



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS COMPOSTOS DE ÍNDIO(II) E ÍNDIO(III)

TESE DE DOUTORADO

Fabiano Molinos de Andrade

Santa Maria, RS, Brasil

2008

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS COMPOSTOS DE ÍNDIO(II) E ÍNDIO(III)

por

Fabiano Molinos de Andrade

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Peppe

Santa Maria, RS, Brasil

2008

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

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS
COMPOSTOS DE ÍNDIO(II) E ÍNDIO(III)**

elaborada por
Fabiano Molinos de Andrade

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Clovis Peppe, Prof. Dr.
(Orientador)

Ernesto Schulz Lang, Prof. Dr.
(Co-orientador)

Herton Fenner, Prof. Dr.
(UFSM)

José Ribeiro Gregório, Prof. Dr.
(UFRGS)

Marcelo Priebe Gil, Prof. Dr
(UFRGS)

Santa Maria – RS, 17 de março de 2008.

*À Getulio, Tita,
Juliano, Daniel, Daniele
e Lenice.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Clovis Peppe pela orientação, conhecimentos transmitidos e oportunidade de poder realizar parte de meu doutorado na Alemanha;

Ao Prof. Dr. Werner Uhl, do instituto de Química Inorgânica da *Westfälische Wilhelms Universität* de Münster – Alemanha, que me recebeu em seu grupo de pesquisa pelo período de 18 meses, onde realizei grande parte deste trabalho de doutorado;

Ao Profs. Drs. Ernesto Schulz Lang, Herton Fenner, José Ribeiro Gregório e Marcelo Priebe Gil pelas importantes sugestões apresentadas para a melhoria deste trabalho;

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Materiais Inorgânicos em Santa Maria: Bárbara Tirloni, Me. Davi Fernando Back, Diego Pinto, Felipe Christoff Wouters, Dr. Gleison Antonio Casagrande, Greice Tabarelli, Jaqueline Pinto Vargas, Me. Liérson Borges de Castro, Melina de Azevedo Mello, Me. Rafael Pavão das Chagas, Rafael Stieler, Railander Barcelos e Me. Sailer Santos dos Santos pela amizade, convivência e colaboração mútua em todas as ocasiões.

Aos colegas de trabalho em Münster, Alemanha: Andreas Lawerenz, Andreas Vogelpohl, Andrej Vinogradov, Barun Jana; Beate Jasper, Er Elif, Friedhelm Rogel; Hauke Westenberg, Henrik Bock, Ines Tiesmaier, Jutta Kösters, Klaus Schindler, Marcus Layh, Michael Claesener, Nina Zwingmann, Reza Halvagar, Sabrina Mayer, Sarina Zemke, Steffi Roters e Thomas Abel pelo suporte incondicional em meu trabalho realizado na Alemanha.

Aos demais professores e técnicos administrativos do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM, especialmente os secretários Ademir Sartori e Valéria Velasquez pela atenção despendida sempre que necessário.

Aos órgãos brasileiros de fomento: CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), bem como aos órgãos alemães de fomento: DFG (*“Deutsche Forschungsgemeinschaft”*, Fundação Alemã de Pesquisa) e DAAD (*“Deutscher Akademischer Austauschdienst”*, Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico) pelo apoio financeiro concedido durante a realização deste trabalho.

“Qualquer um que se dedique à pesquisa científica se convence de que um espírito se manifesta nas leis do Universo, um espírito enormemente superior ao do homem.”

Albert Einstein

RESUMO

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS COMPOSTOS DE ÍNDIO(II) E ÍNDIO(III)

AUTOR: FABIANO MOLINOS DE ANDRADE

ORIENTADOR: CLOVIS PEPPE

Local e Data da Defesa: Santa Maria – RS, 17 de março de 2008.

Este trabalho apresenta a síntese e o estudo cristalográfico de uma série de compostos organometálicos de índio nos estados de oxidação II e III. Os materiais de partida utilizados neste trabalho foram o $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ e o cluster tetraédrico de índio, In_4R_4 [$\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$]. Realizou-se dois tipos de estudos sistemáticos: (a) reação de $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ com dialquilselenetos R^1SeR^2 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$) e (b) reação do cluster de índio com diferentes ligantes contendo calcogênios, como PhEPh ($\text{E} = \text{S}$, Se e Te), ArTeTeAr ($\text{Ar} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) e PhEBr ($\text{E} = \text{Se}$ e Te) e com halofórmios, CHX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br e I). Os halofórmios foram utilizados como doadores de halogênio moderados. $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ é obtido através da reação entre InBr e CH_2Br_2 em 1,4-dioxano. Os derivados $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Ph}$ (**1**), $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Ph}$ (**2**) e $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**3**) são obtidos através da reação entre $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ e seus respectivos dialquilselenetos. O cluster tetraédrico de índio é obtido a partir da reação de InBr e $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 2\text{THF}$ em quantidades equivalentes. Os novos derivados de halogênio, $\text{R}_2\text{In}_2\text{Cl}_2$ (**4**), $\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2$ (**5**), $\text{R}_2\text{In}_2\text{I}_2$ (**6**), e os novos compostos diméricos de índio(III), $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (**7**), $[\text{RIn}(\text{SePh})_2]_2$ (**8**), $[\text{RIn}(\text{TePh})_2]_2$ (**9**) e $[\text{RIn}(\text{ArPh})_2]_2$ (**10**), $[\text{RIn}(\text{Br})\text{SePh}]_2$ (**11**), $[\text{RIn}(\text{Br})\text{TePh}]_2$ (**12**), foram obtidos através da reação direta do cluster de índio com seus respectivos doadores de halogênio ou calcogênio.

Palavras-chave: Carbenóide, Cluster, Índio, Sub-haletos, Heterociclos.

ABSTRACT

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

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NEW INDIUM(II) AND INDIUM(III) COMPOUNDS

AUTHOR: FABIANO MOLINOS DE ANDRADE

Academic Advisor: CLOVIS PEPPE

Local and Date of Presentation: Santa Maria – RS, March 17th 2008.

This work presents the synthesis and crystallographical study of indium organometallic compounds series in II and III oxidation states. $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ and tetrahedral indium cluster, In_4R_4 [$\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$], were adopted as starting materials of this work. We have made two different systematic studies: **(a)** reaction of $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ with dialkylselenides R^1SeR^2 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$) and **(b)** reaction between the tetrahedral indium cluster and different chalcogenide donor ligands, such as PhEPh ($\text{E} = \text{S}$, Se and Te), ArTeTeAr ($\text{Ar} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) and PhEBr ($\text{E} = \text{Se}$ and Te), and haloforms as well, CHX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br and I). The haloforms were applied as mild halogen donors. $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ is obtained by the direct reaction between InBr and CH_2Br_2 in 1,4-dioxane. The $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Ph}$ (**1**), $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Ph}$ (**2**) and $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**3**) derivatives are obtained by the reaction between $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ and their own dialkylselenides. Tetrahedral indium cluster is obtained by the reaction between InBr and $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 2\text{THF}$ in equivalent amounts. The new organoindium subhalides, $\text{R}_2\text{In}_2\text{Cl}_2$ (**4**), $\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2$ (**5**), $\text{R}_2\text{In}_2\text{I}_2$ (**6**), and the new indium(III) dimeric compounds as well, $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (**7**), $[\text{RIn}(\text{SePh})_2]_2$ (**8**), $[\text{RIn}(\text{TePh})_2]_2$ (**9**) and $[\text{RIn}(\text{ArPh})_2]_2$ (**10**), $[\text{RIn}(\text{Br})\text{SePh}]_2$ (**11**), $[\text{RIn}(\text{Br})\text{TePh}]_2$ (**12**), were obtained by the direct reaction of tetrahedral indium cluster and their respective halide or chalcogenide donors.

Keywords: Carbenoid, Cluster, Indium, Chalcogenides, Sub-halides, Heterocycles.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alilação de compostos carbonílicos mediada por índio metálico.....	20
Tabela 2. Hidrosselenação régio e estereosseletiva de alquinóis mediada por iodeto de índio(I).....	22
Tabela 3. Energias de tetramerização dos compostos ER (E = B, Al, Ga, In; R = H, SiH ₃ , C ₅ H ₅ , CH ₃).....	29
Tabela 4. Tempo reacional para a síntese dos heterocubanos R ₄ E ₄ X ₄ [R = C(SiMe ₃) ₃ ; E = Ga, In; X = S, Se e Te].....	38
Tabela 5. Comparação de importantes parâmetros estruturais das moléculas de heterocubano In ₄ E ₄ R ₄ [E = calcogênio, R = C(SiMe ₃) ₃].....	39
Tabela 6. Comprimentos de ligação e ângulos selecionados para os tiolatos de índio cíclicos diméricos, [Mes ₂ In(μ-S- <i>t</i> -Bu)] ₂ , [Mes ₂ In(μ-S- <i>t</i> -amil)] ₂ e [Mes ₂ In(μ-SSiPh ₃)] ₂	41
Tabela 7. Comprimentos de ligação e ângulos selecionados para os selenolatos de índio cíclicos diméricos, [Mes ₂ In(μ-SePh)] ₂ e [Mes ₂ In(μ-SeMes)] ₂	45
Tabela 8. Comprimentos de ligação e ângulos selecionados para o selenolatos de índio polimérico, [In(SePh) ₃] _∞	47
Tabela 9. Comprimentos de ligação e ângulos selecionados para os telurolatos diméricos de índio, [Mes ₂ In(μ-TeR)] ₂ , (R = <i>n</i> -Pr, Ph).....	49
Tabela 10. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão C ₂ /c.....	59
Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2	61
Tabela 12. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão P ₂ ₁ /c.....	62
Tabela 13. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto 3	64
Tabela 14. Dados cristalográficos e refinamento estrutural de 2 e 3	65
Tabela 15. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão Fddd.....	66
Tabela 16. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4	68

Tabela 17. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão $I4_1/amd$	69
Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5	71
Tabela 19. Dados cristalográficos e refinamento estrutural de 4 e 5	73
Tabela 20. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/n$	74
Tabela 21. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 7	75
Tabela 22. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $Pbcn$	77
Tabela 23. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 8	78
Tabela 24. Dados cristalográficos e refinamento estrutural de 7 e 8	81
Tabela 25. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/n$	82
Tabela 26. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 9	83
Tabela 27. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$	85
Tabela 28. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 10	86
Tabela 29. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 12	90
Tabela 30. Dados cristalográficos e refinamento estrutural de 9 , 10 e 12	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema qualitativo dos orbitais moleculares dos clusters tetraédricos dos elementos do terceiro grupo.....	28
Figura 2: Estrutura do mineral REALGAR – As ₄ S ₄ (sulfeto de arsênio) elaborada através do software DIAMOND.....	32
Figura 3. Estrutura do composto [R ₂ In ₂ Cl ₂] ₂ elaborada através do software DIAMOND.....	32
Figura 4. Estrutura do composto [R ₂ In ₂ Br ₂] ₂ elaborada através do software DIAMOND.....	34
Figura 5. Estruturas dos heterocubanos R ₄ In ₄ E ₄ [E = S, Se e Te; R = C(SiMe ₃) ₃] elaborada através do software DIAMOND.....	38
Figura 6. Estrutura dos compostos [Mes ₂ In(μ-S- <i>t</i> -Bu)] ₂ , [Mes ₂ In(μ-S- <i>t</i> -amil)] ₂ e [Mes ₂ In(μ-SSiPh ₃)] ₂ elaborada através do software DIAMOND.....	40
Figura 7. Estrutura do composto [<i>t</i> -Bu ₂ In(μ-S- <i>t</i> -Bu)] ₂ elaborada através do software DIAMOND.....	41
Figura 8. Estrutura do composto { <i>m</i> -Xil ₂ In[μ-SSn(C ₆ H ₁₁) ₃]} ₂ elaborada através do software DIAMOND.....	42
Figura 9. Estrutura do composto [(Me ₃ CCH ₂) ₂ In-μ-SePh] ₂ elaborada através do software DIAMOND.....	44
Figura 10. Estrutura dos compostos [Mes ₂ In(μ-SePh)] ₂ e [Mes ₂ In(μ-SeMes)] ₂ elaborada através do software DIAMOND.....	45
Figura 11. Estrutura do composto [<i>t</i> -Bu ₂ In(μ-Se- <i>t</i> -Bu)] ₂ elaborada através do software DIAMOND.....	46
Figura 12. Estrutura do composto tris-fenilseleto-índio(III) polimérico, [In(SePh) ₃] _∞ , elaborada através do software DIAMOND.....	47
Figura 13. Estrutura dos compostos [Mes ₂ In(μ-Te- <i>n</i> -Pr)] ₂ (esquerda) e [Mes ₂ In(μ-TePh)] ₂ (direita) elaborada através do software DIAMOND.....	48
Figura 14. Estrutura do composto K ₆ In ₂ Te ₆ ·4C ₂ H ₈ N ₂ elaborada através do software DIAMOND.....	49
Figura 15. Vista da cadeia polimérica unidimensional do composto [In ₂ Te ₄] ²⁻ elaborada através do software DIAMOND.....	50

Figura 16. Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto 2	60
Figura 17. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $C2/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 2	61
Figura 18. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto 3	63
Figura 19. Ângulos de torção selecionados para as moléculas do composto 3	63
Figura 20. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 3	65
Figura 21. Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto 4	67
Figura 22. Operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica vinculados ao grupo espacial $Fddd$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 4	68
Figura 23. Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto 5	70
Figura 24. Operadores de simetria contidos na cela unitária tetragonal vinculados ao grupo espacial $I4_1/amd$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 5	71
Figura 25. Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto 7	75
Figura 26. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 7	76
Figura 27. Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto 8	78
Figura 28. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $Pbcn$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 8	79
Figura 29. Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto 9	83
Figura 30. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 9	84
Figura 31. Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto 10	86

Figura 32. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 10	87
Figura 33. Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto 12	89
Figura 34. Operador de simetria contido na cela unitária triclinica, vinculado ao grupo espacial $P\bar{1}$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto 12 .	89
Figura 35. Espectro de ^1H RMN de $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeBr}_2$ (3).....	123
Figura 36. Espectro de ^{13}C RMN de $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeBr}_2$ (3) e expansão da região entre 10 e 50 ppm do mesmo espectro com $\text{LB} = 20$	123
Figura 37. Espectro de ^1H RMN de $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2]_2$ (5).....	124
Figura 38. Espectro de ^{13}C RMN de $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2]_2$ (5).....	124
Figura 39. Espectro de ^1H RMN de $[\text{RIn}(\text{Br})\text{SePh}]_2$ (7).....	125
Figura 40. Espectro de ^{13}C RMN de $[\text{RIn}(\text{Br})\text{SePh}]_2$ (7).....	125
Figura 41. Espectro de ^1H RMN de $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (9).....	126
Figura 42. Expansão dos sinais aromáticos do espectro de ^1H RMN de $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (9).....	126
Figura 43. Espectro de ^{13}C RMN de $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (9).....	127
Figura 44. Expansão dos sinais aromáticos do espectro de ^{13}C RMN de $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (9).....	127
Figura 45. Espectro de ^1H RMN de $[\text{RIn}(\text{SePh})_2]_2$ (10).....	128
Figura 46. Espectro de ^{13}C RMN de $[\text{RIn}(\text{SePh})_2]_2$ (10).....	128

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Relação tautomérica de $X_2InCR^1R^2X$ nas formas I e II	25
Esquema 2. Reação de ciclopropanação mediada por halometil-metal, $M = Al, Sm, Zn$	26
Esquema 3. Possível aplicação das novas ilidas de índio funcionalizadas.....	27
Esquema 4. Reação genérica de preparação dos compostos 1, 2 e 3	53
Esquema 5. Reação genérica de preparação dos sub-halogenetos de índio 4, 5 e 6	53
Esquema 6. Reação genérica de preparação dos compostos 7 e 8	54
Esquema 7. Reação genérica de preparação dos complexos 9, 10, 11 e 12	55
Esquema 8. Reação genérica de preparação dos compostos 1-3	56
Esquema 9. Reações genéricas de preparação dos compostos 4-12	56
Esquema 10. Reação genérica de preparação dos compostos 1, 2 e 3	103
Esquema 11. Reação genérica de preparação dos sub-halogenetos de índio 4, 5 e 6	105
Esquema 12. Reação genérica de preparação dos compostos 7 e 8	108
Esquema 13. Reação genérica de preparação dos complexos 9, 10, 11 e 12	110


LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

diox	1,4-dioxano
THF-d ₈	Tetraidrofurano deuterado
C ₆ D ₆	Benzeno deuterado
C ₇ D ₈	Tolueno deuterado
E	Átomo de calcogênio (S, Se ou Te)
δ	Deslocamento químico
p.f.	Ponto de fusão
dec	Ponto de fusão com decomposição
ppm	Partes por milhão
U _(eq)	Parâmetro térmico anisotrópico
v _s	Estiramento simétrico
v _{as}	Estiramento assimétrico
α, β, γ	Ângulos dos eixos cristalográficos
a, b, c	Eixos cristalográficos
h, k, l	Índices de Müller
F	Forte
m	Médio
f	Fraco

SUMÁRIO


1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	18
1.1. Introdução.....	19
1.2. Objetivos.....	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. Compostos α -halogenoalquil-índio(III), $X_2InCR^1R^2X$	25
2.2. Cluster tetraédrico de índio, $In_4[C(SiMe_3)_3]_4$, In_4R_4	27
2.2.1. Propriedades físicas, ligação e estrutura do cluster tetraédrico de índio, $In_4[C(SiMe_3)_3]_4$, In_4R_4	28
2.3. Sub-haletos de índio(II) derivados de In_4R_4	31
2.3.1. Propriedades químicas dos sub-haletos de índio.....	35
2.4. Calcogenetos de índio(III).....	37
2.4.1. Heterocubanos do tipo $R_4In_4E_4$, $[R = C(SiMe_3)_3; E = O, S, Se, Te]$	37
2.4.2. Calcogenolatos de índio contendo heterociclos do tipo In_2E_2 ($E = S, Se$ ou Te).....	39
2.4.2.1. Tiolatos de índio(III) contendo o heterociclo In_2S_2	39
2.4.2.2. Selenolatos de índio(III) contendo o heterociclo In_2Se_2	43
2.4.2.3. Telurolatos de índio(III) contendo o heterociclo In_2Te_2	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
3.1. Metodologia.....	53
3.2. Aspectos gerais da determinação das estruturas cristalinas.....	57
3.3. Discussão das estruturas cristalinas.....	59
3.3.1. Composto $Br_3InCH_2Se(C_2H_5)CH_2Ph$ (2).....	59
3.3.2. Composto $Br_3InCH_2Se(CH_2Ph)_2$ (3).....	62
3.3.3. Composto $[R_2In_2Cl_2]_2$ (4), $R = C(SiMe_3)_3$	66
3.3.4. Composto $[R_2In_2Br_2]_2$ (5), $R = C(SiMe_3)_3$	69
3.3.5. Composto $[RIn(Br)SePh]_2$ (7), $R = C(SiMe_3)_3$	74
3.3.6. Composto $[RIn(Br)TePh]_2$ (8), $R = C(SiMe_3)_3$	77
3.3.7. Composto $[RIn(\mu-SPh)(SPh)_2]_2$ (9), $R = C(SiMe_3)_3$	82
3.3.8. Composto $[RIn(\mu-SePh)(SePh)_2]_2$ (10), $R = C(SiMe_3)_3$	85
3.3.9. Composto $[RIn(\mu-TeAr)(TeAr)_2]_2$ (12), $[Ar = p-CH_3C_6H_4, R = C(SiMe_3)_3]$	88
3.4. Discussão espectroscópica.....	93
3.4.1. Discussão espectroscópica de 1H RMN e ^{13}C RMN.....	93

3.4.2. Discussão da espectrometria de massa.....	97
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	98
4.1. Aspectos gerais.....	99
4.2. Procedimentos experimentais.....	100
4.2.1. Síntese dos reagentes de partida.....	100
4.2.1.1. Síntese do brometo de índio(I).....	100
4.2.1.2. Síntese do tris(trimetilsilil)metil-Ítíio.....	101
4.2.1.3. Síntese do tetrakis[tris(trimetilsilil)metil-Índio(I)], $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$	102
4.2.2. Síntese dos produtos de interesse.....	103
4.2.2.1. Procedimento geral para a preparação dos complexos $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$, [$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (1); $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (2) e $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (3)].	103
4.2.2.2. Procedimento geral para a preparação dos complexos $[\text{R}_2\text{In}_2\text{X}_2]_2$, [$\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{X} = \text{Cl}$ (4), Br (5), I (6)].	105
4.2.2.3. Procedimento geral para a preparação dos compostos $[\text{RIn}(\text{Br})\text{EPh}]_2$, $\text{E} = \text{Se}$ (7) e Te (8).....	107
4.2.2.4. Procedimento geral para a preparação dos compostos $[\text{RIn}(\text{EAr})_2]_2$, [$\text{Ar} = \text{Ph}$; $\text{E} = \text{S}$ (9), Se (10), Te (11)] [$\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{E} = \text{Te}$ (12)].	110
5. CONCLUSÕES.....	113
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
ANEXO 1. ESPECTROS SELECIONADOS.....	122
ANEXO 2. ARTIGOS PUBLICADOS.....	129



CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos



1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

O índio foi descoberto por Ferdinand Reich, professor de Física na Escola de Minas de Freiberg, e Hieronymous Theodor Richter, seu assistente, em 1863. Eles estavam examinando amostras de blenda de zinco de Freiberg na busca por tálio (que havia sido descoberto dois anos antes). A análise espectrográfica de uma solução de cloreto de zinco mostrou uma linha azul índigo brilhante que nunca havia sido observada anteriormente. Através do aquecimento cuidadoso de uma mistura de óxido de índio e carbonato de sódio em carvão vegetal, eles obtiveram sucesso na separação deste novo elemento, ao qual chamaram de “índio” a partir de sua coloração de chama. Diferentemente do alumínio, do qual se sabia de sua existência na crosta terrestre aproximadamente cem anos antes de seu isolamento, o índio somente foi descoberto e isolado no mesmo ano.^[1]

Em 1867, apenas quatro anos após a descoberta do índio, Winkler, em suas investigações preliminares, noticiou que a exposição do metal a uma corrente de cloro fazia com que o mesmo se fundisse para formar uma massa marrom. Winkler não investigou posteriormente esta substância. Entretanto, ele expressou a opinião de que poderia ser um cloreto de índio de baixo estado de oxidação.^[2]

Em 1888, Nilson e Pettersson sintetizaram os cloretos InCl , InCl_2 e InCl_3 , que foram os primeiros compostos de índio reportados na literatura.^[3]

O estudo da química de calcogênios, sejam calcogenetos de organoila ou metálicos, é um das áreas de pesquisa mais importantes do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM. Membros da equipe da área de inorgânica perseguem a identificação de calcogenetos metálicos no estado sólido, principalmente por difração de raios-X, enquanto pesquisadores da equipe da área de orgânica ocupam-se do estudo de calcogenetos de organoíla em solução como precursores de outras substâncias orgânicas de interesse, tais como olefinas funcionalizadas e/ou substâncias orgânicas quirais.

Nosso grupo de pesquisa pretende aliar a experiência na química do índio com os demais grupos que exploram a química de calcogenetos. Desta forma, poderemos implantar uma nova linha de pesquisa em nosso departamento: a

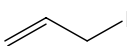
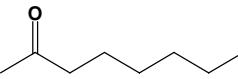
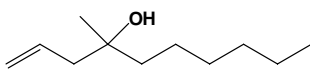
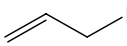
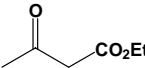
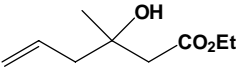
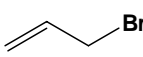
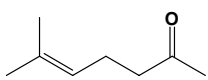
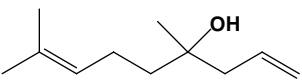
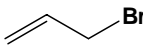
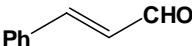
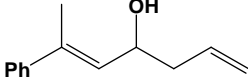
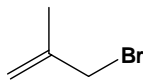
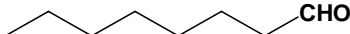
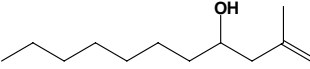
formação de compostos estáveis com ligação In-E (E = S, Se, Te) com possíveis aplicações em síntese orgânica.

Índio (Z= 49) é um dos elementos menos estudados do grupo 13 da Tabela Periódica. Até um passado recente, o interesse na química deste elemento resumiu-se no estudo da Química de Coordenação de compostos inorgânicos em seus três estados de oxidação, e também no estudo de alguns compostos organometálicos de índio(III), que eram utilizados como precursores na preparação de materiais semicondutores.

Em 1988, Butsugan e colaboradores descreveram o acoplamento entre α -bromo-ésteres^[4] e haletos alílicos^[5] com compostos carbonílicos utilizando índio metálico para a formação de β -hidróxi-ésteres e álcoois homoalílicos, respectivamente. Estas reações podem ser perfeitamente conduzidas em meio aquoso, atendendo o crescente anseio por metodologias mais seguras do ponto de vista ambiental.

Alguns resultados da reação de acoplamento entre haletos alílicos e compostos carbonílicos são mostrados na Tabela 1.^[5]

Tabela 1. Alilação de compostos carbonílicos mediada por índio metálico.^a

Haleto de alila	Composto carbonílico	Produto	Rend. (%)
			89
			57
			81
			95
			75

^a Condições reacionais: 3 mmol de haleto de alila, 2 mmol do composto carbonílico e 3 mmol de índio metálico em 4 mL de DMF por 1 h a temperatura ambiente (25 °C).

A química do elemento índio vem sendo rapidamente desenvolvida. O elemento metálico tem sido empregado como agente redutor eficiente devido ao seu baixíssimo primeiro potencial de ionização (5,79 eV), diretamente comparável ao potencial de ionização de metais alcalinos. Sabe-se que compostos organo-índio são menos reativos que compostos alquil-lítio e reagentes de Grignard. Entretanto, o metal índio pode perfeitamente reagir com substratos orgânicos para gerar espécies organo-índio *in situ*, capazes de realizar reações específicas e diferentes das promovidas por outros organometálicos.^[6]

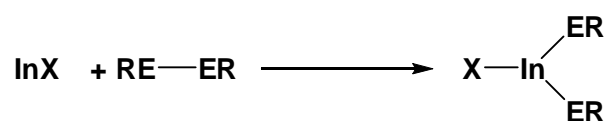
A associação com as vantagens do uso da água como solvente, contribuiu para o aumento do interesse em processos mediados por índio. Recentemente, sais de índio(III) foram extensivamente empregados como ácidos de Lewis em inúmeras reações catalíticas^[6], conquistando um lugar importante no arsenal de reagentes utilizados em Química Preparativa.

Apesar do grande interesse em aplicações de índio metálico e de sais de índio(III), a química de índio em seu estado de oxidação mais baixo (+I) permanece pouco investigada. As razões principais encontram-se na dificuldade de preparação destes compostos e também na instabilidade termodinâmica que os compostos de índio(I) apresentam em solução, perante a desproporção para índio metálico e índio(III) (Equação 1).^[7]



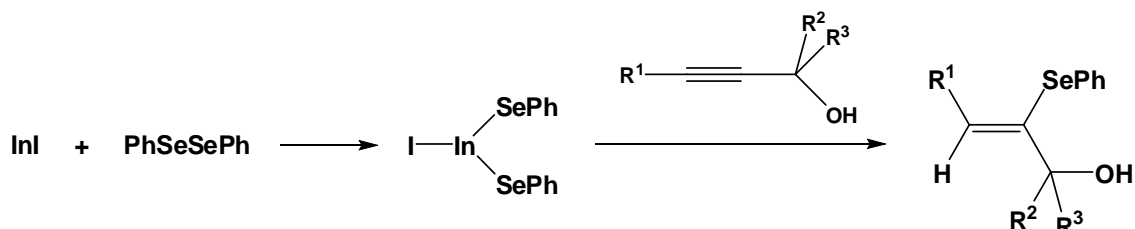
Equação 1. Reação de desproporção de compostos de In(I)

Partindo-se de derivados de índio(I), o desenvolvimento da química de compostos de índio(II) e índio(III) é o principal objetivo deste trabalho. Trabalhos anteriormente elaborados por nosso grupo^[8], revelam que sais de índio(I) participam efetivamente de reações de inserção oxidativa em ligações calcogênio-calcogênio de dicalcogenetos orgânicos (RE-ER) (Equação 2).^[9]



Equação 2. Reação de inserção oxidativa em ligações calcogênio-calcogênio

Os compostos $XIn(ER)_2$ ($X = Br, I$; $E = Se, Te$) foram empregados em reações de hidroselenação^[10] (Equação 3) e hidroteluração^[11] de alquinóis com rigoroso controle estereoquímico e de abertura de anéis epóxidos^[12] e aziridínicos^[13] para os correspondentes β -hidróxi e aminoselenetos, respectivamente.



Equação 3. Síntese do 2-fenilseleno-2-propen-1-ol.

Os resultados da reação de hidrosselenação mediada por iodeto de índio são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Hidrosselenação regio e estereosseletiva de alquinóis mediada por iodeto de índio(I).

Entrada	R ¹	R ²	R ³	Tempo (h)	Rend. (%)
a	H	H	H	12	80 ^{a, b, c}
b	H	H	CH ₃	12	85 ^{a, c}
c	H	CH ₃	CH ₃	12	27 ^{d, e}
d	H	H	C ₆ H ₅	12	63 ^{d, h}
e	H	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	12	67 ^{b, h}
f	C ₆ H ₅	H	H	36	NR
g	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	24	55 ^{b, f, h}
h	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	24	40 ^{b, f, g, h}
i	C ₆ H ₅ Se	H	H	36	46 ^{b, f}
j	<i>n</i> -C ₄ H ₉ C≡C	H	H	12	80 ^{b, f, h}

^a Em THF anidro;

^b Em CH₂Cl₂ anidro;

^c Purificado por coluna cromatográfica em alumina básica; os outros exemplos em sílica gel;

^d Refluxo em 1,4-dioxano anidro;

^e Mais traços de um sub-produto não identificado;

^f Exclusivo estereoisômero (*Z*);

^g Reação em THF anidro produziu 48% de uma mistura de *Z*:*E* = 10:3;

^h Novos compostos; dados analíticos e espectroscópicos estão disponíveis em material suplementar.

1.2. Objetivos

O projeto de pesquisa deste trabalho de doutorado, executado no Departamento de Química da UFSM, teve uma colaboração internacional, pelo período de um ano (Abril/2005 – Março/2006), com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Werner Uhl no Instituto de Química Inorgânica da *Westfälische Wilhelms Universität* de Münster – Alemanha. A colaboração foi financiada pelo convênio CAPES/DAAD através do Programa de Doutorado com Estágio no Exterior (PDEE).

Em uma segunda oportunidade, após a autorização do CNPq, retornou-se ao mesmo grupo de pesquisa pelo período de seis meses (Abril/2007 – Setembro/2007) a fim de se concluir os estudos que haviam ficado incompletos.

Portanto, na tentativa de contribuir para o avanço da química estrutural dos compostos organometálicos de índio(II) e índio(III), os objetivos desta tese são:

- 1.2.1. estudar as reações do composto organoíndio bromometil-dibromo-índio(III), $(\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br})$, frente a ligantes dialquilselênio(II) visando obter novas informações sobre a química de coordenação de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ que suportem o planejamento de outros reagentes halogenometálicos de índio para aplicações em síntese orgânica;
- 1.2.2. investigar reações entre o composto organoíndio(I), Tetrakis[tris(trimetilsilil)metil-índio(I)], $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, e halofórmios visando a síntese de novos carbenóides de índio e/ou a compreensão das propriedades gerais das reações de inserção oxidativa de compostos de índio(I) em ligações carbono-halogênio;
- 1.2.3. estudar reações redox entre o composto organoíndio(I), Tetrakis[tris(trimetilsilil)metil-índio(I)], $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, e calcogenetos orgânicos $[\text{PhEBr}$ (E = Se e Te) e ArEEAr , (Ar = Ph; E = S e Se), (Ar = *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, E = Te)] visando compreender as propriedades das ligações índio-calcogênio;
- 1.2.4. caracterizar os novos compostos formados através das técnicas de difração de raios-X em monocristal, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{77}Se e ^{125}Te , bem como espectrometria de massas e espectroscopia vibracional.



