



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

**Síntese e Caracterização Estrutural de *Clusters* Derivados de
Fenilcalcogenolato de Cobre(I)**

Dissertação de Mestrado

Bruno Noschang Cabral

Santa Maria, RS, Brasil

2013

Síntese e Caracterização Estrutural de *Clusters* Derivados de Fenilcalcogenolato de Cobre(I)

por

Bruno Noschang Cabral

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

**Santa Maria, RS, Brasil
2013**

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

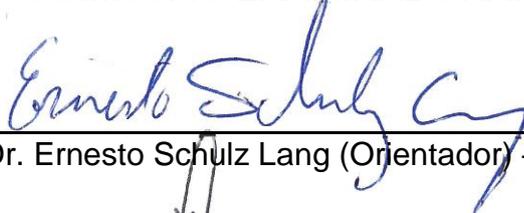
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**Síntese e Caracterização de Clusters Derivados de
Fenilcalcogenolato de Cobre(I)**

elaborada por
Bruno Noschang Cabral

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

COMISSÃO EXAMINADORA:



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



Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira – UFSM



Dr. Pedro Migowski da Silva – UFRGS

Santa Maria, 09 de agosto de 2013

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à minha família, especialmente minha mãe Cristiane, meu pai Fernando e meu irmão Thiago; pelo apoio e amor incondicional durante todo o período de graduação e mestrado. Para eles, dedico esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, pela orientação e oportunidade de trabalhar em seu grupo, a liberdade com que me permitiu desenvolver uma linha de pesquisa, os ensinamentos e discussões proveitosas. Além da amizade construída durante esse tempo.

Ao Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira e ao Dr. Pedro Migowski pela disponibilidade em participar da Banca Examinadora e pelas sugestões que vieram a aprimorar esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner, por participar da Banca do Exame de Qualificação, pela sua colaboração na melhoria deste trabalho, e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Davi Fernando Back, por participar na co-orientação desse trabalho, pela disponibilidade em discutir os problemas da química prática encontrados no dia a dia, os conselhos dados e pela amizade de sempre.

Não posso deixar de agradecer à minha segunda família, os amigos do LMI, por todo apoio, ajuda, amizade e pelas discussões científico-filosófico-éticas na sala do café e em junções, o que tornou o meu mestrado uma experiência muito especial. E também à Luana, pela ajuda no dia a dia de laboratório. Todos vocês tem uma parcela na construção desse trabalho.

Aos funcionários da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM, Ademir e Valéria, pela inestimável ajuda em todas as questões burocráticas.

E por último, mas não menos importante, aos órgãos de fomento CAPES e FAPERGS pela bolsa de mestrado concedida e auxílio fornecido.

*“The chance you got comes never twice, do your best (and) do it right.
Time will come but don’t you hide, you are on your way.”*

The Chance - Halloween.

RESUMO

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

Síntese e Caracterização Estrutural de *Clusters* Derivados de Fenilcalcogenolato de Cobre(I)

AUTOR: BRUNO NOSCHANG CABRAL
ORIENTADOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 9 de agosto de 2013

Neste trabalho será apresentada a síntese e análise estrutural de novos *clusters* derivados de fenilcalcogenolato de cobre(I). A reação da espécie fenilcalcogenolato de sódio com cloreto de cobre(I) gera um bloco de montagem básico – $[\text{Cu}(\text{EPh})]_{\infty}$ (E= Se, Te) – que ao reagir com ligantes nitrogenados bidentados (bpy = 2,2'-bipiridina e phen= 1,10-fenantrolina) originam novos *clusters*.

Metodologias apresentadas na literatura envolvem a reação *one-pot* de derivados de silil-fenilcalcogenolatos (PhESiMe_3), sais de cobre(I) e ligantes fosfina auxiliares, como rota principal para obtenção de *clusters*. Nesse trabalho será apresentado como a formação prévia de fenilcalcogenolato de cobre(I) *in situ* revela-se uma fonte alternativa viável para a síntese dos compostos-alvo.

Resultados satisfatórios foram obtidos para $[\text{Cu}_6(\text{bpy})_2(\mu\text{-SePh})_2(\mu_3\text{-SePh})_4] \cdot (\text{THF})$ (1), $\{[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu_3\text{-SePh})][\text{CuCl}_2]\}_2$ (2), $\{[\text{Cu}_4(\text{phen})_3(\mu\text{-SePh})(\mu_3\text{-SePh})(\mu\text{-Cl})][\text{CuCl}_2]\}_2(\text{PhSe})_2$ (3), $[\text{Cu}_3(\text{bpy})_3(\mu_4\text{-TePh})_3(\text{CuCl})_2]$ (4) e $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\mu_3\text{-TePh})_3(\text{CuCl})]$ (5). Efetuou-se o estudo estrutural desses compostos no estado sólido, utilizando como análise principal a difração de raios-X em monocristal. Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e análise elementar.

Palavras-chave: fenilselenolato, cobre(I), *cluster*.

ABSTRACT

Master Dissertation in Chemistry
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

Synthesis and Structural Characterization of Clusters Derived from Copper(I) Phenylchalcogenolate

AUTHOR: BRUNO NOSCHANG CABRAL
ACADEMIC ADVISOR: ERNESTO SCHULZ LANG
Date and Local: Santa Maria, August 9th 2013

In this work the synthesis and structural analysis of new copper(I) phenylchalcogenolate clusters will be presented. The reaction between sodium phenylchalcogenolate and copper(I) chloride generates a basic building block – $[\text{Cu}(\text{EPh})]_{\infty}$ (E= Se, Te) – which reacts with N-donor bidentate ligands (bpy = 2,2'-bipyridine and phen = 1,10-phenantroline) to generate new compounds.

Methodologies known in the literature include one-pot reaction of silyl-phenylchalcogenolates sources (PhESiMe_3) with copper(I) salts and ancillary phosphine ligands, as main route for synthesis of the clusters. This work will present how the formation of copper(I) phenylchalcogenolate in situ reveal itself as an alternate method for the synthesis of target compounds.

Satisfactory results were obtained for $[\text{Cu}_6(\text{bpy})_2(\mu\text{-SePh})_2(\mu_3\text{-SePh})_4]\cdot(\text{THF})$ (**1**), $\{[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu_3\text{-SePh})][\text{CuCl}_2]\}_2$ (**2**), $\{[\text{Cu}_4(\text{phen})_3(\mu\text{-SePh})(\mu_3\text{-SePh})(\mu\text{-Cl})][\text{CuCl}_2]\}_2(\text{PhSe})_2$ (**3**), $[\text{Cu}_3(\text{bpy})_3(\mu_4\text{-TePh})_3(\text{CuCl})_2]$ (**4**) and $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\mu_3\text{-TePh})_3(\text{CuCl})]$ (**5**). Structural analysis in solid state for these clusters were performed by X-ray diffraction. All the compounds obtained were additionally characterized by infrared spectroscopy and elemental analysis.

Keywords: phenylselenolate, copper(I), cluster.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Metodologia utilizada para a síntese de <i>clusters</i> de fenilcalcogenolato de cobre(I)	17
Esquema 2. Obtenção do ânion fenilselenolato <i>in situ</i>	17
Esquema 3. Sistema de reação a ser explorado	18
Esquema 4. Rota sintética para a formação de <i>clusters</i> de calcogênios de cobre ligados a fosfinas.....	20
Esquema 5. Fenilcalcogenolato de cobre(I) gerado por reações eletroquímicas	22
Esquema 6. <i>Clusters</i> binário e ternário obtidos por Xu e colaboradores	24
Esquema 7. Reações para a obtenção de (PhSe) ₂	30
Esquema 8. Reações para a obtenção de (PhTe) ₂	31
Esquema 9. Síntese do <i>cluster 1</i>	32
Esquema 10. Síntese do <i>cluster 2</i>	33
Esquema 11. Síntese do <i>cluster 3</i>	34
Esquema 12. Síntese do <i>cluster 4</i>	35
Esquema 13. Síntese do <i>cluster 5</i>	36
Esquema 14. <i>Clusters</i> obtidos de acordo com a proposta inicial de reações.....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura polimérica de $[Ag(SePh)]_{\infty}$	15
Figura 2. Estrutura polimérica do <i>cluster</i> $[Cu_2(SePh)_2(dppe)(4,4-bpy)]$	21
Figura 3. Estrutura do <i>cluster</i> $Ph_3PCu(\mu-SePh)_2Cu(PPh_3)_2 \cdot MeCN$	23
Figura 4. Estrutura do <i>cluster</i> $[CuSe(2,4,6-iPr_3C_6H_2)]_2(bpy)_2$	23
Figura 5. Estrutura do <i>cluster</i> $[CdCu_4(\mu-TePh)_3(\mu_3-TePh)_3(PPh_3)_4]$	25
Figura 6. Estrutura do <i>cluster</i> $[Cu_{12}(\mu_3-TePh)_6(\mu_6-Te)_3(PPh_3)_6]$	25
Figura 7. Estrutura molecular do <i>cluster 1</i>	41
Figura 8. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 1	43
Figura 9. Estrutura molecular do <i>cluster 2</i>	44
Figura 10. (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	45
Figura 11. Estrutura molecular do <i>cluster 3</i>	46
Figura 12. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 3	48
Figura 13. Estrutura molecular do <i>cluster 4</i>	49
Figura 14. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{3}$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 4	50
Figura 15. Estrutura molecular do <i>cluster 5</i>	51
Figura 16. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 5	53
Figura 17. Espectro de infravermelho do <i>cluster 1</i>	54
Figura 18. Espectro de infravermelho do <i>cluster 2</i>	54
Figura 19. Espectro de infravermelho do <i>cluster 3</i>	55
Figura 20. Espectro de infravermelho do <i>cluster 4</i>	55
Figura 21. Espectro de infravermelho do <i>cluster 5</i>	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Similaridades entre halogenetos, pseudohalogenetos e calcogenetos... 16	
Tabela 2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 1 , 2 e 3	37
Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 4 e 5	38
Tabela 4. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o <i>cluster 1</i>	42
Tabela 5. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o <i>cluster 2</i>	45
Tabela 6. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o <i>cluster 3</i>	47
Tabela 7. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o <i>cluster 4</i>	50
Tabela 8. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o <i>cluster 5</i>	52

LISTA DE ABREVIATURAS

bpy	2,2'-bipiridina (C ₁₀ H ₈ N ₂)
4,4'-bpy	4,4'-bipiridina (C ₁₀ H ₈ N ₂)
phen	1,10-fenantrolina (C ₁₂ H ₈ N ₂)
Cy	substituinte orgânico cicloexila (-C ₆ H ₁₁)
Ph	substituinte orgânico fenila (-C ₆ H ₅)
<i>i</i> Pr	substituinte orgânico isopropila (-C ₃ H ₇)
DMF	dimetilformamida (C ₃ H ₇ NO)
THF	tetraidrofurano (C ₄ H ₈ O)
MeCN	acetonitrila (C ₂ H ₃ N)
p.f.	ponto de fusão
μ	ligante em ponte
E	calcogênio (Se ou Te)
L	ligante tipo L
DME	dimetoxietano (C ₄ H ₁₀ O ₂)
dppe	1,2-Bis(difenilfosfina)etano (C ₂₆ H ₂₄ P ₂)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1.1. Introdução	14
1.2. Objetivos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. <i>Clusters</i> de fenilcalcogenolato de cobre via espécies Me ₃ Si(EPh)	20
2.2. <i>Clusters</i> de fenilcalcogenolato de cobre via reações eletroquímicas.....	22
2.3. <i>Clusters</i> de fenilcalcogenolato de cobre via espécies H(EAr).....	23
2.4. <i>Clusters</i> de fenilcalcogenolato de cobre via espécies Na(EAr).....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. Materiais e Métodos.....	28
3.1.1. Solventes e Reagentes.....	28
3.1.2. Métodos de Caracterização dos Produtos.....	28
3.2. Procedimentos Experimentais	30
3.2.1. Preparação de Disseleneto de Difenila – (PhSe) ₂	30
3.2.2. Preparação de Ditelureto de Difenila – (PhTe) ₂	31
3.2.3. Síntese do composto [Cu ₆ (bpy) ₂ (μ–SePh) ₂ (μ ₃ –SePh) ₄].(THF) (1).....	32
3.2.4. Síntese do composto {[Cu ₂ (bpy) ₂ (μ ₃ –SePh)][CuCl ₂]} ₂ (2).....	33
3.2.5. Síntese do composto {[Cu ₄ (phen) ₃ (μ–SePh)(μ ₃ –SePh)(μ–Cl)][CuCl ₂]} ₂ (PhSe) ₂ (3)	34
3.2.6. Síntese do composto [Cu ₃ (bpy) ₃ (μ ₄ –TePh) ₃ (CuCl) ₂] (4)	35
3.2.7. Síntese do composto [Cu ₃ (phen) ₃ (μ ₃ –TePh) ₃ (CuCl)] (5)	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. Panorama geral dos resultados obtidos.....	40
4.2. Discussão do <i>cluster</i> [Cu ₆ (bpy) ₂ (μ–SePh) ₂ (μ ₃ –SePh) ₄].(THF) (1)	41
4.3. Discussão do <i>cluster</i> {[Cu ₂ (bpy) ₂ (μ ₃ –SePh)][CuCl ₂]} ₂ (2).....	43
4.4. Discussão do <i>cluster</i> {[Cu ₄ (phen) ₃ (μ–SePh)(μ ₃ –SePh)(μ–Cl)][CuCl ₂]} ₂ (PhSe) ₂ (3)	45
4.5. Discussão do <i>cluster</i> [Cu ₃ (bpy) ₃ (μ ₄ –TePh) ₃ (CuCl) ₂] (4)	48
4.6. Discussão do <i>cluster</i> [Cu ₃ (phen) ₃ (μ ₃ –TePh) ₃ (CuCl)] (5)	51
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. Introdução e objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Selênio (Se) e telúrio (Te) são elementos pertencentes ao grupo 16 da tabela periódica e juntamente com oxigênio, enxofre e polônio compõem a família dos calcogênios. O elemento telúrio foi observado primeiramente associado ao minério calaverita (Au_2Te) por Müller von Reichenstein em 1782 e seu nome deriva do latim (*tellus*, a Terra). Descoberto por Berzelius em 1817, o elemento selênio ocorre na natureza associado a minérios de sulfetos, como a berzelianita (Cu_2Se). Seu nome do elemento deriva do grego (*selene*, a lua), devido a sua similaridade com o telúrio. Os dois elementos são obtidos em sua forma concentrada a partir dos depósitos ou sedimentos anódicos do processo de refino eletrolítico do cobre¹

Os principais empregos desses elementos englobam a coloração de vidros; aditivos para o aumento do desempenho de ligas metálicas; processamento de borrachas naturais e sintéticas. Devido ao papel do selênio como micronutriente para seres humanos e animais, seus usos incluem também a área de fármacos e aditivo para enriquecimento de solos.²

Atualmente, há um crescente interesse na pesquisa de compostos contendo calcogênios, principalmente pela sua potencial aplicação na área de semicondutores. Essa classe de materiais possui condutividade elétrica que se situa entre os metais e materiais isolantes, levando ao uso em componentes eletrônicos, dispositivos óticos, conversores de energia solar, dentre outros materiais.³

O termo *cluster*, cunhado por F.A Cotton em 1964⁴, foi inicialmente utilizado para designar “um grupo de três ou mais átomos metálicos conectados entre si pelo menos em parte por uma ligação metal-metal”. O conceito foi posteriormente expandido para incluir compostos que possuem um grupo de átomos metálicos que

¹ Enghag, P. *Encyclopedia of the Elements*, Wiley-VCH **2004**, 1059.

² Earnshaw, A.; Greenwood, N.N. *Chemistry of the Elements*, 2ª ed., Oxford **1997**, 749

³ Stanton, C.E.; Nguyen, S.T.; Kesselman, J.M.; Laibinis, P.E.; Lewis, N. S. *Semiconductors-Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Volume VIII*, 2ª ed., Wiley **2005**, 4357

⁴ Cotton, F.A. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1217

ao menos em uma extensão interagem entre si e para alguns agregados de átomos não metálicos, como o fulereno (C₆₀) e boranas.⁵

Os *clusters* derivados de fenilcalcogenolatos metálicos do grupo 11 – M(ER) – possuem geralmente natureza polimérica⁶ (Figura 1), devido às interações dos elétrons disponíveis dos átomos de calcogênio com os centros metálicos, o que leva à formação de ligações em ponte (μ). A quebra dos agregados pode ser realizada por reações com ligantes auxiliares, geralmente fosfinas orgânicas.

