂{μ₂-MeTe(CH₂)₃TeMe}] com razão molar In:ligante 1:1.

¹⁸ Cambridge Crystallographic Data Centre, CSD - *Cambridge Structural Database*, ConQuest Version 1.13. Pesquisa realizada em 27 de junho de 2011, às 10:30 horas.

¹⁹ Gurnani, C.; Jura, M.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; Webster, M. *Dalton Trans.* **2009**, 1611.

Os compostos envolvendo S ou Se foram caracterizados por Difração de Raios X em monocristal, análise elemental e Ressonância Magnética Nuclear. No entanto, os compostos envolvendo Te foram de difícil caracterização, pois os mesmos apresentaram rápida decomposição na forma sólida. Quando em solução, a Ressonância Magnética Nuclear de telúrio (^{125}Te) para o composto $[\text{InCl}_3(\text{TeMe}_2)]$ mostrou também a presença do composto $[\text{InCl}_3(\text{TeMe}_2)_2]$, indicando que $[\text{InCl}_3(\text{TeMe}_2)]$ é fortemente lábil.

Também em 2009, Peppe²⁰ e colaboradores descreveram a síntese e a caracterização do composto $[\text{RIn}(\textit{p}\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Te})_2]_2$ ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; Figura 4). Tal composto foi obtido a partir do *cluster* $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ e ditelureto de bis-*p*-toluila em *n*-hexano sob refluxo por 45 minutos. Cristais do produto se formam com a adição de ciclopentano e o resfriamento da solução a -20°C .

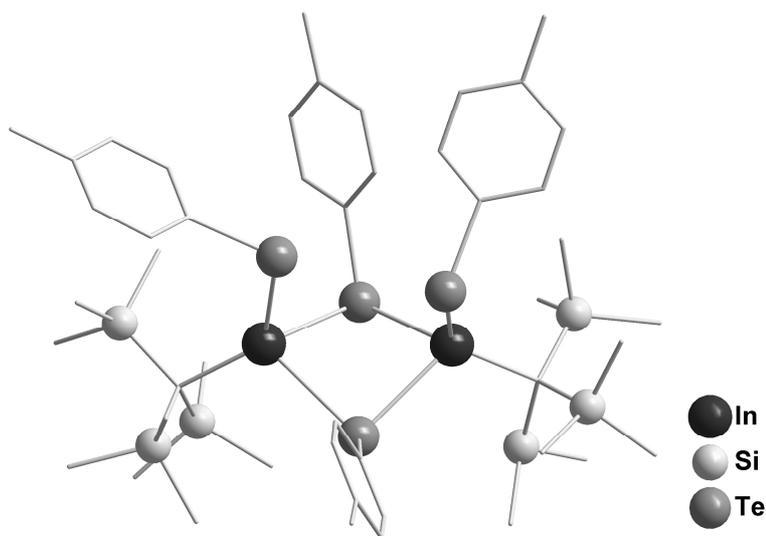


Figura 4. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{RIn}(\textit{p}\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Te})_2]_2$ ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$).²⁰

A estrutura molecular do composto consiste em um dímero de $[\text{RIn}(\textit{p}\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Te})_2]$, sendo que o átomo de índio está ligado a um substituinte *p*-toluil telurolato e a um grupamento tris-(trimetilsilil)metano, ocupando posições terminais. Outros dois grupos *p*-toluil telurolato encontram-se em ponte, formando a estrutura dimérica representada na Figura 4. A geometria de coordenação dos átomos de In é

²⁰ Peppe, C.; de Andrade, F. M.; Uhl, W. J. *Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1918.

tetraédrica e os substituintes arila ligados ao telúrio assumem uma relação *cis* entre si considerando-se o plano formado pelos átomos de In e Te em ponte.

Outros dois compostos análogos ao descrito por Peppe foram sintetizados e caracterizados por Oliver²¹ e colaboradores em 1995. Os compostos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-Te-}n\text{-C}_3\text{H}_7)]_2$ (Mes = 2,4,6-trimetilfenil) e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TePh})]_2$ foram obtidos em *n*-hexano a partir de InMes_3 e dos respectivos diteluretos de diorganila. A Figura 5 traz as estruturas cristalinas de tais compostos, sendo estes os primeiros compostos envolvendo organoíndio e telurolatos descritos na literatura.

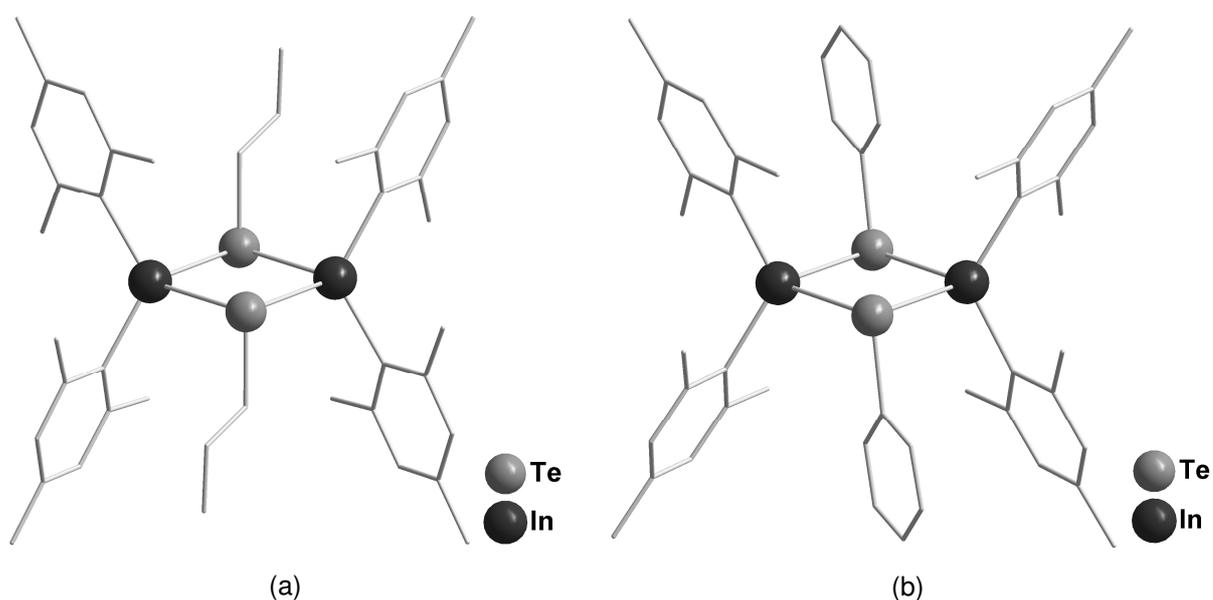


Figura 5. Representação da estrutura molecular de (a) $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-Te-}n\text{-C}_3\text{H}_7)]_2$ e (b) $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TePh})]_2$.²¹

Os compostos representados na Figura 5 são estruturalmente semelhantes ao composto descrito por Peppe e colaboradores, já discutido anteriormente. Outro aspecto comum aos três compostos é a presença de grupamentos volumosos como $\text{C}(\text{SiCH}_3)_3$ e Mes ligados ao átomo de In.

Em 2007, Uhl²² e colaboradores descreveram os compostos $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CIn}(\text{Br})(\mu\text{-EC}_6\text{H}_5)]_2$ (E = Se, Te), semelhantes ao descrito por Peppe, porém com Br substituindo os grupamentos *p*- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Te}$ terminais na esfera de coordenação do In. Os compostos foram obtidos a partir da inserção de fragmentos

²¹ Rahbarnoohi, H.; Kumar, R.; Heeg, M. J.; Oliver, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 502.

²² Uhl, W.; de Andrade, F. M.; Peppe, C.; Kösters, J.; Rogel, F. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 869.

$\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3$ de $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ nas ligações calcogênio-bromo de PhEBr ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) em *n*-hexano sob refluxo. Na Figura 6 está representada a estrutura cristalina de $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ClIn}(\text{Br})(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_5)]_2$.

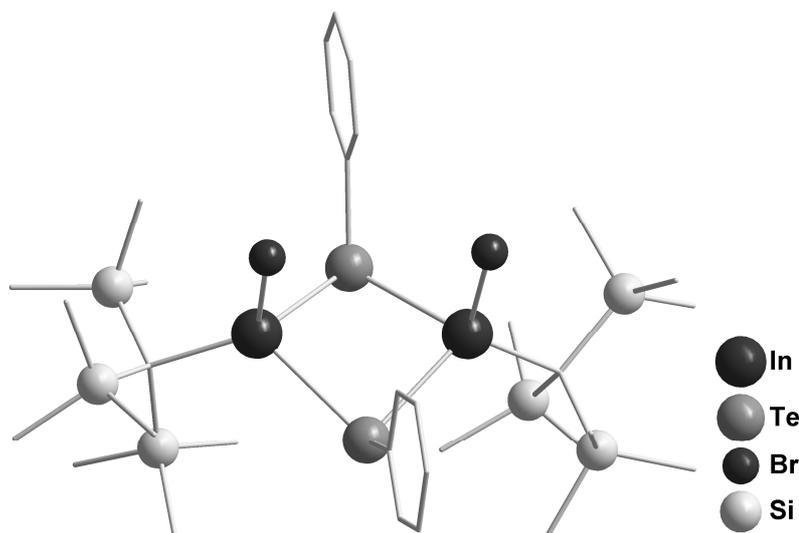


Figura 6. Representação da estrutura molecular do composto $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ClIn}(\text{Br})(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_5)]_2$.²²

Nestes compostos, cada átomo de In está ligado a três substituintes diferentes: um átomo de Br, um grupamento tris(trimetilsilil)metano e dois grupamentos fenilcalcogenolato que atuam em ponte, dando origem ao dímero representado na Figura 6.

Em 2005, Chivers e Copsey²³ relataram a síntese de $\{\text{In}(\mu\text{-Te})[\text{N}(\text{Pr}_2\text{PTE})_2]\}_3$ a partir de InCl , $\text{Na}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Te})\text{Pr}_2]$ e telúrio elementar em tetraidrofurano (THF) sob refluxo. Segundo os autores, o mesmo composto foi obtido a partir de InCl_3 e $\text{Na}[\text{Pr}_2\text{P}(\text{Te})\text{NP}(\text{Te})\text{Pr}_2]$, porém o rendimento da reação é menor devido à formação do ditelureto $[\text{TeP}(\text{Pr}_2\text{N})\text{Pr}_2\text{PTE}]_2$.

A estrutura cristalina do composto $\{\text{In}(\mu\text{-Te})[\text{N}(\text{Pr}_2\text{PTE})_2]\}_3$ foi elucidada através de Difração de Raios X em monocristal e consiste em três anéis de seis membros InTePNPTE . Tais anéis estão conectados através de átomos de Te em

²³ Copsey, M. C.; Chivers, T. *Chem. Commun.* **2005**, 4938.

ponte entre centros metálicos de In de dois diferentes anéis InTePNPTe, o que gera um anel central (InTe)₃, conforme pode ser observado na Figura 7.

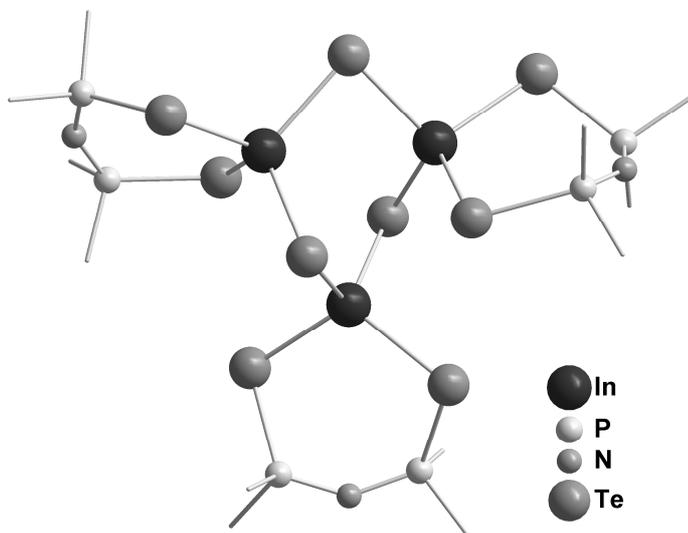


Figura 7. Representação da estrutura molecular do composto $\{\text{In}(\mu\text{-Te})[\text{N}(\text{Pr}_2\text{PTE})_2]\}_3$.²³ As metilas dos grupamentos Pr foram omitidas para maior clareza.

A Figura 7 mostra ainda que a geometria de coordenação dos átomos de In é tetraédrica, o que, em conjunto com a geometria angular dos átomos de Te, faz com que o anel central (InTe)₃ assuma uma conformação em barco levemente distorcida. A esfera de coordenação dos átomos de In compreende quatro átomos de telúrio, sendo dois deles provenientes dos ligantes teluretos em ponte e os outros dois, do ligante $[\text{N}(\text{Pr}_2\text{PTE})_2]$.

Em 2011, de Castro²⁴ investigou reações entre brometo de In(I) – InBr – e trialeto de ariltelúrio(IV) – ArTeX₃. O autor verificou que a inserção oxidativa de InBr na ligação Te-X de ArTeX₃ leva à formação dos correspondentes diteluretos de diarila e de haletos de In(III). A inserção de um outro equivalente de InBr na ligação Te-Te do ditelureto de diarila anteriormente formado leva a extrusão de um átomo de Te e conseqüente formação do telureto de diarila (Esquema 1). Contudo, a inserção oxidativa de InX na ligação calcogênio-calcogênio (E-E) de dissulfetos e disselenetos resulta em compostos do tipo $\text{XIn}(\text{ER})_2$ (E = S, Se), conforme já

²⁴ de Castro, L. B. **Estudo da reatividade de fenilcalcogenolatos de In(III)**, Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, 2011.

descrito na literatura,^{25,26,27} sendo o sistema estudado por de Castro o primeiro sistema que não leva à formação de ligações In-Te. O autor propõe que o aumento do caráter metálico do Te em relação ao S e ao Se possa justificar a diferença de reatividade entre os calcogênios frente ao In(I).



Esquema 1. Sistema de reações estudado por de Castro.²⁴

Compostos de Te que exibem seu possível caráter metálico foram sintetizados por Lang e colaboradores em 2007.²⁸ Os compostos $[\text{PhTe}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{TeX}_6]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) foram obtidos a partir de TeX_4 e $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{Te}]X$ em HCl ou HBr; enquanto que os compostos $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{PhTeX}_4]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) foram sintetizados a partir de PhTeX_3 e $[\text{Ph}_3\text{Te}]X$ em metanol. Em todos estes compostos, o Te atua como possível centro metálico doando – $[\text{R}_3\text{Te}]X/[\text{R}_3\text{Te}]^+$ – ou recebendo – $\text{TeX}_4/[\text{TeX}_6]^{2-}$; $\text{PhTeX}_3/[\text{PhTeX}_4]^-$ – o íon haleto (Cl^- , Br^- ou I^-).

Tendo em vista o exposto até o momento, decidiu-se investigar a química de coordenação dos elementos índio e telúrio a fim de compreender melhor as interações que ocorrem entre os mesmos na presença de diferentes ligantes.

²⁵ Ranu, B. C.; Mandal, T. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 762.

²⁶ Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Peppe, C.; Bottega, D. P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4305.

²⁷ Ranu, B. C.; Chattopadhyay, K.; Banerjee, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 423.

²⁸ dos Santos, S. S.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3081.

3. Parte experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.²⁹ 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 posterior comparação com os valores descritos na literatura.

3.1.2. Métodos de Caracterização dos Produtos

Os compostos sintetizados (**1** – **6**) foram caracterizados através de análise elementar, Difração de Raios X em monocristal e Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho. De forma complementar, foi determinado o ponto de fusão de todos os compostos sintetizados.

3.1.2.1. Análise elementar

As análises elementares dos compostos **1** – **6** foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*) na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP), a partir de amostras devidamente purificadas de cada composto. Foram determinadas as porcentagens de carbono e hidrogênio para todos os produtos obtidos, e de nitrogênio, enxofre e halogênio (cloro ou bromo) de acordo com a necessidade.