CAPÍTULO 2

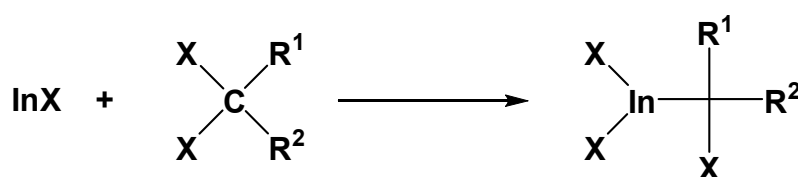
Revisão Bibliográfica



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

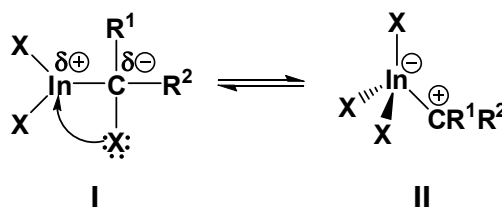
2.1. Compostos α -halogenoalquil-índio(III), $X_2InCR^1R^2X$

A inserção oxidativa de monoaleto de índio, InX , em uma ligação $C-X$ ($X = \text{halogênio}$) de dialquildialetos *geminais*, $R^1R^2CX_2$ produz os compostos α -halogenoalquil-índio(III) de fórmula geral $X_2InCR^1R^2X$ (Equação 4).^[8] É possível modular o caráter eletrônico do substituinte α -halogenoalquil através da escolha correta dos substituintes R^1 e R^2 do dialquildialeto.



Equação 4. Reação de inserção oxidativa de monoaleto de índio em uma ligação $C-X$ de dialquildialetos geminais.

Os compostos organoíndio contendo substituintes α -halogenoalquil nucleofílicos foram obtidos a partir de dialetos *geminais* contendo grupos retiradores de elétrons R^1 e R^2 ($X = Br$, $R^1 = CN$, $R^2 = H$ ^[14]; $X = Cl$, $R^1 = CN$, $R^2 = Cl$ ^[15]; $X = Cl$, $R^1 = C_6H_5CO$, $R^2 = H$ ^[16]; $X = Cl, Br, I$, $R^1 = Cl, Br, I$, $R^2 = H$ ^[17]), enquanto os carbenóides derivados de dialetos de metileno, X_2InCH_2X ($X = Br, I$), contêm substituintes halometílicos de considerável caráter eletrofílico, resultando em uma forte interação do átomo α -halogênio com um orbital vazio do metal. Esta análise permite uma interpretação da reatividade das moléculas X_2InCH_2X em termos de relação tautomérica mostrada no Esquema 1.^[18]

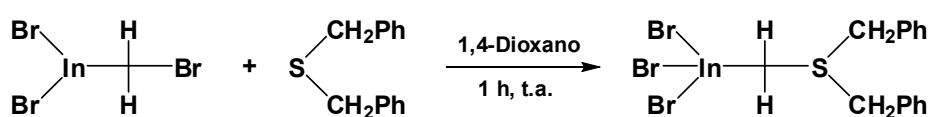


Esquema 1. Relação tautomérica de $X_2InCR^1R^2X$ nas formas I e II.

A adição de um ligante neutro mole L à molécula X_2InCH_2X forma o correspondente aduto X_3InCH_2L , no qual o ligante L está ligado diretamente ao carbono metilênico.

Em 2000, Felix e colaboradores^[19] sintetizaram uma série de compostos do tipo X_3InCH_2L , com ligantes doadores do grupo 15.

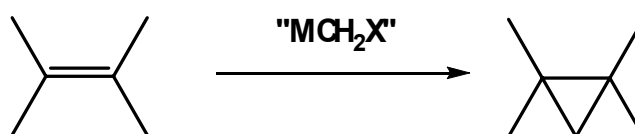
Analogamente, em 2001, Peppe e colaboradores^[20] sintetizaram uma série de compostos do tipo X_3InCH_2L [$L = S(CH_2C_6H_5)_2$, $SP(C_6H_5)_3$]. Pode-se citar, como exemplo, a síntese do composto $Br_3InCH_2S(CH_2Ph)_2$ preparado a partir de Br_2InCH_2Br e dibenzil sulfeto (Equação 5).



Equação 5. Síntese do composto $Br_3InCH_2S(CH_2Ph)_2$.

Os comprimentos de ligação In–Br, InCH₂–S e S–CH₂Ph possuem valores de 2,51 Å (valor médio), 1,76 Å e 1,84 Å (valor médio) respectivamente. O átomo de índio está ligado a três átomos de bromo e um átomo de carbono, apresentando, desta forma, uma geometria tetraédrica.

O aduto Br_2InCH_2Br enquadra-se na classe de compostos denominada de carbenóide. Alguns exemplos desta classe são $IzZnCH_2I$ (reagente de Simmons-Smith), $ISmCH_2I$ e R_3AlCH_2I que são utilizados principalmente na síntese de anéis ciclopropanos, como pode ser verificado na Esquema 2.^[21]



Esquema 2. Reação de ciclopropanação mediada por halometil-metal, M = Al, Sm, Zn.

Analogamente à reação de ciclopropanação mediada por halometil-metal, testou-se a aplicação do composto organoíndio(III), Br_2InCH_2Br , em síntese orgânica. Entretanto, até o presente momento não foram estabelecidas as condições ideais para estas reações.

2.2.1. Propriedades físicas, ligação e estrutura do cluster tetraédrico de índio, In_4R_4

O modo de ligação do cluster é caracterizado pela completa deslocalização da densidade eletrônica. Cada átomo de índio contribui com dois elétrons ao sistema eletrônico do cluster; o terceiro está envolvido na ligação com os substituintes terminais. Então, têm-se oito elétrons no centro da molécula tetraédrica e ligações localizadas ao longo das seis arestas do tetraedro podem claramente ser excluídas. Em uma estimativa grosseira, pode-se postular para esse caso a teoria das ligações “três centros dois elétrons”, cada uma das quais está localizada em uma das quatro faces do tetraedro.

Cálculos mecânico quânticos verificam, entretanto, uma situação mais complicada, resultando em um esquema de orbitais moleculares, o qual é mostrado esquematicamente na Figura 1.^[22-25]

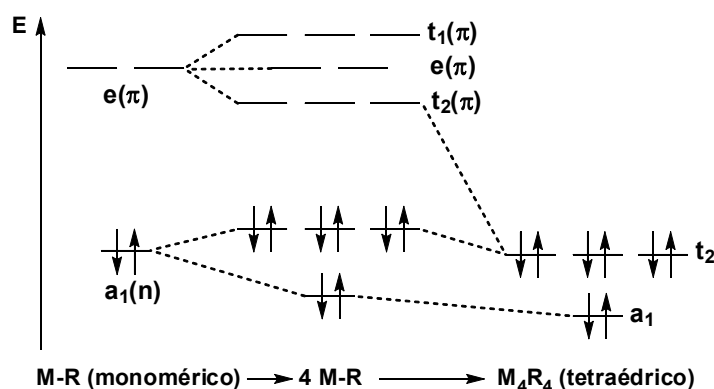


Figura 1. Esquema qualitativo dos orbitais moleculares dos clusters tetraédricos dos elementos do terceiro grupo.

Apenas os orbitais do cluster tetraédrico são considerados; ligações terminais aos ligantes são ignoradas. Para uma derivação compreensível é interessante iniciar pelos constituintes monoméricos dos clusters M-R ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). Seus orbitais HOMO são formados pelo par de elétrons livres em um orbital σ . Seus orbitais LUMO consistem de um conjunto de dois orbitais π degenerados, resultando de dois orbitais p vazios perpendiculares à ligação M-X . A combinação linear dos quatro orbitais σ no curso da formação do cluster propicia a formação de apenas um orbital ligante (a_1) e três orbitais degenerados (t_2), os quais possuem caráter essencialmente antiligante. Eles tornam-se

levemente ligantes e permitem a formação de clusters estáveis através de uma interação com aqueles orbitais que são formados pelos LUMOs dos monômeros [$e(\pi)$]. Desta forma, resultam quatro estados de ligação deslocalizados, os quais são ocupados pelos oito elétrons disponíveis no cluster.

A Tabela 3 resume as energias de tetramerização ($M-R \rightarrow M_4R_4$) para alguns compostos que possuem tetraedros de átomos de boro, alumínio, gálio ou índio. Como esperado, a energia diminui de cima para baixo no terceiro grupo e, portanto, os clusters mais estáveis são formados com boro.

Tabela 3. Energias de tetramerização dos compostos MR (M = B, Al, Ga, In; R = H, SiH₃, C₅H₅, CH₃)

Composto	$\Delta E_{\text{tetr.}}$ (kJ.mol ⁻¹)	Referência
B ₄ H ₄	-1153	[24, 25]
Al ₄ H ₄	-571	[24, 25]
Al ₄ (SiH ₃) ₄	-604	[24, 25]
Al ₄ (SiMe ₃) ₄	-655	[24, 25]
Al ₄ (η^5 -C ₅ H ₅) ₄	-160	[24, 25, 26]
Ga ₄ H ₄	-556	[27]
Ga ₄ (CH ₃) ₄	-528	[27]
Ga ₄ (SiH ₃) ₄	-596	[27]
In ₄ H ₄	-337	[28]
In ₄ (CH ₃) ₄	-290	[28]

Os grupos alquílicos ligados aos átomos do cluster fornecem valores um pouco menores, enquanto substituintes silil estabilizam consideravelmente os clusters. O maior valor foi calculado para o composto ciclopentadienil Al₄Cp₄ com uma coordenação lateral dos ligantes através dos cinco átomos de carbono (-160 kJ.mol⁻¹). A alta instabilidade relativa deste composto fornece evidências muito boas para a validade do diagrama de orbitais moleculares dado na Figura 1. O conjunto de orbitais antiligantes $t_{2\pi}$ é requerido para a coordenação lateral do grupo ciclopentadienil. Então, estes orbitais contribuem para a estabilização dos orbitais t_2 ocupados a uma extensão muito mais baixa que em derivados alquil ou silil. Em concordância com esses resultados, o composto acessível experimentalmente Al₄Cp*₄ (Cp* = C₅Me₅) dissocia-se em solução ou em fase gasosa, formando fragmentos do cluster monomérico, Al-Cp*.^[29, 30]

A estabilidade destes clusters é influenciada pelas interações estéricas entre os usuais substituintes bastante volumosos. Por exemplo, o composto $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[31, 32], que possui distâncias Ga–Ga relativamente pequenas (2,68 Å), dissocia-se gradualmente após dissolução em benzeno para, finalmente, formar os fragmentos monoméricos $\text{Ga–C}(\text{SiMe}_3)_3$ insaturados coordenadamente e eletronicamente em solução diluída. O monômero foi também detectado por difração de elétrons a 250 °C em fase gasosa^[30], o qual mostra a alta estabilidade termal de pelo menos alguns destes fragmentos. A fácil dissociação pode ser causada por uma forte repulsão estérica entre os volumosos grupos trimetilsilil.

Devido ao maior raio covalente dos átomos de índio, o correspondente composto tetraíndio, $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, possui distâncias M–M bem maiores (3,00 Å). Esta elongação do cerne molecular relaxa o “stress” estérico entre os substituintes e o composto permanece tetramérico em solução.^[28, 33] Entretanto, substituintes muito grandes, nos quais um grupo metila de cada grupo trimetilsilil é substituído por um grupo isopropila, como em $\text{C}(\text{SiMe}_2i\text{-Pr})_3$, leva a formação de monômeros em solução.^[28]

A determinação da estrutura cristalina do cluster tetranuclear dos elementos alumínio, gálio e índio revela tetraedros parcialmente distorcido nos cerne moleculares, com distâncias M–M pouco diferentes uma das outras. As distâncias M–M dos derivados alquílicos são maiores que os correspondentes comprimentos de ligação M–M (ligações simples) em aproximadamente 5%, as quais refletem sutilmente a situação de ligação nos clusters com densidade eletrônica deslocalizada.

Os clusters tetraédricos M_4R_4 são profundamente coloridos e mostram a esperada dependência da cor pela força da ligação nos clusters. O composto Al_4Cp^*_4 ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), com ligação mais fraca, é amarelo. Já o composto $[\text{Al–C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ possui coloração laranja, enquanto que os clusters silil-substituídos $[\text{Al–SiR}_3]_4$, com distâncias Al–Al menores nesta série, são violetas. Os compostos tetraalquílicos $\text{M}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ com os elementos mais pesados Ga e In são marrom e violeta, respectivamente. As cores em uma série particular de compostos estão bem correlacionadas com a diferença de energia entre o estado eletrônico mais alto ocupado e o estado eletrônico mais baixo desocupado dos clusters (“HOMO–LUMO gap”). Conforme as cores dos clusters, determinadas experimentalmente, os substituintes silil resultam na menor diferença de energia,

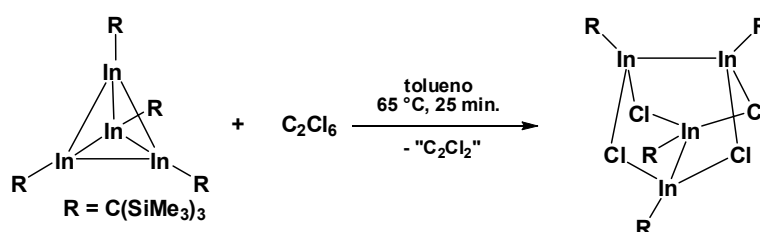
enquanto os grupos ciclopentadienil coordenados lateralmente, os quais interagem com os orbitais $t_2(\pi)$, possuem a maior diferença de energia (“banda gap”).

2.3. Sub-haletos de índio derivados do cluster tetraédrico In_4R_4

Sub-haletos de índio são compostos em que o metal está ligado à substituintes orgânicos e a haletos e nos quais o átomo metálico ainda possui um estado de oxidação não usual. Estes sub-haletos são valiosos materiais de partida em reações secundárias para a geração de novos clusters ou de novos compostos contendo ligações simples In–In.

Parece ser uma tarefa bem simples gerar sub-haletos de índio através de uma oxidação parcial dos clusters tetraédricos contendo os elementos em um estado de oxidação +I com quantidades estequiométricas dos halogênios elementares. Entretanto, tais reações diretas com os halogênios formam misturas complicadas e inseparáveis de produtos desconhecidos. Provavelmente, reações radiculares são iniciadas por este procedimento, as quais propiciam um ataque não específico das moléculas de halogênio no cerne do cluster, mas também nos substituintes e, em particular, nas ligações In–C.

Entretanto, através do emprego de moléculas doadoras de halogênio, como hexacloroetano, a reação com o cluster de índio, $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, forma o sub-haleto $(\text{In}_2\text{Cl}_2\text{R}_2)_2$ através da transferência formal de duas moléculas de cloro para o cluster e a oxidação de todos os quatro átomos de índio para um estado de oxidação +II, conforme Equação 6.^[34]



Equação 6. Síntese e estrutura molecular do subhaleto de índio, $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Cl}_2]_2$.

Este exemplo é característico de ligações simples In–In localizadas, duas das quais estão em ponte com quatro átomos de cloro. Uma gaiola In_4Cl_4 é formada (Figura 3), a qual se assemelha com a estrutura do mineral Realgar

As_4S_4 (Figura 2). A estrutura é derivada do cluster inicial In_4 . Duas arestas do tetraedro transformam-se em ligações simples In–In localizadas, enquanto que as quatro arestas remanescentes são ocupadas pelos átomos de cloro em ponte.

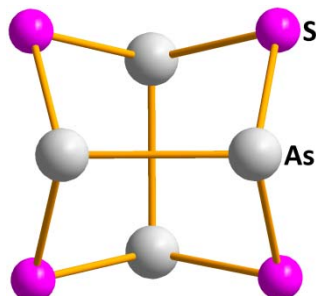


Figura 2: Estrutura do mineral REALGAR – As_4S_4 (sulfeto de arsênio) elaborada através do software DIAMOND^[35].