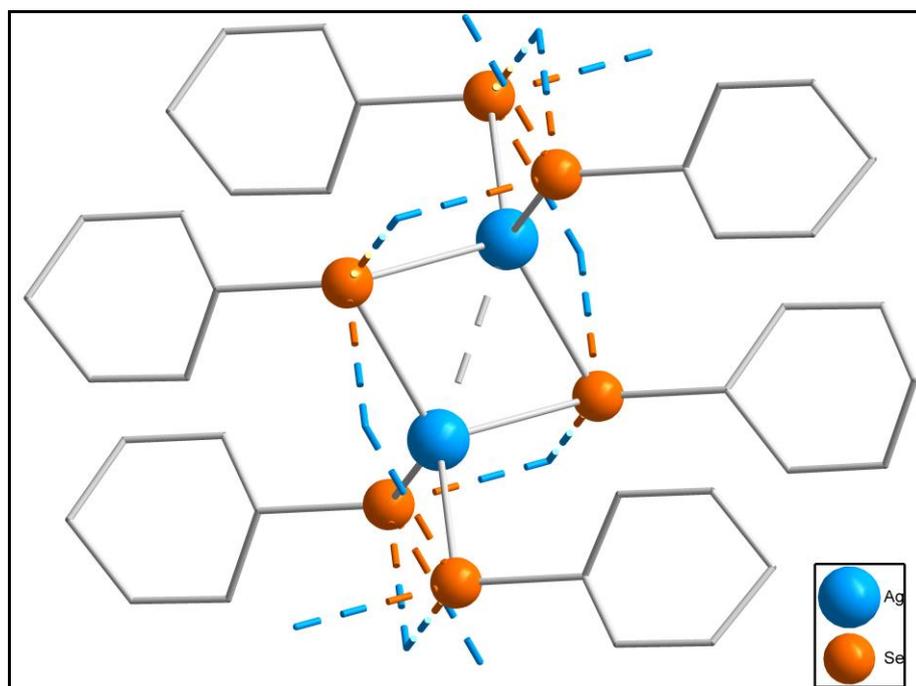


Figura 1. Estrutura polimérica de [Ag(SePh)]_n. Átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor clareza

Atentando para o exemplo apresentado na Figura 1, pode-se evidenciar a presença de interações Ag...Ag. Esses contatos curtos, chamados de interações metalofílicas, são amplamente reportadas na literatura e surgem em alguns compostos metálicos de configuração d¹⁰ (Cu(I), Ag(I) e Au(I)). Cálculos teóricos mostram que em compostos de Cu(I) a repulsão entre os átomos metálicos, que era

⁵ Braunstein, P.; Oro, L.A.; Raithby, P.R. *Metal Clusters in Chemistry*, Vol 1., VCH **1999**, 3

⁶ Corrigan, J.F.; Cuthbert, H.L.; Wallbank, A.I.; Taylor, N.J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2483

prevista devido as camadas cheias $3d^{10}$, converte-se em interações atrativas fracas, pela hibridização e interação de orbitais vazios 4s e 4p de simetria adequada.^{7,8}

Na Tabela 1, são apresentados os paralelos existentes entre halogenetos, pseudohalogenetos e calcogenetos.⁹ As características das duas primeiras espécies podem ser observadas a fim de prever os comportamentos de reação ou propriedades estruturais nos compostos análogos derivados de calcogenetos. Os múltiplos modos de coordenação desta última classe de compostos são um dos aspectos que o fazem sobressair-se frente às outras classes apresentadas, originando um grande número de compostos com uma variedade de estruturas.

Tabela 1. Similaridades entre halogenetos, pseudohalogenetos e calcogenetos

Características	Halogenetos	Pseudohalogenetos	Calcogenetos
Espécies neutras diméricas	Cl_2	$(CN)_2$	$(PhSe)_2$
Íon com carga -1	Cl^-	$(CN)^-$	$(PhSe)^-$
Formação de hidrácidos	HCl	HCN	H(PhSe)
Formação de compostos interhalogenados	$Br_2 + Cl_2$ ↓ 2 BrCl	$Br_2 + (CN)_2$ ↓ 2 BrCN	$Br_2 + (PhSe)_2$ ↓ 2 PhSeBr ¹⁰
Formação de sais de metais pesados com baixa solubilidade	AgCl	Ag(CN)	Ag(SePh)

Nosso grupo de pesquisa possui ampla experiência na síntese de *clusters* derivados de fenilcalcogenolatos de mercúrio e cádmio^{11,12}. A utilização de uma nova espécie metálica revela a perspectiva de aplicabilidades e aperfeiçoamento de metodologias existentes para a obtenção de *clusters* com arquiteturas cada vez mais diferenciadas.

⁷ Hoffmann, R.; Mehrotra, P.K. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2187

⁸ Awaga, K.; Sugiura, T.; Yoshikawa, H. *Inorg. Chem.* **2006**, 47, 7584

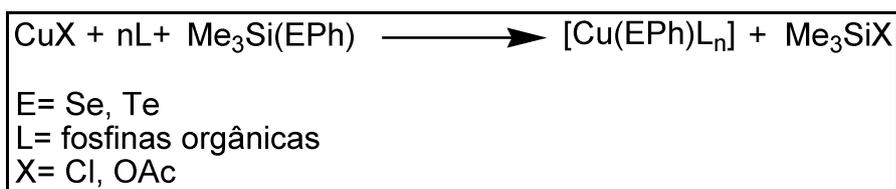
⁹ Miessler, G. L.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry* 2^a ed. Prentice-Hall, **1998**, p. 270

¹⁰ Ahmad, Z.; Ray, U. K.; Venkateswaran, R. V. *Tetrahedron* **1990**, 3, 957

¹¹ Lang, E.S; Back, D.F; de Oliveira, G.M. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1966

¹² Lang, E.S; de Oliveira, G.M.; Stieler, R. *Polyhedron* **2010**, 29, 1760

A metodologia comumente utilizada para a obtenção de *clusters* derivados de fenilcalcogenolato de cobre(I), envolve a reação de uma suspensão de um sal de cobre(I) e fosfinas em THF com silil-fenilcalcogenolatos do tipo $\text{Me}_3\text{Si}(\text{EPh})$. A reação possui como força motriz a geração do silano volátil Me_3SiX e formação de interações do tipo cobre-calcogênio. Entretanto, essa metodologia possui desvantagens por requerer um controle considerável de temperatura (-70°C) e síntese prévia do silil-fenilcalcogenolato. (Esquema 1).⁵



Esquema 1. Metodologia utilizada para a síntese de *clusters* de fenilcalcogenolato de cobre(I)

O reagente silil-fenilcalcogenolato pode ser substituído por derivados de fenilcalcogenolato de sódio, facilmente sintetizados pela redução do dicalcogeneto de difenila com tetraidroborato de sódio em meio prótico¹³. A manipulação desse reagente envolve menos etapas de reação e requer somente uma atmosfera inerte de argônio (Esquema 2).



Esquema 2. Obtenção do ânion fenilselenolato *in situ*

A difração de raios-X em monocristal revela um importante parâmetro para avaliarmos a natureza estrutural dos *clusters*: o comprimento das ligações. Teoricamente, o comprimento de uma ligação simples é a soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos. De posse dessa informação, constata-se a presença de interações ou ligações M–M e atribuem-se corretamente os estados de oxidação dos átomos. Na prática, valores de comprimento de ligações podem sofrer pequenos desvios dos valores encontrados na literatura.¹⁴ Segundo Alcock, para evidenciar a presença de ligações secundárias, o comprimento de ligação encontrado deve encontrar-se entre a soma dos raios covalentes (a distância de uma ligação propriamente dita) e a soma dos raios de van der Waals (distância

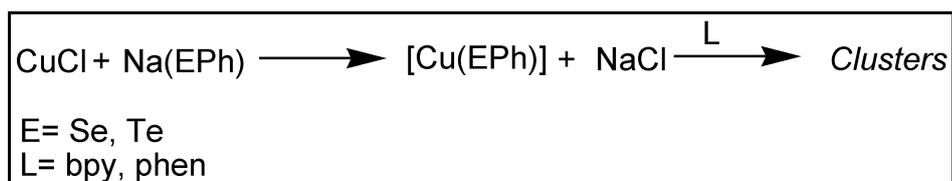
¹³ Miyashita, M.; Suzuki, T.; Hoshino, M.; Yoshikoshi, A. *Tetrahedron* **1997**, 53, 12469

¹⁴ Housecroft, C. E.; Sharpe, A.G. *Inorganic Chemistry*, Pearson, 2ª ed. **2005**, 787

interatômica máxima em que os núcleos possam interagir)¹⁵. Para o átomo de cobre as distâncias encontram-se na faixa de 2,64 Å (soma dos raios covalentes)¹⁶ a 2,80 Å (soma dos raios de van der Waals)¹⁷. Devemos salientar que os valores das distâncias intermetálicas para a maioria dos compostos estudados, foram invariáveis para os diferentes estados de oxidação do cobre.

1.2. Objetivos

Nossa contribuição para a química inorgânica será apresentada nesse trabalho, que tem como objetivos: a análise do papel do composto polimérico fenilcalcogenolato de cobre(I) como bloco formador de *clusters* e o uso desse reagente em reações posteriores com ligantes apropriados para gerar novos compostos. Os comprimentos das ligações também serão avaliados, de modo a encontrar possíveis indicações de interações metalofílicas (Esquema 3).



Esquema 3. Sistema de reação a ser explorado

O fundamento principal do trabalho baseia-se no uso de uma fonte alternativa do ânion fenilcalcogenolato, na versatilidade de coordenação dessa espécie a centros de Cu(I) e a capacidade de ligantes bidentados de estabilizar a estrutura obtida. A técnica de difração de raios-X em monocristal será empregada como meio principal de caracterização estrutural dos compostos obtidos. Métodos complementares de caracterização, como a espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise elementar também serão utilizados. Os novos compostos sintetizados podem ser avaliados futuramente, visando aplicabilidade na ciência de materiais.

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

¹⁶ Alvarez, S.; Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeveria, J.; Cremades, E.; Barragán, F. *Dalton Trans.* **2008**, 2832

¹⁷ Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441

2. Revisão bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A investigação de *clusters* de cobre ligados por átomos de calcogênios é uma matéria de crescente interesse, seja pelo estudo da natureza das ligações calcogênio-cobre e conseqüentemente pela estrutura dos compostos, seja pelas propriedades óticas e eletrônicas que os compostos exibem.¹⁸ Entretanto, a síntese dessa classe de compostos ainda representa um grande desafio, devido principalmente pela sua baixa solubilidade em solventes orgânicos.

2.1. *Clusters* de fenilcalcogenolato de cobre via espécies Me₃Si(EPh)

Essa rota sintética envolve a reação de fontes de silil-fenilcalcogenolatos com complexos metálicos de cobre(I) ligados a grupamentos volumosos. A tendência de calcogênios pesados em adotar modos de ligação em ponte ao invés de ligação terminal, favorece a formação de *clusters* polinucleares (Esquema 4)¹⁹:



Esquema 4. Rota sintética para a formação de *clusters* de calcogênios de cobre ligados a fosfinas.

Fuhr e colaboradores²⁰ obtiveram novos polímeros de coordenação contendo complexos polinucleares de fenilselenolato de cobre(I) conectados por ligantes 4,4–bipiridina. Soluções de acetado de cobre(I), fosfina e 4,4'–bipiridina em DME com adição de Me₃Si(SePh) levaram aos compostos cristalinos [Cu₆(SePh)₆(PPh₃)₃(4,4–bpy)] (**a**), [Cu₂(SePh)₂(dppm)(4,4–bpy)] (**b**) e [Cu₂(SePh)₂(dppe)(4,4–bpy)] (**c**). O uso do ligante 4,4'–bipiridina justifica-se pela sua capacidade de realizar pontes intermoleculares, gerando exemplos de redes metal-orgânicas - MOF's - onde complexos metálicos polinucleares ligam-se a moléculas

¹⁸ Fenske, D.; Fuhr, O.; Dehnen, S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1871

¹⁹ Fenske, D.; Eichhöfer, A.; Dehnen, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279

²⁰ Fuhr, O.; Fu, M.; Fenske, D.; Weinert, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1098

orgânicas, levando à construção de estruturas tridimensionais infinitas. A estrutura e características de ligação para o *cluster c* são discutidas abaixo (Figura 2):

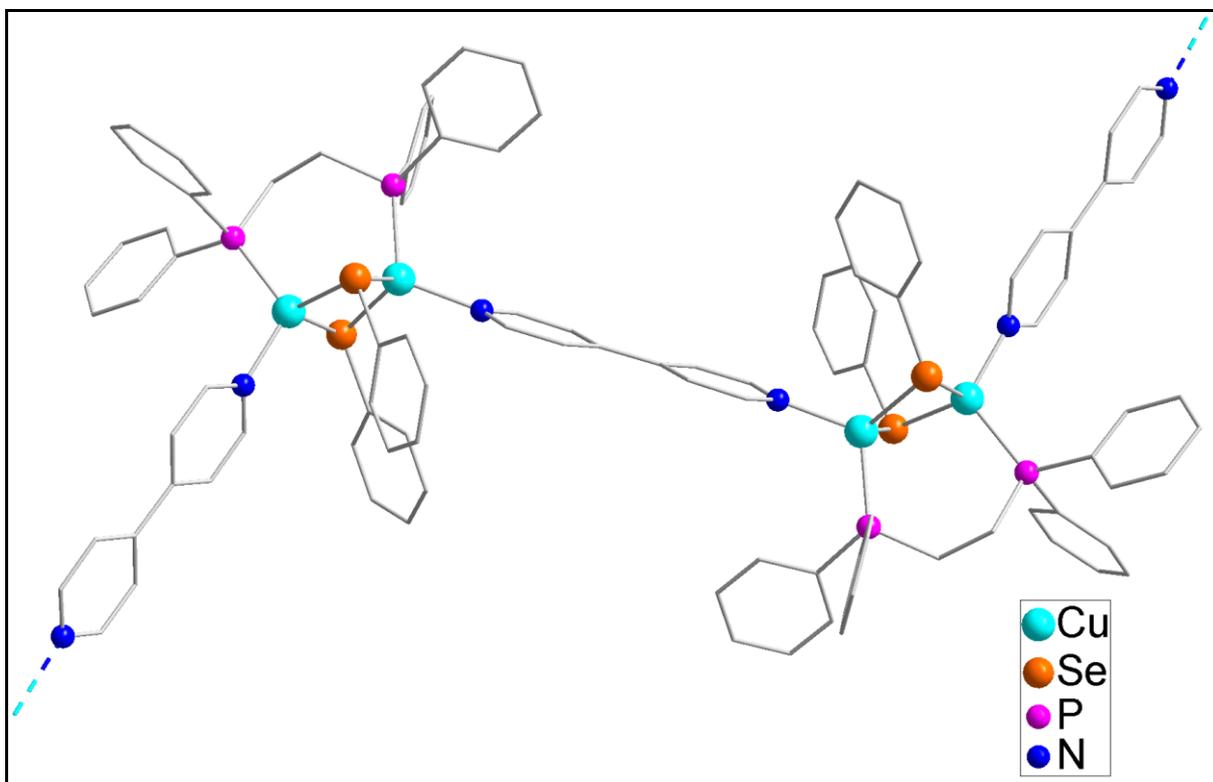
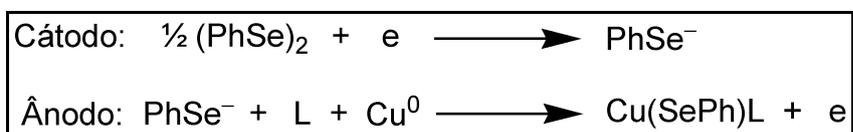


Figura 2. Estrutura polimérica do *cluster* $[Cu_2(SePh)_2(dppe)(4,4-bpy)]$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor clareza.

O composto é formado por cadeias 1-D $[Cu_2(\mu-SePh)_2(dppe)(4,4-bpy)]_\infty$ com unidades repetidas do fenilselenolato metálico e ligantes 4,4-bipiridina conectadas de uma forma alternada. Os átomos de cobre possuem geometria tetraédrica distorcida, ligados por duas unidades ($\mu-SePh^-$), um átomo de nitrogênio do ligante 4,4-bpy e um átomo de fósforo do ligante dppe. Os comprimentos de ligação para Cu-Se e Cu-P estão numa faixa de valores esperados para *clusters* de fenilselenolatos de cobre. Para a distância Cu...Cu, encontra-se o valor de 2,687 Å, entre a soma dos raios covalentes (2,64 Å) e raios de van der Waals (2,8 Å), indicando a provável ocorrência de interações secundárias.

2.2. Clusters de fenilcalcogenolato de cobre via reações eletroquímicas

Tuck e colaboradores²¹ observaram que a oxidação eletroquímica do cobre metálico em soluções não-aquosas de difenil disseleneto resulta no composto Cu(SePh) com altos rendimentos. Adição de trifenilfosfina ou 1,10- fenantrolina na cela eletroquímica gera os adutos correspondentes. As reações no cátodo e ânodo procedem conforme o Esquema 5. Os compostos [Cu(SePh)], [Cu(SePh)(PPh₃)] e [Cu(SePh)(phen)] foram determinados por análise elementar e RMN. Entretanto, análise estrutural mais aprofundada, utilizando a difração de raios-X, não foi realizada.