²⁹ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª edição, Pergamon Press, Grã Bretanha, **1988**.

3.1.2.2. Difração de Raios X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais foram realizadas em um Difratorômetro Bruker Kappa APEX II CCD, usando radiação de Mo K α (0,71073 Å) com monocromador de grafite, instalado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97.³⁰ Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas SHELXL-97³¹ 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 DIAMOND.³²

3.1.2.3. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bruker Tensor 27, pertencente à UFSM, utilizando pastilhas de KBr, na janela espectral de 400 a 4000 cm⁻¹. Para cada composto, as pastilhas de KBr foram confeccionadas com 50 mg de KBr e 5 mg de amostra. Simbologia adotada para interpretação dos espectros: $\nu_{C_{arom}-H}$ = estiramento C_{aromático}-H; $\nu_{C=C}$ = estiramento C=C; $\nu_{P=O}$ = estiramento P=O; $\delta_{ipC=C-H}$ = deformação no plano (*in-plane*) C=C-H; $\delta_{opC=C-H}$ = deformação fora do plano (*out-of-plane*) C=C-H; ν_{O-H} = estiramento

³⁰ Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.

³¹ Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.

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

O-H; $\nu_{\text{C=N}}$ = estiramento C=N; $\nu_{\text{s(Calif-H)}}$ = estiramento simétrico C_{alifático}-H; $\nu_{\text{as(Calif-H)}}$ = estiramento assimétrico C_{alifático}-H; $\delta_{\text{as(CH}_3)}$ = deformação assimétrica do grupamento metil; $\delta_{\text{s(CH}_3)}$ = deformação simétrica do grupamento metil; $\nu_{\text{S=O}}$ = estiramento S=O; ρ_{CH_3} = vibração rock (*rocking vibration*) do grupo metil.

3.1.2.4. Medida dos Pontos de Fusão

O ponto de fusão (p.f.) dos compostos sintetizados foi determinado em duplicata em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPF-301 que trabalha na faixa de 0 a 360 °C, pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos – UFSM.

3.2. Procedimentos Experimentais

3.2.1. Preparação de Brometo de Índio(III) – InBr₃²⁴

A síntese de InBr₃ consiste na oxidação do metal em estado elementar até In(III) com bromo (Br₂). A reação é fácil de ser acompanhada, pois tanto o consumo do metal (desaparecimento) quanto a formação de InBr₃ (sólido branco de aspecto cristalino) são perceptíveis; e apresenta rendimento quantitativo, sendo todo o metal empregado inicialmente convertido em InBr₃. A Figura 8 demonstra a vidraria necessária para a realização desta síntese.

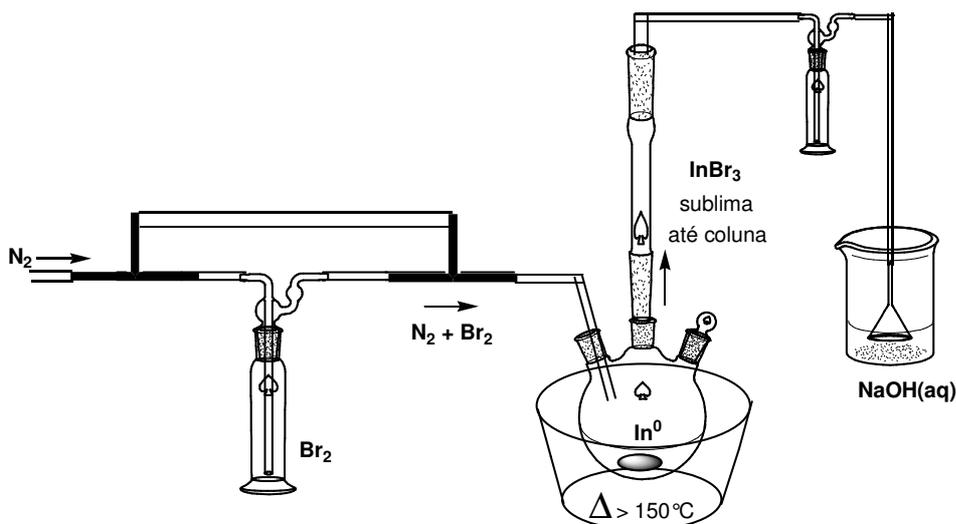


Figura 8. Sistema para preparação do InBr_3 .

Em um balão de três bocas, com capacidade para 1 L, previamente flambado, sob atmosfera de gás nitrogênio, foi fundido o índio metálico. Após a total fusão do metal, foi passado um fluxo de nitrogênio por um borbulhador contendo bromo líquido, que foi vaporizado até o reator. O brometo de índio(III) formado sublimou nas paredes do balão, chegando até a coluna, onde o mesmo ficou depositado.

Após todo o metal ter sido consumido, o InBr_3 do balão e da coluna foi removido e transferido para um recipiente de vidro. Todo o manuseio do InBr_3 foi realizado sob atmosfera inerte, pois o material é altamente higroscópico.

Os demais haletos de In(III) utilizados neste trabalho foram adquiridos comercialmente.

3.2.2. Preparação de Ditelureto de difenila – $(\text{PhTe})_2$ ³³

Em um balão de três bocas, com capacidade para 500 mL, acoplado a um condensador de refluxo, previamente flambado, sob atmosfera inerte, foram adicionados 237 mmol (5,76 g) de magnésio metálico, 200 mL de THF anidro e cristais de iodo. Na sequência, foram gotejados lentamente 237 mmol (25 mL) de bromobenzeno via funil de adição de líquidos. Ao término da adição de bromobenzeno, o funil de adição de líquidos foi removido, o sistema foi fechado com

³³ Petraghani, N. **Best Synthetic Methods: Tellurium in Organic Synthesis**, 1ª edição, Academic Press, Londres, Inglaterra, 1994.

uma tampa de vidro e aquecido levemente com auxílio de soprador térmico para dar início à reação.

Após o consumo total do magnésio, foi acoplado ao sistema um funil de adição de sólidos, através do qual foram acrescentados 237 mmol (30,24 g) de telúrio elementar em pequenas porções. Após o término da adição do telúrio elementar, o funil de adição de sólidos foi removido e novamente o sistema foi tampado. O sistema foi submetido a refluxo por 1 hora e então deixado atingir temperatura ambiente.

O sistema foi então aberto à atmosfera do laboratório e foi acrescentado, gota a gota, solução aquosa saturada de NH_4Cl até não se observar mais efervescência. O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera ambiente para oxidação. Após 1 hora e 15 minutos, a reação foi extraída com éter etílico e solução aquosa saturada de NaCl . O solvente foi eliminado através de rotaevaporação e o produto foi recristalizado em etanol absoluto sob refrigeração. Os cristais de $(\text{PhTe})_2$ foram filtrados sob vácuo.

Rendimento: 60%, baseado no Te^0 .

3.2.3. Preparação de Trialeto de feniltelúrio(IV) – PhTeX_3 (X = Cl, Br)

Os trialeto de feniltelúrio(IV) – PhTeCl_3 e PhTeBr_3 – foram sintetizados a partir da reação entre ditelureto de difenila e os halogênios de interesse, em solventes orgânicos adequados, sob resfriamento, conforme descrito na literatura.³⁴ Para a síntese de PhTeCl_3 , foi utilizado cloreto de tionila (SOCl_2) como fonte de cloro. Os trialeto de feniltelúrio(IV) precipitam rapidamente e, após uma hora de agitação, os sólidos foram recolhidos por filtração a vácuo. Os produtos foram lavados com *n*-hexano anidro e permaneceram sob vácuo até eliminação total do solvente. A caracterização dos haleto de feniltelúrio(IV) sintetizados foi realizada pela medida dos pontos de fusão.

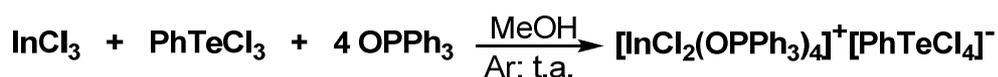
Rendimento: PhTeCl_3 = 96%; PhTeBr_3 = 92%, baseados no $(\text{PhTe})_2$.

³⁴ Irgolic, K. J. **Methods of Organic Chemistry – Houben-Weyl: Organotellurium compounds**, 4ª edição, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Alemanha, volume E12b, 1990.

3.2.4. Síntese do composto $[\text{InBr}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$, (1)

Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, foi dissolvido 0,18 mmol (64 mg) de InBr_3 em 2 mL de metanol anidro. Na sequência, foram acrescentados 0,18 mmol (80 mg) de PhTeBr_3 ; 0,72 mmol (201 mg) de óxido de trifenilfosfina (OPPh_3) e mais 4 mL de metanol. Foi observada a precipitação de um sólido amarelo. O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera de Ar por 6 horas e então a reação foi filtrada em funil sinterizado. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. O sólido amarelo foi submetido ao vácuo para eliminação de solvente e posteriormente quantificado, sendo uma amostra dissolvida em solução 1:1 (v/v) de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{iso-Propanol}$ para cristalização. Após 7 dias, foi observada a formação de monocristais amarelos na solução de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{iso-Propanol}$ que foram submetidos à análise por difração de Raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 3 (página 42), ao final da seção 3.2.

$\text{C}_{78}\text{H}_{65}\text{Br}_6\text{InO}_4\text{P}_4\text{Te}$ (1) – Propriedades: sólido amarelo estável. Massa molar = $1912,09 \text{ g mol}^{-1}$. p.f. = $215 - 217^\circ\text{C}$. Análise elementar: Teórico C = 49,00%; H = 3,43%; Br = 25,07%; Experimental C = 48,70%; H = 3,54%; Br = 25,59%. Infravermelho (cm^{-1}): 3055 ($\nu_{\text{Carom.-H}}$); 1590, 1485 e 1437 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1156 ($\nu_{\text{P=O}}$); 1027 ($\delta_{\text{pC=C-H}}$); 724 e 692 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento = 68% (233 mg), baseado no InBr_3 .

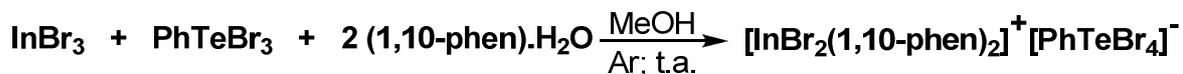
3.2.5. Síntese do composto $[\text{InCl}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{PhTeCl}_4]^-$, (2)

Em um balão, previamente flambado, sob atmosfera inerte, foi dissolvido 0,26 mmol (58 mg) de InCl_3 em 2 mL de metanol anidro. Na sequência, foram acrescentados 0,26 mmol (81 mg) de PhTeCl_3 ; 1,04 mmol (289 mg) de OPPh_3 e mais 4 mL de metanol. O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera de Ar por 6 horas e então a reação foi filtrada e a solução incolor armazenada para cristalização.

Após 7 dias, foi observada a formação de cristais incolores que foram submetidos ao vácuo para eliminação de solvente, e posteriormente quantificados. Tais cristais foram dissolvidos em solução 1:1 (v/v) de CH₂Cl₂/*iso*-Propanol para recristalização. Após 4 dias, foi observada a formação de monocristais incolores que foram submetidos a análise por difração de Raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 3 (página 42), ao final da seção 3.2.

C₇₈H₆₅Cl₆InO₄P₄Te (2) – Propriedades: cristais incolores estáveis. Massa molar = 1645,30 g mol⁻¹. p.f. = 196 – 200 °C. Análise elementar: Teórico C = 56,94%; H = 3,98%; Cl = 12,93%; Experimental C = 56,83%; H = 3,84%; Cl = 13,49%. Infravermelho (cm⁻¹): 3057 ($\nu_{\text{Carom.-H}}$); 1592, 1487 e 1439 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1165 ($\nu_{\text{P=O}}$); 1074 e 1029 ($\delta_{\text{ipC=C-H}}$); 726 e 694 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento = 74% (317 mg), baseado no InCl₃.

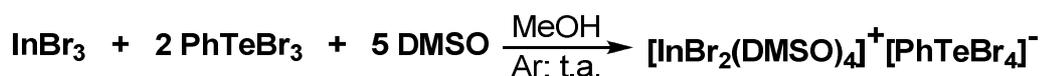
3.2.6. Síntese do composto [InBr₂(1,10-phen)₂]⁺[PhTeBr₄]⁻, (3)



Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, foi dissolvido 0,19 mmol (67 mg) de InBr₃ em 2 mL de metanol anidro. Na sequência, foram acrescentados 0,19 mmol (85 mg) de PhTeBr₃; 0,38 mmol (75 mg) de 1,10-fenantrolina monoidratada – 1,10-phen·H₂O (C₁₂H₈N₂·H₂O) e mais 4 mL de metanol. Foi observada a precipitação de um sólido amarelo. O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera de Ar por 6 horas e então a reação foi filtrada em funil sinterizado. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. O sólido amarelo foi submetido ao vácuo, posteriormente quantificado e uma amostra foi dissolvida em acetonitrila, a quente, para cristalização. Após 9 dias, foi observada a formação de monocristais amarelos na solução de acetonitrila que foram submetidos a análise por difração de Raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 4 (página 43), ao final da seção 3.2.

C₃₀H₂₁Br₆In₄Te (3) – Propriedades: sólido amarelo estável. Massa molar = 1159,39 g mol⁻¹. p.f. = 307 – 310 °C. Análise elementar: Teórico C = 31,08%; H = 1,83%; N = 4,83; Br = 41,35%; Experimental C = 29,70%; H = 1,71%; N = 4,98%; Br = 42,12%. Infravermelho (cm⁻¹): 3056 ($\nu_{\text{Carom.-H}}$); 1622 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1585, 1494 e 1426 ($\nu_{\text{C=C}}$); 721 e 681 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento = 87% (192 mg), baseado no InBr₃.

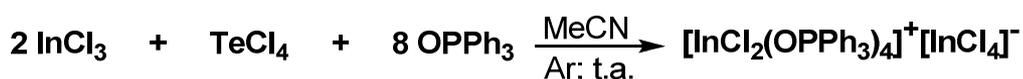
3.2.7. Síntese do composto [InBr₂(DMSO)₄]⁺[PhTeBr₄]⁻, (4)



Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, foi dissolvido 0,23 mmol (82 mg) de InBr₃ em 2 mL de metanol anidro. Na sequência, foram acrescentados 0,46 mmol (204 mg) de PhTeBr₃; 1,15 mmol (82 μ L) de dimetilsulfóxido (DMSO) e mais 4 mL de metanol. Foi observada a precipitação de um sólido amarelo. O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera de Ar por 6 horas e então a reação foi filtrada em funil sinterizado. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. O sólido amarelo foi submetido ao vácuo, posteriormente quantificado e uma amostra foi dissolvida em CH₂Cl₂ para cristalização. Após 7 dias, foi observada a formação de monocristais amarelos na solução de CH₂Cl₂ que foram submetidos a análise por difração de Raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 4 (página 43), ao final da seção 3.2.

C₁₄H₂₉Br₆InO₄S₄Te (4) – Propriedades: sólido amarelo estável. Massa molar = 1111,49 g mol⁻¹. p.f. = 124 – 126 °C. Análise elementar: Teórico C = 15,13%; H = 2,63%; Br = 43,13%; S = 11,54%; Experimental C = 15,36%; H = 2,40%; Br = 44,64%; S = 10,77%. Infravermelho (cm⁻¹): 2996 ($\nu_{\text{as(Calif-H)}}$); 2913 ($\nu_{\text{s(Calif-H)}}$); 1568 e 1474 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1406 ($\delta_{\text{as(CH}_3)}$); 1317 ($\delta_{\text{s(CH}_3)}$); 1028 ($\nu_{\text{S=O}}$); 936 (ρ_{CH_3}); 719 e 681 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento = 68% (173 mg), baseado no InBr₃.