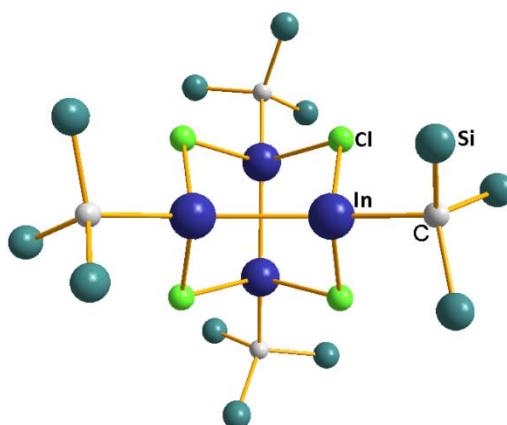
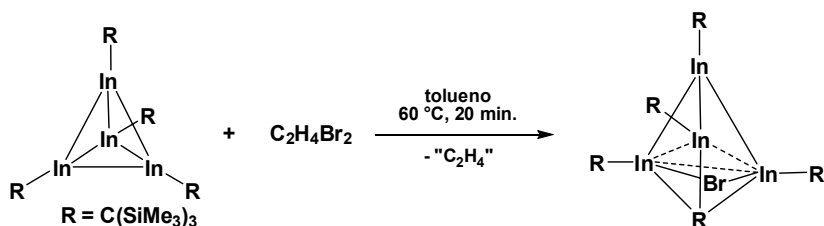


Figura 3. Estrutura do composto $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Cl}_2]_2^{[34]}$ elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os grupos metila foram omitidos para maior elucidação da estrutura.

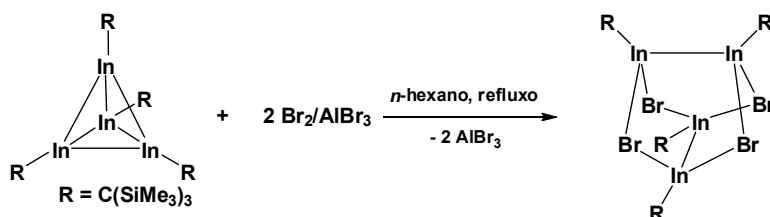
Outro sub-haleto, $\text{In}_4\text{Br}_2[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, no qual todo o arranjo tetraédrico dos átomos de índio é mantido, foi obtido pela reação do cluster de índio, In_4R_4 , com 1,2-dibromoetano.^[34] Apenas uma molécula de bromo foi transferida para o cluster In_4 (Equação 7). O estado de oxidação médio dos átomos de índio é +1,5. As distâncias In–In ao longo das arestas da face em ponte tornam-se bem longas (3,61 – 4,07 Å), indicando que não existe interação In–In significativa, enquanto as três distâncias In–In remanescentes (2,84 – 2,90 Å) aproximam-se dos valores das ligações simples In–In. Esta observação está de acordo com a contagem de

elétrons, a qual fornece três pares de elétrons (em contraste aos quatro do cluster inicial) para três interações ligantes In–In localizadas.



Equação 7. Síntese do sub-haleto $\text{In}_4\text{Br}_2[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$.

Outro composto contendo o átomo de bromo, $[\text{In}_2\text{Br}_2\text{R}_2]_2$, onde $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, foi obtido através da reação do cluster de índio com uma mistura de $\text{AlBr}_3/\text{Br}_2$ com rendimento moderado (Equação 8).^[34] O composto é similar ao derivado de tetraclorotetraíndio obtido através da reação com hexacloroetano, que foi citado anteriormente e possui uma estrutura interna “ In_4Br_4 ” na forma de “gaiola” com duas ligações In–In (Figura 4), tipo Realgar (Figura 2).



Equação 8. Síntese e estrutura molecular do sub-haleto de índio, $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2]_2$.

Verifica-se que, nos dois compostos $[\text{R}_2\text{In}_2\text{X}_2]_2$ $\{[\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3], \text{X} = \text{Cl} \text{ e } \text{Br}\}$, cada átomo de halogênio está atuando em ponte entre dois átomos de índio.

Estes compostos podem ser descritos como um dihalogeneto dialquildíndio dimérico e são os primeiros derivados diindano organoelemento conhecidos com substituintes halogeno funcionais.^[34]

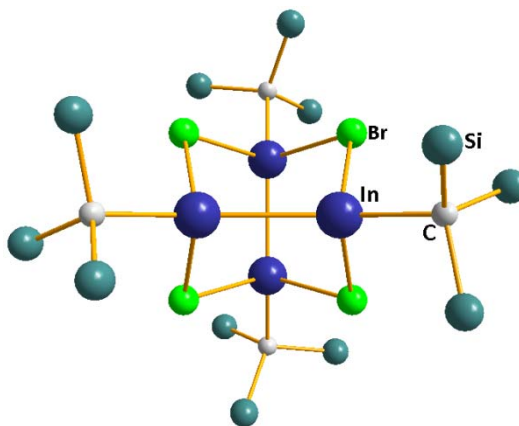
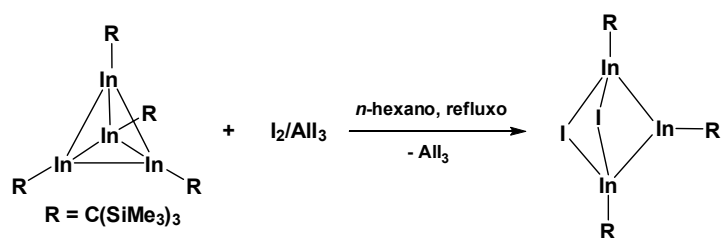


Figura 4. Estrutura do composto $[R_2In_2Br_2]_2$ ^[34] elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os grupos metila foram omitidos para maior clareza da estrutura.

A reação similar do cluster de índio com átomos de iodo não foi bem sucedida como nos exemplos com cloro e bromo.^[34]

Como mencionado anteriormente, as mais desejáveis reações de halogenação do cluster através do emprego direto dos halogênios livres não se procede com sucesso. Uma tentativa foi aumentar a seletividade destas reações de halogenação através da adição do correspondente trialeto de alumínio. O componente alumínio pode polarizar as moléculas de halogênio através da formação de adutos $[X_3AlX^{\delta-} \cdots X^{\delta+}]$, e o átomo de halogênio, que carrega uma carga parcial positiva, pode reagir preferivelmente com o sistema eletrônico deslocalizado dos cernes do cluster. Esta polarização das moléculas de halogênio através de um ácido de Lewis é um passo bem aceito no curso da cloração ou bromação de compostos aromáticos.

Na verdade, o átomo de iodo promove uma reação bem limpa com o cluster de índio, o qual forma um novo composto tri-índio $In_3I_2[C(SiMe_3)_3]_3$ (Equação 9) com rendimento >70%.^[36]

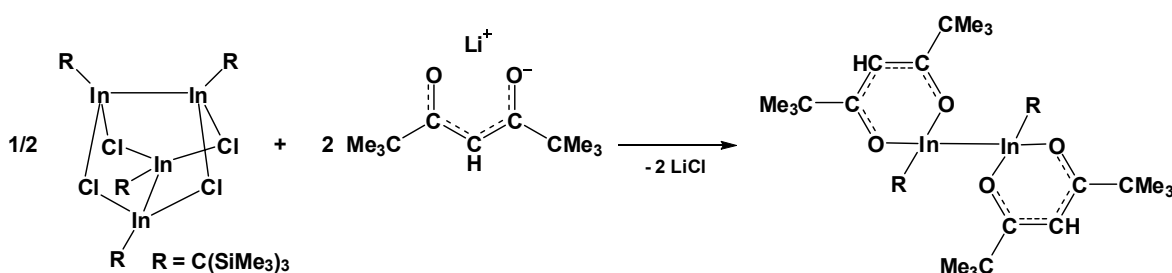


Equação 9. Síntese e estrutura molecular do sub-haleto de índio, $In_3I_2R_3$

A estrutura molecular do produto contém uma cadeia de três átomos de índio conectados por duas ligações simples In–In (d In–In = 2,81 Å, na média). Ambos os átomos terminais de índio estão em ponte com outros dois átomos de iodo e coordenadamente saturados com números de coordenação igual a quatro, enquanto o átomo central de índio é tri-coordenado com um carbono e dois índios vizinhos. O estado de oxidação médio dos átomos de índio é de +1,66.

2.3.1. Propriedades químicas dos sub-haletos de índio

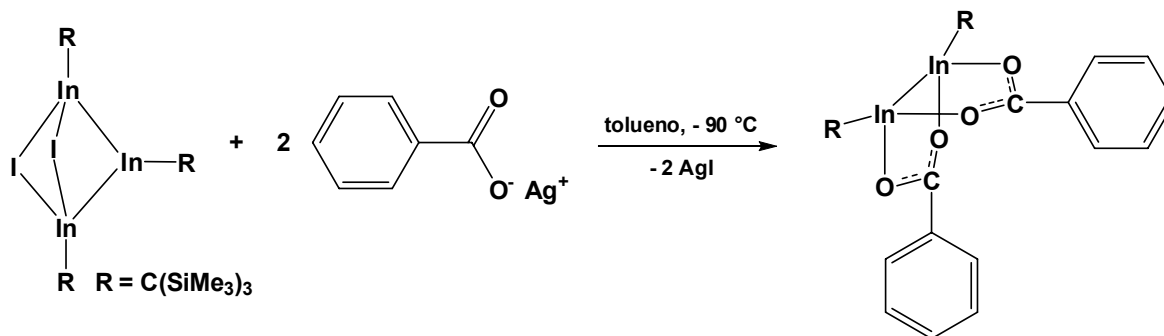
Como mencionado anteriormente, estes sub-haletos são potenciais materiais de partida para reações secundárias e geração de novos clusters que possuam o átomo de índio em um estado de oxidação não usual através de reações de eliminação do respectivo sal. Um exemplo é o acetilacetonato de lítio que reage com o composto dimérico $[R(Cl)In-In(Cl)R]_2$ para formar dialquilacetonato de dialquilíndio (Equação 10), no qual as ligações In–In permanecem intactas.^[37]



Equação 10. Reações do sub-haleto de organoíndio derivado de seu cluster In_4R_4

Os ligantes quelatos ocupam posições terminais nos átomos de índio. O comprimento de ligação In–In é de 2,78Å e quase não é modificado quando comparado ao composto di-índio.

Os sub-haletos derivados do cluster de índio proporcionam a obtenção do correspondente composto diíndio através da reação com benzoato de prata, na proporção de 1:2 (Equação 11).^[38]

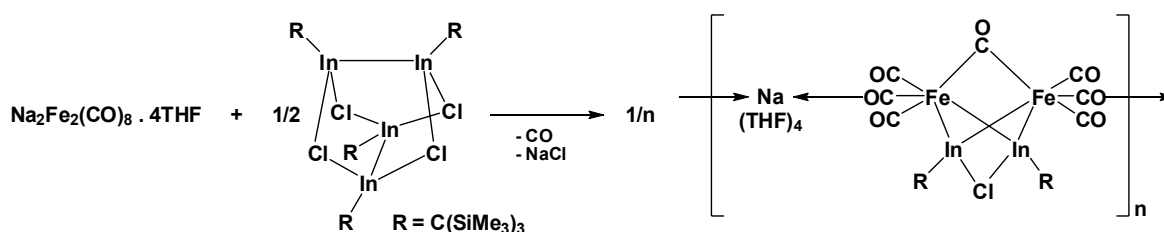


Equação 11. Reação do sub-haleto de organoíndio com benzoato de prata

Neste exemplo, os grupos carboxilatos adotam uma posição em ponte em relação às ligações In–In, as quais se tornam muito curtas (2,65 Å) devido ao pequeno ângulo de mordedura do ligante (distância entre os átomos coordenantes). Este valor representa a menor distância de ligação In–In descrita na literatura.

Compostos organometálicos de metais de transição dos elementos mais pesados do terceiro grupo encontram considerável interesse em pesquisas recentes porque eles podem ser aplicados como precursores únicos para a geração das correspondentes ligas metálicas.^[39] Os sub-haleto obtidos a partir dos clusters tetraédricos podem ser materiais de partida adequados para a síntese destes complexos e podem ajudar na formação de complexos ricos em gálio, principalmente, ou índio.

Para os casos de alumínio e gálio, existem diversos exemplos destes novos complexos. Entretanto, apenas um sub-haleto de índio, $\{[\text{R}(\text{Cl})\text{In}(\text{Cl})\text{R}]_2$; $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, foi empregado com êxito na geração de um complexo de índio com metal de transição. Através do tratamento com $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$, foi isolado o composto $[\text{Na}(\text{THF})_4][\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-InR})_2\text{Cl}]$, no qual o grupo Fe_2 está ligado a um ligante CO em ponte e a dois grupos InR (Equação 12).^[40]



Equação 12. Reação do sub-haleto de organoíndio com $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8 \cdot 4\text{THF}$

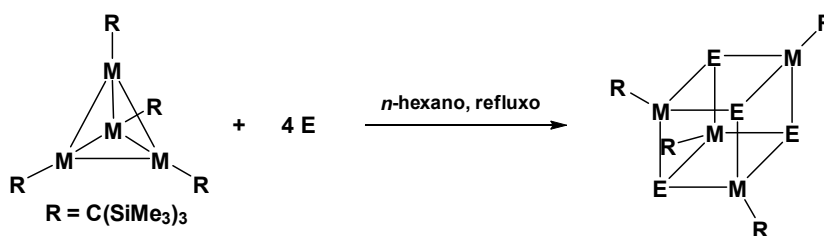
Os átomos de índio estão conectados por um átomo de cloro μ_2 . Verifica-se, neste caso, a formação de um polímero de coordenação unidimensional devido à interação de um cátion sódio com átomos de oxigênio carbonílicos de diferentes ânions complexos.

2.4. Calcogenetos de índio

2.4.1. Heterocubanos do tipo $R_4In_4E_4$, [R = C(SiMe₃)₃; E = O, S, Se, Te]

Uma classe diferente de compostos utilizada neste trabalho envolve derivados de calcogenetos do tipo PhEBr (E = Se, Te) e ArEEAr (Ar = Ph, E = S, Se, Te; Ar = CH₃C₆H₄, E = Te). Os produtos obtidos através da reação dos mesmos com o cluster de índio podem fornecer uma breve impressão da singular reatividade do referido cluster. Entretanto, não é objetivo deste trabalho mostrar uma completa revisão da literatura sobre o assunto. Em vez disso, têm-se algumas reações e produtos selecionados para que seja demonstrada a importância e grandeza desta química.

A oxidação do cluster tetraédrico de índio com calcogênios ou doadores de calcogênio, como sulfetos ou selenetos de trialquilfosfônio forma moléculas do tipo heterocubano levemente distorcidas, $R_4M_4E_4$ (M = Al, Ga, In; E = O, S, Se, Te) (Equação 13). Pode-se verificar na Figura 5 as estruturas de alguns destes compostos, nas quais os vértices de um cubo são alternadamente ocupados por átomos de calcogênio e elementos do Grupo 13.^[41-43] A Tabela 4 mostra o tempo reacional para a síntese dos clusters $R_4M_4E_4$, onde R = C(SiMe₃)₃, M = Ga e In, E = S, Se e Te.



Equação 13. Síntese dos heterocubanos $R_4M_4E_4$.

Tabela 4. Tempo reacional para a síntese dos heterocubanos $R_4M_4E_4$ [$R = C(SiMe_3)_3$; $M = Ga, In$; $E = S, Se$ e Te]^[41-43]

Cluster	Calcogênio	t
Ga_4R_4	S	2,5 h
Ga_4R_4	Se	16 h
Ga_4R_4	Te	16 h
In_4R_4	S	20 min.
In_4R_4	Se	20 h
In_4R_4	Te	19 h

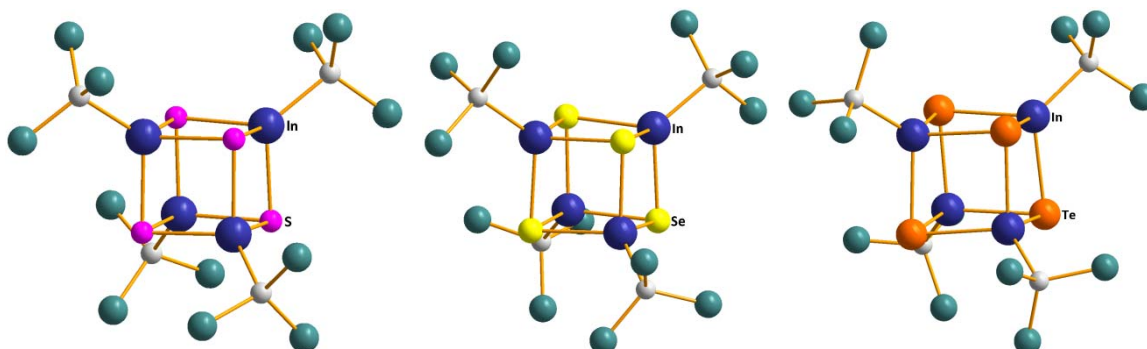
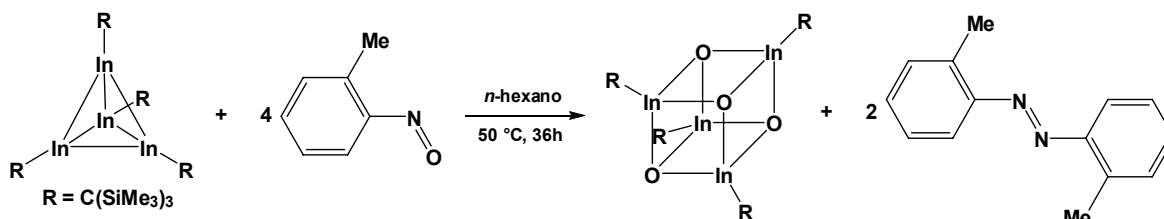


Figura 5. Estruturas dos heterocubanos $R_4In_4E_4$ [$E = S, Se$ e Te ; $R = C(SiMe_3)_3$] elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os grupos metila foram omitidos para maior clareza das estruturas.