Esquema 5. Fenilcalcogenolato de cobre(I) gerado por reações eletroquímicas

Oliver e colaboradores²², utilizando uma metodologia similar, sintetizaram com alto rendimento o composto Ph₃PCu(μ-SePh)₂Cu(PPh₃)₂·MeCN (Figura 3), na forma de cristais amarelos estáveis ao ar. A análise por difração de raios-X revela um dímero formado por átomos de cobre com geometrias pseudotetraédrica e pseudotrigonal, conectados por pontes de fenilselenolato. O metalaciclo de quatro membros Cu₂Se₂ é basicamente planar e a distância Cu(1)⋯Cu(2) (2,738 Å), consideravelmente mais curta que o reportado para Cu₂(PPh₃)₂Cl₂·C₆H₆ (3,14 Å)²³ ou (Ph₃P)₂Cu(μ-SPh)₂Cu(PPh₃)₂ (3,662 Å)²⁴, possui valor muito próximo do raio de van der Waals de 2,8 Å para a distância Cu–Cu, o que pode representar a presença de interações metalofílicas.

²¹ Tuck, D.G.; Kumar, R. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 127

²² Kampf, J.; Kumar, R.; Oliver, J. *Inorg. Chem.* **1992**, 31 (17), 3626

²³ Lewis, D.F.; Lippard, S.J.; Welcker, P.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3805

²⁴ Dance, I.G.; Guernsey, P.J.; Rae, A.D.; Scuder, M.L. *Inorg. Chem.* **1982**, 22, 2883

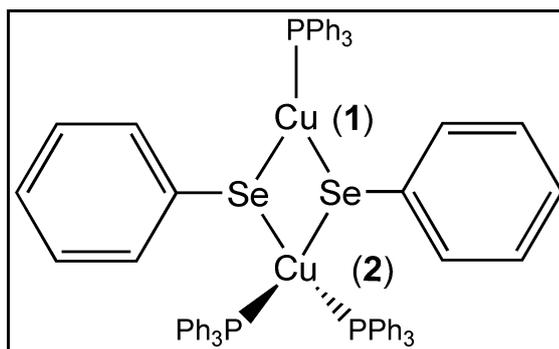


Figura 3. Estrutura do *cluster* $\text{Ph}_3\text{PCu}(\mu\text{-SePh})_2\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{MeCN}$

2.3. Clusters de fenilcalcogenolato de cobre via espécies H(EAr)

Embora menos comum, essa metodologia se baseia na reação do arilcalcogenolol com óxido de cobre(I) para formação de $[\text{Cu}(\text{EAr})]_\infty$ e posterior reação com ligantes auxiliares. Grützmacher e colaboradores²⁵ reportaram a síntese de *cluster* derivado do 2,4,6-triisopropilbenzenoselenolato de cobre(I) estabilizado por ligantes bipyridina (Figura 4).

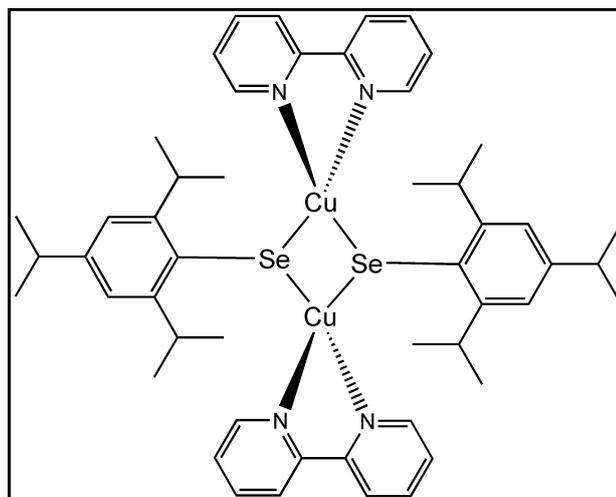


Figura 4. Estrutura do *cluster* $[\text{CuSe}(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2(\text{bpy})_2$

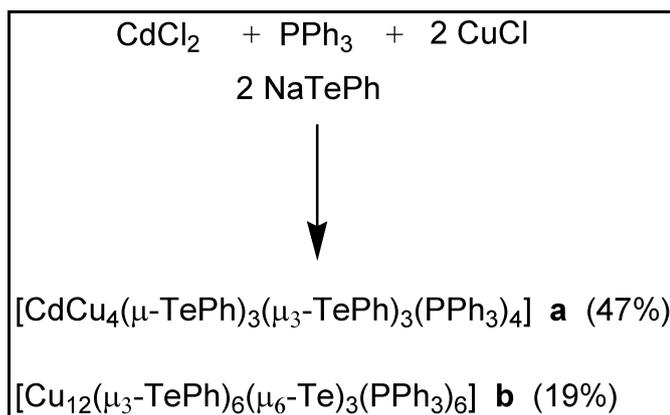
A estrutura é composta um dímero de átomos de cobre coordenados a uma molécula de bipyridina conectados por pontes fenilselenolato. A distância Cu–Cu (2,524 Å) é substancialmente menor que para o composto similar $[\text{CuSeC}(\text{SiMe}_3)_3]_2(\text{PCy}_3)_2$ (2.871 Å). Os átomos de cobre possuem geometria tetraédrica distorcida, comumente encontrada para compostos de Cu(I). A blindagem

²⁵ Grützmacher, H.; Ohlmann, D.; Marchand, C.M.; Schönberg, H. *Z.Anor. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1349

estérica exercida pelo grupamento isopropila do anel aromático faz com que a estrutura esteja limitada a formação de um dímero.

2.4. Clusters de fenilcalcogenolato de cobre via espécies Na(EAr)

Por meio da metodologia comum a esse trabalho, Xu e colaboradores²⁶, utilizando fenilteluroolato de sódio como fonte de calcogênio, e duas espécies metálicas diferentes, além do ligante auxiliar trifenilfosfina, obtiveram dois produtos, o *cluster* ternário $[\text{CdCu}_4(\mu\text{-TePh})_3(\mu_3\text{-TePh})_3(\text{PPh}_3)_4]$ **a** em maior rendimento e o *cluster* binário $[\text{Cu}_{12}(\mu_3\text{-TePh})_6(\mu_6\text{-Te})_3(\text{PPh}_3)_6]$ **b**. Para a estrutura do composto **a**, vale salientar a forma de adamantano do *cluster*, os curtos contatos $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ (2,58 – 2,67 Å) e os dois modos de coordenação em ponte da unidade (PhTe^-) com dois e três átomos metálicos. A base do adamantano, um metalacíclo de seis membros, será encontrada em duas estruturas que essa dissertação apresenta.



Esquema 6. Clusters binário e ternário obtidos por Xu e colaboradores

²⁶ Xu, C.; Zhang, J-J.; Chen, Q.; Duan, T.; Leung, W-H.; Zhang, Q-F. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 21, 1

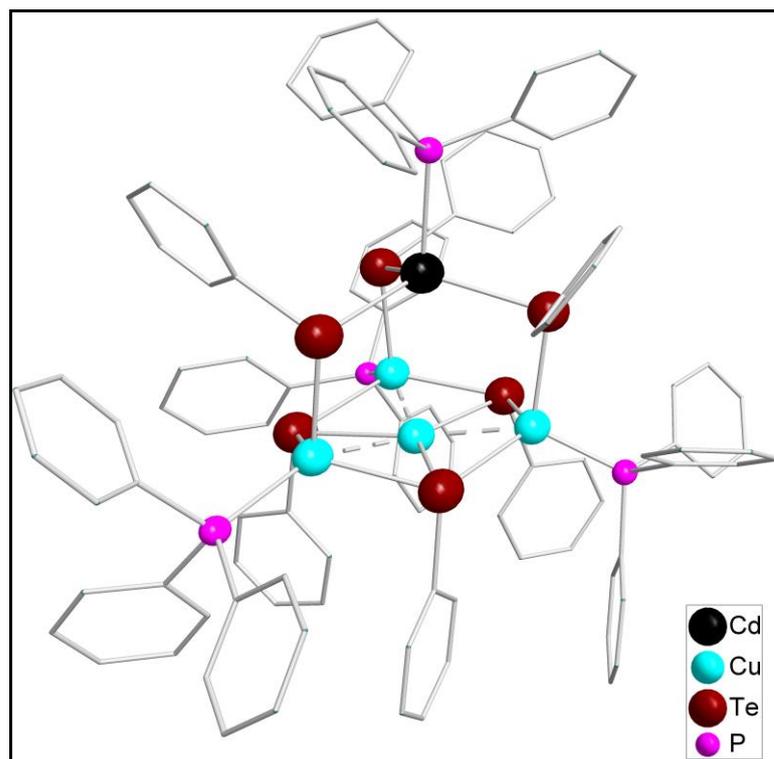


Figura 5. Estrutura do *cluster* $[\text{CdCu}_4(\mu\text{-TePh})_3(\mu_3\text{-TePh})_3(\text{PPh}_3)_4]$. Átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor clareza.

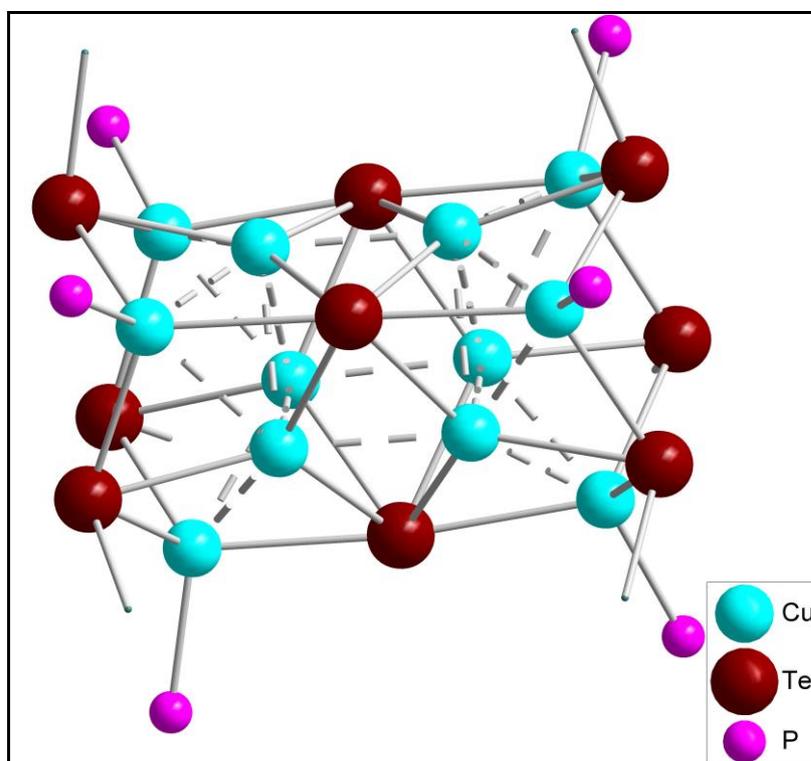


Figura 6. Estrutura do *cluster* $[\text{Cu}_{12}(\mu_3\text{-TePh})_6(\mu_6\text{-Te})_3(\text{PPh}_3)_6]$. Para melhor clareza foram omitidos os átomos de hidrogênio e os carbonos aromáticos, com exceção dos carbonos das ligações C-Te, para facilitar a diferenciação das espécies de telúrio.

O composto **b** adota outra estrutura, basicamente pela presença de unidades ($\mu_6\text{-Te}^{-2}$) oriundas da quebra da ligação carbono-telúrio observadas em compostos análogos reportados na literatura. Do mesmo modo para a estrutura anterior, contatos metalofílicos $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ ocorrem na faixa de 2,55 – 2,73 Å.

Conforme visto até o momento, a química dos compostos derivados de fenilcalcogenolato de cobre(I) é uma área com um crescente número de resultados com aspectos estruturais interessantes. A partir dessa motivação, decidiu-se estudar sistemas onde fenilcalcogenolato de cobre(I) reage com ligantes N-doadores bidentados, gerando novos *clusters* e nos levando a compreender melhor as interações que ocorrem nessa classe de compostos.

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.²⁷ 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 foram caracterizados através de difração de raios-X em monocristal e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, além de análise elementar. De forma complementar, foi determinado o ponto de fusão de todos os compostos sintetizados.

3.1.2.1. Análise Elementar

A análise elementar dos *clusters* obtidos foi realizada em um analisador elementar *Perkin-Elmer CHN 2400* na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP), a partir de amostra devidamente purificada do composto. Foram determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os produtos obtidos.

3.1.2.2. Difração de Raios-X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais foram realizadas em um Difrátômetro 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

²⁷ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed, Pergamon Press, 1988.

através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97.²⁸ Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas SHELXL-97 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.²⁹

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: $\nu_{\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}}$ = estiramento $\text{C}_{\text{aromático}}-\text{H}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = estiramento $\text{C}=\text{C}$; $\delta_{\text{opC}=\text{C}-\text{H}}$ = deformação fora do plano (*out-of-plane*) $\text{C}=\text{C}-\text{H}$; $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = estiramento $\text{C}=\text{N}$.

3.1.2.4. Medida dos Pontos de Fusão

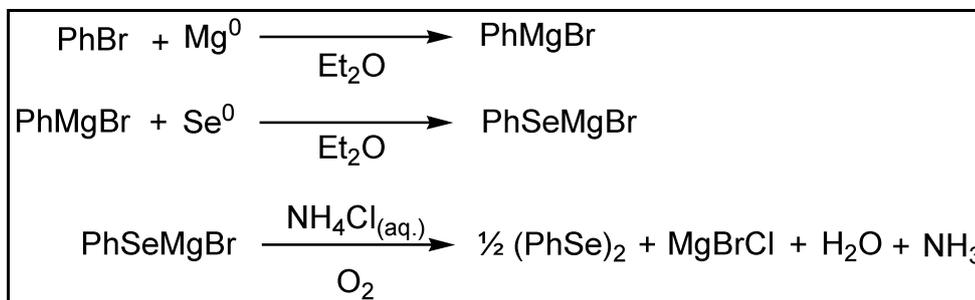
O ponto de fusão (p.f.) dos compostos sintetizados foi determinado em duplicata em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPF-301 que trabalha na faixa de 0 a 360°C, pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos – UFSM.

²⁸ Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.

²⁹ Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System".

3.2. Procedimentos Experimentais

3.2.1. Preparação de Disseleneto de Difenila – (PhSe)₂³⁰

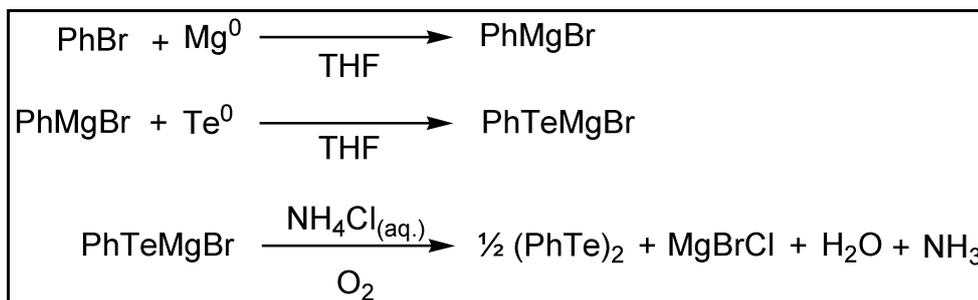


Esquema 7. Reações para a obtenção de (PhSe)₂

Em um balão de três bocas, com capacidade para 500 mL, adicionou-se magnésio (2,31 g; 0,095 mol) em éter etílico. Em seguida, acrescentou-se lentamente a essa mistura bromobenzeno (14,915 g; 10 mL; 0,095 mol) via funil de adição de líquidos e alguns cristais de iodo elementar para ativar a superfície do magnésio. O sistema foi aquecido (T= 50°C) até o início da reação. Após o consumo total do magnésio, foi acoplado ao sistema um funil de adição de sólidos, através do qual foi acrescentado selênio elementar (7,5 g; 0,095 mol) em pequenas porções e agitou-se a mistura por mais três horas. Após o término da adição do selênio elementar, o funil de adição de sólidos foi removido e novamente o sistema foi fechado. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para formar o fenilselenol. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera aberta para oxidação durante 12 horas. Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em um rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (PhSe)₂ obtidos foram secos sob vácuo. Rendimento: 83%, baseado no Se⁰. Ponto de fusão: 61-63 °C.