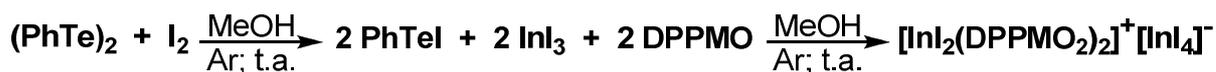
3.2.8. Síntese do composto [InCl₂(OPPh₃)₄]⁺[InCl₄]⁻, (5)



Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, foi dissolvido 0,48 mmol (106 mg) de InCl_3 em 3 mL de acetonitrila anidra. Na sequência, foram acrescentados 0,24 mmol (65 mg) de TeCl_4 ; 1,92 mmol (534 mg) de OPPh_3 e mais 5 mL de acetonitrila. Foi observada a precipitação de um sólido branco. O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera de Ar por 6 horas e então a reação foi filtrada em funil sinterizado. O sólido branco foi submetido ao vácuo, posteriormente quantificado e a solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. Após 4 dias, foi observada a formação de monocristais incolores na solução-mãe que foram submetidos a análise por difração de Raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 5 (página 44), ao final da seção 3.2.

$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_6\text{In}_2\text{O}_4\text{P}_4$ (5) – Propriedades: sólido branco estável. Massa molar = 1555,42 g mol^{-1} . p.f. = 252 °C. Análise elementar: Teórico C = 55,59%; H = 3,89%; Cl = 13,68%; Experimental C = 55,47%; H = 3,89%; Cl = 13,21%. Infravermelho (cm^{-1}): 3056 ($\nu_{\text{Carom.-H}}$); 1590, 1485 e 1438 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1163 ($\nu_{\text{P=O}}$); 1072 e 1028 ($\delta_{\text{ipC=C-H}}$); 724 e 692 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento = 60% (223 mg), baseado no InCl_3 .

3.2.9. Síntese do composto $[\text{InI}_2(\text{DPPMO}_2)_2]^+[\text{InI}_4]^-$, (6)



DPPMO = Bis(difenilfosfina)metanomonoóxido

DPPMO₂ = Bis(difenilfosfina)metanodióxido

Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, foi dissolvido 0,25 mmol (102 mg) de $(\text{PhTe})_2$ em 2 mL de metanol anidro. Na sequência, foram acrescentados 0,25 mmol (64 mg) de I_2 e mais 2 mL de metanol. O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera de Ar por 15 minutos, quando então foram acrescentados 0,50 mmol (248 mg) de InI_3 ; 0,50 mmol (200 mg) de DPPMO – Bis(difenilfosfina)metanomonoóxido – e mais 2 mL de metanol. Foi observada a formação de uma suspensão esverdeada que rapidamente converteu-se em uma solução límpida e alaranjada. Após 2 horas sob agitação e atmosfera de Ar, foi observada a formação de um sólido castanho-claro. Após 4 horas, a reação foi filtrada em funil sinterizado e a solução-mãe foi armazenada em tubo de ensaio. O

sólido castanho-claro foi submetido ao vácuo, posteriormente quantificado e uma amostra foi dissolvida em uma solução 1:1 (v/v) de CH_2Cl_2 /*iso*-Propanol para cristalização. Após 6 dias, observou-se a formação de monocristais levemente alaranjados na solução de CH_2Cl_2 /*iso*-Propanol que foram submetidos a análise por difração de Raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 5 (página 44), ao final da seção 3.2.

$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{I}_6\text{In}_2\text{O}_4\text{P}_4$ (6) – Propriedades: sólido castanho-claro estável. Massa molar = 1823,77 g mol^{-1} . p.f. = não determinado (superior a 360°C). Análise elementar: Teórico C = 32,93%; H = 2,43%; Experimental C = 32,87%; H = 2,40%. Infravermelho (cm^{-1}): 3055 ($\nu_{\text{Carom.-H}}$); 2917 ($\nu_{\text{as(Calif-H)}}$); 2872 ($\nu_{\text{s(Calif-H)}}$); 1589, 1484 e 1437 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1146 ($\nu_{\text{P=O}}$); 1070 e 1026 ($\delta_{\text{ipC=C-H}}$); 740 e 690 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento = 82% (374 mg), baseado no InI_3 .

A seguir, nas Tabelas 3, 4 e 5 estão descritos os dados cristalográficos e o refinamento estrutural para os compostos **1 a 6**.

Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **1** e **2**.

	1	2
Fórmula empírica	C ₇₈ H ₆₅ Br ₆ InO ₄ P ₄ Te	C ₇₈ H ₆₅ Cl ₆ InO ₄ P ₄ Te
Massa molar	1912,09	1645,30
Temperatura (K)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> 1	Triclínico, <i>P</i> 1
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	10,86790(10)	10,8351(5)
<i>b</i> (Å)	16,7916(2)	16,3571(7)
<i>c</i> (Å)	21,8470(3)	21,6324(9)
α (°)	94,9880(10)	92,852(3)
β (°)	98,8200(10)	99,604(3)
γ (°)	95,5550(10)	96,664(3)
Volume (Å ³)	3900,14(8)	3745,3(3)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 1,651	2; 1,459
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	3,874	1,045
<i>F</i> (000)	1902	1656
Tamanho do cristal (mm)	0,37 x 0,18 x 0,14	0,26 x 0,16 x 0,13
Região de varredura angular θ (°)	1,90 a 28,80	1,26 a 28,38
Região de varredura dos índices	-14 $\leq h \leq$ 14 -22 $\leq k \leq$ 22 -29 $\leq l \leq$ 29	-14 $\leq h \leq$ 14 -21 $\leq k \leq$ 21 -28 $\leq l \leq$ 28
Número de reflexos coletados	74869	71579
Número de reflexos independentes	20261	18719
Integralidade da medida	99,6%	99,7%
Correção de absorção	Gaussiana	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,3282 e 0,6131	0,7729 e 0,8761
Dados/restrições/parâmetros	20261/6/713	18719/0/691
Goodness-of-fit em F^2	1,019	1,009
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0457$ $wR_2 = 0,0996$	$R_1 = 0,0532$ $wR_2 = 0,1036$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0935$ $wR_2 = 0,1160$	$R_1 = 0,1192$ $wR_2 = 0,1263$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,188 e -1,170	0,611 e -0,739

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

Tabela 4. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **3** e **4**.

	3	4
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₂₁ Br ₆ InN ₄ Te	C ₁₄ H ₂₉ Br ₆ InO ₄ S ₄ Te
Massa molar	1159,39	1111,49
Temperatura (K)	296(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> $\bar{1}$	Ortorrômico, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	10,1485(5)	8,5831(4)
<i>b</i> (Å)	11,9159(6)	13,4184(7)
<i>c</i> (Å)	14,3079(8)	28,2023(14)
α (°)	100,796(4)	90
β (°)	94,270(3)	90
γ (°)	98,155(3)	90
Volume (Å ³)	1673,32(15)	3248,1(3)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 2,301	4; 2,273
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	8,752	9,264
<i>F</i> (000)	1080	2080
Tamanho do cristal (mm)	0,06 x 0,06 x 0,05	0,33 x 0,19 x 0,13
Região de varredura angular θ (°)	1,46 a 27,21	1,68 a 29,70
Região de varredura dos índices	-13 $\leq h \leq$ 13 -15 $\leq k \leq$ 15 -18 $\leq l \leq$ 18	-11 $\leq h \leq$ 11 -18 $\leq k \leq$ 16 -38 $\leq l \leq$ 35
Número de reflexos coletados	42672	27082
Número de reflexos independentes	7417	8765
Integralidade da medida	99,3%	98,4%
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,6217 e 0,6687	0,1500 e 0,3789
Dados/restrições/parâmetros	7417/0/379	8765/0/271
Goodness-of-fit em F^2	0,979	1,037
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0461$ $wR_2 = 0,0634$	$R_1 = 0,0480$ $wR_2 = 0,0948$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,1270$ $wR_2 = 0,0821$	$R_1 = 0,0960$ $wR_2 = 0,1087$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,760 e -0,978	0,818 e -0,790

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

Tabela 5. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **5** e **6**.

	5	6
Fórmula empírica	C ₇₂ H ₆₀ Cl ₆ In ₂ O ₄ P ₄	C ₅₀ H ₄₄ I ₆ In ₂ O ₄ P ₄
Massa molar	1555,42	1823,77
Temperatura (K)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> 1	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	19,4311(5)	12,3000(6)
<i>b</i> (Å)	20,1273(6)	25,8934(13)
<i>c</i> (Å)	20,1284(6)	19,1534(10)
α (°)	90,040(2)	90
β (°)	115,8400(10)	102,893(3)
γ (°)	96,651(2)	90
Volume (Å ³)	7025,8(3)	5946,3(5)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 1,470	4; 2,037
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	1,023	4,037
<i>F</i> (000)	3136	3408
Tamanho do cristal (mm)	0,352 x 0,34 x 0,288	0,13 x 0,11 x 0,04
Região de varredura angular θ (°)	1,45 a 30,67	1,57 a 29,63
Região de varredura dos índices	-27 $\leq h \leq$ 27 -28 $\leq k \leq$ 26 -28 $\leq l \leq$ 28	-17 $\leq h \leq$ 17 -35 $\leq k \leq$ 34 -26 $\leq l \leq$ 26
Número de reflexos coletados	155508	94935
Número de reflexos independentes	43207	16719
Integralidade da medida	99,3%	99,7%
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,6969 e 0,7461	0,6219 e 0,8552
Dados/restrições/parâmetros	43207/0/1297	16719/0/499
Goodness-of-fit em F^2	1,003	0,921
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0665$ $wR_2 = 0,1757$	$R_1 = 0,0669$ $wR_2 = 0,0882$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0999$ $wR_2 = 0,2008$	$R_1 = 0,2498$ $wR_2 = 0,1258$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	3,200 e -3,264	0,987 e -1,161

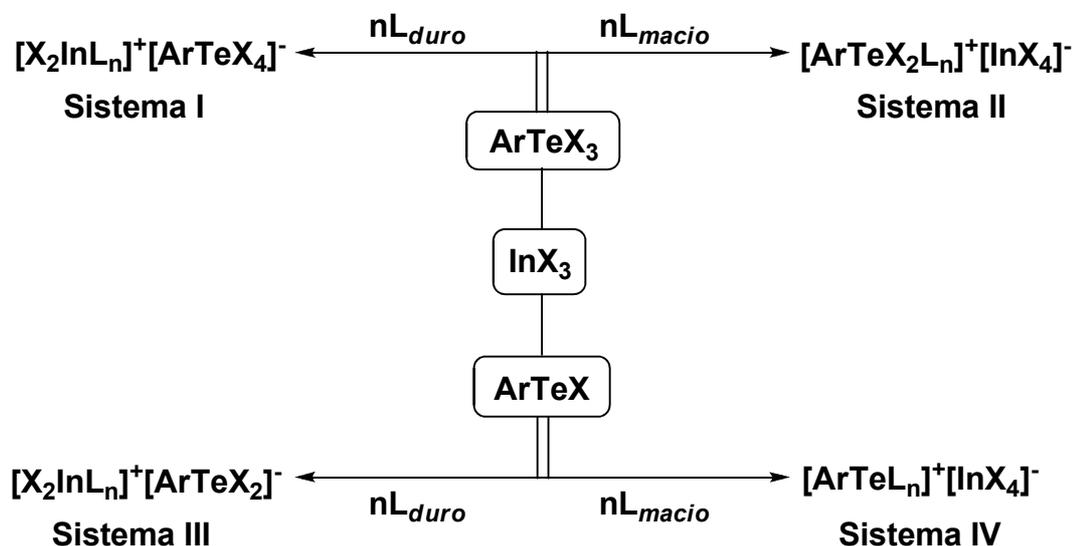
* $R_1 = |F_o - F_c|/|F_o|$; $wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2/(wF_o^2)]^{1/2}$.

4. Resultados e discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Proposta inicial

O trabalho desenvolvido teve como base a investigação dos sistemas reacionais apresentados no Esquema 2, a fim de verificar o comportamento dos elementos Índio (In) e Telúrio (Te).

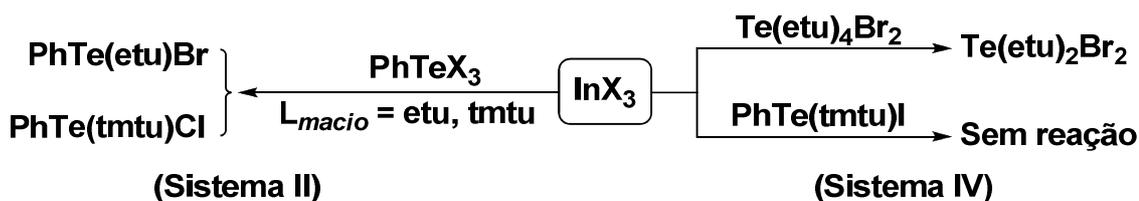


Esquema 2. Proposta inicial de estudo.

A partir da proposta apresentada (Esquema 2), pretendia-se obter compostos iônicos com cátions de In(III) e ânions de Te(IV) (Sistema I); cátions de Te(IV) e ânions indato (Sistema II); cátions de In(III) e ânions de Te(II) (Sistema III); e cátions de Te(II) e ânions indato (Sistema IV). Partindo-se do pressuposto que os centros de In e Te atuariam como centros metálicos nos sistemas propostos, a adição de ligantes adequados levaria a formação dos compostos desejados. Assim, a adição de ligantes duros (L_{duro}), tais como OPPh_3 ou DMSO , favoreceria a formação dos sais propostos em I e III. Já a adição de ligantes macios (L_{macio}), como tiouréias, levaria à formação dos complexos propostos nos sistemas II e IV.

Os resultados apresentados na seção 4.2. (página 48), a seguir, foram obtidos segundo o Sistema I (Esquema 2, página 46), sendo este o único sistema a responder à proposta inicial. Para as reações envolvendo o Sistema III do Esquema 2, foi possível identificar apenas o iodeto de feniltelúrio(II), composto já descrito na literatura³⁵. Possivelmente as espécies de In e Te, nestas condições, não reagem entre si e a principal evidência disto é a formação do composto **6**. Quando foi realizada a tentativa de unir os sistemas III e IV, através da utilização de um ligante bidentado hemilabel (com um centro doador duro e um centro doador macio), Bis(difenilfosfina)metanomonóxido (DPPMO) – $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, foi obtido o composto **6**, que será abordado em maiores detalhes no item 4.3. (página 64).

Na tentativa de obter os compostos desejados através dos sistemas II e IV, foi utilizado etilenotiouréia (etu) e *N,N,N',N'*-tetrametilouréia (tmtu) como L_{macio} . Para o Sistema II, foram obtidos os produtos de redução do Te(IV) para Te(II), já descritos na literatura,³⁶ segundo o Esquema 3. Já para o Sistema IV, acredita-se que o In não foi capaz de remover o haleto da esfera de coordenação do Te, pois não foi observada reação entre as espécies, mesmo quando o aduto tmtu-Te foi previamente formado. Em outra tentativa, também com o aduto etu-Te previamente formado, foi isolado o composto $\text{Te}(\text{etu})_2\text{Br}_2$, também já descrito na literatura³⁷ (Esquema 3).



Esquema 3. Tentativas de exploração dos sistemas II e IV.

³⁵ Lang, E. S.; Fernandes Junior, R. M.; Silveira, E. T.; Abram, U.; Vázquez-Lopez, E. M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1401.

³⁶ Vikane, O. *Acta. Chem. Scand.* **1975**, A29, 150.

³⁷ Foss, O.; Fossen, S. *Acta. Chem. Scand.* **1961**, 15, 1618.

4.2. Exploração do Sistema I

4.2.1. Obtenção dos compostos 1 a 4

A partir do Sistema I proposto no Esquema 2 (Seção 4.1., página 46), foram obtidos quatro novos compostos envolvendo cátions de In(III) e ânions teluratos, de fórmula geral $[\text{InX}_2(\text{L}_{\text{duro}})_n]^+[\text{PhTeX}_4]^-$.