O heterocubano $In_4[C(SiMe_3)_3O_4]$ é obtido a partir da reação do cluster de índio e *o*-nitrosotolueno (Equação 14). A estrutura mostra um heterocubano In_4O_4 distorcido no centro molecular com comprimentos de ligação In–O normais [2,13–2,14 Å].



Equação 14. Síntese do heterocubano $In_4[C(SiMe_3)_3O_4]$

A Tabela 5 compara alguns importantes parâmetros estruturais das moléculas $In_4E_4R_4$, onde $R = C(SiMe_3)_3$, $E = O, S, Se$ e Te .

Tabela 5. Comparação de importantes parâmetros estruturais das moléculas de heterocubano $\text{In}_4\text{E}_4\text{R}_4$ [E = calcogênio, R = C(SiMe₃)₃, $\sum r(X)$ = soma dos raios de van der Waals dos átomos de calcogênio^[44], $\sum r(\text{In}) = 3,8\text{Å}$]

	In-E/Å	In-E-In/°	E-In-E/°	In...In/Å	E...E/Å	$\sum r(\text{E})/\text{Å}$
$\text{In}_4\text{O}_4\text{R}_4$	2,14	95,1	84,6	3,16	2,88	3,00
$\text{In}_4\text{S}_4\text{R}_4$	2,55	86,8	93,1	3,50	3,70	3,60
$\text{In}_4\text{Se}_4\text{R}_4$	2,67	85,4	94,4	3,62	3,92	3,80
$\text{In}_4\text{Te}_4\text{R}_4$	2,86	83,7	95,6	3,83	4,25	4,20

2.4.2. Calcogenolatos de índio contendo heterociclos do tipo In_2E_2 (E = S, Se ou Te)

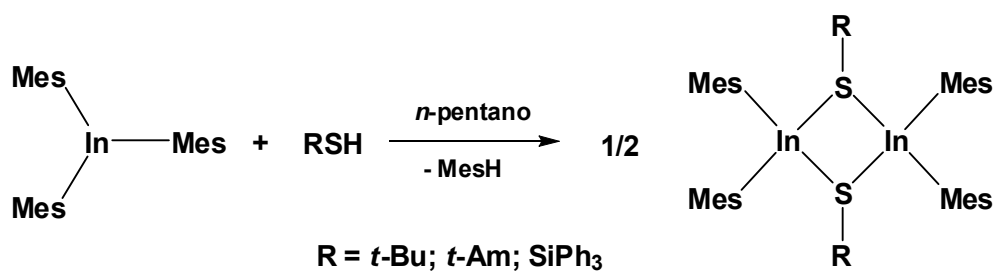
Compostos contendo ligações índio-calcogênio foram sintetizados anteriormente. Os métodos de síntese envolvem principalmente reações de triorganil-índio(III) com calcogenois, com a subsequente eliminação de alcanos e reações de triorganil-índio(III) com calcogênio elementar e/ou dicalcogenetos.

A seqüência da estabilidade dos calcogênios obedece a seguinte ordem: $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$.^[45] Os principais métodos de síntese e as estruturas dos compostos formados são discutidos a seguir.

2.4.2.1. Tiolatos de índio(III) contendo o heterociclo In_2S_2

Em 1994, Rahbarnoohi e colaboradores^[46] sintetizaram tiolatos de índio diméricos e triméricos, os quais são os primeiros exemplos de tiolatos de organoíndio cíclicos citados na literatura. Dentre estes compostos, estão incluídos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})]_2$, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-amil})]_2$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SSiPh}_3)]_2$.

Os compostos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})]_2$, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-amil})]_2$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SSiPh}_3)]_2$ foram preparados a partir de InMes_3 e o respectivo tiol, conforme Equação 15.



Equação 15. Síntese dos tiolatos de índio cíclicos diméricos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-amil})_2]$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SSiPh}_3)_2]$.

A Figura 6 mostra as estruturas dos tiolatos diméricos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-amil})_2]$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SSiPh}_3)_2]$.

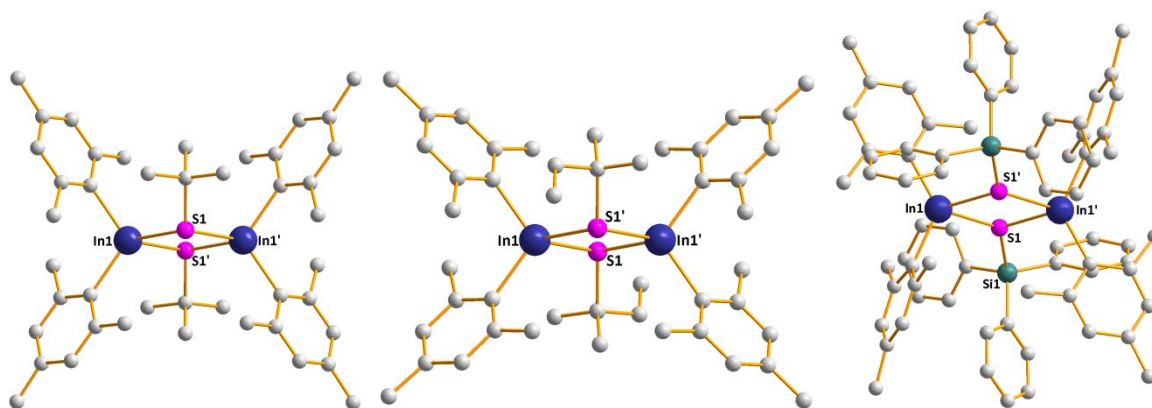


Figura 6. Estrutura dos compostos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$ (esquerda), $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-amil})_2]$ (centro) e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SSiPh}_3)_2]$ (direita) elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza das estruturas.

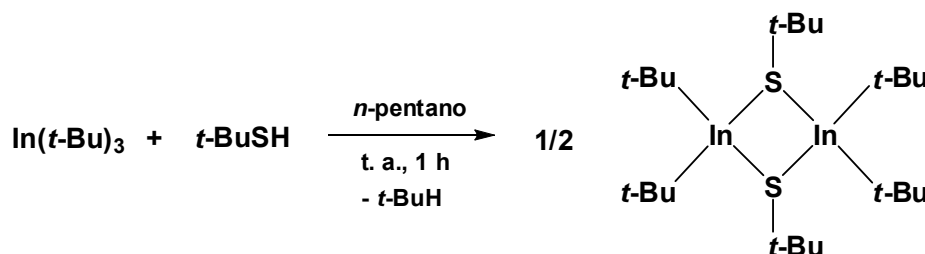
A Tabela 6 mostra o comprimento de ligação In1-S1 e os ângulos In1-S1-In1' e S1-In1-S1' para os três compostos sintetizados.

A distância entre os átomos de índio nos compostos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-amil})_2]$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SSiPh}_3)_2]$ é de 3,84, 3,79 e 4,12 Å, respectivamente. Comparando-se estes valores com a soma dos raios de van der Waals^[44] para a interação In-In (3,86 Å), verifica-se que as distâncias In-In nos dois primeiros compostos estão dentro desta soma, enquanto que no terceiro composto a distância está ligeiramente acima (0,26 Å) do valor tabelado.^[44]

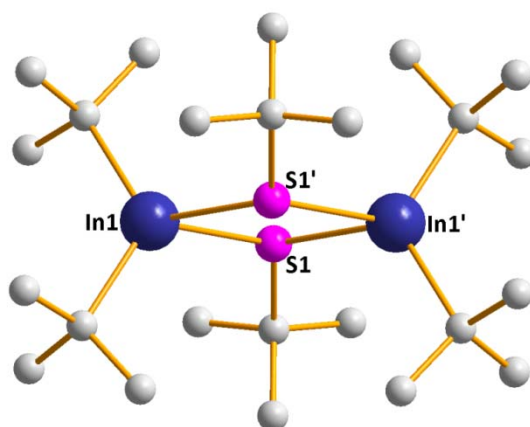
Tabela 6. Comprimentos de ligação e ângulos selecionados para os tiolatos de índio cíclicos diméricos, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-amil})_2]$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SSiPh}_3)_2]$.

	$[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$	$[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-amil})_2]$	$[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SSiPh}_3)_2]$
In1-S1; In1'-S1'	2,62 Å	2,59 Å	2,70 Å
In1-S1'; In1'-S1	2,62 Å	2,59 Å	2,60 Å
In1-S1-In1'; In1-S1'-In1'	94,47°	94,14°	102,19°
S1-In1-S1'; S1'-In1'-S1'	85,53°	85,86°	77,81°

MacInnes e colaboradores^[47], em 1993, e Stoll e colaboradores^[48], em 1997, sintetizaram outro exemplo de composto contendo o heterociclo In_2S_2 . Trata-se do composto $[t\text{-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$ que foi preparado a partir de tris(*t*-butil) índio e *t*-butil tiol (Equação 16).

**Equação 16.** Síntese do tiolato de índio cíclico dimérico, $[t\text{-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$.

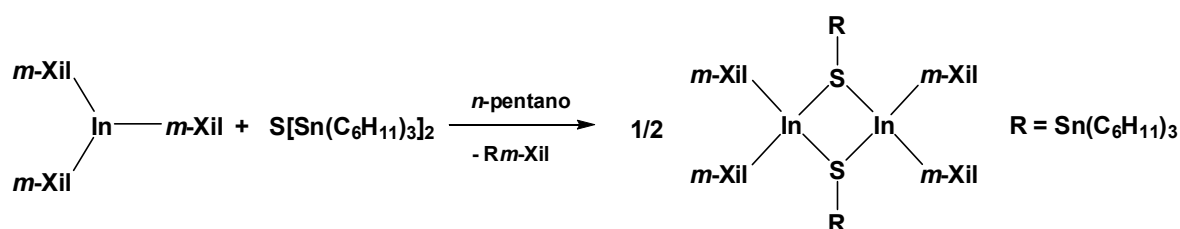
A Figura 7 mostra a estrutura do tiolato de índio $[t\text{-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$ que contém o heterociclo In_2S_2 em seu cerne molecular.

**Figura 7.** Estrutura do composto $[t\text{-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2]$ elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.

Neste composto, $[t\text{-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})]_2$, todas as distâncias de ligação In–S são de 2,60 Å. Os ângulos de ligação In1–S1–In1' (ou In1–S1'–In1') e S1–In1–S1' (ou S1–In1'–S1') são de 97,75° e 82,25°, respectivamente.

A distância entre os átomos de índio é de 3,92 Å, valor que se encontra ligeiramente acima (0,06 Å) da soma dos raios de van der Waals^[44] para esta interação (3,86 Å).

Em 2000, Yearwood e colaboradores^[49] sintetizaram outros tiolatos oligoméricos. Dentre eles, pode-se destacar o composto dimérico $\{m\text{-Xil}_2\text{In}[\mu\text{-SSn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]\}_2$, (Xil = xileno) que foi preparado a partir de $m\text{-Xil}_3\text{In}$ e sulfeto de (triciclohexil-estanho), conforme a Equação 17.



Equação 17. Síntese dos tiolatos de índio cíclicos diméricos.

A Figura 8 mostra a estrutura do tiolato de índio $\{m\text{-Xil}_2\text{In}[\mu\text{-SSn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]\}_2$, (Xil = xileno).

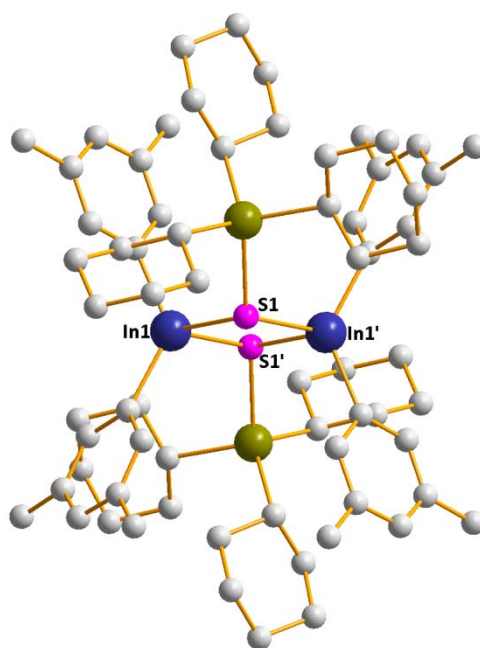


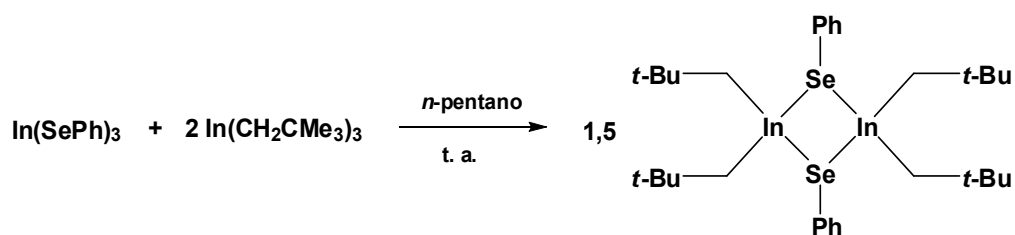
Figura 8. Estrutura do composto $\{m\text{-Xil}_2\text{In}[\mu\text{-SSn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]\}_2$ elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.

O composto $\{m\text{-Xil}_2\text{In}[\mu\text{-SSn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]\}_2$ apresenta comprimentos de ligação In1–S1 (ou In1'–S1') e In1–S1' (ou In1'–S1) no valor de 2,58 e 2,56 Å, respectivamente. Os ângulos In1–S1–In1' (ou In1–S1'–In1') e S1–In1–S1' (ou S1–In1'–S1') são de 88,54° e 91,47°, respectivamente.

A distância entre os átomos de índio neste composto é de 3,58 Å, valor que se encontra consideravelmente abaixo (0,28 Å) da soma dos raios de van der Waals^[47] para esta interação (3,86 Å).

2.4.2.2. Selenolatos de índio(III) contendo o heterociclo In₂Se₂

Em 1992, Beachley, Jr. e colaboradores^[50] sintetizaram o composto organoíndio $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{InSePh}]_2$. Ele foi preparado a partir de uma reação de redistribuição estequiométrica de ligantes entre tris(fenil seleneto)-índio(III) e tris(*t*-butil metano)-índio(III), conforme Equação 18.



Equação 18. Síntese do composto dimérico $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{InSePh}]_2$.

A Figura 9 mostra a estrutura do selenolato de índio dimérico $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{In}-\mu\text{-SePh}]_2$.

O composto $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{In}-\mu\text{-SePh}]_2$ apresenta comprimentos de ligação In1–Se1, In1–Se2 e In2–Se2 de 2,74 Å e In2–Se1 de 2,76 Å. Os ângulos In1–Se1–In2, In1–Se2–In2, Se1–In1–Se2 e Se1–In2–Se2 são de 85,83°, 86,35°, 89,75° e 89,45°, respectivamente.

A distância entre os átomos de índio neste composto é de 3,75 Å, valor que se encontra ligeiramente abaixo (0,11 Å) da soma dos raios de van der Waals^[44] para esta interação (3,86 Å).