³⁰ Reich, H.J.; Cohen, M.L.; Clark, P.S. *Organic Syntheses, Coll. Vol.* **1988**, 6, 533

3.2.2. Preparação de Ditelureto de Difenila – (PhTe)₂³¹

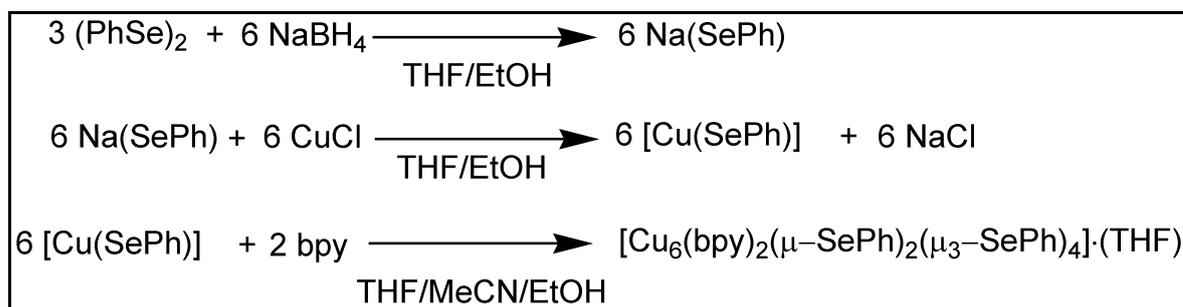


Esquema 8. Reações para a obtenção de (PhTe)₂

Em um balão de três bocas, com capacidade para 500 mL, adicionou-se magnésio (2,37 g; 0,098 mol) em tetraidrofurano. Em seguida, acrescentou-se lentamente a essa mistura bromobenzeno (15,34 g; 10,30 mL; 0,098 mol) via funil de adição de líquidos e alguns cristais de iodo elementar para ativar a superfície do magnésio. O sistema foi aquecido (T= 50°C) até o início da reação. Após o consumo total do magnésio, foi acoplado ao sistema um funil de adição de sólidos, através do qual foi acrescentado telúrio elementar (12,47 g; 0,19 mol) em pequenas porções e agitou-se a mistura por mais três horas. Após o término da adição do telúrio elementar, o funil de adição de sólidos foi removido e novamente o sistema foi fechado. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para formar o fenilteluro. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera aberta para oxidação durante 12 horas. Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em um rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em hexano e os cristais vermelhos de (PhTe)₂ obtidos foram secos sob vácuo. Rendimento: 75%, baseado no Te⁰. Ponto de fusão: 65-66 °C.

³¹ Irgolic, K.J.; Haller, W.S. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 97

3.2.3. Síntese do composto $[\text{Cu}_6(\text{bpy})_2(\mu\text{-SePh})_2(\mu_3\text{-SePh})_4]\cdot(\text{THF})$ (1)

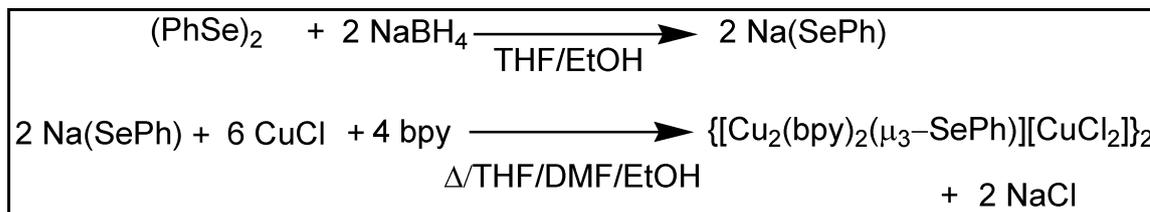


Esquema 9. Síntese do *cluster* 1

Em um balão de 50 mL, sob atmosfera inerte, foi dissolvido $(\text{PhSe})_2$ (39 mg; 0,125 mmol) em uma mistura 2 mL EtOH/2 mL THF. Em seguida foi adicionado NaBH_4 (9,45 mg; 0,25 mmol; 0,5 mL; solução 0,5 M em éter bis 2-metóxiétilico) e a coloração da solução mudou de amarelo para incolor, indicando a redução do disseleno de difenila para fenilselenolato de sódio. Em seguida adicionou-se CuCl (24,5 mg; 0,25 mmol), observando a precipitação imediata de $\text{Cu}(\text{SePh})$ na forma de um sólido amarelo-alaranjado. Em seguida foi adicionado o ligante 2,2-bipiridina (40 mg; 0,25 mmol) dissolvido em 5 mL de MeCN no meio de reação e a solução adquiriu um aspecto vermelho escarlata com um precipitado laranja. Após adição de mais 5 mL de acetonitrila, o sistema ficou sob agitação por mais meia hora, quando houve solubilização total dos componentes. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte de argônio, e após uma semana, foi observado a formação de monocristais vermelho escarlata que foram submetidos à análise por difração de raios-X.

$\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{Cu}_6\text{N}_4\text{OSe}_6$ (1) – Propriedades: cristais vermelho escarlata. Massa molar teórica= 1702,07 g.mol⁻¹. p.f. = 157 °C. Análise elementar: Teórico C = 42,34%; H = 3,20%; N = 3,29%; Experimental C = 40,35%; H = 3,05%; N = 3,38%. Infravermelho (cm⁻¹): 3047 ($\nu_{\text{Carom-H}}$); 1593 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1572, 1470 e 1436 ($\nu_{\text{C=C}}$); 733 e 690 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento dos cristais = 29,61% (21 mg), baseado no CuCl .

3.2.4. Síntese do composto $\{[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu_3\text{-SePh})][\text{CuCl}_2]\}_2$ (**2**)

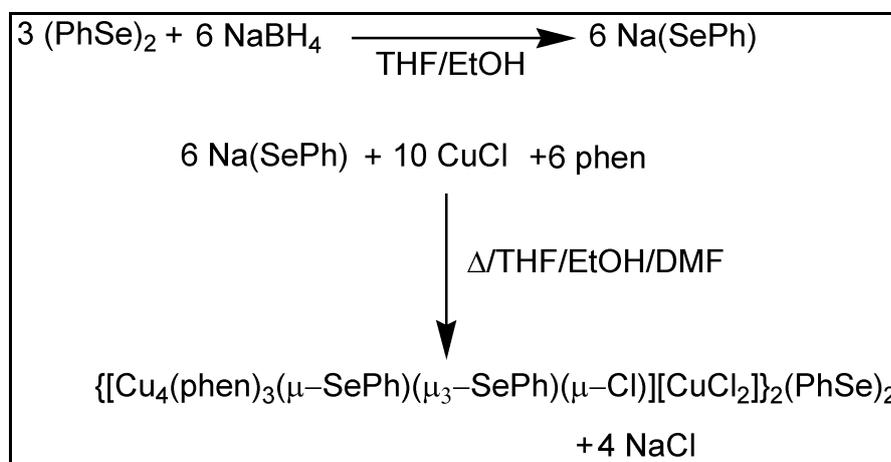


Esquema 10. Síntese do *cluster 2*

Em um balão de 50 mL, sob atmosfera inerte, foi dissolvido $(\text{PhSe})_2$ (39 mg; 0,125 mmol) em uma mistura 2 mL EtOH/2 mL THF. Em seguida foi adicionado NaBH_4 (9,45 mg; 0,25 mmol; 0,5 mL; solução 0,5 M em éter bis 2-metóxi-etílico) e a coloração da solução mudou de amarelo para incolor, indicando a redução do disseleno de difenila para fenilselenolato de sódio. Em seguida adicionou-se CuCl sólido (24,5 mg; 0,25 mmol), observando a precipitação imediata de $\text{Cu}(\text{SePh})$ na forma de um sólido amarelo-alaranjado. Em seguida foi adicionado o ligante 2,2-bipiridina (40 mg; 0,25 mmol) dissolvido em 5 mL de DMF, no meio de reação e a solução adquiriu um aspecto vermelho escarlate com precipitado laranja. O sistema ficou sob agitação e aquecimento de 85° C por mais meia hora, quando houve solubilização total dos componentes. O sistema foi mantido fechado sob atmosfera inerte de argônio. Quando houve o resfriamento à temperatura ambiente, foi observada a formação de monocristais vermelho escarlate que foram submetidos a análise por difração de raios-X.

$\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{Cu}_6\text{N}_8\text{Se}_2$ (2**)** – Propriedades: cristais vermelho escarlate. Massa molar teórica = 1459,90 g.mol⁻¹. p.f. = 105-106 °C. Análise elementar: Teórico C = 42,78%; H = 2,90%; N = 7,68%; Experimental C = 41,78%; H = 2,93%; N = 7,46%. Infravermelho (cm⁻¹): 3050 ($\nu_{\text{Carom.-H}}$); 1593 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1573, 1471 e 1439 ($\nu_{\text{C=C}}$); 732 e 698 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento dos cristais = 52,64% (32 mg), baseado no CuCl .

3.2.5. Síntese do composto $\{[\text{Cu}_4(\text{phen})_3(\mu\text{-SePh})(\mu_3\text{-SePh})(\mu\text{-Cl})][\text{CuCl}_2]_2(\text{PhSe})_2\}$ (3)

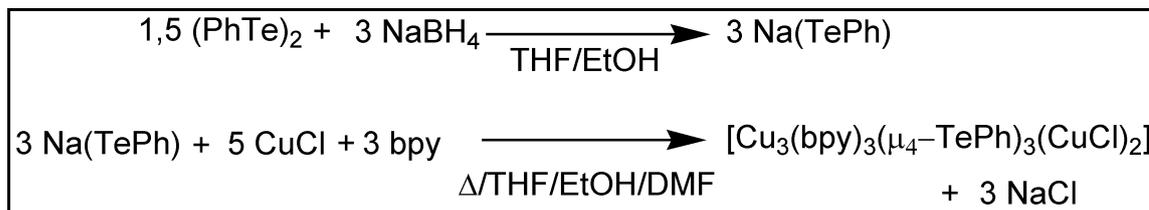


Esquema 11. Síntese do *cluster* 3

Em um balão de 50 mL, sob atmosfera inerte, foi dissolvido $(\text{PhSe})_2$ (39 mg; 0,125 mmol) em uma mistura 2 mL EtOH/2 mL THF. Em seguida foi adicionado NaBH_4 (9,45 mg; 0,25 mmol; 0,5 mL; solução 0,5 M em éter bis 2-metóxiétilico) e a coloração da solução mudou de amarelo para incolor, indicando a redução do disseleno de difenila para fenilselenolato de sódio. Em seguida adicionou-se CuCl sólido (24,5 mg; 0,25 mmol), observando a precipitação imediata de $\text{Cu}(\text{SePh})$ na forma de um sólido amarelo-alaranjado. Em seguida foi adicionado o ligante 1,10-fenantrolina (45 mg; 0,25 mmol) dissolvido em 5 mL de DMF, no meio de reação e a solução adquiriu um aspecto vermelho escarlate com precipitado laranja. O sistema ficou sob agitação e aquecimento de 85°C por mais meia hora, quando houve solubilização total dos componentes. O sistema foi mantido fechado sob atmosfera inerte de argônio. Após três dias, foi observada a formação de monocristais vermelho escarlate que foram submetidos a análise por difração de raios-X.

$\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{Cl}_6\text{Cu}_{10}\text{N}_{12}\text{Se}_8$ (3) – Propriedades: cristais vermelho escarlate. Massa molar teórica = $3177,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. p.f. = 112°C . Análise elemental: Teórico C = 45,35%; H = 2,79%; N = 5,29%; Experimental C = 46,12%; H = 3,12%; N = 5,21%. Infravermelho (cm^{-1}): 3048 ($\nu_{\text{Carom-H}}$); 1572 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1508, 1471 e 1432 ($\nu_{\text{C=C}}$); 724 e 690 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento dos cristais = 28,94% (23 mg), baseado no CuCl .

3.2.6. Síntese do composto $[\text{Cu}_3(\text{bpy})_3(\mu_4\text{-TePh})_3(\text{CuCl})_2]$ (4)

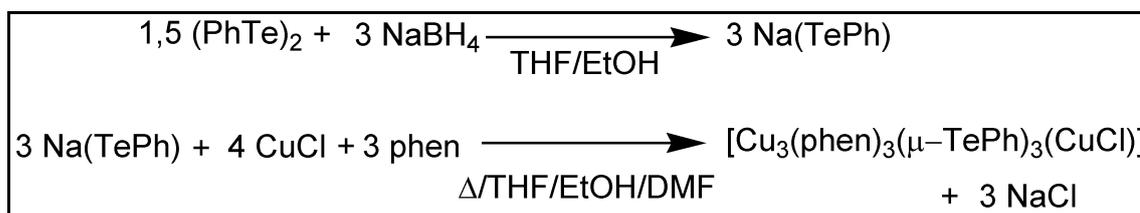


Esquema 12. Síntese do *cluster* 4

Em um balão de 50 mL, sob atmosfera inerte, foi dissolvido $(\text{PhTe})_2$ (51 mg; 0,125 mmol) em uma mistura 2 mL EtOH/2 mL THF. Em seguida foi adicionado NaBH_4 (9,45 mg; 0,25 mmol; 0,5 mL; solução 0,5 M em éter bis 2-metóxietílico) e a coloração da solução mudou de laranja-avermelhado para incolor, indicando a redução do ditelureto de difenila para fenilteluroolato de sódio. Em seguida adicionou-se CuCl sólido (24,5 mg; 0,25 mmol), observando a precipitação imediata de $\text{Cu}(\text{TePh})$ na forma de um sólido marrom. Em seguida foi adicionado o ligante 2,2 bipyridina (39 mg; 0,25 mmol) dissolvido em 5 mL de DMF, no meio de reação e a solução adquiriu um aspecto vermelho escarlate com precipitado marrom. O sistema ficou sob agitação e aquecimento de 85°C por mais meia hora, quando houve solubilização total dos componentes. O sistema foi mantido fechado sob atmosfera inerte de argônio. Após uma semana, foi observada a formação de monocristais vermelho escarlate que foram submetidos a análise por difração de raios-X.

$\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{Cu}_5\text{N}_6\text{Te}_3$ (4) – Propriedades: cristais vermelho escarlate. Massa molar teórica = $1471,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. p.f. = 146°C . Análise elementar: Teórico C = 39,18%; H = 2,67%; N = 5,71%; Experimental C = 33,24%; H = 2,59%; N = 5,59%. Infravermelho (cm^{-1}): 3052 ($\nu_{\text{Carom.-H}}$); 1653 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1593, 1469 e 1436 ($\nu_{\text{C=C}}$); 728 e 692 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento dos cristais = 30,46% (28 mg), baseado no CuCl .

3.2.7. Síntese do composto $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\mu_3\text{-TePh})_3(\text{CuCl})]$ (**5**)



Esquema 13. Síntese do *cluster* **5**

Em um balão de 50 mL, sob atmosfera inerte, foi dissolvido $(\text{PhTe})_2$ (51 mg; 0,125 mmol) em uma mistura 2 mL EtOH/2 mL THF. Em seguida foi adicionado NaBH_4 (9,45 mg; 0,25 mmol; 0,5 mL; solução 0,5 M em éter bis 2-metóxietílico) e a coloração da solução mudou de laranja-avermelhado para incolor, indicando a redução do ditelureto de difenila para fenilteluroolato de sódio. Em seguida adicionou-se CuCl sólido (24,5 mg; 0,25 mmol), observando a precipitação imediata de $\text{Cu}(\text{TePh})$ na forma de um sólido marrom. Em seguida foi adicionado o ligante 1,10-fenantrolina (45 mg; 0,25 mmol) dissolvido em 5 mL de DMF, no meio de reação e a solução adquiriu um aspecto vermelho escarlate com precipitado marrom. O sistema ficou sob agitação e aquecimento de 85° C por mais meia hora, quando houve solubilização total dos componentes. O sistema foi mantido fechado sob atmosfera inerte de argônio. Após uma semana, foi observada a formação de monocristais vermelho escarlate que foram submetidos a análise por difração de raios X.

$\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{ClCu}_4\text{N}_6\text{Te}_3$ (5**)** – Propriedades: cristais vermelho escarlate. Massa molar teórica = 1444,36 g.mol⁻¹. p.f. = 168°C. Análise elementar: Teórico C = 44,90%; H = 2,72%; N = 5,82%; Experimental C = 43,93%; H = 3,03%; N = 5,27%. Infravermelho (cm⁻¹): 3041 ($\nu_{\text{Carom.-H}}$); 1681 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1569, 1470 e 1423 ($\nu_{\text{C=C}}$); 725 e 692 ($\delta_{\text{opC=C-H}}$). Rendimento dos cristais = 30,76% (26 mg), baseado no CuCl .

A seguir, nas Tabelas 2 e 3 estão descritos os dados cristalográficos e o refinamento estrutural para os compostos, **1**, **2** e **3**; **4** e **5**, respectivamente.