4.2.1.1. Discussão dos compostos 1 e 2

Ao utilizar OPPh_3 como L_{duro} , foram obtidos os compostos $[\text{InBr}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$ (**1**) e $[\text{InCl}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{PhTeCl}_4]^-$ (**2**). Ambos foram analisados por Difração de Raios X em monocristal e tiveram suas estruturas cristalinas identificadas conforme está apresentado nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

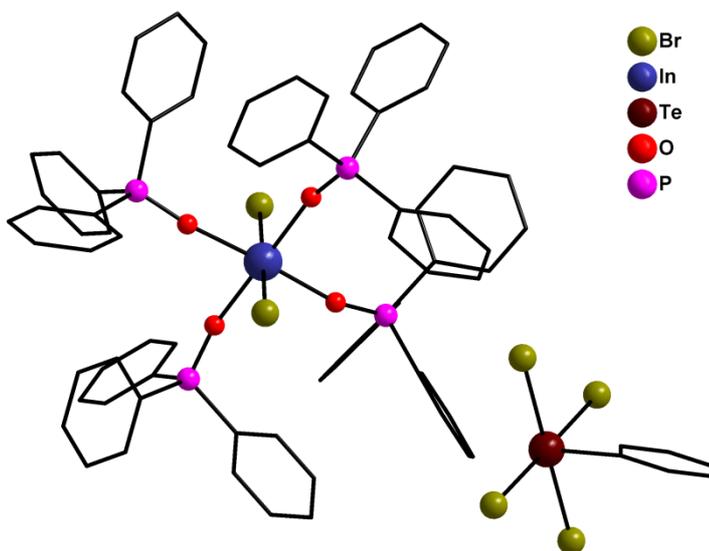


Figura 9. Representação da estrutura molecular do composto **1**.

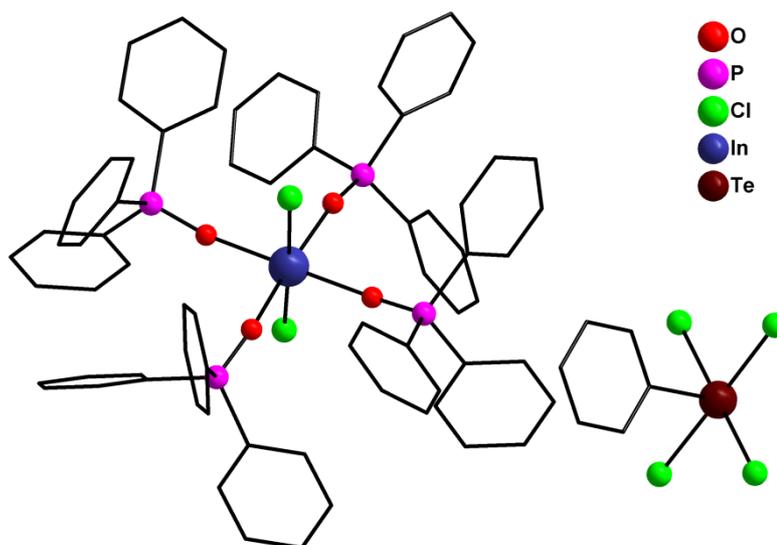
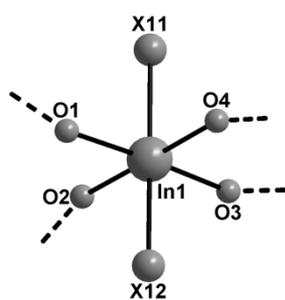


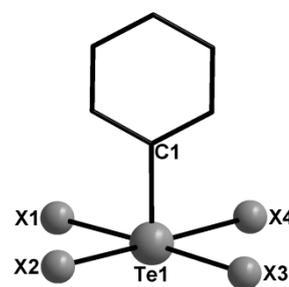
Figura 10. Representação da estrutura molecular do composto 2.

Ambos os compostos são formados por um cátion octaédrico de In(III), com os halogênios nas posições axiais e quatro moléculas de OPPh_3 nas posições equatoriais; e um ânion de Te(IV) com geometria piramidal quadrática devido a presença de um par de elétrons isolado no átomo de Te. Acredita-se que os halogênios ligados ao centro metálico de In assumiram posição *trans* entre si devido ao grande volume ocupado pelos ligantes OPPh_3 . A Tabela 6 traz as distâncias e os ângulos de ligação que definem as geometrias das esferas de coordenação do In e do Te em ambos os compostos.

Tabela 6. Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados para os compostos 1 e 2. (continua)



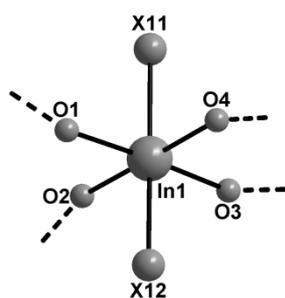
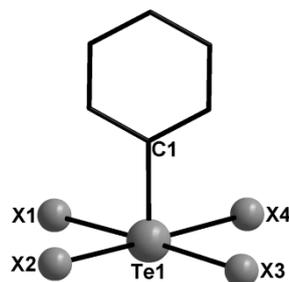
1 (X = Br)



2 (X = Cl)

1		2	
Distância	Ângulo	Distância	Ângulo
In1-O1= 2,190(2)	O1-In1-O3= 177,14(10)	In1-O1= 2,152(3)	O1-In1-O3= 175,64(12)
In1-O2= 2,169(3)	O2-In1-O4= 179,32(10)	In1-O2= 2,167(3)	O2-In1-O4= 179,38(11)
In1-O3= 2,155(3)	O1-In1-O2= 88,22(11)	In1-O3= 2,191(3)	O1-In1-O2= 88,12(11)

(continuação)

**1** (X = Br)**2** (X = Cl)

1 (X = Br)		2 (X = Cl)	
Distância	Ângulo	Distância	Ângulo
In1-O4= 2,173(3)	O3-In1-O4= 91,10(11)	In1-O4= 2,164(3)	O3-In1-O4= 91,68(11)
In1-X11= 2,5499(5)	X11-In1-X12= 177,032(19)	In1-X11= 2,3970(12)	X11-In1-X12= 175,91(5)
In1-X12= 2,5483(5)	O1-In1-X11= 90,47(7)	In1-X12= 2,4049(11)	O1-In1-X11= 91,17(9)
Te1-C1= 2,119(2)	X12-In1-O3= 91,12(8)	Te1-C1= 2,103(3)	X12-In1-O3= 87,43(9)
Te1-X1= 2,6774(8)	X1-Te1-X3= 177,95(3)	Te1-X1= 2,5301(17)	X1-Te1-X3= 177,69(7)
Te1-X2= 2,6412(8)	X2-Te1-X4= 177,68(3)	Te1-X2= 2,5040(18)	X2-Te1-X4= 178,27(6)
Te1-X3= 2,6778(8)	X1-Te1-X2= 89,20(3)	Te1-X3= 2,4766(17)	X1-Te1-X2= 92,18(7)
Te1-X4= 2,6951(7)	X3-Te1-X4= 88,44(2)	Te1-X4= 2,5051(17)	X3-Te1-X4= 90,31(7)
	X1-Te1-C1= 90,52(9)		X1-Te1-C1= 89,45(11)
	X2-Te1-C1= 88,57(10)		X2-Te1-C1= 88,27(11)

Outra característica semelhante aos compostos **1** e **2** é a ausência de quaisquer interações secundárias (distâncias interatômicas cujos valores numéricos estão entre a soma dos raios covalentes e a soma dos raios de van der Waals dos elementos envolvidos)³⁸ entre seus fragmentos, sendo ambos formados por moléculas discretas.

As Figuras 11b e 12b mostram a reprodução sistemática dos conteúdos das celas unitárias dos compostos **1** e **2**, respectivamente. Para as celas unitárias de ambos os compostos, é possível observar o operador de simetria centro de inversão ($\bar{1}$, representado graficamente pelo símbolo **O**), pertinente ao grupo espacial $P\bar{1}$ (sistema cristalino Triclínico), ao qual pertencem os compostos **1** e **2**.

³⁸ Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1.

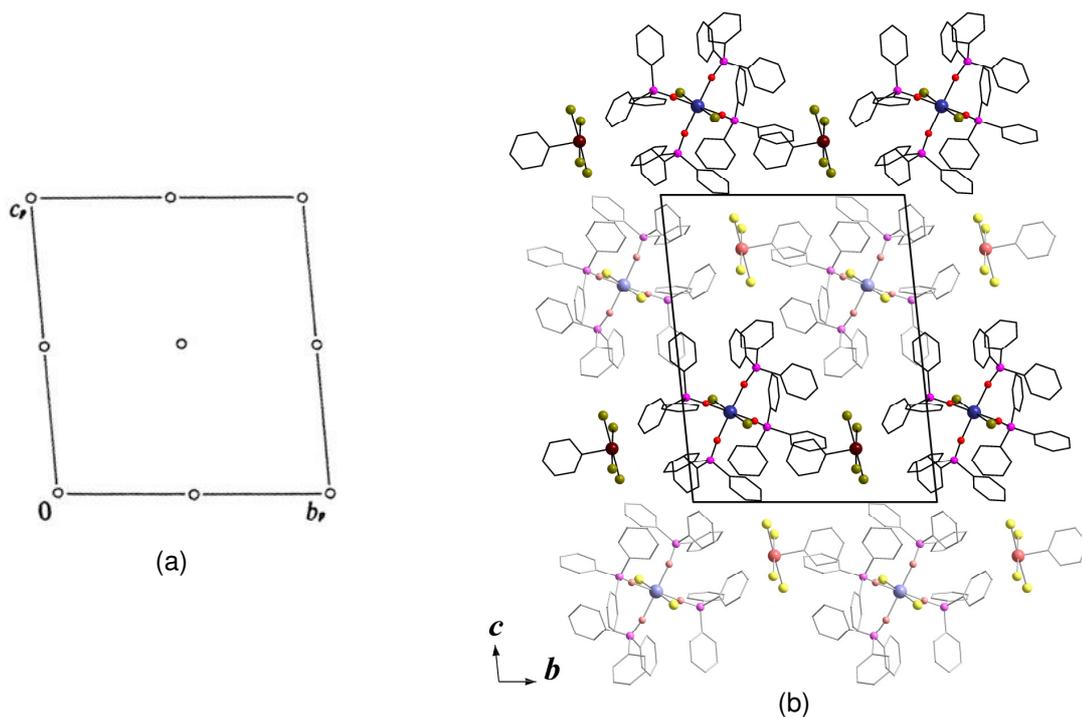


Figura 11. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P1$;³⁹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

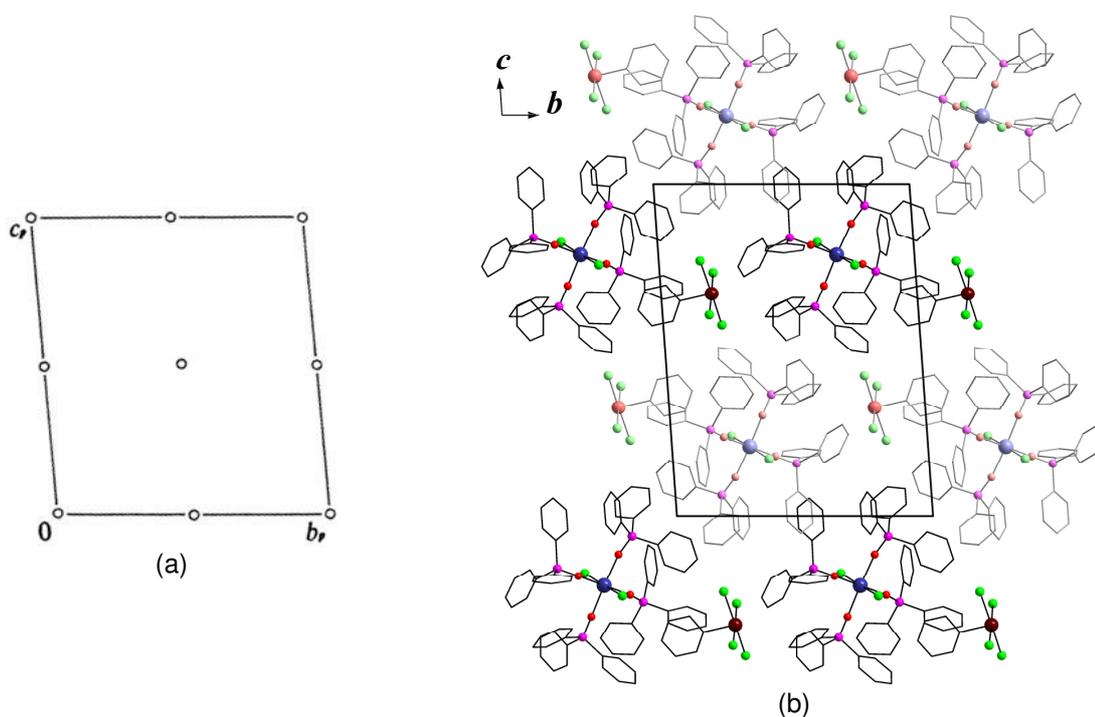


Figura 12. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P1$;³⁹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

³⁹ Hahn, T. **International Tables for Crystallography**, 5ª edição, The International Union of Crystallography – Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, **2005**.

Os compostos **1** e **2** foram também caracterizados por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho. É possível observar o deslocamento da frequência do estiramento P=O ($\nu_{P=O}$) do ligante OPPh₃ nos compostos em relação ao mesmo estiramento no espectro de infravermelho do ligante OPPh₃ livre (Tabela 7). A Figura 13 mostra o espectro de infravermelho do ligante OPPh₃ livre, enquanto as Figuras 14 e 15 mostram os espectros de infravermelho dos compostos **1** e **2**, respectivamente.

Tabela 7. Frequências vibracionais (cm⁻¹) selecionadas para o ligante OPPh₃ livre e para os compostos **1** e **2**.

Atribuição ^{40,41}	OPPh ₃ livre	1	2
$\nu_{Carom.-H}$	3056	3055	3057
$\nu_{C=C}$	1591; 1485 e 1439	1590; 1485 e 1437	1592; 1487 e 1439
$\nu_{P=O}$	1190	1156	1165
$\delta_{ipC=C-H}$	1071 e 1026	1027	1074 e 1029
$\delta_{opC=C-H}$	722 e 697	724 e 692	726 e 694

⁴⁰ Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3ª edição, Academic Press, Estados Unidos da América, volume único, **1990**.

⁴¹ Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7ª edição, John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos da América, volume único, **2005**.

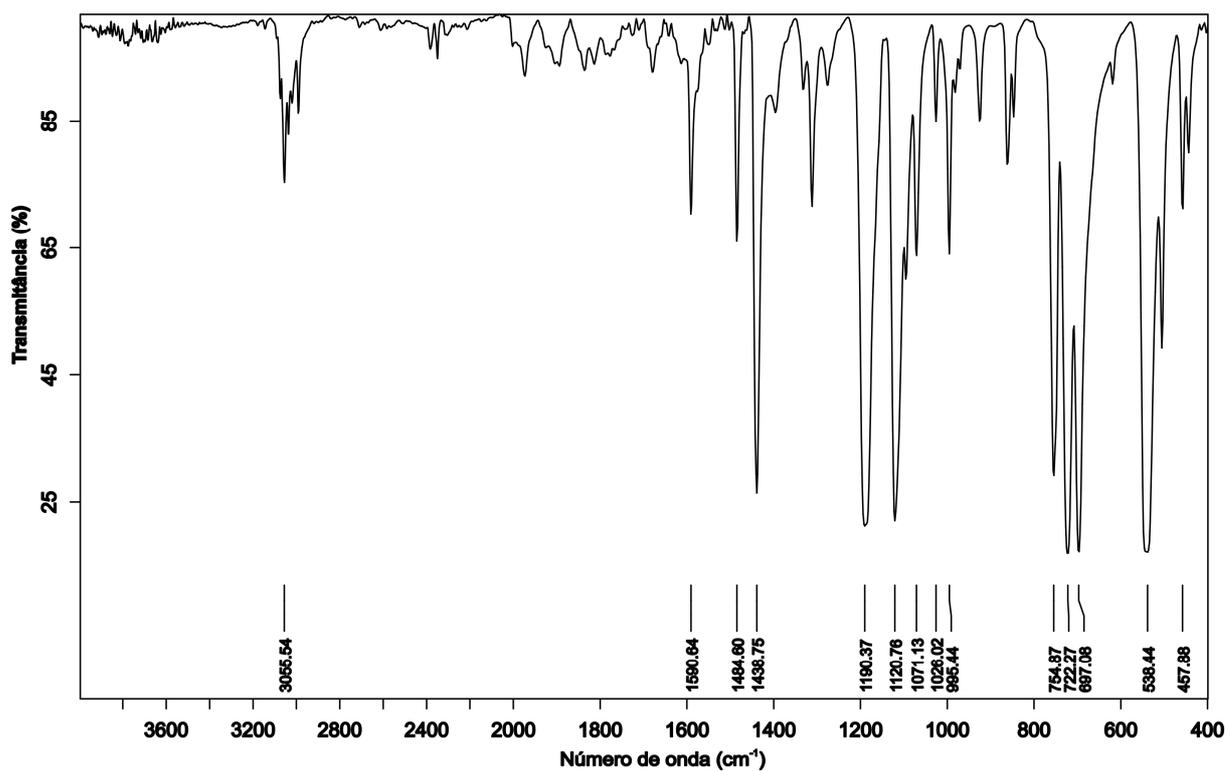


Figura 13. Espectro de infravermelho do ligante OPPh_3 livre.