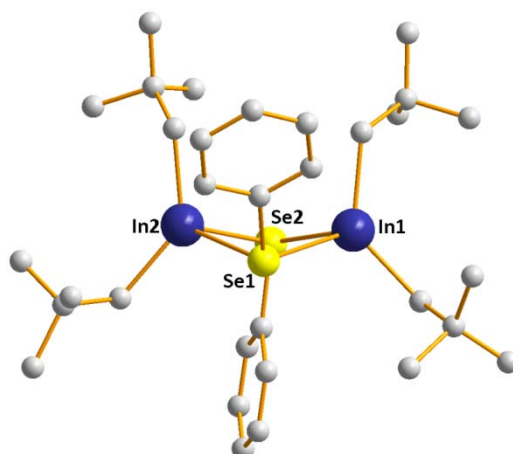
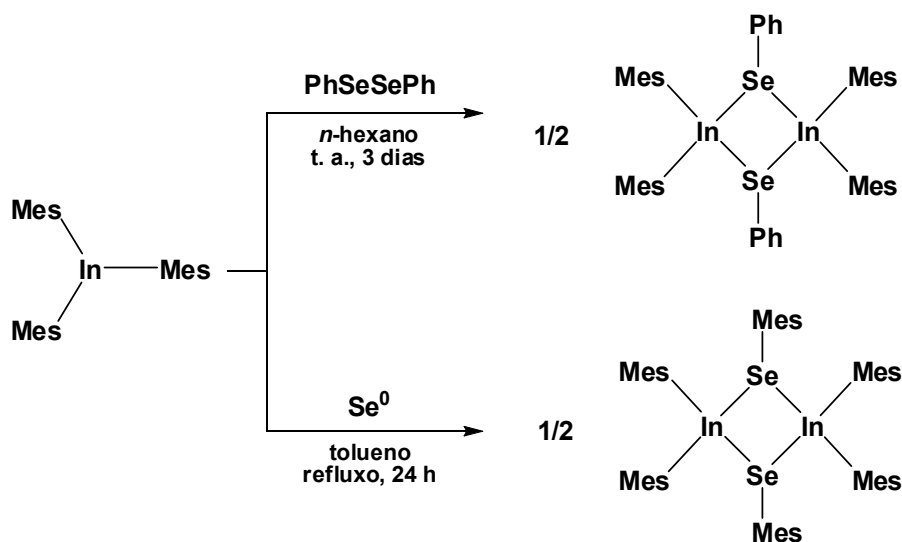


Figura 9. Estrutura do composto $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{In}-\mu\text{-SePh}]_2$ elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.

Em 1995, Rahbarnoohi e colaboradores^[51] sintetizaram selenolatos de mesitil-índio de fórmula $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SeR})_2]$, (R = Ph, Mes). Os compostos foram preparados a partir de InMes_3 e PhSeSePh ou selênio elementar (Equação 19).



Equação 19. Síntese dos selenolatos de índio cíclicos diméricos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SeR})_2]$, (R = Ph, Mes).

A Figura 10 mostra a estrutura dos selenolatos de índio cíclicos, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SePh})_2]$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SeMes})_2]$.

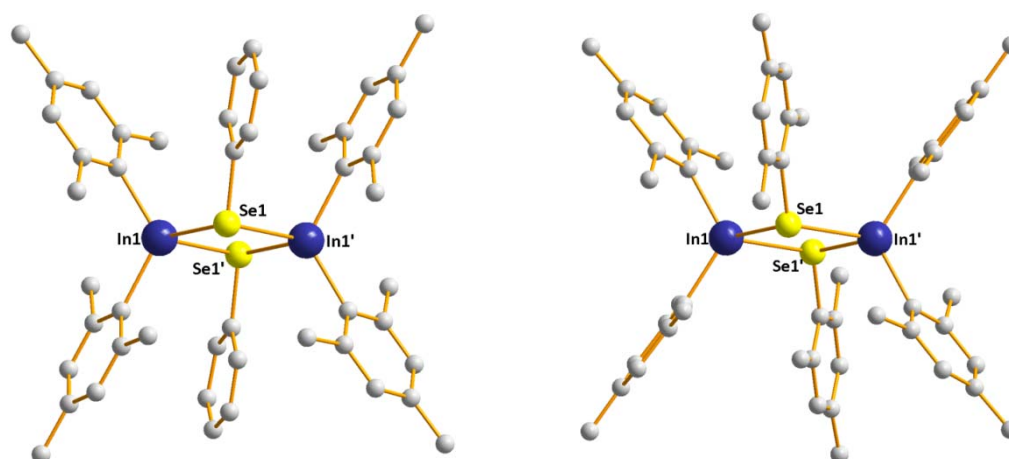


Figura 10. Estrutura dos compostos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SePh})]_2$ (esquerda) e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SeMes})]_2$ (direita) elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.

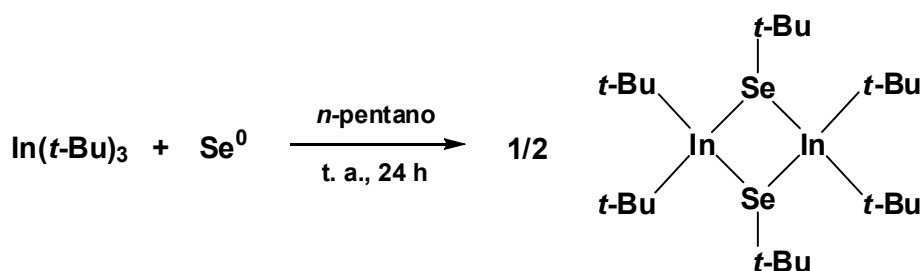
A Tabela 7 mostra o comprimento de ligação In–Se e os ângulos In–Se–In' e Se–In–Se' para os dois compostos sintetizados.

A distância entre os átomos de índio nos compostos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SePh})]_2$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SeMes})]_2$ é de 3,86 e 4,11 Å, respectivamente. Relacionando-se estes valores com a soma dos raios de van der Waals^[44] para esta interação (3,86 Å), observa-se um valor idêntico no primeiro caso, enquanto que, no segundo caso, observa-se um valor apreciavelmente maior (0,25 Å).

Tabela 7. Comprimentos de ligação e ângulos selecionados para os selenolatos de índio cíclicos diméricos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SePh})]_2$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SeMes})]_2$.

	$[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SePh})]_2$	$[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-SeMes})]_2$
In1–Se1; In1'–Se1'	2,73 Å	2,72 Å
In1–Se1'; In1'–Se1	2,74 Å	2,72 Å
In1–Se1–In'; In1–Se1'–In'	89,76°	98,23°
Se1–In1–Se1'; Se1–In1'–Se1'	90,24°	81,77°

Em 1997, Stoll e colaboradores^[48] sintetizaram um novo selenolato de índio cíclico, $[t\text{-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-Se-}t\text{-Bu})]_2$ a partir da reação de tris(*t*-butil) índio e selênio elementar (Equação 20).



Equação 20. Síntese do selenolato de índio cíclico dimérico, $[\text{t-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-Se-}t\text{-Bu})]_2$.

A Figura 11 mostra a estrutura do selenolato de índio cíclico, $[\text{t-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-Se-}t\text{-Bu})]_2$.

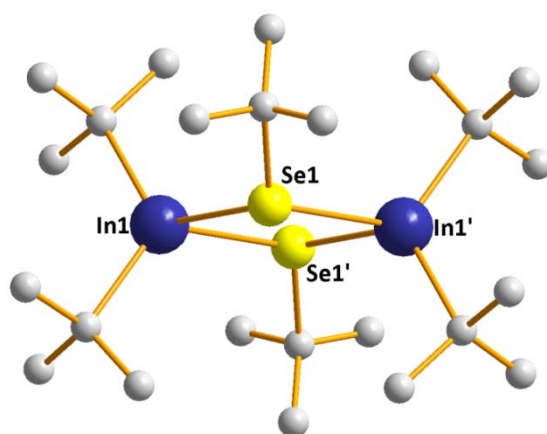


Figura 11. Estrutura do composto $[\text{t-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-Se-}t\text{-Bu})]_2$ elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.

No composto $[\text{t-Bu}_2\text{In}(\mu\text{-Se-}t\text{-Bu})]_2$, o valor de todas as distâncias de ligação In–Se é de 2,70 Å. Os ângulos de ligação In–Se–In e Se–In–Se são de 93,13° e 86,87°, respectivamente.

A distância entre os átomos de índio neste composto é de 3,93 Å, valor que se encontra ligeiramente acima (0,07 Å) da soma dos raios de van der Waals^[44] para esta interação (3,86 Å).

Em 1999, Kuchta e colaboradores^[52] sintetizaram o composto polimérico $[\text{In}(\text{SePh})_3]_\infty$ que contém o heterociclo In_2Se_2 . Ele foi cristalizado a partir da evaporação lenta de $[\text{In}(\text{SePh})_3]$ ^[53] em tolueno.

Como pode ser visto na Figura 12, a estrutura deste composto é polimérica e o átomo de índio está coordenado a cinco substituintes SePh: um grupo SePh em posição terminal (equatorial), dois grupos SePh em posição equatorial (em

ponete) e outros dois grupos SePh em posição axial (em ponte). O metal apresenta uma geometria bipiramidal trigonal.

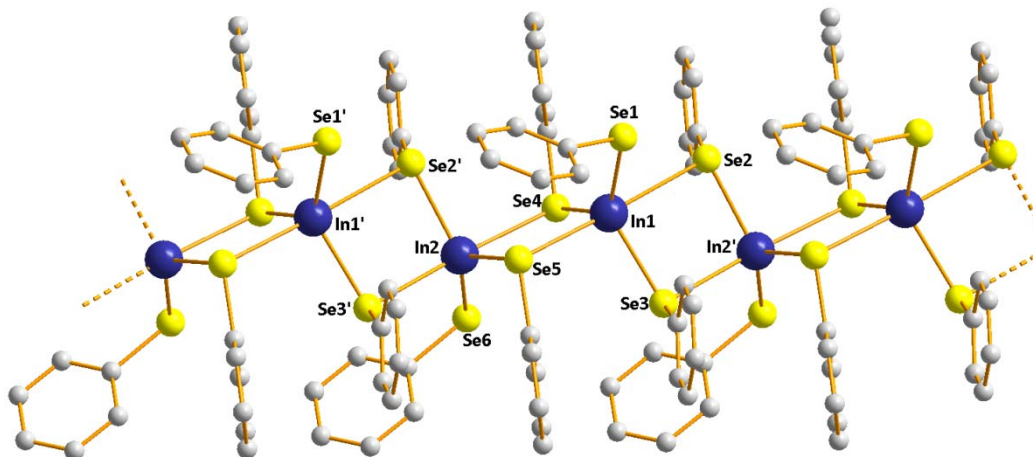


Figura 12. Estrutura do composto tris-fenilseleto-índio(III) polimérico, $[\text{In}(\text{SePh})_3]_\infty$, elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza da estrutura.

A Tabela 8 mostra os comprimentos de ligação In–Se e os ângulos In–Se–In e Se–In–Se para o composto de índio polimérico, $[\text{In}(\text{SePh})_3]_\infty$.

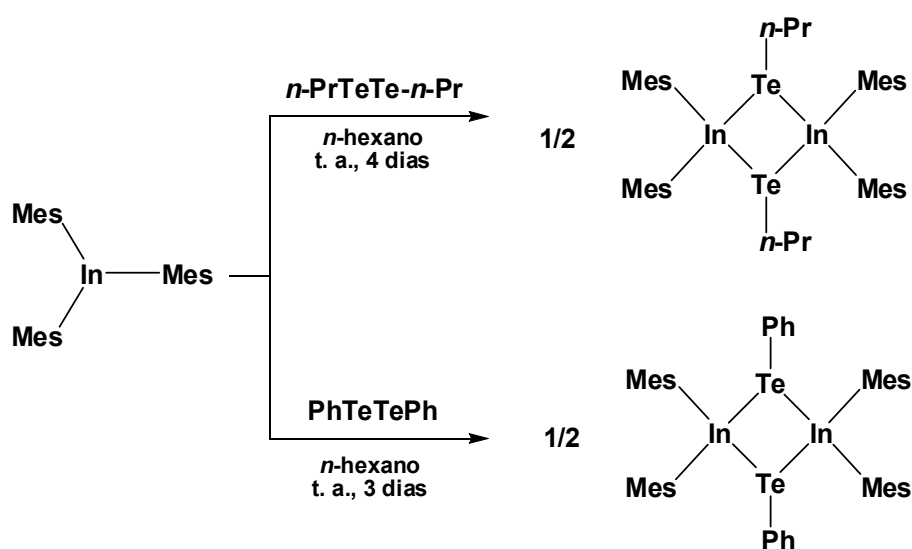
As distâncias entre os átomos de índio neste composto são de 3,94 Å para In1–In2 e 3,96 Å para In1–In2', valores que se encontram levemente acima da soma dos raios de van der Waals^[44] para esta interação (3,86 Å).

Tabela 8. Comprimentos de ligação e ângulos selecionados para o selenolatos de índio polimérico, $[\text{In}(\text{SePh})_3]_\infty$.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In1–Se1	2,56	In1–Se2–In2'	90,61
In1–Se2	2,97	In1–Se3–In2'	92,80
In1–Se3	2,61	In1–Se4–In2	88,88
In1–Se4	2,60	In1–Se5–In2	91,82
In1–Se5	2,84	Se1–In1–Se2	78,19
In2–Se6	2,55	Se1–In1–Se3	126,80
In2–Se4	2,99	Se1–In1–Se4	127,13
In2–Se5	2,62	Se1–In1–Se5	95,34
In2–Se2'	2,60	Se6–In2–Se4	79,62
In2–Se3'	2,86	Se6–In2–Se5	126,76
		Se6–In2–Se2'	129,54
		Se6–In2–Se3'	95,38

2.4.2.3. Telurolatos de índio(III) contendo o heterociclo In_2Te_2

Em 1995, Rahbarnoohi e colaboradores^[54] sintetizaram os primeiros exemplos de dímeros de telurolatos de índio contendo o heterociclo In_2Te_2 . Tratam-se das estruturas $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-Te-}n\text{-Pr})_2]$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TePh})_2]$. Os compostos foram preparados a partir da reação entre $(n\text{-Pr})_2\text{Te}_2$ e InMes_3 (Equação 21).



Equação 21. Síntese dos telurolatos diméricos de índio, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TeR})_2]$, ($\text{R} = n\text{-Pr, Ph}$).

A Figura 13 mostra a estrutura dos telurolatos de índio cíclicos, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TeR})_2]$, ($\text{R} = n\text{-Pr, Ph}$).

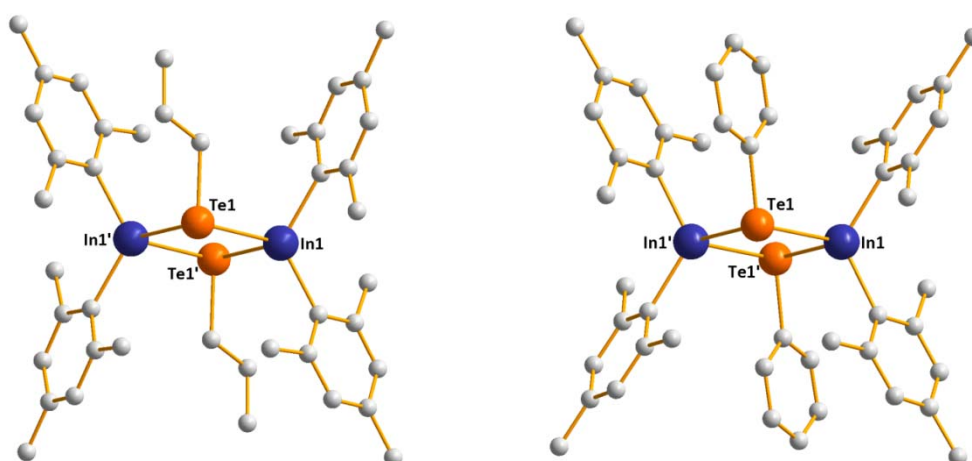


Figura 13. Estrutura dos compostos $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-Te-}n\text{-Pr})_2]$ (esquerda) e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TePh})_2]$ (direita) elaborada através do software DIAMOND^[35]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza das estruturas.

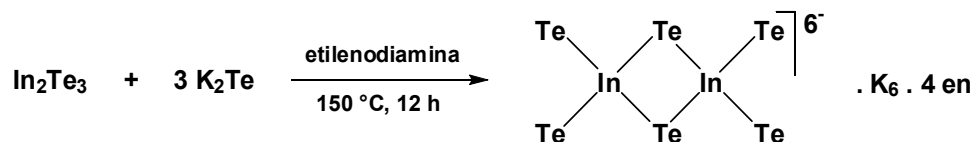
A Tabela 9 mostra os comprimentos de ligação In–Te e os ângulos In–Te–In' e Te–In–Te' para os dois compostos sintetizados.