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

	1	2	3
Fórmula empírica	C ₆₀ H ₅₄ Cu ₆ N ₄ OSe ₆	C ₂₆ H ₂₁ Cl ₂ Cu ₃ N ₄ Se	C ₁₂₀ H ₈₈ Cl ₆ Cu ₁₀ N ₁₂ Se ₈
Massa molar (g/mol)	1702,07	729,95	3177,80
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P2₁/c</i>	Triclínico, <i>P1</i>	Monoclínico, <i>P2₁/c</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	13,9783(11)	9,7723(6)	14,3984(5)
<i>b</i> (Å)	15,2108(14)	10,6861(7)	20,6458(8)
<i>c</i> (Å)	29,222(2)	13,5912(8)	22,0179(8)
α (°)	90	77,032	90
β (°)	101,457(5)	72,377(4)	119,062(2)
γ (°)	90	75,542(4)	90
Volume (Å ³)	6089,4(8)	1292,71(14)	5721,1(4)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 1,857	2; 1,875	2; 1,845
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	5,687	4,084	4,559
<i>F</i> (000)	3312	720	3112
Tamanho do cristal (mm)	0,157 x 0,131 x 0,099	0,150 x 0,030 x 0,030	0,157 x 0,131 x 0,099
Região de varredura angular θ (°)	1,42 a 30,67	1,59 a 25,30	1,45 a 29,54
Região de varredura dos índices	-20 $\leq h \leq$ 20 -21 $\leq k \leq$ 21 -41 $\leq l \leq$ 41	-11 $\leq h \leq$ 11 -12 $\leq k \leq$ 12 -16 $\leq l \leq$ 16	-20 $\leq h \leq$ 20 -28 $\leq k \leq$ 28 -30 $\leq l \leq$ 30
Número de reflexos coletados	105611	15282	172331
Número de reflexos independentes	18790	4691	16119
Integralidade da medida	99,7%	99,7%	99,9%
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,6940 e 1,0000	0,5794 e 0,8873	0,6470 e 0,7459
Dados/restrições/parâmetros	18790 / 0 / 520	4691 / 0 / 325	16119 / 0 / 583
Goodness-of-fit em F^2	1,093	0,997	0,945
Índices <i>R</i> finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0786$ $wR_2 = 0,1627$	$R_1 = 0,0550$ $wR_2 = 0,1254$	$R_1 = 0,0579$ $wR_2 = 0,1001$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,1640$ $wR_2 = 0,2019$	$R_1 = 0,1092$ $wR_2 = 0,1519$	$R_1 = 0,2257$ $wR_2 = 0,1426$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,763 e -0,789	1,150 e -0,868	0,810 e -0,646

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

Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **4** e **5**.

	4	5
Fórmula empírica	C ₄₈ H ₃₇ Cl ₂ Cu ₅ N ₆ Te ₃	C ₅₄ H ₃₉ ClCu ₄ N ₆ Te ₃
Massa molar	1469,24	1444,38
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Trigonal, $P\bar{3}$	Monoclínico, $P2_1/c$
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	22,4130(9)	14,154(5)
<i>b</i> (Å)	22,4130(9)	24,896(8)
<i>c</i> (Å)	18,5328(12)	16,641(8)
α (°)	90	90
β (°)	90	110,06(3)
γ (°)	120	90
Volume (Å ³)	8062,5(7)	5508(4)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	6; 1,816	4; 1,752
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	3,678	3,169
<i>F</i> (000)	4212	2776
Tamanho do cristal (mm)	0,168 x 0,133 x 0,029	0,2 x 0,2 x 0,2
Região de varredura angular θ (°)	1,05 a 29,69	3,27 a 29,35
Região de varredura dos índices	-31 $\leq h \leq$ 31 -31 $\leq k \leq$ 31 -25 $\leq l \leq$ 25	-19 $\leq h \leq$ 18 -34 $\leq k \leq$ 28 -22 $\leq l \leq$ 22
Número de reflexos coletados	122014	39051
Número de reflexos independentes	15226	14746
Integralidade da medida	99,7%	97,4%
Correção de absorção	Gaussiana	Integração
Transmissão mínima e máxima	0,7998 e 1,0000	0,2976 e 0,6770
Dados/restrições/parâmetros	15226 / 0 / 463	14746 / 0 / 613
Goodness-of-fit em F^2	1,376	0,922
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1987$ $wR_2 = 0,428$	$R_1 = 0,0540$ $wR_2 = 0,1358$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,3888$ $wR_2 = 0,5552$	$R_1 = 0,0980$ $wR_2 = 0,1525$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	5,216 e -1,135	1,395 e -2,235

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

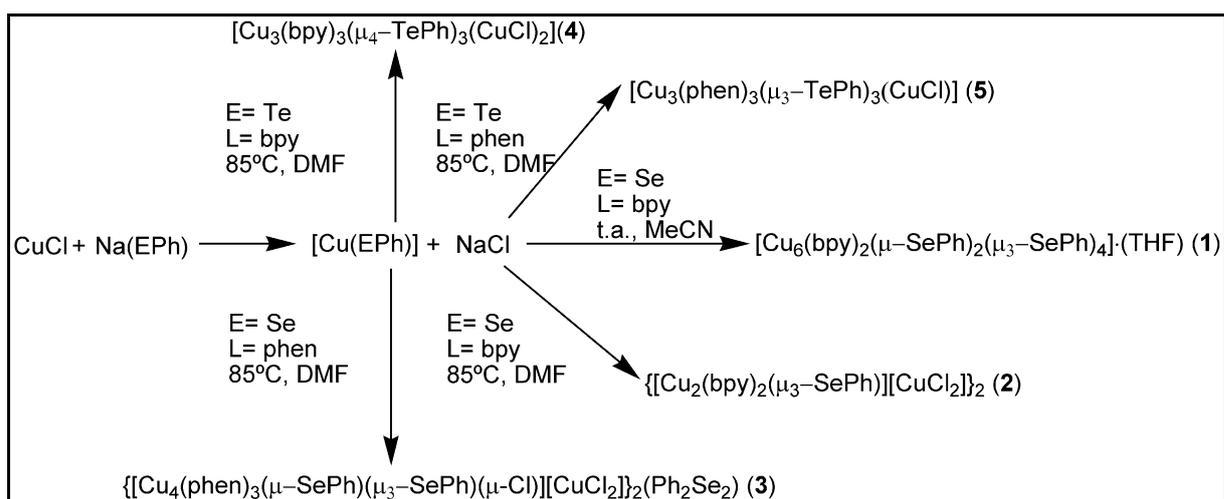
4. Resultados e discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Panorama geral dos resultados obtidos

O trabalho desenvolvido teve como base a investigação dos sistemas de reação apresentados anteriormente (seção 1.2 Objetivos, pág. 17), a fim de verificar o comportamento do composto fenilcalcogenolato de cobre(I) como bloco de montagem de *clusters* e do efeito dos ligantes auxiliares em sua formação.

A partir da proposta apresentada, foram obtidos cinco novos *clusters* de fenilcalcogenolato de cobre estabilizados por grupamentos N-doadores (Esquema 13). Dentre as características observadas nos *clusters*, devem-se salientar as ligações em ponte realizadas por ânions fenilcalcogenolato, conectando os centros metálicos; as distâncias Cu...Cu curtas e a presença inesperada de íons cloreto na maioria das estruturas, quando condições de reação mais enérgicas foram requeridas, de forma a estabilizar as estruturas. As soluções foram necessariamente armazenadas sob atmosfera de argônio, visto que os compostos armazenados ao ar sistematicamente apresentaram decomposição, com a oxidação dos átomos de cobre para +2, gerando complexos do tipo Cu(L)Cl₂.



Esquema 14. *Clusters* obtidos de acordo com a proposta inicial de reações

O uso de ligantes bidentados previne satisfatoriamente a formação de polímeros de coordenação. A geração do material de partida *in situ*, pela redução de dicalcogeneto de difenila com tetraidroborato de sódio permite a manipulação do

intermediário fenilcalcogenolato de sódio em temperatura ambiente com uma maior estabilidade; frente aos reagentes clássicos silil-calcogenolatos usados para esse fim.

4.2 Discussão do *cluster* $[\text{Cu}_6(\text{bpy})_2(\mu\text{-SePh})_2(\mu_3\text{-SePh})_4]\cdot(\text{THF})$ (1)

A partir do sistema proposto no Esquema 14, foi obtido o *cluster* 1. O ligante 2,2 bipyridina reagiu de forma a limitar o *cluster*, embora o uso de um volume considerável de solvente coordenante MeCN foi necessário. A Figura 7 mostra a estrutura elucidada a partir dos dados de difração de raios-X.

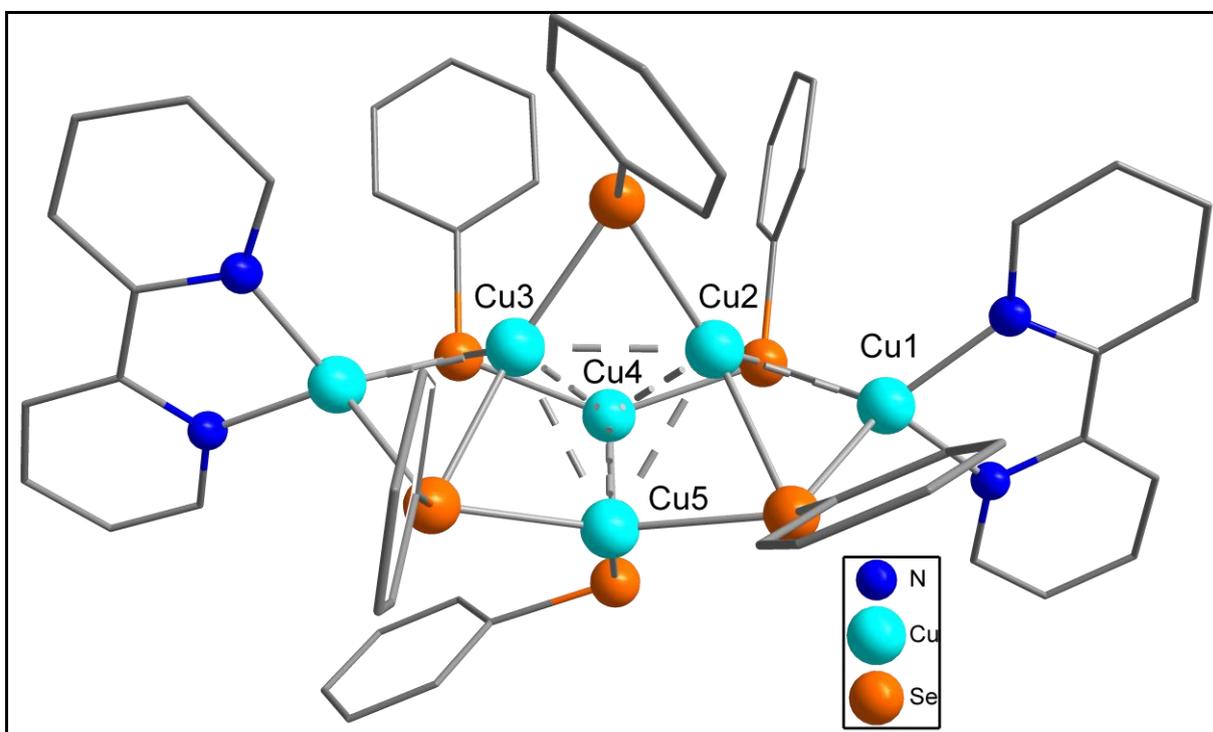


Figura 7. Estrutura molecular do *cluster* 1. Átomos de hidrogênio e a molécula de solvato (THF) foram omitidos para uma melhor clareza.

O *cluster* neutro é composto por seis átomos de cobre e seis átomos de selênio. As distâncias Cu...Cu situam-se entre a soma dos raios covalentes (2,640 Å) e a soma dos raios de Van der Waals (2,8 Å) para o átomo de cobre. O átomo de Cu1 está coordenado a uma molécula de 2,2-bipyridina, duas unidades ($\mu_3\text{-SePh}^-$) e uma interação Cu1...Cu2 (2,518 Å) que indica uma possibilidade de ligação metálica, em uma geometria tetraédrica distorcida. O ambiente de coordenação para o átomo de Cu2 é feito por duas unidades ($\mu_3\text{-SePh}^-$), um ligante ($\mu\text{-SePh}^-$) numa

geometria trigonal distorcida, além de distâncias intermetálicas Cu2...Cu1, e distâncias Cu2...Cu3 (2,606 Å), indicando a possibilidade de ocorrência de interações metalofílicas. O ambiente de coordenação repete-se para os átomos de Cu4, Cu5 e Cu6. Na tabela abaixo, encontram-se comprimentos e ângulos de ligação relevantes para o *cluster 1*:

Tabela 4. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o *cluster 1*

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
N(1)-Cu(1)	2,0150(2)	N(1)-Cu(1)-N(2)	80,82(6)
Cu(1)-Se(1)	2,4318(15)	Se(1)-Cu(1)-Se(3)	103,14(5)
Cu(1)-Cu(2)	2,5193(13)	Se(1)-Cu(1)-Cu(2)	61,81(4)
Cu(2)-Se(3)	2,4529(13)	Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	159,76(6)
Cu(2)-Cu(5)	2,7228(14)		
Cu(2)-Cu(4)	2,7252(15)		

O composto **1** inclui-se no grupo espacial $P2_1/c$, sistema cristalino Monoclínico, com eixo único *b*. A reprodução do conteúdo da cela unitária, representada na Figura 8b, se dá através dos seguintes operadores de simetria:

- plano de espelhamento-deslizamento (*c*) paralelo ao plano de projeção da cela unitária;
- eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1) perpendicular ao plano de projeção da cela unitária;
- e centros de inversão ($\bar{1}$) nos vértices, no centros de aresta e no centro da cela unitária.

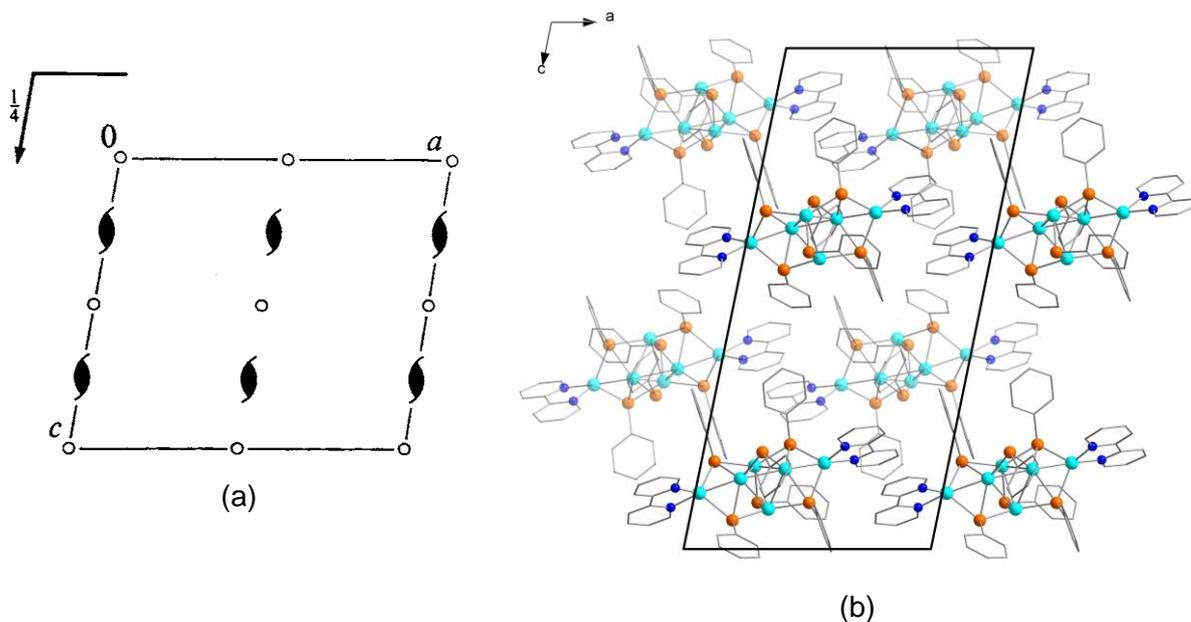


Figura 8. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$;³² e (b) Representação sistemática do conteúdo da célula unitária do composto **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

4.3. Discussão do *cluster* $\{[Cu_2(bpy)_2(\mu_3-SePh)][CuCl_2]\}_2$ (**2**)

De forma a melhorar o rendimento do *cluster* **1**, optou-se por empregar condições de reação mais enérgicas, como o uso de um solvente mais coordenante, como a dimetilformamida; aliado a temperaturas elevadas. O aumento do rendimento foi alcançado, embora com a formação de um novo composto. A partir do sistema proposto no Esquema 14, foi obtido o *cluster* **2**. Utilizando como modelo o *cluster* **1**, conclui-se que houve uma quebra da estrutura-mãe, e que os íons cloreto presentes *in situ*, ligaram-se ao centro metálico, estabilizando o dímero formado. A Figura 9 mostra a estrutura elucidada a partir dos dados de difração de raios-X:

³² Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, 5ª edição, The International Union of Crystallography – Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, **2005**.