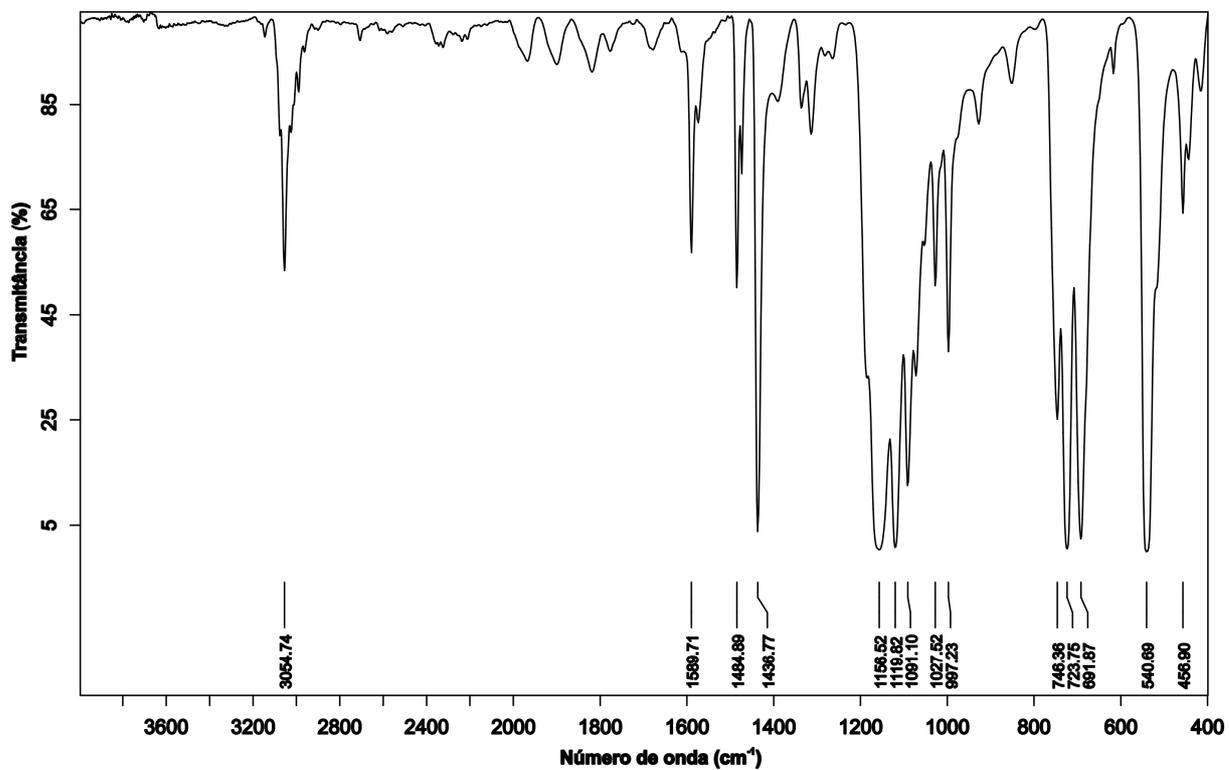


Figura 14. Espectro de infravermelho do composto 1.

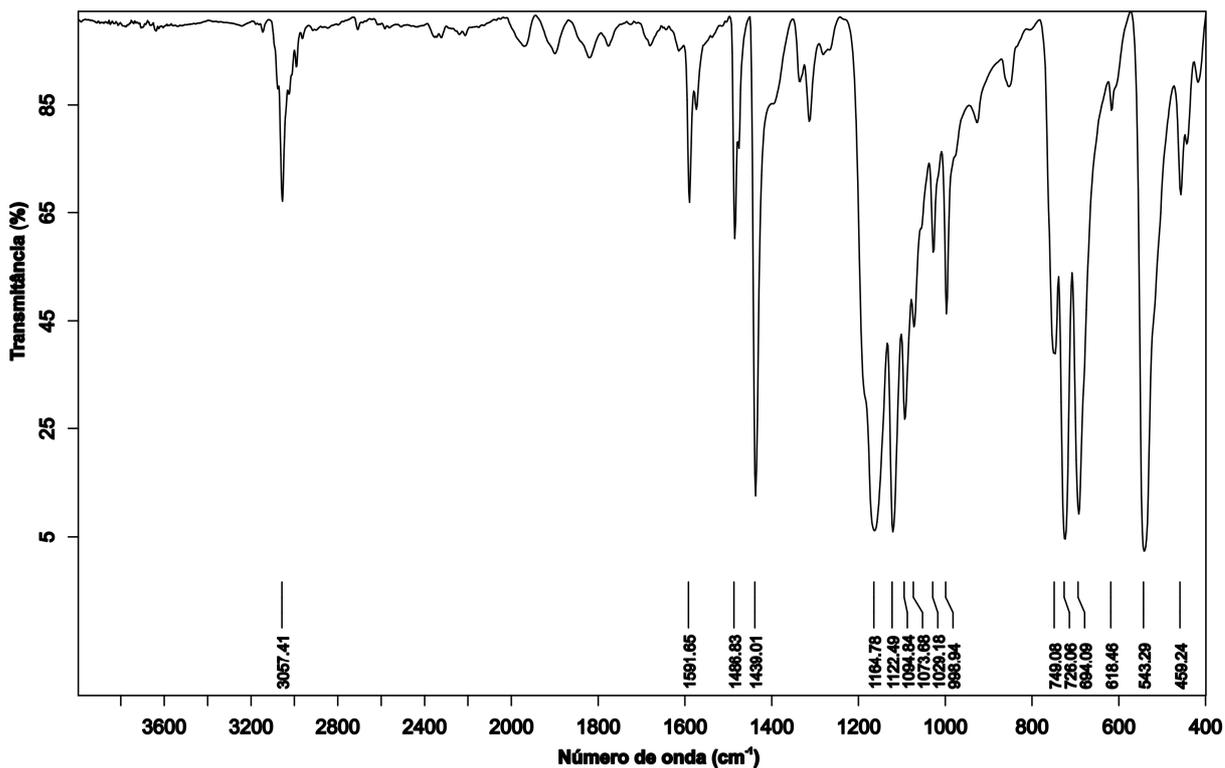


Figura 15. Espectro de infravermelho do composto 2.

4.2.1.2. Discussão do composto 3

O composto $[\text{InBr}_2(1,10\text{-phen})_2]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$ (**3**) foi obtido ao utilizar-se 1,10-fenantrolina (1,10-phen) como L_{duro} . Assim como para os compostos **1** e **2**, a estrutura do composto **3** é constituída por um cátion octaédrico de In(III) e um ânion de Te(IV) com geometria piramidal quadrática. No entanto, para o composto **3** os bromos ligados ao centro metálico de In assumiram uma relação *cis*, conforme pode ser visualizado na Figura 16 (a seguir). Na mesma figura, também é possível observar que há uma deformação na geometria octaédrica da esfera de coordenação do In devido à formação de dois anéis de 5 membros envolvendo os ligantes 1,10-phen e este centro metálico.

O composto **3** pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$ (sistema cristalino Triclínico), assim como os compostos **1** e **2**, e a reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária através do operador $\bar{1}$ está representada na Figura 17b.

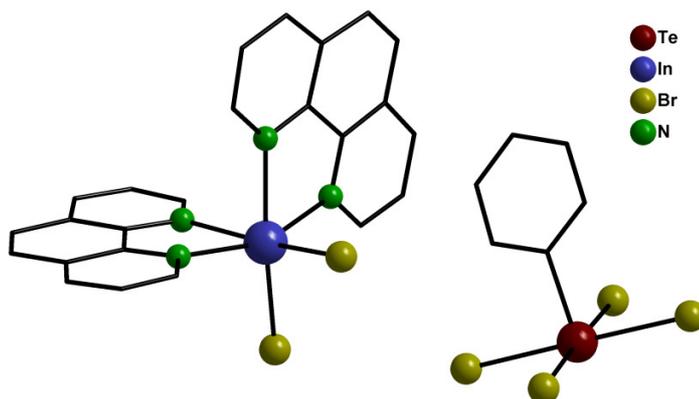


Figura 16. Representação da estrutura molecular do composto **3**.

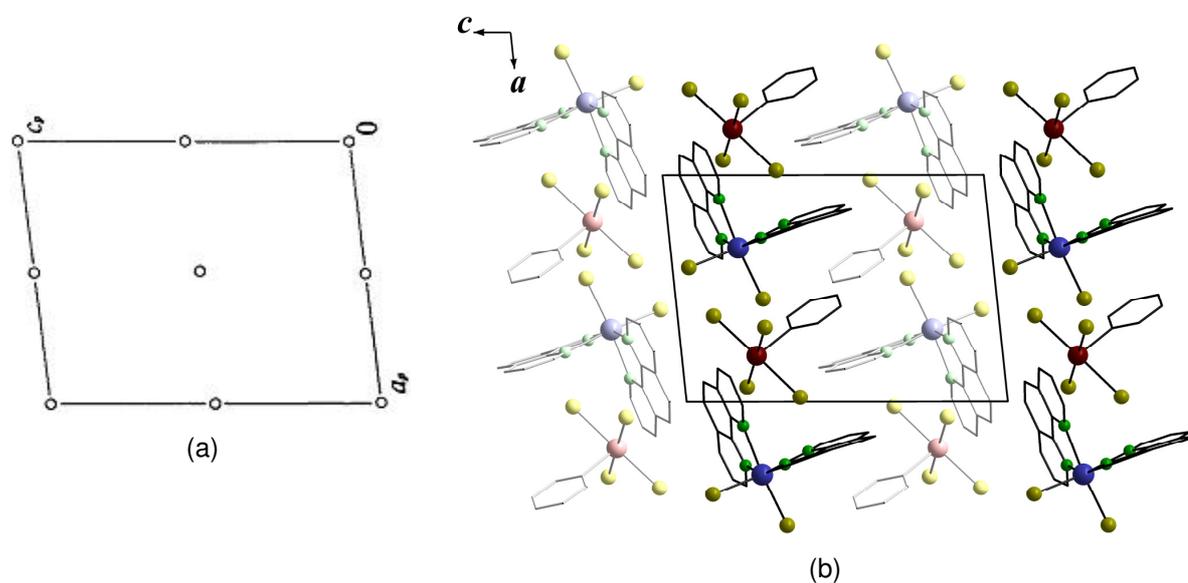
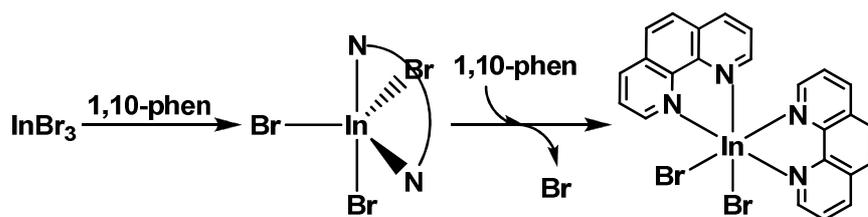


Figura 17. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P1$,³⁹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da célula unitária do composto **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Acredita-se que a relação *cis* adotada entre os halogênios no composto **3**, seja consequência de um possível mecanismo reacional de troca, com a formação de um intermediário bipiramidal trigonal,⁴² conforme demonstrado no Esquema 4.

⁴² Shriver, D. F.; Atkins, P. W. **Química Inorgânica**, tradução de Roberto de Barros Faria, 4ª edição, volume único, Editora Bookman, Porto Alegre, 2008.



Esquema 4. Mecanismo proposto para a formação do composto **3**.

A proposta apresentada no Esquema 4 está de acordo com as configurações observadas (halogênios em posição *cis*) nos compostos **3**, **4** e **6**, que são formados por ligantes pouco volumosos como 1,10-phen, DMSO e DPPMO₂, respectivamente. Para os compostos **1**, **2** e **5**, que tem OPPh₃ como ligante, a relação entre os halogênios é *trans* devido ao grande volume deste ligante, o que causaria um acentuado impedimento estérico.

Para o composto **3**, foi observada a possível ocorrência de interações π - π entre as nuvens eletrônicas de dois anéis dos ligantes 1,10-phen ligados a diferentes cátions de In. Esses anéis se sobrepõem ao longo do eixo cristalográfico *a* (Figura 18, as interações π - π estão representadas em linha pontilhada).

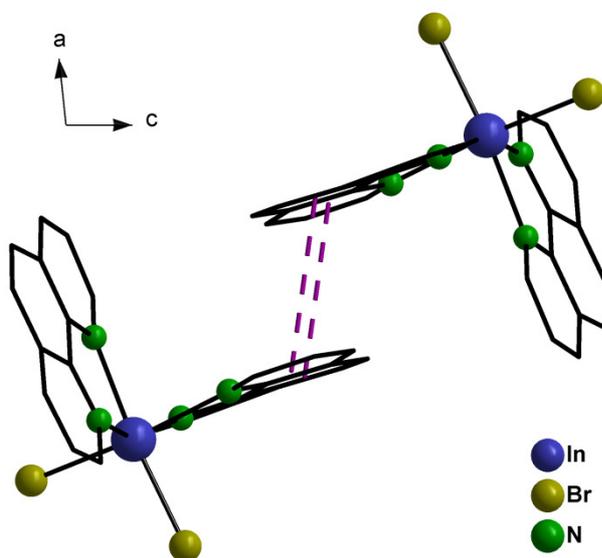


Figura 18. Representação de cátions do composto **3** evidenciando as interações π - π ao longo do eixo cristalográfico *a*. Os ânions de Te foram omitidos para maior clareza.

A distância entre os fragmentos sobrepostos é de 3,7432(2) Å, ligeiramente menor que as distâncias relatadas por Rodríguez-Blas e colaboradores (3,766 Å, para sobreposição de anéis fenólicos em compostos de chumbo)⁴³ e por Brumaghim e colaboradores (até 3,90 Å, para a sobreposição de ligantes heterocíclicos em compostos de cobre).⁴⁴

A Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho também foi utilizada para caracterização do composto **3**. Duas diferenciações podem ser claramente feitas entre os espectros de infravermelho do composto **3** e do ligante 1,10-phen livre: no espectro do composto **3** há o desaparecimento total da banda referente ao estiramento O-H ($\nu_{\text{O-H}}$, 3381 cm^{-1})^{40,41} da molécula de H₂O presente como solvato no ligante livre; e há um deslocamento da frequência e diminuição da intensidade da banda atribuída ao estiramento C=N ($\nu_{\text{C=N}}$, 1644 cm^{-1} para 1,10-phen e 1622 cm^{-1} para **3**). Os espectros de infravermelho do ligante 1,10-phen livre e do composto **3** podem ser visualizados nas Figuras 19 e 20, respectivamente; enquanto que na Tabela 8 estão listadas algumas frequências selecionadas para ambos.