Tabela 9. Comprimentos de ligação e ângulos selecionados para os telurolatos diméricos de índio, $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TeR})]_2$, (R = *n*-Pr, Ph).

	$[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-Te-}n\text{-Pr})]_2$	$[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TePh})]_2$
In1–Te1	2,91 Å	2,92 Å
In1–Te1'	2,91 Å	2,91 Å
In1–Te1–In1'	87,84°	87,42°
Te1–In1–Te1'	92,16°	92,58°

A distância entre os átomos de índio nos telurolatos de índio $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-Te-}n\text{-Pr})]_2$ e $[\text{Mes}_2\text{In}(\mu\text{-TePh})]_2$ é idêntica, 4,03 Å, valor este que se encontra ligeiramente acima (0,13 Å) da soma dos raios de van der Waals^[44] para a interação índio–índio (3,86 Å).

Em 1997, Wang e colaboradores^[55] sintetizaram um teluroindato $\text{K}_6\text{In}_2\text{Te}_6 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ que possui o heterociclo In_2Te_2 em seu centro estrutural. O composto foi preparado a partir da reação de K_2Te e In_2Te_3 , conforme Equação 22.



Equação 22. Síntese do teluroindato de índio, $\text{K}_6\text{In}_2\text{Te}_6 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$.

A Figura 14 mostra a estrutura do telurolato de índio $\text{K}_6\text{In}_2\text{Te}_6 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ sem o cátion para maior elucidação da representação gráfica.

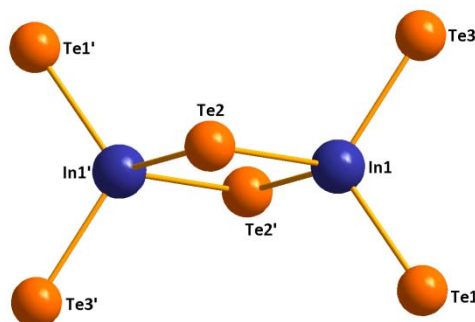
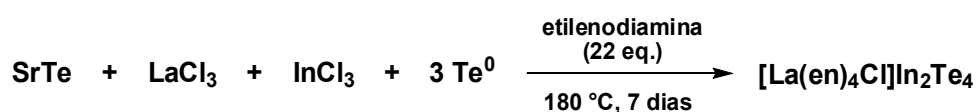


Figura 14. Estrutura do composto $\text{K}_6\text{In}_2\text{Te}_6 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ elaborada através do software DIAMOND^[35]. O cátion $[\text{K}_6 \cdot 4\text{en}]^{6+}$ foi omitido para maior clareza da estrutura.

O teluroindato $K_6In_2Te_6 \cdot 4C_2H_8N_2$ apresenta comprimentos de ligação In1–Te1 e In1–Te3 (idem In1'–Te1' e In1'–Te3') de 2,74 Å e In1–Te2 (idem In1–Te2', In1'–Te2 e In1'–Te2') de 2,85 Å.

A distância entre os átomos de índio neste composto é de 3,90 Å, valor que se encontra ligeiramente acima da soma dos raios de van der Waals^[44] para esta interação (3,86 Å).

Em 1998, Chen e colaboradores^[56] sintetizaram o telureto de índio polimérico $[La(en)_4Cl]In_2Te_4$ (Equação 23), que possui uma cadeia polimérica unidimensional de $[(In_2Te_4)^{2-}]_{\infty}$ com contra-íons $[La(en)_4Cl]^{2+}$.



Equação 23. Síntese do telureto de índio polimérico, $[La(en)_4Cl]In_2Te_4$.

A Figura 15 apresenta uma vista da cadeia polimérica unidimensional do composto $[La(en)_4Cl]In_2Te_4$ sem o contra-íon $La(en)_4Cl$ para maior elucidação da estrutura.

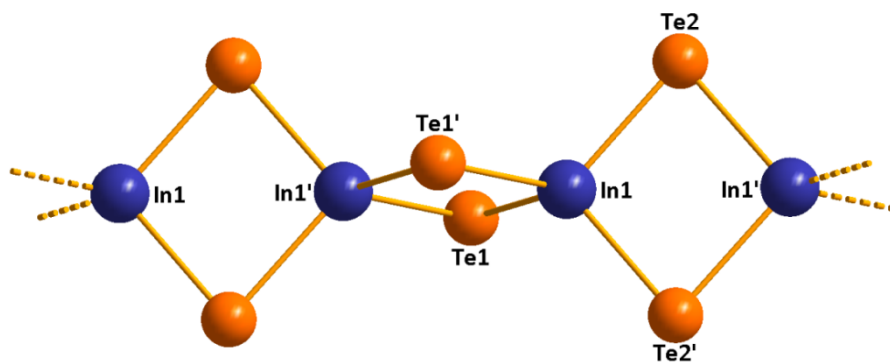


Figura 15. Vista da cadeia polimérica unidimensional do composto $[In_2Te_4]^{2-}$ elaborada através do software DIAMOND^[35]. O contra-íon $La(en)_4Cl$ foi omitido para maior clareza da estrutura.

O composto $[La(en)_4Cl]In_2Te_4$ possui quatro ligações In–Te: duas com valor de 2,78 Å ($In_1'–Te_1$ e $In_1'–Te_1'$) e outras duas com valor de 2,79 Å ($In_1–Te_1$ e $In_1–Te_1'$).

A estrutura apresenta todos os ângulos In–Te–In no valor de 81,90° e seis ângulos Te–In–Te: quatro com valor de 115,4° ($Te_1–In_1–Te_2$, $Te_1–In_1–Te_2'$,

Te1'-In1-Te2 e Te1'-In1-Te2') e outros dois com 98,30° (Te2-In'-Te2') e 97,90° (Te1-In1-Te1').


A distância entre os átomos de índio neste composto é de 3,75 Å, valor que se encontra dentro da soma dos raios de van der Waals^[44] para esta interação (3,86 Å).

Tendo em vista os compostos organometálicos de índio reportados na literatura até então, pode-se verificar nos Capítulos 3 (Resultados e Discussão, página 52) e 4 (Parte Experimental, página 98) uma extensão significativa dos estudos relacionados à estes compostos.

Pode-se afirmar isto especialmente para a síntese dos compostos **4-12** porque envolve uma química relativamente difícil de ser realizada quando comparada à química inorgânica tradicional. Na síntese dos compostos **4-12**, foram utilizadas técnicas de schlenk, onde se deve ter uma atenção muito maior desde a preparação do material e vidraria a serem utilizadas até a manipulação dos reagentes propriamente ditos.


Além disso, a formação da ligação índio-calcogênio é termodinamicamente não favorável, ou seja, converte-se rapidamente ao produto hidrólise quando em contato com o ar ou meio aquoso.

Uma comprovação deste fato é o pequeno número de estruturas existentes no banco de dados do “*Cambridge Structural Database*” (CSD)^[57] contendo o cerne molecular In₂E₂ (E = S, Se e Te). Conforme última verificação, às 17 h do dia 15 de abril de 2008, para estruturas contendo In₂S₂, In₂Se₂ e In₂Te₂ existiam apenas 24, 12 e 9 estruturas depositadas, respectivamente.



CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão



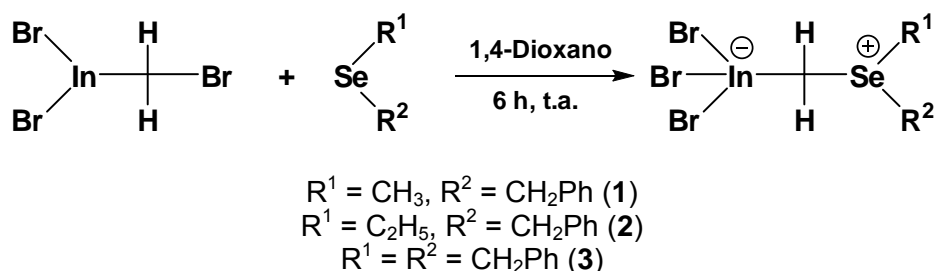
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Metodologia

O bromometil-dibromo-índio(III), $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ é preparado a partir da reação de brometo de índio(I) e dibromometano em 1,4-dioxano.

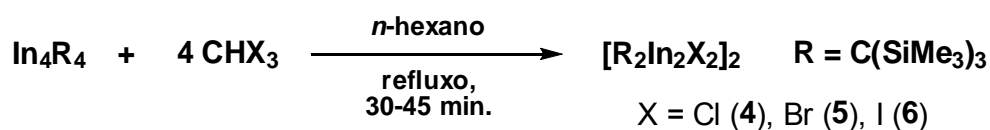
O cluster tetraédrico de índio, In_4R_4 [$\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$] é preparado através da reação direta entre brometo de índio(I) e tris(trimetilsilil)metil lítio.^[33] A estrutura do cluster In_4R_4 apresenta-se na forma de um tetraedro regular com os átomos de índio no estado de oxidação (I).

Os compostos $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Ph}$ (**1**), $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Ph}$ (**2**) e $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**3**) foram sintetizados a partir da reação do bromometil-dibromo-índio(III) com seus respectivos dialquilselenetos (Esquema 4). Estes foram preparados reagindo-se dibenzildisseleneto (que foi feito a partir de NaBH_4 , selênio elementar e cloreto de benzila de acordo com a literatura)^[58], NaBH_4 e o respectivo haleto de alquila.



Esquema 4. Reação genérica de preparação dos compostos **1**, **2** e **3**.

Os compostos $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Cl}_2]_2$ (**4**), $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2]$ (**5**) e $[\text{R}_2\text{In}_2\text{I}_2]$ (**6**) [$\text{R} = (\text{CSiMe}_3)_3$] foram preparados a partir da reação do cluster de índio com os respectivos halofórmios CHX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I), conforme Esquema 5.



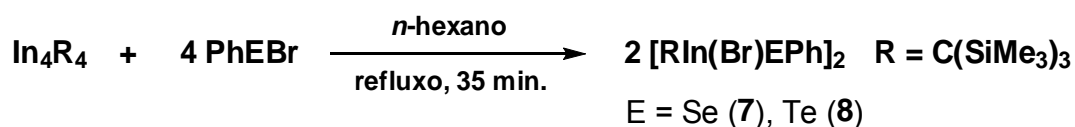
Esquema 5. Reação genérica de preparação dos sub-halogenetos de índio **4**, **5** e **6**.

Os compostos **4** e **5** cristalizaram no sistema cristalino ortorrômbico, padrões *Fddd* e *I4₁/amd*, respectivamente, enquanto que os descritos na literatura cristalizaram no sistema cristalino monoclinico *C2/c* (*International Tables for Crystallography*).^[59]

Os compostos **4** e **5** são solúveis em *n*-hexano a temperatura ambiente e foram recristalizados à baixa temperatura (-15 °C) no mesmo solvente, enquanto que o composto **6** é praticamente insolúvel no mesmo solvente a temperatura ambiente. Mesmo após a tentativa de recristalização do material em vários outros solventes (tais como *c*-pentano, tolueno, difluorbenzeno, pentafluorbenzeno) em diversas condições de temperatura, não foi possível a obtenção de monocristal para este composto.

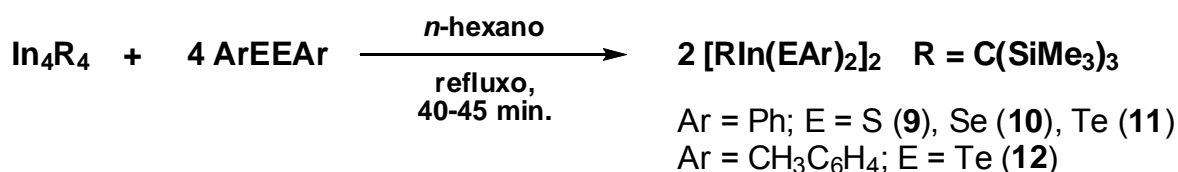
A síntese dos compostos **7-12** é de extrema importância para o desenvolvimento da química de compostos que envolvam a formação da ligação índio-calco gênio, visto que, incluindo-se as estruturas **7** e **8** deste trabalho, existem apenas 24 compostos contendo o heterociclo In₂S₂, 13 estruturas contendo o heterociclo In₂Se₂ e apenas 10 estruturas contendo o heterociclo In₂Te₂ (conforme dados coletados no software CSD – *Cambridge Structural Database*)^[57] acessado dia 14 de março de 2008 às 17 h).

O composto [RIn(Br)(μ-SePh)]₂ (**7**) [R = C(SiMe₃)₃] foi sintetizado a partir da adição de uma solução do cluster de índio em uma solução do brometo de fenilselenenila, ambas em *n*-hexano. O composto [RIn(Br)(μ-TePh)]₂ (**8**) [R = C(SiMe₃)₃] foi sintetizado a partir da adição de uma solução do cluster de índio em uma solução do brometo de feniltelurenila^[60a] (Esquema 6), preparado previamente *in situ* conforme procedimento experimental para a síntese do correspondente derivado de selênio.^[60b, 60c] Os compostos foram recristalizados a partir de soluções saturadas em *n*-hexano e *c*-pentano, respectivamente, a -15 °C.



Esquema 6. Reação genérica de preparação dos compostos **7** e **8**.

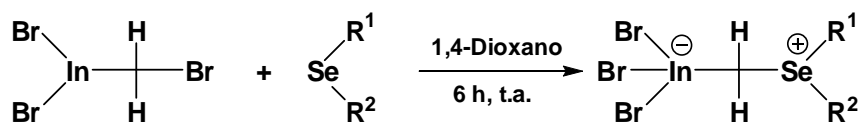
Os compostos $[\text{RIn}(\mu\text{-SPh})(\text{SPh})]_2$ (**9**), $[\text{RIn}(\mu\text{-SePh})(\text{SePh})]_2$ (**10**), $[\text{RIn}(\mu\text{-TePh})(\text{TePh})]_2$ (**11**) e $[\text{RIn}(\mu\text{-TeAr})(\text{TeAr})]$ (**12**) [$\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; $\text{Ar} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$] foram preparados a partir da adição de uma solução do cluster tetraédrico de índio em uma solução do respectivo dicalcogeneto, PhEPh ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ e Te) ou ArTeTeAr ($\text{Ar} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) (Esquema 7). Os compostos **9** e **12** foram recristalizados a partir de soluções saturadas em *n*-hexano a 25 e -20 °C, respectivamente. O composto **10** foi recristalizado a partir de uma solução saturada em *c*-pentano a -15 °C.



Esquema 7. Reação genérica de preparação dos complexos **9**, **10**, **11** e **12**.