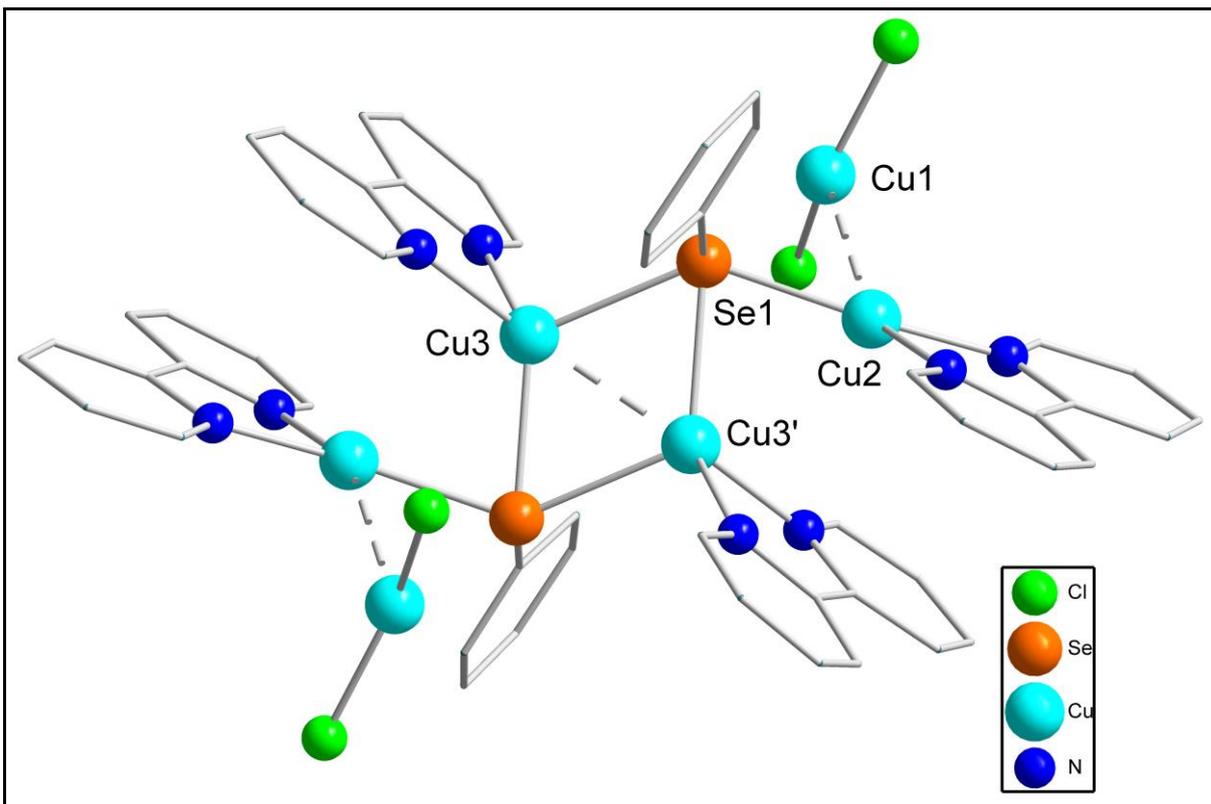


Figura 9. Estrutura molecular do *cluster 2*. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

O *cluster* é um dímero catiônico estabilizado por duas espécies $(\text{CuCl}_2)^-$ e composto por seis átomos de cobre, dois átomos de selênio. Os átomos de Cu1 ligam-se a dois íons cloreto, além de interações do tipo $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ (2,761 Å) em uma geometria linear distorcida. O ambiente de coordenação dos átomos do tipo Cu2 é formado por uma molécula de 2,2-bipiridina, uma unidade $(\mu_3\text{-SePh}^-)$ e interação com o átomo de Cu1 (2,761 Å), em uma geometria trigonal planar distorcida. Os átomos do tipo Cu3 estão ligados a uma molécula de 2,2-bipiridina, dois fragmentos $(\mu_3\text{-SePh}^-)$ e uma interação $\text{Cu3}\cdots\text{Cu3}$ (2,643 Å), em uma geometria tetraédrica distorcida. As distâncias $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ (2,643 – 2,761 Å) situam-se entre a soma dos raios covalentes (2,640 Å) e a soma dos raios de Van der Waals (2,8 Å) para o átomo de cobre, o que indica a possibilidade de interações secundárias. Na Tabela 5, encontram-se comprimentos e ângulos de ligação relevantes para o *cluster 2*:

Tabela 5. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o *cluster 2*

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu(1)-Cu(2)	2,7613(14)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	148,75(12)
Cu(1)-Se(1)	2,6899(14)	Cu(2)-Se(1)-Cu(3)	74,70(4)
Cu(2)-Se(1)	2,3101(11)	Cu(2)-Se(1)-Cu(3)'	61,81(4)
Cu(3)-Se(1)	2,4137(11)	Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	104,08(4)
Cu(3)-Cu(3)'	2,6431(15)	N(1)-Cu(2)-Cu(3)	99,44(17)

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

A Figura 10b mostra a reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **2**. Para a cela unitária do composto, é possível observar o operador de simetria centro de inversão (1, representado graficamente pelo símbolo **○**), pertinente ao grupo espacial $P\bar{1}$ (sistema cristalino Triclínico), ao qual pertence o composto **2**.

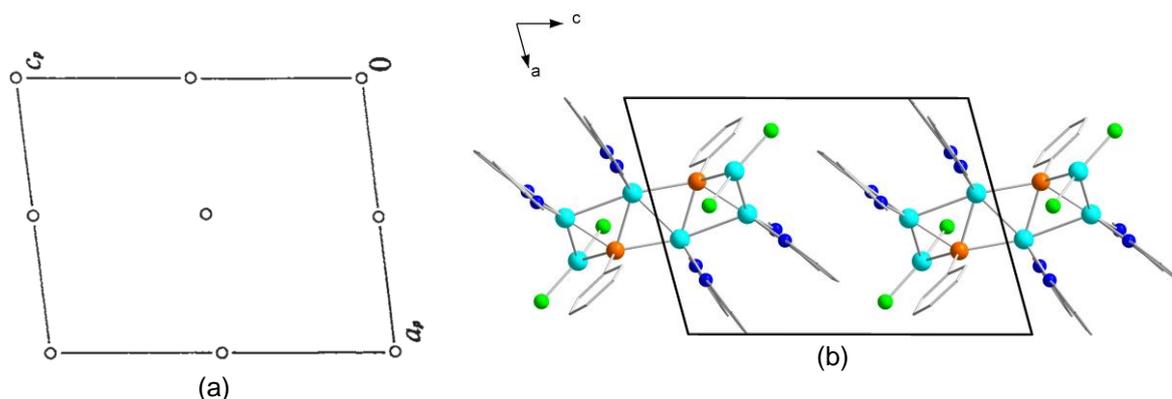


Figura 10 (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{1}$ ²⁹; e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

4.4. Discussão do *cluster* $\{[\text{Cu}_4(\text{phen})_3(\mu\text{-SePh})(\mu_3\text{-SePh})(\mu\text{-Cl})][\text{CuCl}_2]\}_2(\text{PhSe})_2$ (**3**)

Utilizando 1,10-fenantrolina como ligante e condições de reação similares às descritas para o segundo composto, obteve-se o *cluster 3*. Utilizando o mesmo raciocínio para a interpretação dos resultados **1** e **2**, acredita-se que em um primeiro momento uma estrutura maior tenha se formado e devido as condições de reação, fragmentou-se, originando o composto **3**. Novamente salienta-se a participação do

íon cloreto, estabilizando a estrutura e nesse exemplo, participando como ponte gerando o dímero. O *cluster* catiônico é contrabalanceado por duas unidades $(\text{CuCl}_2)^-$. A Figura 11 mostra a estrutura elucidada a partir dos dados de difração de raios-X:

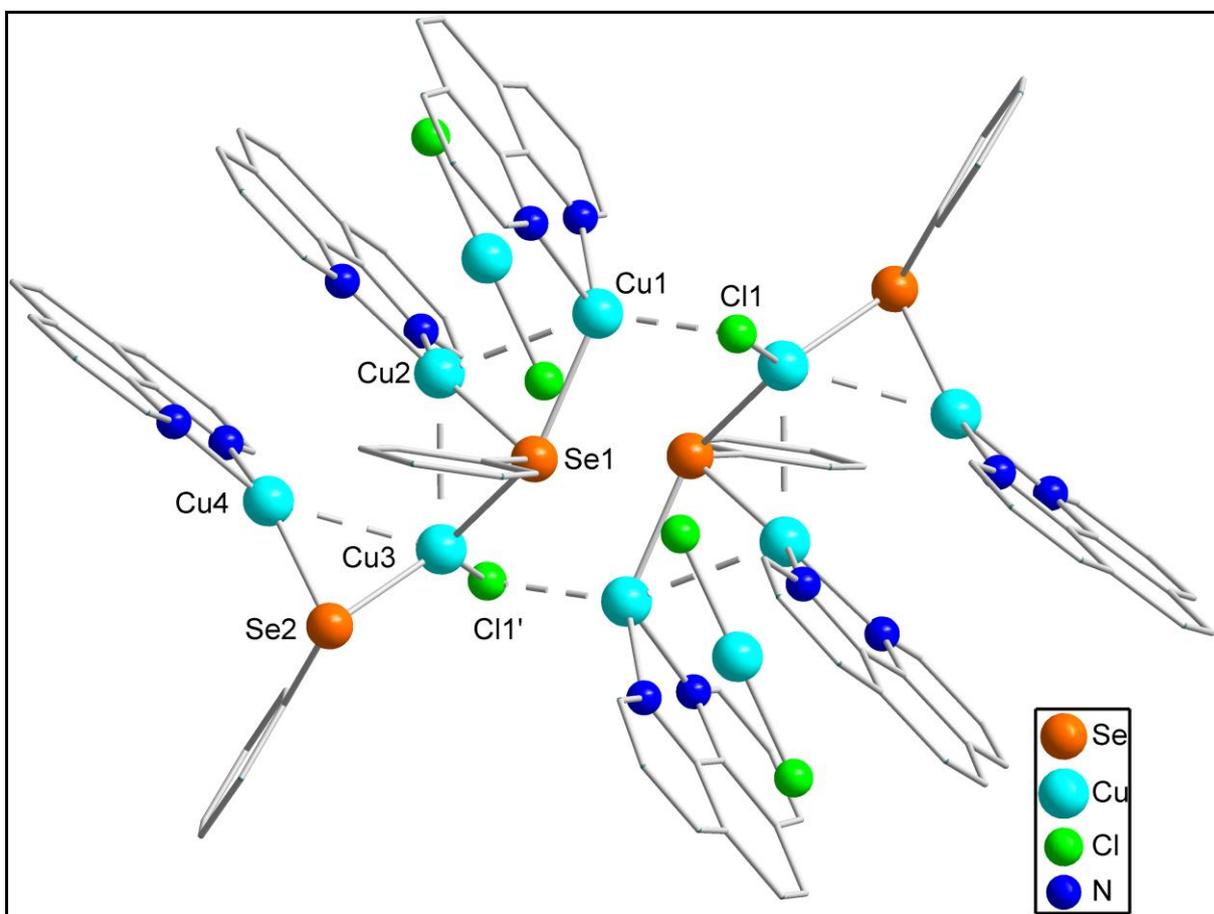


Figura 11. Estrutura molecular do *cluster* 3. Átomos de hidrogênio e a molécula de $(\text{PhSe})_2$ foram omitidos para uma melhor clareza.

O *cluster* é um dímero formado por oito átomos de cobre e quatro átomos de selênio. Os átomos de Cu1 estão ligados a uma molécula de fenantrolina, um íon cloreto, uma ligação $(\mu_3\text{-SePh}^-)$ e uma interação $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ (2,817 Å). Os átomos de Cu2 estão ligados a uma molécula de fenantrolina, uma ligação $(\mu_3\text{-SePh}^-)$ e interações $\text{Cu2}\cdots\text{Cu1}$ (2,817 Å) e $\text{Cu2}\cdots\text{Cu3}$ (2,708 Å). Os átomos do tipo Cu3 ligam-se a unidades $(\mu\text{-Cl}^-)$, $(\mu\text{-SePh}^-)$ e $(\mu_3\text{-SePh}^-)$, além de duas interações $\text{Cu3}\cdots\text{Cu2}$ (2,708 Å) e $\text{Cu3}\cdots\text{Cu4}$ (2,747 Å). Por último, os átomos de Cu4 ligam-se a uma molécula de fenantrolina, uma unidade $(\mu\text{-SePh}^-)$ e uma interação $\text{Cu4}\cdots\text{Cu3}$ (2,747 Å). Todos os átomos do *cluster* possuem uma geometria trigonal distorcida e

as distâncias Cu...Cu (2,708 – 2,817 Å) situam-se praticamente entre a soma dos raios covalentes (2,640 Å) e a soma dos raios de Van der Waals (2,8 Å), o que indica a possibilidade de interações secundárias. Na tabela abaixo, encontram-se comprimentos e ângulos de ligação relevantes para o *cluster 3*:

Tabela 6. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o *cluster 3*

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu(1)-Cl(1)	2,3315(19)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	148,75(12)
Cu(3)-Cl(1)'	2,2748(17)	Cu(2)-Se(1)-Cu(1)	73,19(3)
Cu(1)-Se(1)	2,4352(10)	Cl(1)-Cu(1)-Cu(2)	103,33(6)
Cu(1)-Cu(2)	2,817(11)	Cu(3)-Cu(2)-Cu(1)	110,05(4)
Cu(2)-Cu(3)	2,708(13)	Se(5)-Cu(3)-Se(1)	116,34(4)
Cu(3)-Cu(4)	2,747(16)		
Cu(3)-Se(1)	2,7079(12)		

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

O composto **3** inclui-se no grupo espacial $P2_1/c$, sistema cristalino Monoclínico, com eixo único *b*. A reprodução do conteúdo da cela unitária, representada na Figura 12b, se dá através dos seguintes operadores de simetria:

- plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular ao plano de projeção da cela unitária;
- eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1) paralelo ao plano de projeção da cela unitária;
- e centros de inversão (1) nos vértices, no centros de aresta e no centro da cela unitária.

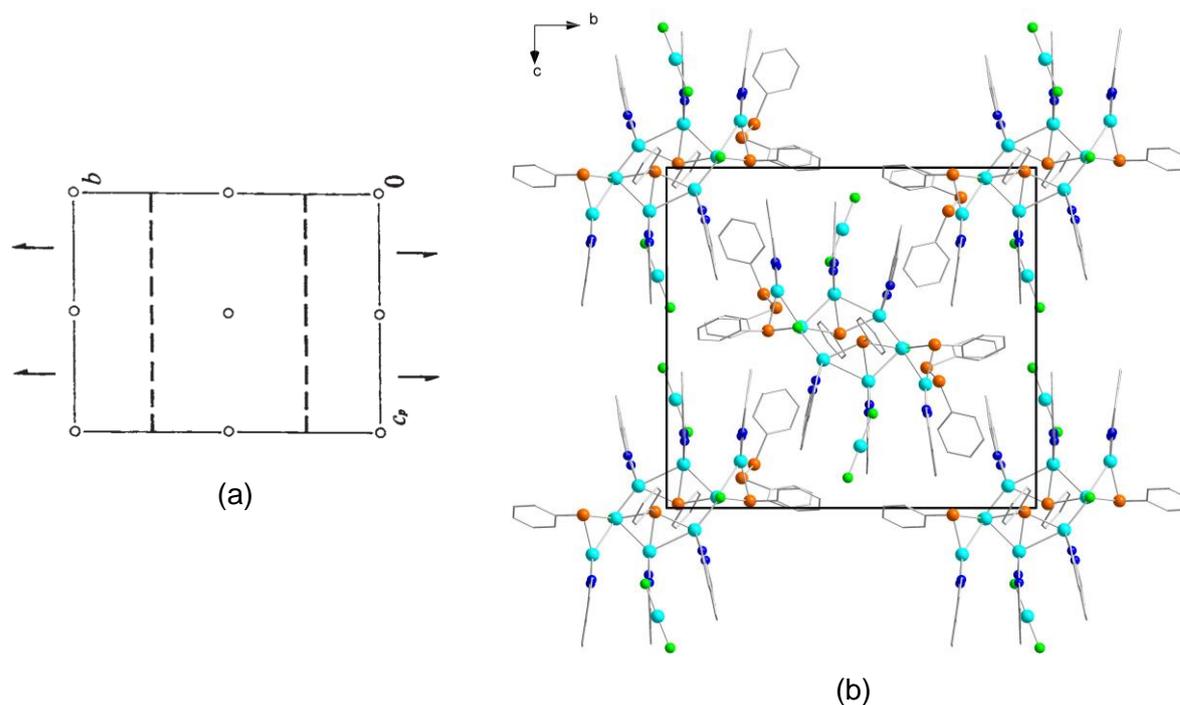


Figura 12. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$;²⁹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da célula unitária do composto **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

4.5. Discussão do *cluster* $[\text{Cu}_3(\text{bpy})_3(\mu_4\text{-TePh})_3(\text{CuCl})_2]$ (**4**)

Quando se utiliza fenilteluroolato como fonte de calcogênio o desenho da estrutura muda consideravelmente, tomando forma de um metalacido de 6 membros. Evidencia-se a ausência de íons cloreto diretamente ligados na estrutura, embora haja a participação de duas moléculas de CuCl , provindas de decomposições paralelas; que interagem com o *cluster*. Nota-se a similaridade com a base do adamantano de calcogenolatos metálicos reportados na literatura. O ligante bidentado propicia a formação dessa estrutura por ocupar dois dos quatro sítios de coordenação dos átomos de cobre. A Figura 13 mostra a estrutura elucidada a partir dos dados de difração de raios-X.