Tabela 8. Frequências vibracionais (cm^{-1}) selecionadas para o ligante 1,10-phen·H₂O livre e para o composto **3**.

Atribuição ^{40,41}	1,10-phen·H ₂ O livre	3
$\nu_{\text{O-H}}$	3381	Ausente
$\nu_{\text{Carom.-H}}$	3060	3056
$\nu_{\text{C=N}}$	1644	1622
$\nu_{\text{C=C}}$	1586; 1504 e 1422	1585; 1494 e 1426
$\delta_{\text{opC=C-H}}$	739 e 693	721 e 681

⁴³ Platas-Iglesias, C.; Esteban-Gómez, D.; Enríquez-Pérez, T.; Avecilla, F.; de Blas, A.; Rodríguez-Blas, T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2224.

⁴⁴ Kimani, M. M.; Bayse, C. A.; Brumaghim, J. L. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3711.

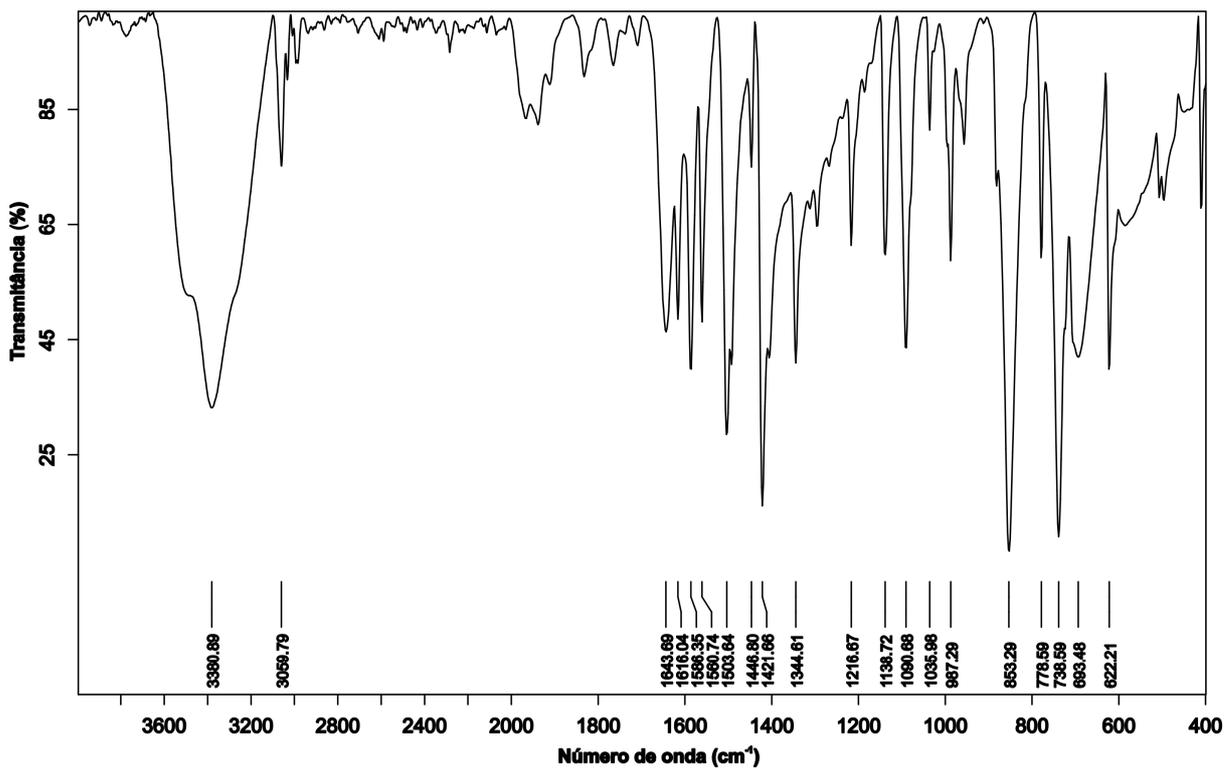


Figura 19. Espectro de infravermelho do ligante 1,10-phen·H₂O livre.

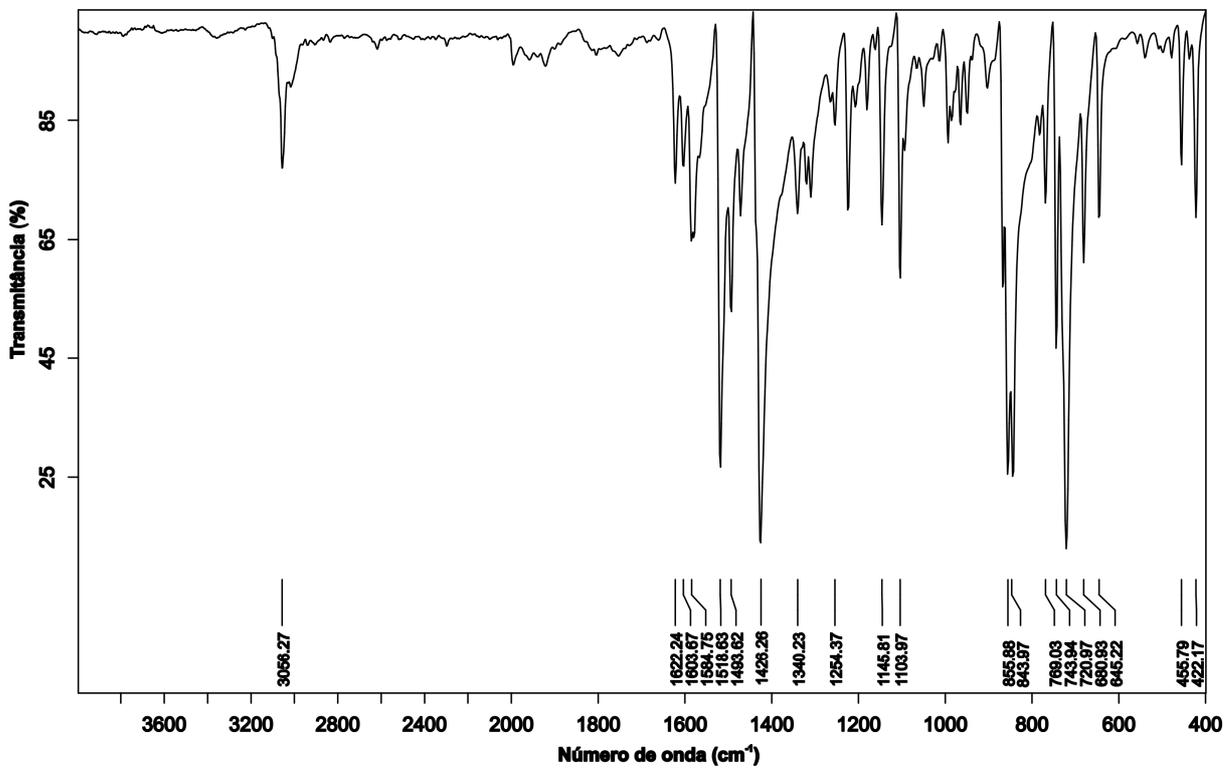


Figura 20. Espectro de infravermelho do composto 3.

4.2.1.3. Discussão do composto 4

Quando foi utilizado dimetilsulfóxido (DMSO) como L_{duro} , foi obtido o composto $[InBr_2(DMSO)_4]^+[PhTeBr_4]^-$ (**4**). Inicialmente, acreditou-se que seria possível coordenar cinco moléculas de DMSO ao centro metálico de In, eliminando dois halogênios de sua esfera de coordenação e originando um cátion divalente. Porém, mesmo com excesso de DMSO, foi obtido o composto **4** com um cátion monovalente de In. Acredita-se que não foi possível coordenar cinco moléculas de DMSO ao centro metálico de In devido à presença de um par de elétrons livre localizado sobre o átomo de S, causando uma repulsão eletrônica entre diferentes moléculas de DMSO.

Assim como os demais compostos apresentados até aqui, o composto **4** é formado por um cátion octaédrico de In(III), com os halogênios em posição *cis*; e um ânion de Te(IV) com geometria piramidal quadrática, conforme demonstrado pela Figura 21.

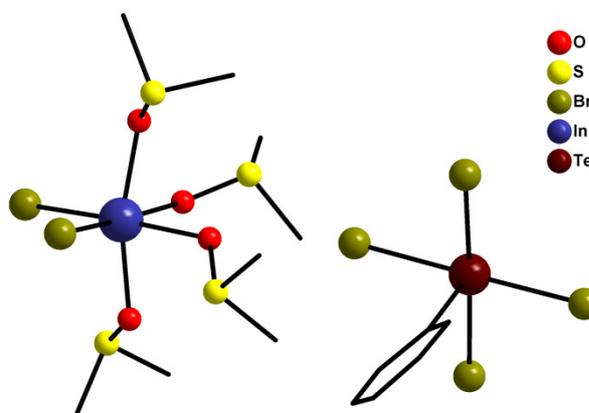


Figura 21. Representação da estrutura molecular do composto **4**.

O composto **4** pertence ao sistema cristalino Ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$, e a reprodução sistemática do conteúdo de sua cela unitária está representada na Figura 22b, enquanto que a Figura 22a mostra os operadores de simetria 2_1 (eixo de rotação-translação de ordem dois) nas direções cristalográficas $[100]$, $[010]$ e $[001]$, pertinentes a este grupo espacial.

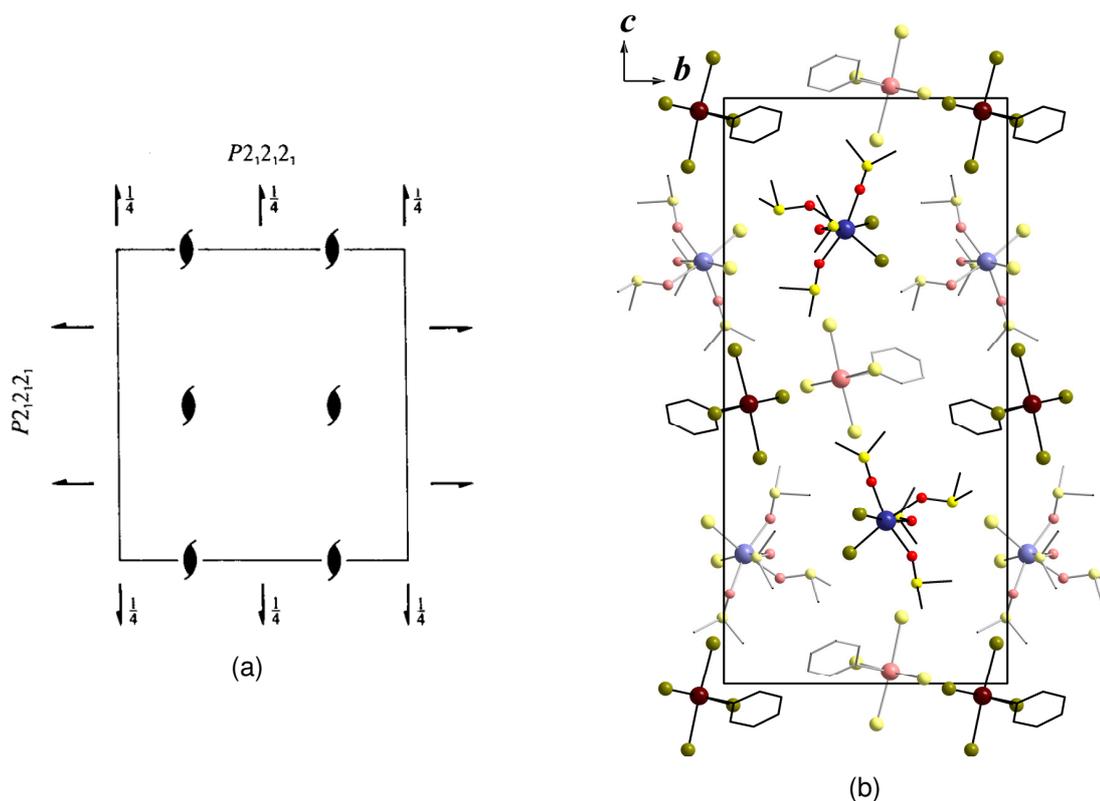


Figura 22. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_12_12_1$,³⁹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da célula unitária do composto **4** ao longo do eixo cristalográfico a . Os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

O composto **4** também foi caracterizado por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho. A atribuição mais evidente que pode ser feita no espectro de infravermelho do composto **4** é o deslocamento da frequência e diminuição da intensidade da banda referente ao estiramento S=O ($\nu_{S=O}$) do ligante DMSO. As atribuições das bandas referentes às vibrações moleculares da fenila do ânion $[\text{PhTeBr}_4]^-$ não foram tão claras devido a baixa intensidade destas em relação às intensidades das bandas referentes às vibrações moleculares das moléculas de DMSO. A Tabela 9 traz as atribuições feitas no espectro de infravermelho do composto **4** e as frequências características descritas na literatura^{40,45} para o ligante DMSO livre; enquanto que a Figura 23 mostra o espectro de infravermelho do composto **4**.

⁴⁵ NIST – National Institute of Standards and Technology. *Chemistry WebBook*. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Acessado em 13 de junho de 2011.

Tabela 9. Frequências vibracionais (cm^{-1}) selecionadas para o composto **4** e frequências descritas na literatura para o ligante DMSO livre.

Atribuição ^{40,45}	DMSO livre	4
$\nu_{as}(\text{Calif-H})$	3000	2996
$\nu_s(\text{Calif-H})$	2920	2913
$\nu_{\text{C=C}}$	-	1568 e 1474
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1400	1406
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1320	1317
$\nu_{\text{S=O}}$	1050	1028
ρ_{CH_3}	950	936
$\delta_{op}\text{C=C-H}$	-	719 e 681

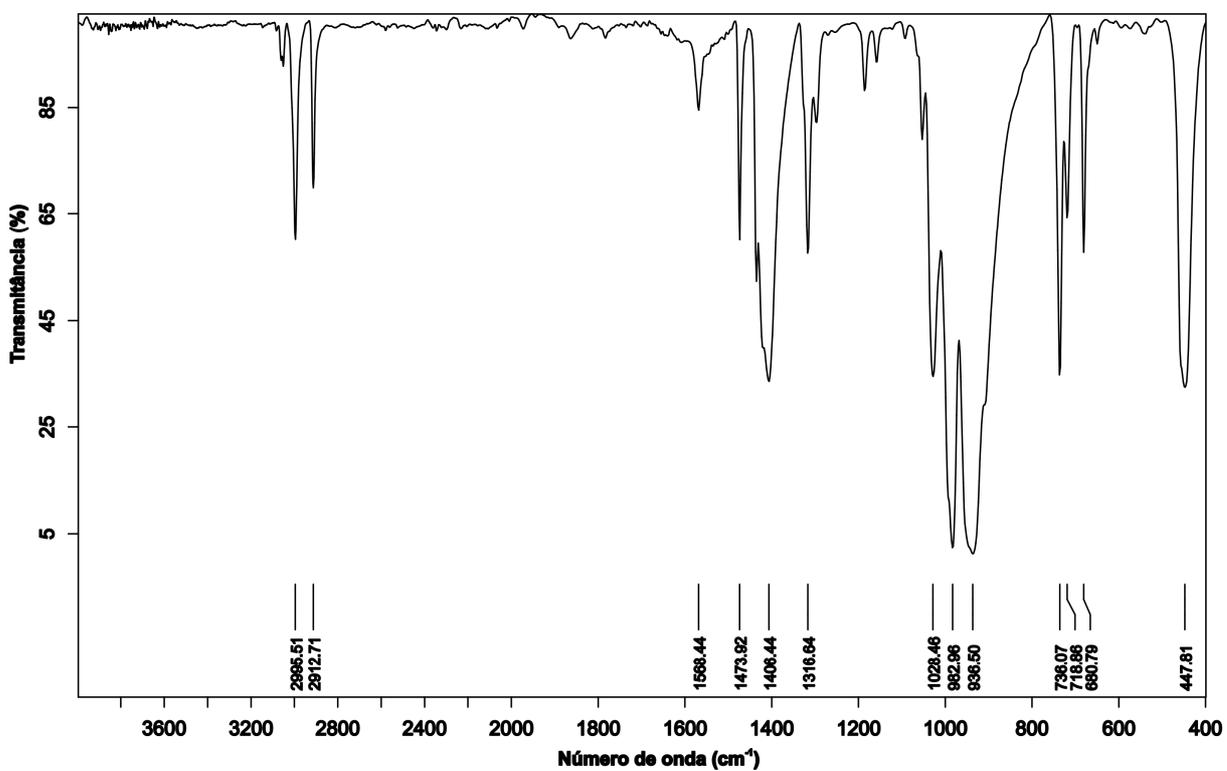


Figura 23. Espectro de infravermelho do composto **4**.

4.2.2. Obtenção do composto **5**

O composto $[\text{InCl}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+[\text{InCl}_4]^-$ (**5**) foi obtido na tentativa de estender o escopo reacional proposto no Sistema I do Esquema 2 (seção 4.1., página 46) aos haletos de Te(IV) – TeX_4 – utilizando-se OPPh_3 como L_{duro} . Inicialmente, acreditou-se que seria possível sintetizar o composto $[\text{InCl}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+_2[\text{TeCl}_6]^{2-}$, porém observou-se que, nas condições utilizadas, o Te(IV) na forma de cloreto de telúrio (TeCl_4) não foi capaz de capturar os cloretos eliminados da esfera de coordenação do In. Como havia excesso de InCl_3 no meio reacional, o cloreto eliminado da esfera de coordenação de uma molécula de InCl_3 foi capturado por outra molécula de InCl_3 , originando o composto **5**.

4.2.2.1. Discussão do composto **5**

O composto **5** é formado por um cátion octaédrico de In(III), conforme já descrito para os compostos **1** e **2**, e um ânion indato – $[\text{InCl}_4]^-$ – que tem geometria tetraédrica. Os ângulos de ligação para o ânion indato vão de $104,9^\circ$ até $117,1^\circ$; comprovando a sua geometria tetraédrica. Os pequenos desvios observados em relação ao ângulo ideal de $109,5^\circ$ para uma geometria tetraédrica podem ser atribuídos à desordem posicional dos átomos de cloro observada para os ânions $[\text{InCl}_4]^-$. As Figuras 24 e 25 mostram, respectivamente, a representação da estrutura molecular do composto **5** e a projeção com os parâmetros térmicos anisotrópicos, evidenciando a possível desordem posicional dos átomos de cloro no ânion indato.

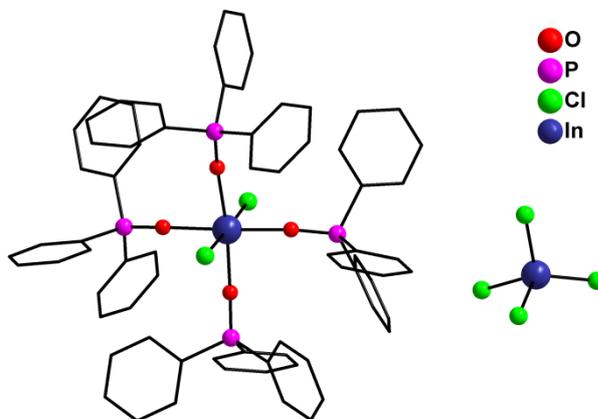


Figura 24. Representação da estrutura molecular do composto **5**.

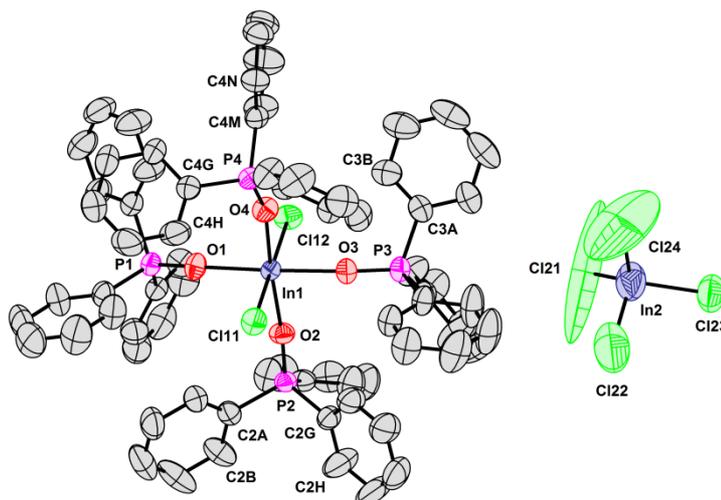


Figura 25. Projeção da estrutura molecular do composto **5** com os parâmetros térmicos anisotrópicos com 50% de probabilidade ocupacional.

Assim como os compostos **1**, **2** e **3**, o composto **5** pertence ao grupo espacial $P1$ e sistema cristalino Triclínico, sendo o centro de inversão o único operador de simetria da cela unitária. A Figura 26b mostra a reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **5**.

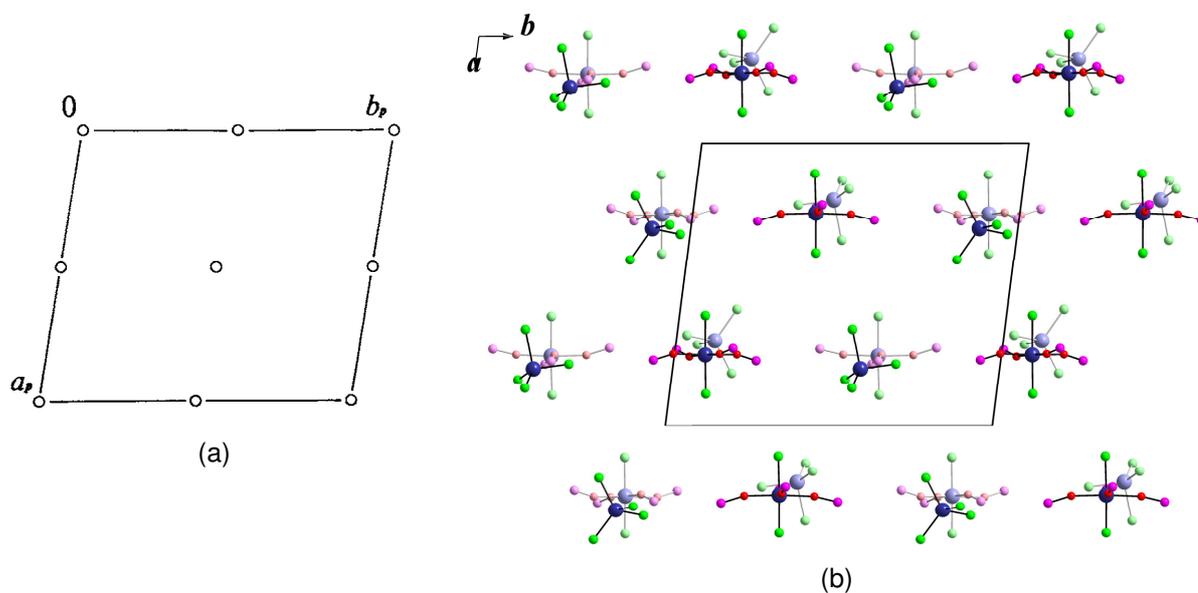


Figura 26. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P1$; ³⁹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **5**. As fenilas e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A análise do composto **5** através da Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho mostrou, assim como para os demais compostos contendo OPPh_3 , o deslocamento da frequência do estiramento $\text{P}=\text{O}$ de 1190 cm^{-1} no espectro de infravermelho do ligante OPPh_3 livre, descrito no item 4.2.1.1. (página 53); para 1163 cm^{-1} no espectro de infravermelho do composto **5**. A Figura 27 apresenta o espectro de infravermelho do composto **5**.

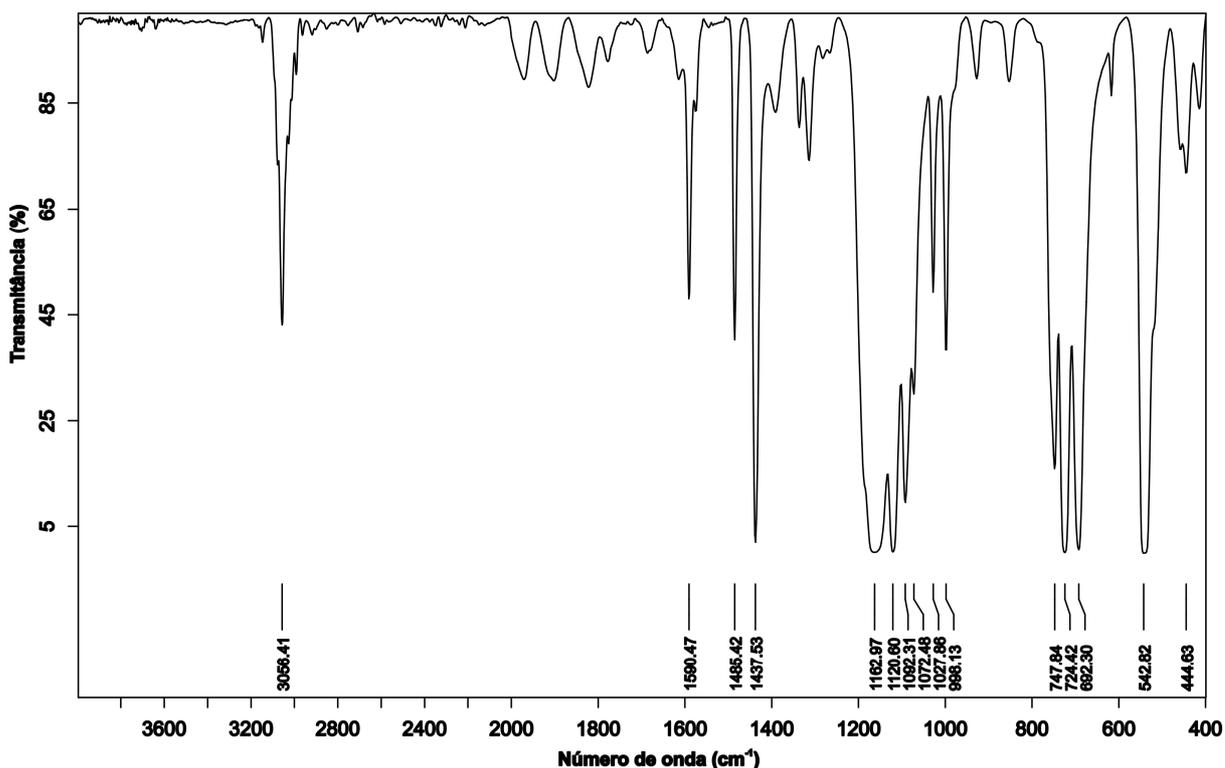


Figura 27. Espectro de infravermelho do composto **5**.

4.3. Exploração dos sistemas III e IV

4.3.1. Obtenção do composto **6**

O composto $[\text{InI}_2(\text{DPPMO}_2)_2]^+[\text{InI}_4]^-$ (**6**) ($\text{DPPMO}_2 = \text{Bis}(\text{difenilfosfina})\text{metanodióxido} - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$) foi obtido quando o ligante bidentado hemilabel $\text{Bis}(\text{difenilfosfina})\text{metanomonóxido}$ ($\text{DPPMO} - \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$) – foi utilizado na tentativa de unir os sistemas III e IV do Esquema

2 (seção 4.1., página 46). O composto inicialmente desejado era a união entre InI_3 e PhTeI através do ligante DPPMO, conforme a Figura 28a, porém foi observada a oxidação do ligante DPPMO para DPPMO_2 com conseqüente formação do composto **6** (Figura 28b).

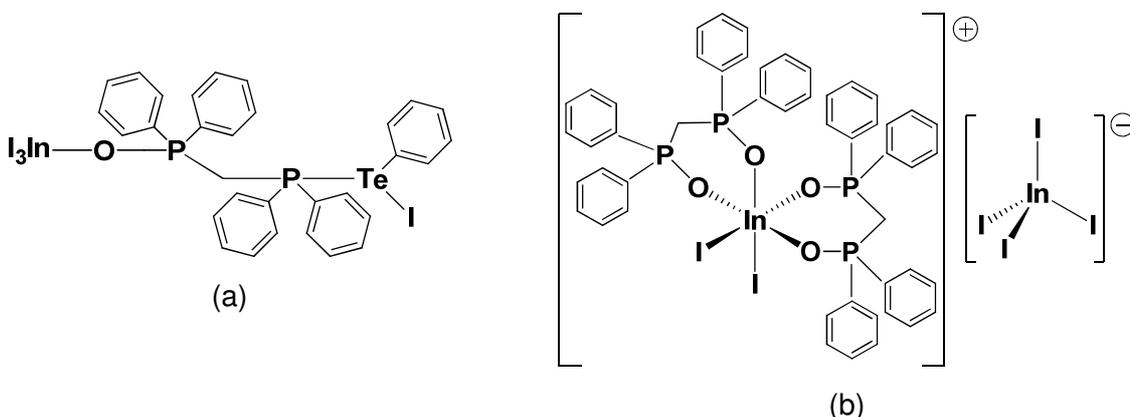
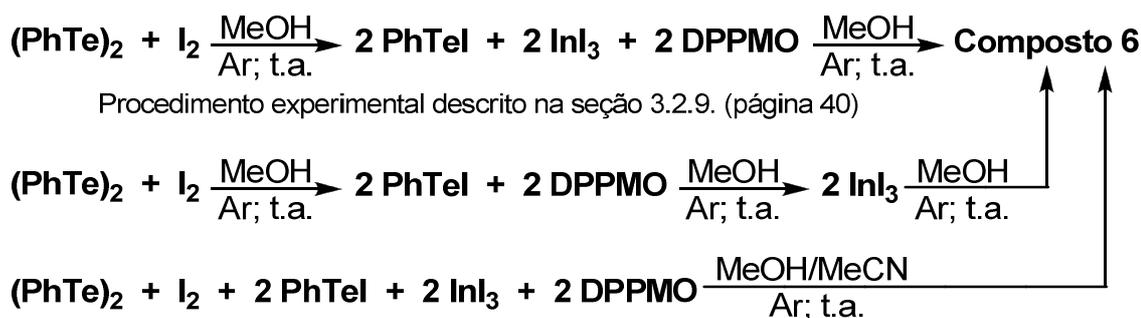


Figura 28. (a) Representação do produto desejado e (b) do composto **6** (obtido).

O composto **6** foi obtido mesmo quando tentou-se alterar as condições reacionais com a finalidade de se obter o composto representado na Figura 28a. No Esquema 5 estão descritas as diferentes maneiras em que se obteve o produto **6**.



Esquema 5. Obtenção do composto **6**.