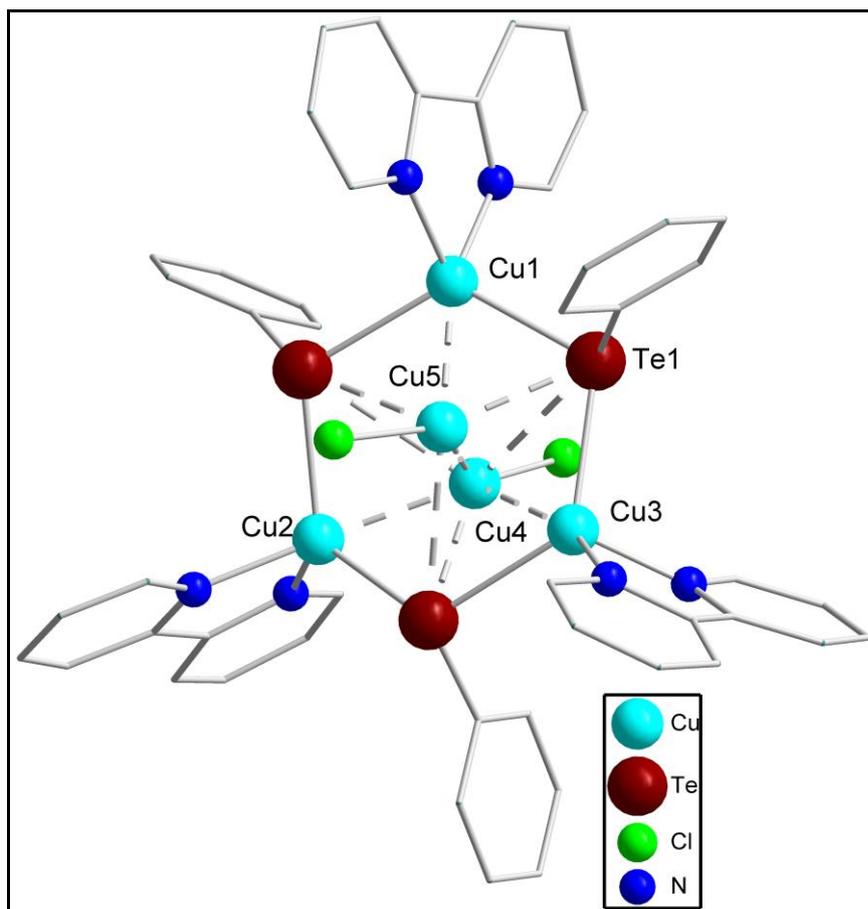


Figura 13. Estrutura molecular do *cluster 4*. Átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor clareza.

O átomo Cu1 do metalacilo liga-se a uma molécula de bipyridina e dois fragmentos ($\mu_4\text{-TePh}^-$), em uma geometria tetraédrica distorcida, além uma interação Cu1...Cu5 (2,652 Å). Os átomos de cobre das moléculas de CuCl possuem uma interação entre si de 2,502 Å; além de interações com as três unidades ($\mu_4\text{-TePh}^-$) (2,238 – 2,636 Å) e átomos de cobre do metalacilo. Todas as interações Cu...Cu situam-se praticamente entre a soma dos raios covalentes (2,640 Å) e a soma dos raios de Van der Waals (2,8 Å) para o átomo de cobre, o que indica a possibilidade de interações secundárias. Na Tabela 7, encontram-se comprimentos e ângulos de ligação relevantes para o *cluster 4*:

Tabela 7. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o *cluster 4*

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu(1)-Te(1)	2,597(3)	N(1)-Cu(1)-N(2)	81,87(6)
Cu(1)-Cu(6)	2,652(9)	Te(3)-Cu(1)-Te(1)	117,9(2)
Cu(2)-Cu(4)	2,470(13)	Cl(1)-Cu(4)-Cu(3)	112,7(7)
Cu(3)-Cu(4)	2,738(11)	Cl(1)-Cu(4)-Cu(5)	142,21(4)
Cu(4)-Cu(5)	2,502(12)		

A Figura 14b mostra a reprodução sistemática do conteúdo da célula unitária do composto **4**. Para a célula unitária do composto, é possível observar o operador de simetria centro de inversão, no centro da cela e no centro das arestas, rotações de ordem três seguidas de inversão nos vértices e rotações de ordem três; operações pertinentes ao grupo espacial $P\bar{3}$ (sistema cristalino Trigonal), ao qual pertence o composto **4**.

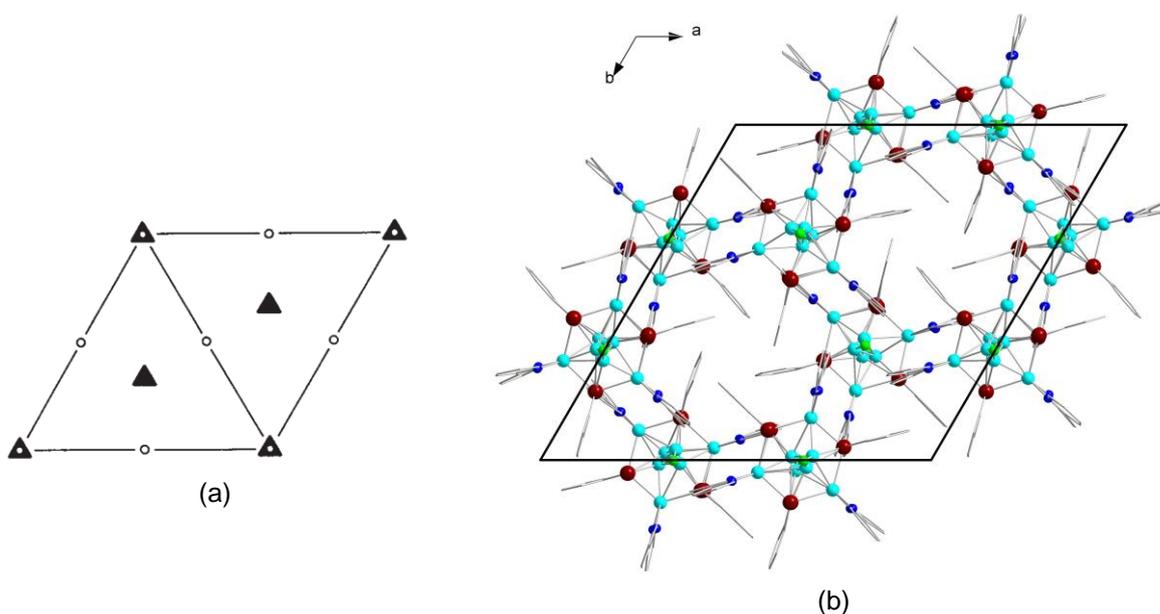


Figura 14 (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{3}$ ²⁹; e (b) Representação sistemática do conteúdo da célula unitária do composto **4**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

4.6. Discussão do *cluster* [Cu₃(phen)₃(μ₃-TePh)₃(CuCl)] (5)

Ao utilizar fenantrolina como ligante bidentado, a estrutura **5** permanece praticamente inalterada em comparação ao *cluster* **4**, na forma de um metalacido de 6 membros. Embora nesse exemplo, há somente uma molécula de CuCl que interage com os seis membros do *cluster*. A Figura 15 mostra a estrutura elucidada a partir dos dados de difração de raios-X.

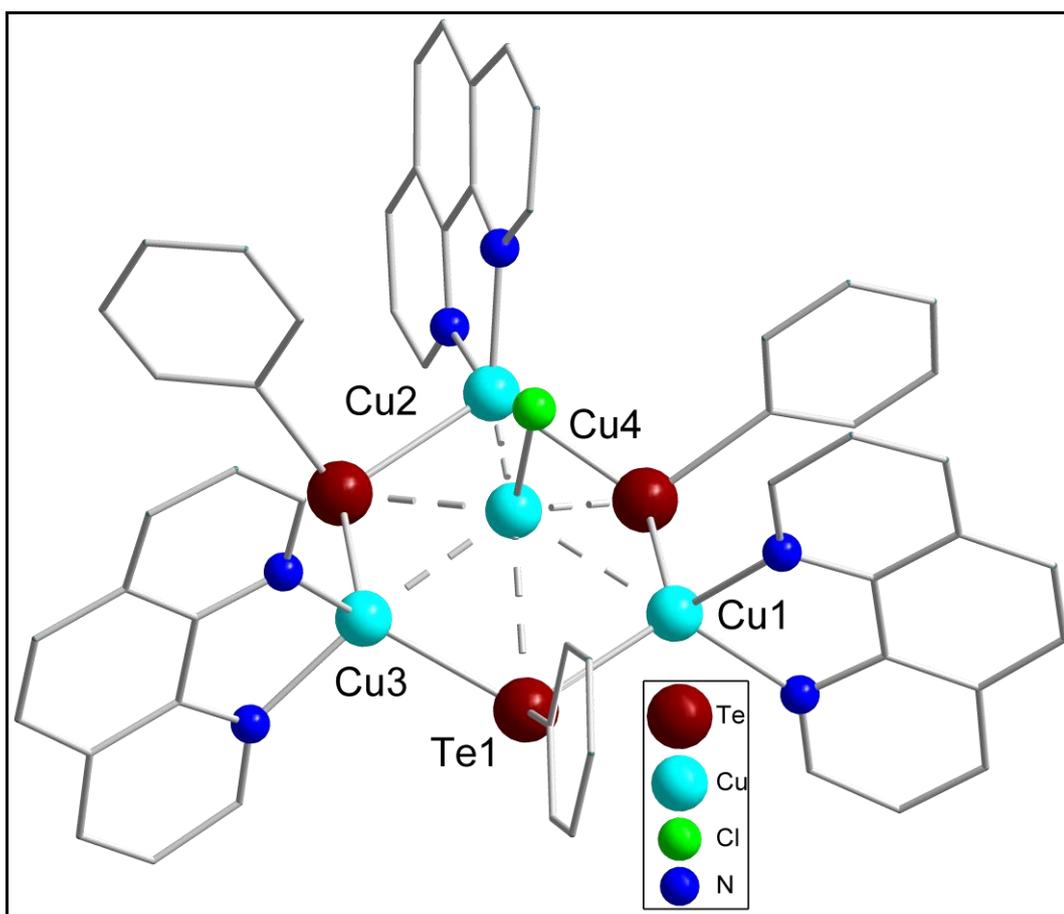


Figura 15. Estrutura molecular do *cluster* **5**. Átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor clareza

Os átomos de cobre do metalacido ligam-se a uma molécula de fenantrolina e dois fragmentos (μ₃-TePh⁻), em uma geometria tetraédrica distorcida, além de uma interação Cu...Cu (2,587 – 2,649 Å) com a molécula de CuCl. O átomo de cobre da molécula de CuCl possuem uma interação com três unidades (μ₃-TePh⁻) (2,649 – 2,636 Å) e três átomos de cobre do metalacido. Todas as interações Cu...Cu situam-se praticamente abaixo da soma dos raios covalentes (2,640 Å) para o átomo de cobre, o que indica fortemente a possibilidade de interações secundárias. Na

Tabela 8, encontram-se comprimentos e ângulos de ligação relevantes para o *cluster 5*:

Tabela 8. Ângulos e comprimentos de ligação selecionados para o *cluster 5*

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu(1)-Te(1)	2,5194(11)	N(1)-Cu(1)-N(2)	79,3(2)
Cu(1)-Cu(4)	2,6101(18)	Te(1)-Cu(1)-Te(2)	114,21(4)
Cu(4)-Te(1)	2,7350(17)	Cu(4)-Cu(1)-Te(2)	64,68(4)
Cu(4)-Te(2)	2,7853(12)	Cu(1)-Te(1)-Cu(3)	115,76(4)
Cu(4)-Te(3)	2,7350(17)		
Cu(2)-Cu(4)	2,686(14)		
Cu(3)-Cu(4)	2,5873(14)		

O composto **5** inclui-se no grupo espacial $P2_1/c$, sistema cristalino Monoclínico, com eixo único *b*. A reprodução do conteúdo da cela unitária, representada na Figura 16b, se dá através dos seguintes operadores de simetria:

- plano de espelhamento-deslizamento (*c*) perpendicular ao plano de projeção da cela unitária;
- eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1) paralelo ao plano de projeção da cela unitária;
- e centros de inversão ($\bar{1}$) nos vértices, no centros de aresta e no centro da cela unitária.

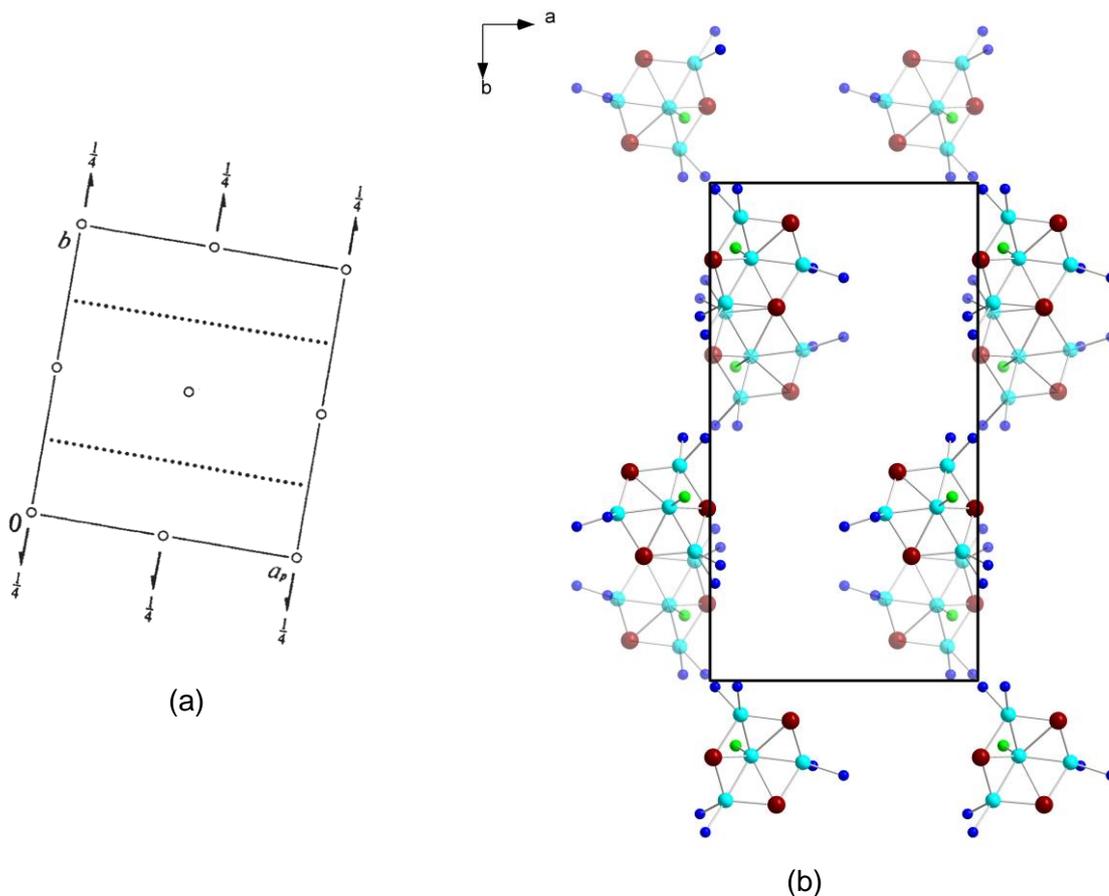


Figura 16. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$;²⁹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **5**. Os átomos de hidrogênio e de carbono foram omitidos para melhor clareza.

Os compostos de **1** a **5** foram caracterizados por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho. É possível observar a presença das bandas características $\nu_{C_{arom.-H}}$ e $\nu_{C=C}$ para o anel aromático do grupamento PhE^- ; $\nu_{C=N}$ para os grupamentos biperidina e fenantrolina. As Figuras 17 a 20 mostram o espectro de infravermelho dos compostos **1** a **5**, respectivamente:

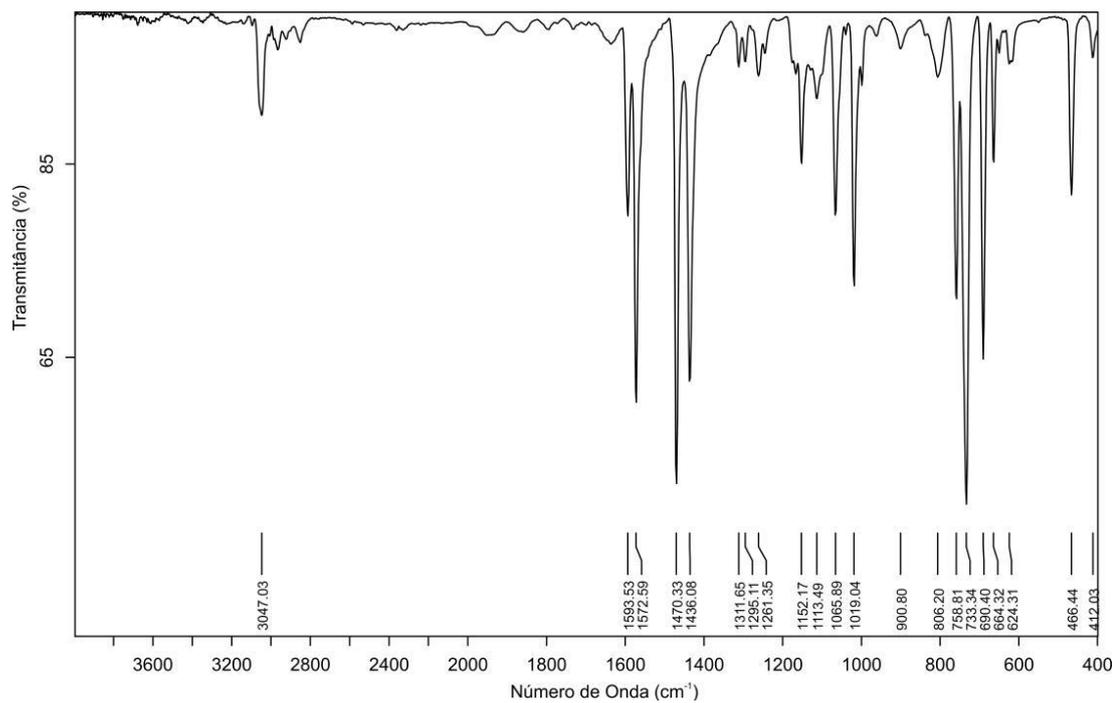


Figura 17. Espectro de infravermelho do *cluster 1*

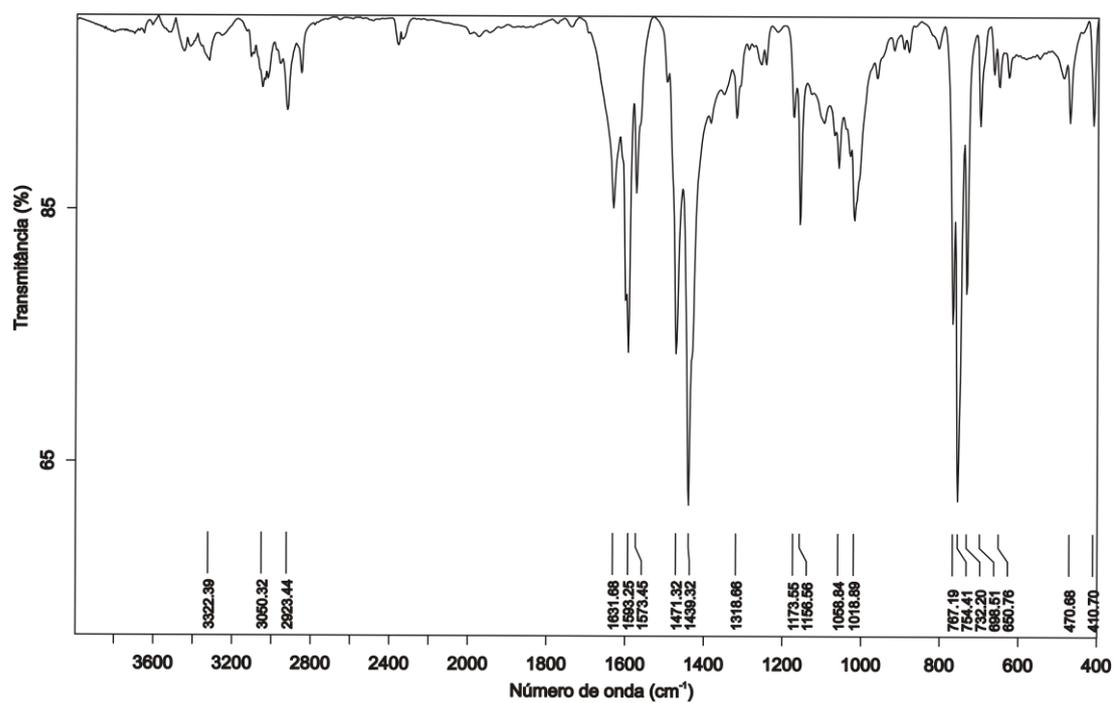


Figura 18. Espectro de infravermelho do *cluster 2*

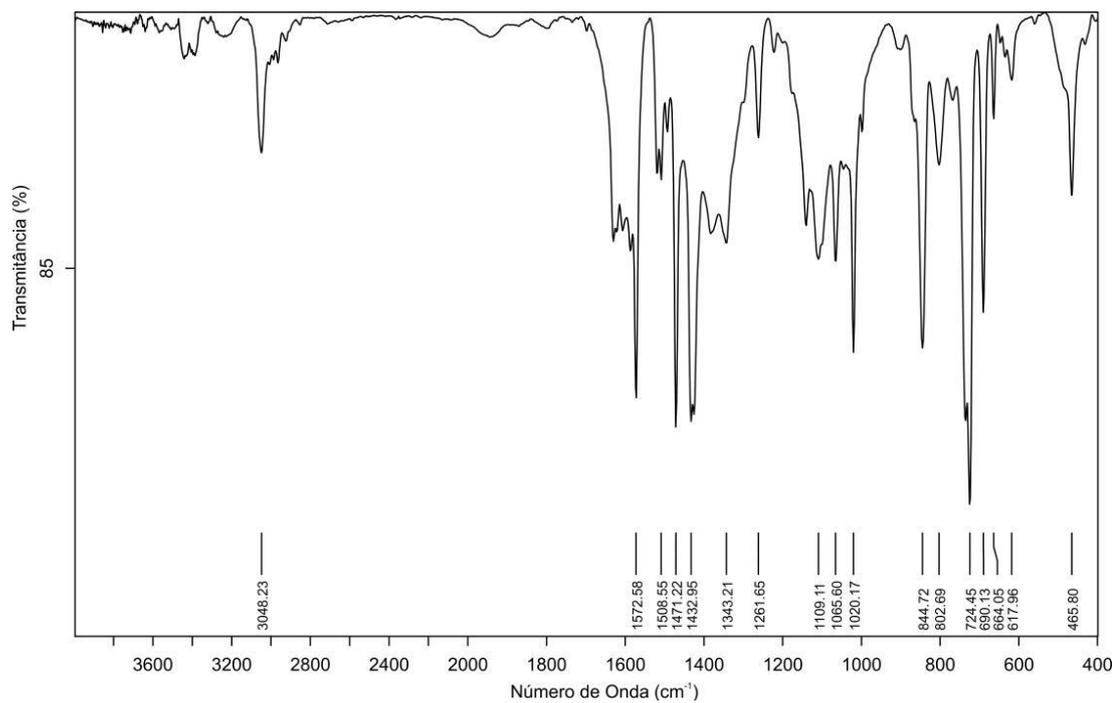


Figura 19. Espectro de infravermelho do *cluster 3*

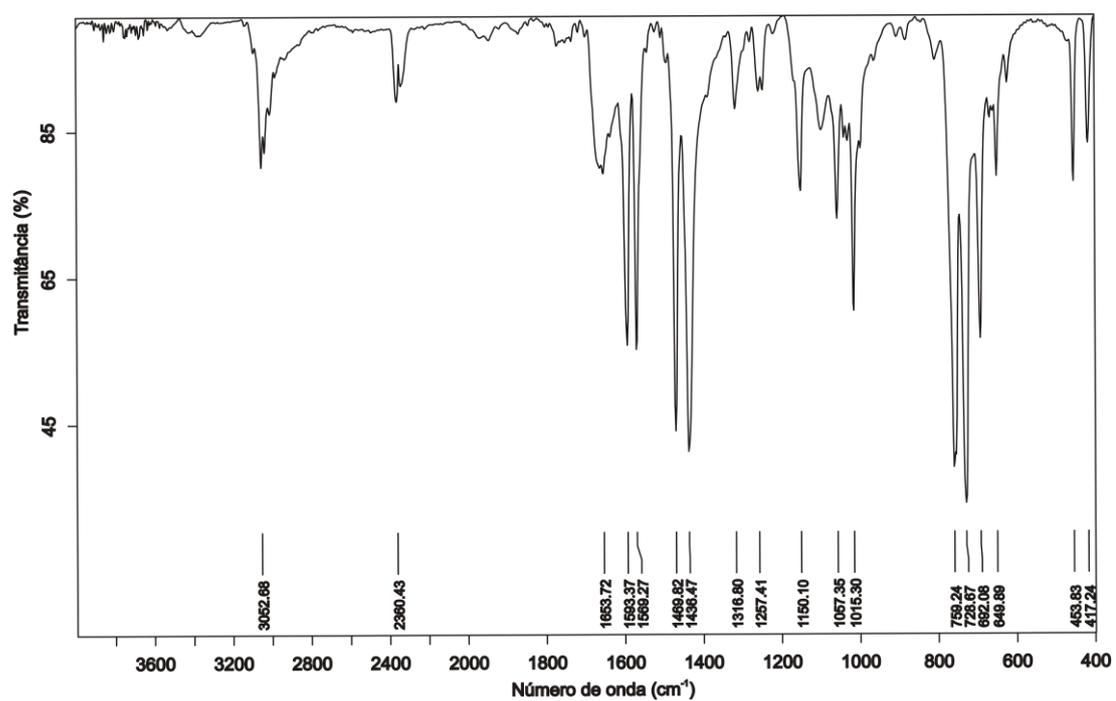


Figura 20. Espectro de infravermelho do *cluster 4*

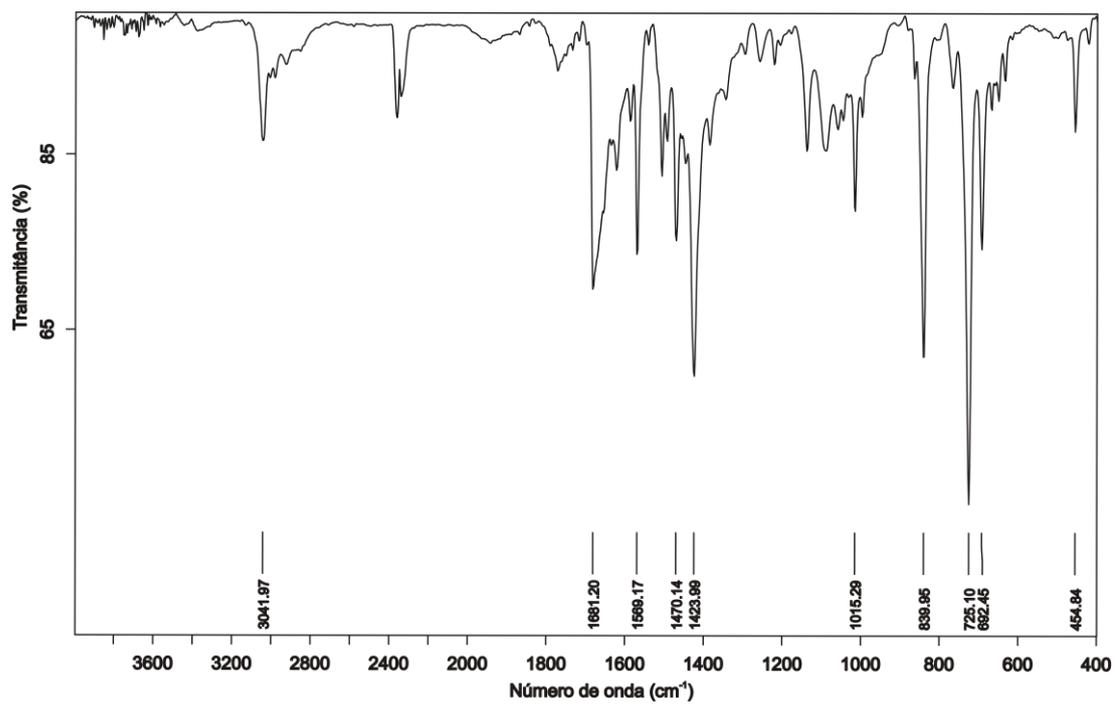


Figura 21. Espectro de infravermelho do *cluster 5*

5. Conclusões e Perspectivas Futuras

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho apresentado teve como foco a síntese e caracterização de novos exemplos de *clusters* de fenilcalcogenolato de cobre(I), a fim de entender a versatilidade do bloco de montagem $[\text{Cu}(\text{EPh})]_{\infty}$ em síntese inorgânica. A partir do trabalho desenvolvido, cinco novos *clusters* foram sintetizados e posteriormente caracterizados por difração de raios X. Análises auxiliares, como espectroscopia no infravermelho e análise elementar fortaleceram a proposição das estruturas. O estudo desses dados mostrou o papel estabilizador do íon cloreto nas estruturas em que sínteses mais enérgicas de reação foram necessárias para realizar a quebra da cadeia polimérica do fenilcalcogenolato de cobre.

A fonte de ânions fenilcalcogenolato, gerados pela redução com tetraidroborato de sódio e dicalcogeneto de difenila, mostrou-se efetiva para a síntese dos *clusters*. Os compostos foram sintetizados sob condições de reação enérgicas, com a necessidade do uso de uma atmosfera inerte de argônio. Em solução os compostos armazenados sob atmosfera aberta apresentavam decomposição, levando à oxidação do cobre, gerando os complexos do tipo $\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2$. Utilizando ligantes bidentados N-doadores, foi possível impedir a formação de polímeros gerando espécies discretas. Uma característica comum aos compostos obtidos foram as curtas distâncias Cu–Cu.

As perspectivas futuras em relação ao trabalho desenvolvido estão direcionadas principalmente à expansão da sistemática para a obtenção dessa classe de compostos com análogos do grupo 11, prata(I) e ouro(I), devido à satisfatória resposta encontrada com o cobre(I). Novos ligantes, como iminas bidentadas e terpiridinas também pode ser utilizados, gerando estruturas mais sofisticadas. Análises complementares podem avaliar a utilização desses materiais como semicondutores ou precursores destes.

6. Referências bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Enghag, P. *Encyclopedia of the Elements*, Wiley-VCH **2004**, 1059.
2. Earnshaw, A.; Greenwood, N.N. *Chemistry of the Elements*, 2^a ed., Oxford **1997**, 749
3. Stanton, C.E.; Nguyen, S.T.; Kesselman, J.M.; Laibinis, P.E.; Lewis, N. S. *Semiconductors-Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Volume VIII*, 2^a ed., Wiley **2005**, 4357
4. Cotton, F.A. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1217
5. Braunstein, P.; Oro, L.A.; Raithby, P.R. *Metal Clusters in Chemistry, Vol 1.*, VCH **1999**, 3
6. Corrigan, J.F; Cuthbert, H.L.; Wallbank, A.I.; Taylor, N.J. *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, 628, 2483
7. Hoffmann, R.; Mehrotra, P.K. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 8, 2187
8. Awaga, K.; Sugiura, T.; Yoshikawa, H. *Inorg. Chem.* **2006**, 47, 7584
9. Miessler, G. L.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry* 2^a ed. Prentice-Hall, **1998**, p. 270
10. Ahmad, Z.; Ray, U. K.; Venkateswaran, R. V. *Tetrahedron* **1990**, 3, 957
11. Lang, E.S; Back, D.F; de Oliveira, G.M. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1966
12. Lang, E.S; de Oliveira, G.M.; Stieler, R. *Polyhedron* **2010**, 29, 1760
13. Miyashita, M.; Suzuki, T.; Hoshino, M.; Yoshikoshi, A. *Tetrahedron* **1997**, 53, 12469
14. Housecroft, C. E.; Sharpe, A.G. *Inorganic Chemistry*, Pearson, 2^a ed. **2005**, 787
15. Alcock, N.W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1
16. Fenske, D.; Fuhr, O.; Dehnen, S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1871
17. Fenske, D.; Eichhöfer, A.; Dehnen, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279

18. Fuhr, O.; Fu, M.; Fenske, D.; Weinert, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1098
19. Alvarez, S.; Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeveria, J.; Cremades, E.; Barragán, F. *Dalton Trans.* **2008**, 2832
20. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441
21. Tuck, D.G.; Kumar, R. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 127
22. Kampf, J.; Kumar, R.; Oliver, J. *Inorg. Chem.* **1992**, 31 (17), 3626
23. Lewis, D.F.; Lippard, S.J.; Welcker, P.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3805
24. Dance, I.G.; Guerney, P.J.; Rae, A.D.; Scuder, M.L. *Inorg. Chem.* **1982**, 22, 2883
25. Grützmacher, H.; Ohlmann, D.; Marchand, C.M.; Schönberg, H. *Z.anor. allg. Chem.* **1996**, 622, 1349
26. Xu, C.; Zhang, J-J.; Chen, Q.; Duan, T.; Leung, W-H.; Zhang, Q-F. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 21, 1
27. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed, Pergamon Press, **1988**.
28. Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.
29. Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 1028. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System".
30. Reich, H.J.; Cohen, M.L.; Clark, P.S. *Organic Syntheses, Coll. Vol.* **1988**, 6, 533
31. Irgolic, K.J.; Haller, W.S. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 38, 97
32. Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, 5^a edição, The International Union of Crystallography – Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, **2005**.