4.3.2. Discussão do composto **6**

O composto **6** é formado por um cátion octaédrico de In(III) , com a formação de 2 anéis de seis membros envolvendo as duas moléculas de DPPMO_2 e este centro metálico; e um ânion de In(III) – $[\text{InI}_4]^-$ com geometria tetraédrica, assim como

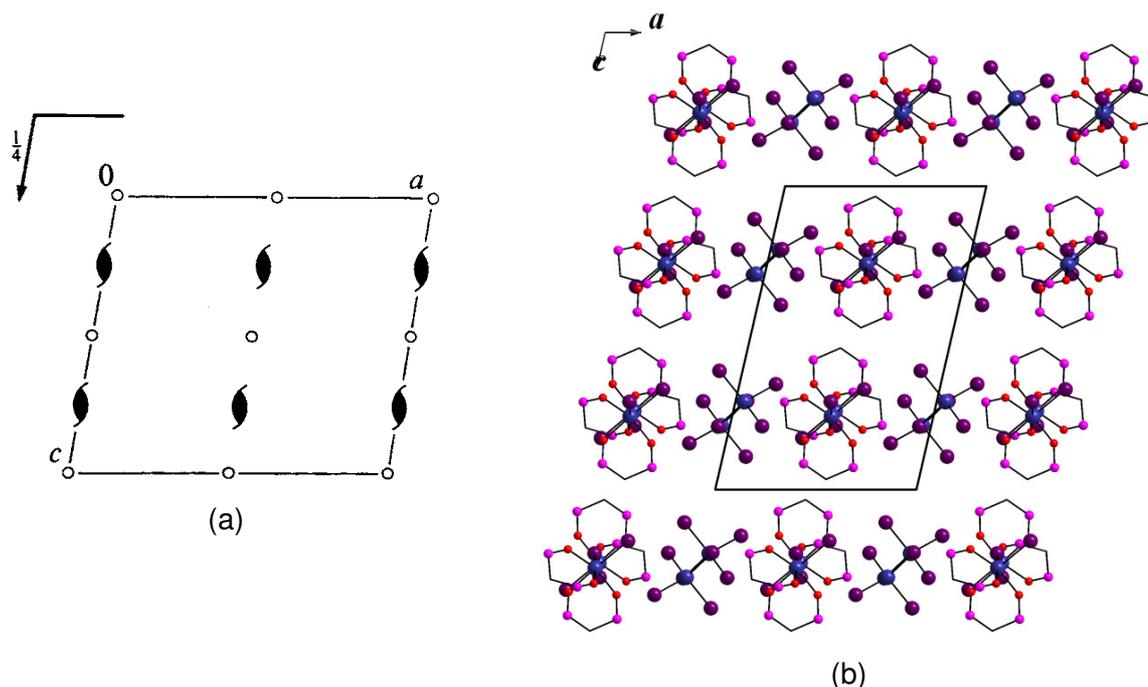


Figura 30. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$;³⁹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da célula unitária do composto **6**. As fenilas e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto **6** também foi caracterizado por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho e também apresentou deslocamento da frequência do estiramento P=O. A Tabela 10 traz as atribuições feitas para o ligante DPPMO₂ livre e para o composto **6**, enquanto as Figuras 31 e 32 mostram, respectivamente, os espectros de infravermelho para ambos os compostos.

Tabela 10. Frequências vibracionais (cm⁻¹) selecionadas para o ligante DPPMO₂ livre e para o composto **6**.

Atribuição ^{40,41}	DPPMO ₂ livre	6
$V_{Carom.-H}$	3051	3055
$V_{as(Calif-H)}$	2921	2917
$V_s(Calif-H)$	2860	2872
$V_{C=C}$	1590; 1485 e 1437	1589; 1484 e 1437
$V_{P=O}$	1203	1146
$\delta_{ipC=C-H}$	1027	1070 e 1026
$\delta_{opC=C-H}$	729 e 690	740 e 690

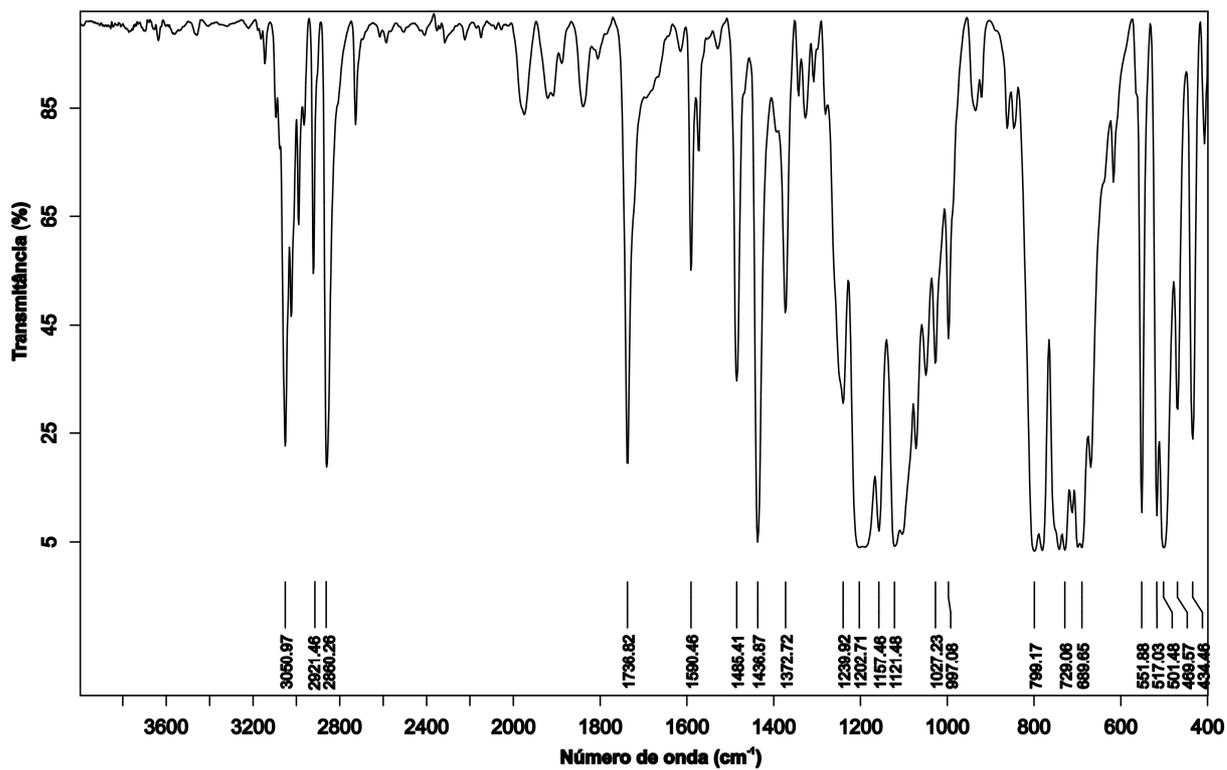


Figura 31. Espectro de infravermelho do ligante DPPMO₂ livre.

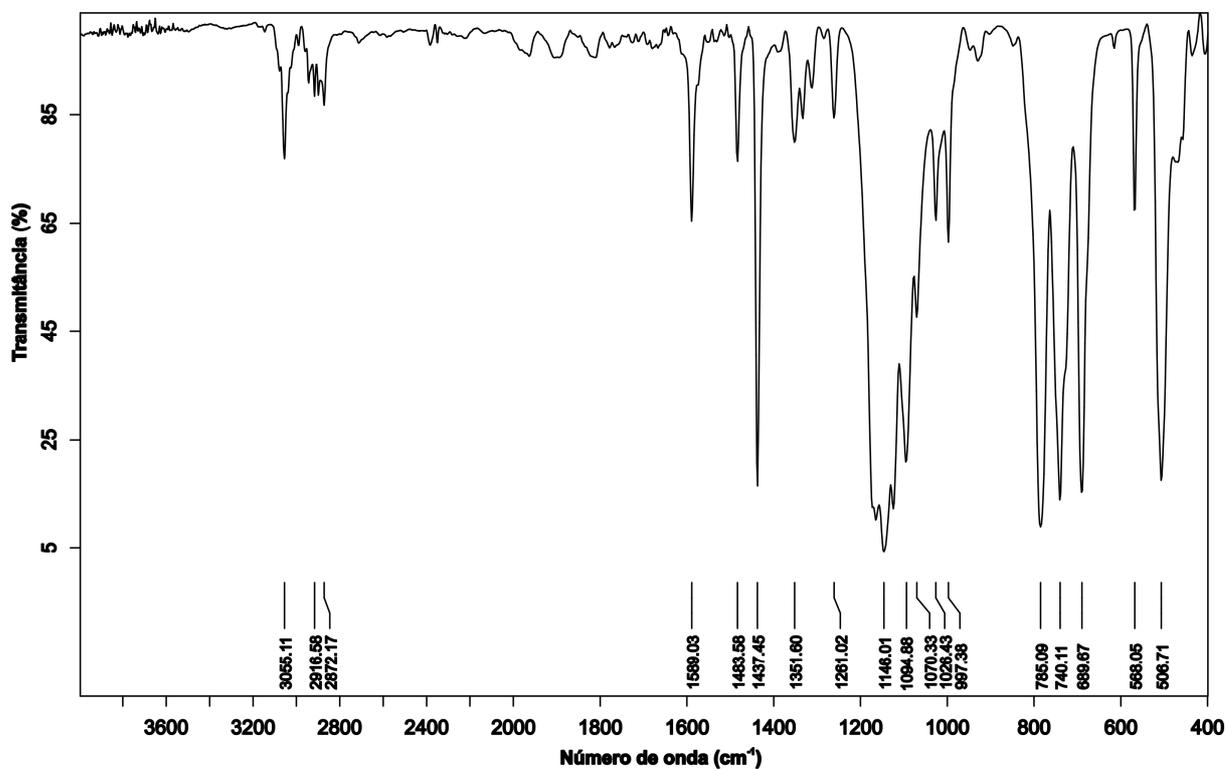


Figura 32. Espectro de infravermelho do composto 6.

.....

5. Considerações finais e conclusões

.....

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O trabalho descrito baseou-se na busca de novos compostos contendo os elementos índio e telúrio a fim de elucidar a diferente reatividade de tal sistema quando comparado aos sistemas contendo enxofre ou selênio (In/S ou In/Se). Durante o período no qual o estudo foi desenvolvido, seis novos compostos foram sintetizados e caracterizados. A síntese de tais compostos, bem como as tentativas de expansão do escopo reacional, permitiram uma melhor compreensão das interações que podem ocorrer entre os elementos estudados, suas capacidades e limitações.

Nas condições reacionais desenvolvidas por este estudo, ficou evidente que o telúrio comporta-se como centro metálico. A utilização de ligantes duros (OPPh₃, 1,10-phen e DMSO) levou à formação dos compostos **1** a **4**, nos quais o halogênio moveu-se da esfera de coordenação do In(III) para a esfera de coordenação do Te(IV) devido a maior afinidade dos ligantes duros pelo centro metálico de In(III). Quando se tentou estender o escopo reacional aos haletos de Te(IV), foi obtido o composto **5**. Acredita-se que o Te(IV) na forma de TeX₄ não foi capaz de capturar o halogênio deslocado da esfera de coordenação do In(III), devido ao forte caráter ácido de Lewis do In(III) que, por sua vez, predominou sobre a relação duro/macio entre In(III) e Te(IV). Já a síntese de compostos com ligantes macios como tiouréias, que teriam maior afinidade pelo centro de Te(IV) esbarrou na reação de redução do Te(IV) para Te(II).

As tentativas de sintetizar compostos contendo In(III) e Te(II) não foram bem sucedidas. Ao utilizar ligantes duros, foi isolado o iodeto de feniltelúrio(II), gerado *in situ* a partir de (PhTe)₂ e I₂, que foi utilizado como material de partida. Já a tentativa de unir os centros de In(III) e Te(II) através da utilização de DPPMO, um ligante bidentado hemilabel, resultou no composto **6**, com a oxidação do ligante DPPMO para DPPMO₂. Com base nestes resultados acredita-se que o Te(II) não foi capaz de capturar o halogênio liberado da esfera de coordenação do In, predominando mais uma vez o caráter ácido de Lewis do In(III) sobre a relação duro/macio entre In(III) e Te(II).

Como perspectiva futura em relação ao trabalho desenvolvido, acredita-se que o mesmo possa servir como base para novos estudos envolvendo o preparo de derivados de índio e telúrio em diferentes estados de oxidação. Além disso, o trabalho realizado abre uma nova linha de pesquisas envolvendo os elementos estudados, o que poderá levar à obtenção de materiais de alto valor agregado como semicondutores ou precursores destes.

6. Referências bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lazell, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, J.-H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4479.
2. Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *Synthetic Commun.* **1988**, *18*, 453.
3. Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1831.
4. Podlech, J.; Maier, T. C. *Synthesis* **2003**, *5*, 633.
5. Fringuelli, F.; Piermatti, O.; Pizzo, F.; Vaccaro, L. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1661.
6. Frost, C. G.; Hartley, J. P. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, *1*, 1.
7. Yadav, J. S.; Antony, A.; George, J.; Reddy, B. V. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 591.
8. Tuck, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 269.
9. Peppe, C. *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 227.
10. Peppe, C.; Lang, E. S.; de Castro, L. B.; Barros, O. S. do R.; Mello, P. de A. *Synlett* **2005**, *20*, 3091.
11. Peppe, C.; Mello, P. de A.; das Chagas, R. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2335.
12. Peppe, C.; das Chagas, R. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5856.
13. Peppe, C.; das Chagas, R. P.; Burrow, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3441.
14. American Chemical Society, *SciFinder Scholar*, versão 2007. Pesquisa realizada em 17 de junho de 2011, às 10:40 horas.
15. Lei, Z-X.; Zhu, Q-Y.; Zhang, M-H.; Jiang, J-B.; Zhang, Y-P.; Dai, J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 353.
16. Wooten, A. J.; Werder, D. J.; Williams, D. J.; Casson, J. L.; Hollingsworth, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16177.

17. Banger, K. K.; Jin, M. H-C.; Harris, J. D.; Fanwick, P. E.; Hepp, A. F. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7713.
18. Cambridge Crystallographic Data Centre, *CSD - Cambridge Structural Database*, ConQuest Version 1.13. Pesquisa realizada em 27 de junho de 2011, às 10:30 horas.
19. Gurnani, C.; Jura, M.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; Webster, M. *Dalton Trans.* **2009**, 1611.
20. Peppe, C.; de Andrade, F. M.; Uhl, W. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1918.
21. Rahbarnoohi, H.; Kumar, R.; Heeg, M. J.; Oliver, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 502.
22. Uhl, W.; de Andrade, F. M.; Peppe, C.; Kösters, J.; Rogel, F. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 869.
23. Copsy, M. C.; Chivers, T. *Chem. Commun.* **2005**, 4938.
24. de Castro, L. B. **Estudo da reatividade de fenilcalcogenolatos de In(III)**, *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, **2011**.
25. Ranu, B. C.; Mandal, T. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 762.
26. Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Peppe, C.; Bottega, D. P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4305.
27. Ranu, B. C.; Chattopadhyay, K.; Banerjee, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 423.
28. dos Santos, S. S.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3081.
29. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª edição, Pergamon Press, Grã Bretanha, **1988**.
30. Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.
31. Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.

32. Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System".
33. Petragnani, N. **Best Synthetic Methods: Tellurium in Organic Synthesis**, 1ª edição, Academic Press, Londres, Inglaterra, **1994**.
34. Irgolic, K. J. **Methods of Organic Chemistry – Houben-Weyl: Organotellurium compounds**, 4ª edição, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Alemanha, volume E12b, **1990**.
35. Lang, E. S.; Fernandes Junior, R. M.; Silveira, E. T.; Abram, U.; Vázquez-Lopez, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1401.
36. Vikane, O. *Acta. Chem. Scand.* **1975**, *A29*, 150.
37. Foss, O.; Fossen, S. *Acta. Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1618.
38. Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1.
39. Hahn, T. **International Tables for Crystallography**, 5ª edição, The International Union of Crystallography – Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, **2005**.
40. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3ª edição, Academic Press, Estados Unidos da América, volume único, **1990**.
41. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7ª edição, John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos da América, volume único, **2005**.
42. Shriver, D. F.; Atkins, P. W. **Química Inorgânica**, tradução de Roberto de Barros Faria, 4ª edição, volume único, Editora Bookman, Porto Alegre, **2008**.
43. Platas-Iglesias, C.; Esteban-Gómez, D.; Enríquez-Pérez, T.; Avecilla, F.; de Blas, A.; Rodríguez-Blas, T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2224.
44. Kimani, M. M.; Bayse, C. A.; Brumaghim, J. L. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3711.
45. NIST – National Institute of Standards and Technology. *Chemistry WebBook*. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Acessado em 13 de junho de 2011.