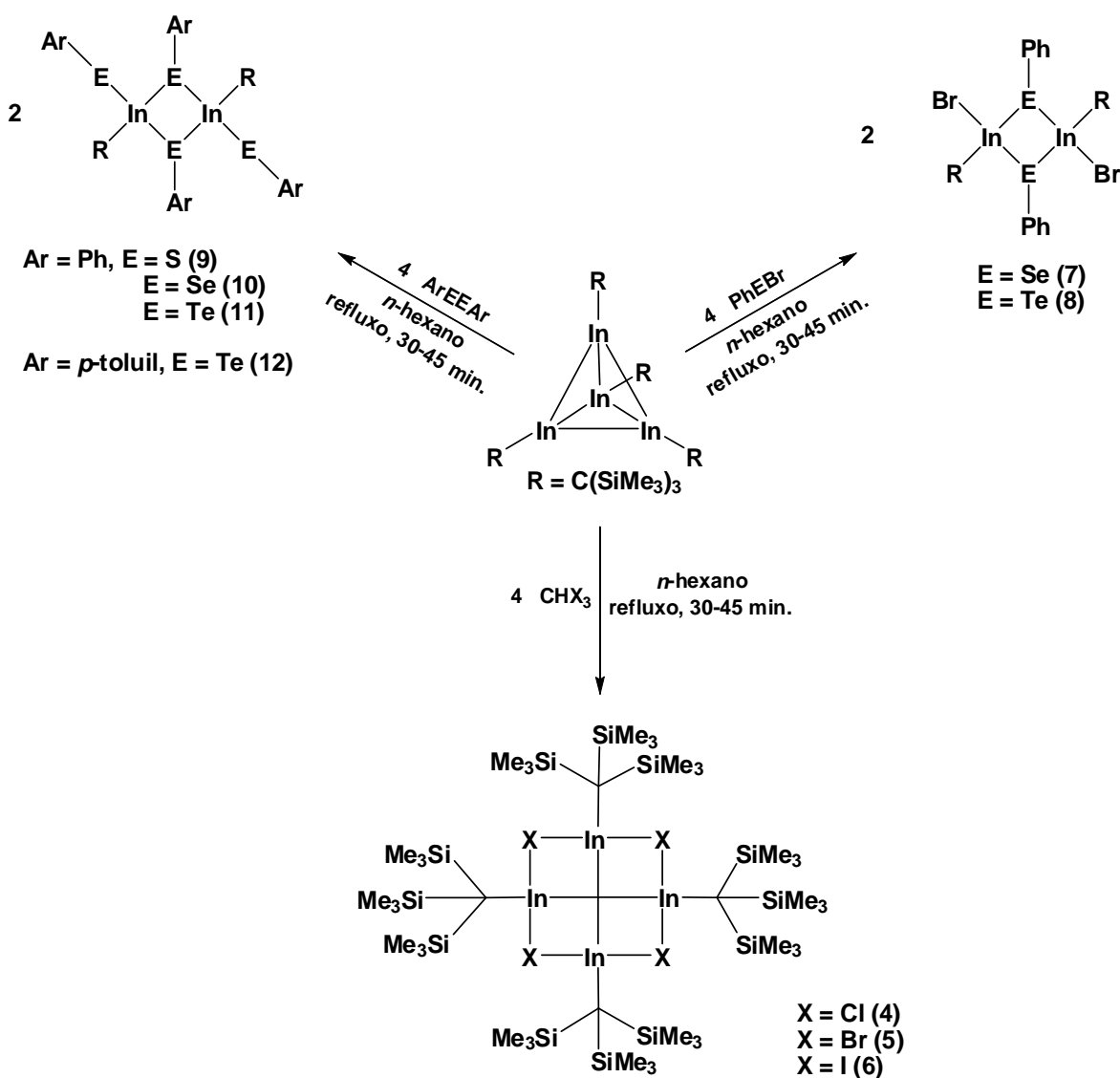
Nenhum dos procedimentos experimentais de formação dos compostos **4–12** ocorre à temperatura ambiente. Mas as reações são relativamente rápidas em *n*-hexano sob refluxo e a coloração violeta característica do composto tetraíndio desaparece após um período de 30–45 min. Esta observação está de acordo com a modelo de reatividade usual do cluster de índio e parece ser que, na maioria dos casos, pelo menos uma dissociação parcial em fragmentos monoméricos do cluster é requerida para ocorrer a formação de produtos secundários. Os produtos **4**, **5**, **6** e **9** são incolores; **7**, **8** e **10** são amarelo-claro e **11** e **12** são amarelos.

Uma representação genérica das estruturas moleculares dos compostos **1–3** e **4–12** é demonstrada nos Esquemas 8 e 9 (página 56), respectivamente, os quais resumem, também, os métodos preparativos utilizados neste trabalho.



	R ¹	R ²	Rendimento (%)
1	CH ₃	CH ₂ Ph	40
2	C ₂ H ₅	CH ₂ Ph	70
3	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	75

Esquema 8. Reação genérica de preparação dos compostos 1-3.



Esquema 9. Reações genéricas de preparação dos compostos 4-12.

Vale destacar que os compostos **4-12** são extremamente sensíveis ao ar. Portanto, a manipulação dos mesmos foi realizada com extremo cuidado sob atmosfera de argônio, para que se pudesse executar a caracterização estrutural de maneira satisfatória.

Após o isolamento dos compostos sólidos, foram realizadas as seguintes análises:

- a) *Espectrometria de massas*, na tentativa de se obter as respectivas fórmulas moleculares. Entretanto, não resultou em uma boa medida, pois se puderam observar apenas fragmentos parciais das moléculas em estudo;
- b) Os grupos ligantes propostos na fórmula molecular foram corroborados por análise de *espectroscopia vibracional na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear* [^1H , ^{13}C , ^{77}Se (**1-3**, **7** e **10**) e ^{127}Te (**8**)];
- c) Difração de raios-X em monocristal (**2-5**, **7-10** e **12**) que demonstra exatamente a estrutura molecular dos compostos.

3.2. Aspectos gerais da determinação das estruturas cristalinas

Os dados cristalográficos dos compostos **2** e **3** foram coletados em um difratômetro STOE IPDSII na Universidade de Marburg, Alemanha (cortesia do Prof. Dr. Werner Massa). Por sua vez, os compostos **4**, **5**, **7-10** e **12**, os dados cristalográficos foram coletados em um difratômetro Bruker Smart APEX na Universidade de Münster, Alemanha (por ocasião da colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Werner Uhl através do Programa de Doutorado com Estágio no Exterior – PDEE da CAPES).

As estruturas dos compostos **2-5**, **7-10** e **12** foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXTL-PLUS.^[61] Os refinamentos foram feitos com o pacote de programas SHELXL-97,^[62] através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos 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 executadas através dos

programas DIAMOND^[35] e ORTEP^[63]. As informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos sintetizados estão reunidas nas Tabelas 14, página 65 (**2 e 3**); 19, página 73 (**4 e 5**); 24, página 81 (**7 e 8**) e 29, página 92 (**9, 10 e 12**).

As celas primitivas exibidas pelos compostos **2, 3, 7, 9 e 10** pertencem ao sistema cristalino monoclinico, de tal modo que a estrutura **2** se enquadra no grupo espacial $C2/c$ (nº 15, *International Tables for Crystallography*), as estruturas **3 e 10** no grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14, *International Tables for Crystallography*) e as estruturas **7 e 9** no grupo espacial $P2_1/n$ (nº 14, *International Tables for Crystallography*).^[59]

A escolha do grupo não-padrão $P2_1/n$ para as estruturas de **7 e 9** deve-se ao fato de que o valor do ângulo monoclinico β ficar mais próximo de 90° ($P2_1/c$ e $P2_1/n$ diferem apenas nas coordenadas tomadas como referência, que por sua vez, mudam a disposição dos elementos de simetria, mas são simetricamente equivalentes).

As celas primitivas exibidas pelos compostos **4 e 8** pertencem ao sistema cristalino ortorrômbico e seus grupos espaciais são $Fddd$ (nº 70, *International Tables for Crystallography*) e $Pbcn$ (nº 60, *International Tables for Crystallography*), respectivamente.^[59]

A cela primitiva exibida pelo composto **5** pertence ao sistema cristalino tetragonal e a estrutura **5** se enquadra no grupo espacial $I4_1/amd$ (nº 141, *International Tables for Crystallography*).^[59]

Por último, o composto **12** tem sua cela primitiva pertencente ao sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$ (nº 2, *International Tables for Crystallography*),^[59] que possui apenas centro de inversão como operação de simetria não-trivial, sendo esta estrutura a de menor simetria para os compostos sintetizados.

3.3. Discussão das estruturas cristalinas

3.3.1. Composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Ph}$ (**2**)

O composto **2** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$ (nº 15 – *International Tables for Crystallography*)^[59] e inclui oito unidades assimétricas na cela unitária. Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Os operadores de simetria contidos no grupo (2 , 2_1 , c e i) referem-se a um eixo de rotação (2), um eixo de rotação-translação (2_1), um plano de deslizamento axial (c) e ao centro de inversão (i). Os dados contidos na Tabela 10 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial pertinentes ao grupo espacial monoclinico $C2/c$.

Tabela 10. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $C2/c$ (nº 15, *International Tables for Crystallography*)^[59]

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	$h + k = 2n$	tipo Bravais C
Zonal	$0kl$	$k = 2n$	operador c
Zonal	$hk0$	$h + k = 2n$	operador c
Zonal	$h0l$	$h = 2n$	operador c
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	operador c
Serial	$h00$	$h = 2n$	operador 2
Serial	$00l$	$l = 2n$	operador 2_1
Serial	$0k0$	$k = 2n$	operador 2

A estrutura molecular de **2** consiste de unidades $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Ph}$ como constituintes da cela unitária. A parte assimétrica é constituída por uma molécula inteira do composto. A Figura 16 representa uma projeção ORTEP^[63] da molécula $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Ph}$ com a simbologia respectiva dos átomos.

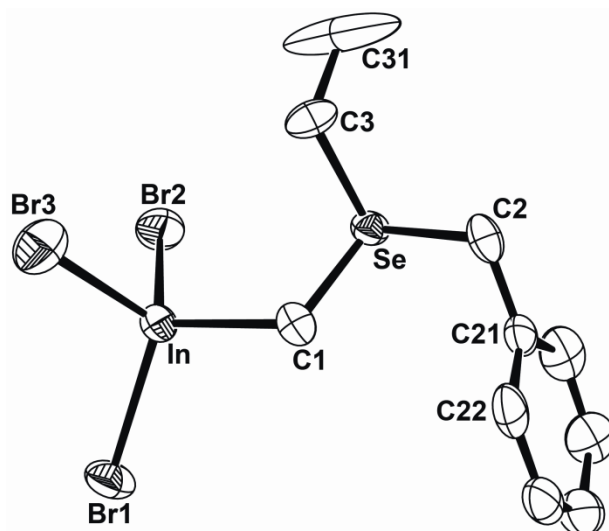


Figura 16. Projeção ORTEP^[63] para a unidade assimétrica do composto **2**. Os átomos de hidrogênio foram removidos para maior clareza. Os átomos são mostrados com 50% de probabilidade ocupacional das elipsóides térmicas.

No composto **2**, o átomo de índio está coordenado tetraedricamente a três átomos de bromo e um átomo de carbono, apresentando, desta forma, uma geometria tetraédrica.

Como pode ser verificado na Figura 16, a estrutura do composto **2** apresenta uma pequena desordem nos átomos de Se, C2, C3 e C31, onde eles adotam duas posições independentes na cela, com ocupâncias de 14 e 86%, respectivamente (este fato pode ocorrer devido ao efeito “guarda-chuva” do átomo de selênio, onde o par de elétrons livres pode estar localizado acima ou abaixo do plano onde este átomo está contido). O átomo de C31 apresenta uma elipsóide termal levemente alongada devido a uma deslocalização da densidade eletrônica neste átomo.

Na Tabela 11 verifica-se os comprimentos de ligação e ângulos mais relevantes para a análise estrutural do composto **2**. Observa-se que o comprimento médio de ligação envolvendo os átomos de índio e bromo é de 2,51(2) Å, valor este que está dentro da soma de seus raios covalentes^[64] que é de 2,64 Å.

Os comprimentos de ligação C1–Se, Se–C2 e Se–C3 são, respectivamente, 1,90(2) Å, 1,96(2) Å e 1,96(2) Å. Observa-se que o comprimento de ligação C1–Se é ligeiramente menor quando comparado com as outras duas ligações Se–C_{ar}. A razão mais provável para esta diferença pode estar

relacionada à deslocalização de carga da ligação In–C ao orbital σ^* do átomo de selênio (hiperconjugação), fazendo com que a ligação torne-se menor.

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2***. Desvios padrão entre parênteses

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In—Br1	2,50(2)	Br1—In—Br2	109,30(3)
In—Br2	2,52(2)	Br1—In—Br3	111,10(3)
In—Br3	2,51(3)	Br2—In—Br3	105,89(3)
In—C1	2,18(2)	Br1—In—C1	111,06(3)
C1—Se	1,90(2)	Br2—In—C1	110,67(2)
Se—C2	1,96(2)	Br3—In—C1	108,71(3)
Se—C3	1,96(2)	In—C1—Se	112,29(3)
C2—C21	1,48(1)	C1—Se—C2	100,68(3)
C3—C31	1,45(2)	C1—Se—C3	99,17(4)
C _{ar} —C _{ar}	1,38(2)		

* Molécula com 86% de ocupância

Observa-se que ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária do composto **2**, mostrado na Figura 17, é possível encontrar uma relação entre ambas. Verificam-se oito fórmulas elementares na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: centros de inversão (i), eixos de rotação (2) e eixos de rotação-translação (2_1) respectivos ao grupo espacial $C2/c$. O plano de deslizamento axial (c), que ocorre na direção do eixo Z, não aparece nesta projeção.

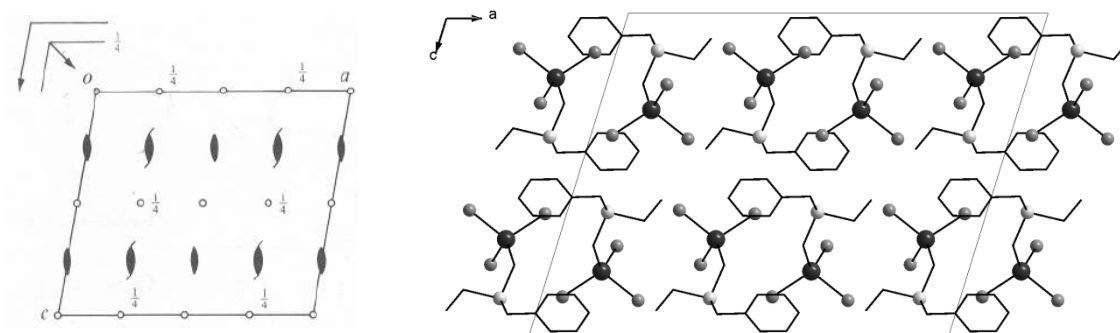


Figura 17. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $C2/c$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **2** (direita) na direção cristalográfica (0 1 0). Para maior clareza, excluíram-se os átomos de hidrogênio.

3.3.2. Composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**3**)

O composto **3** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14 – *International Tables for Crystallography*)^[59] e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária. Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue 2/m. Analisando-se as reflexões coletadas, mais especificadamente a classe integral (hkl), verifica-se que não ocorrem extinções sistemáticas nesta classe. Desta observação deduz-se que a cela unitária está atrelada ao tipo de Bravais P . Os dois operadores de simetria contidos no grupo (2_1 e i) referem-se a um eixo de rotação-translação (2_1) e ao centro de inversão (i). Os dados contidos na Tabela 12 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial pertinentes aos operadores de simetrias 2_1 e i do grupo espacial monoclinico $P2_1/c$.

Tabela 12. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$ (nº 14, *International Tables for Crystallography*).^[59]

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	–	tipo Bravais P
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	operador c
Serial	$0k0$	$k = 2n$	operador 2_1
Serial	$00l$	$l = 2n$	operador 2_1

A estrutura molecular de **3** consiste de unidades $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ como constituintes da cela unitária. A parte assimétrica é constituída por duas moléculas independentes do composto (moléculas **3a** e **3b**). A Figura 18 representa uma projeção ORTEP^[63] da unidade assimétrica do composto **3** [$\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$] com a simbologia respectiva dos átomos.

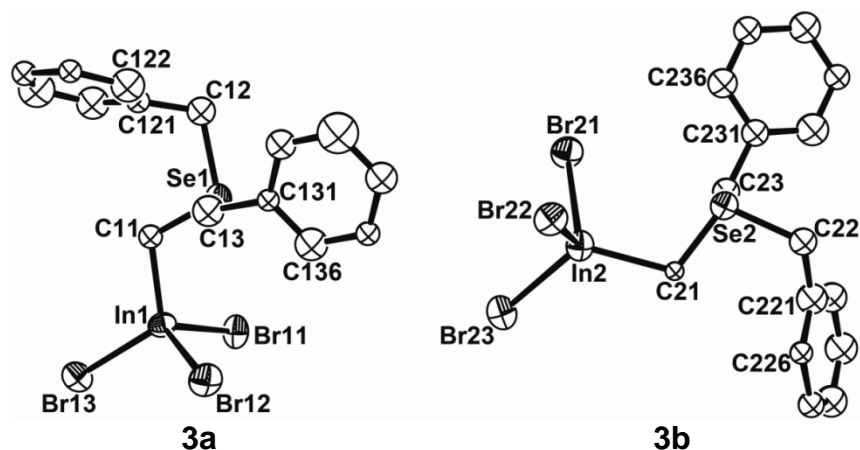


Figura 18. Projeção ORTEP^[63] da unidade assimétrica do composto **3** [moléculas **3a** (esquerda) e **3b** (direita)], . Os átomos de hidrogênio foram excluídos para maior clareza. Os átomos são mostrados com 50% de probabilidade ocupacional das elipsóides térmicas.

A **Figura 19** compara os ângulos de torção Br–In–C–Se para as duas moléculas independentes do composto **3**. Verifica-se que, na molécula da direita (**3b**), o ângulo de torção Br22–In2–C21–Se2 é o menor de todos.

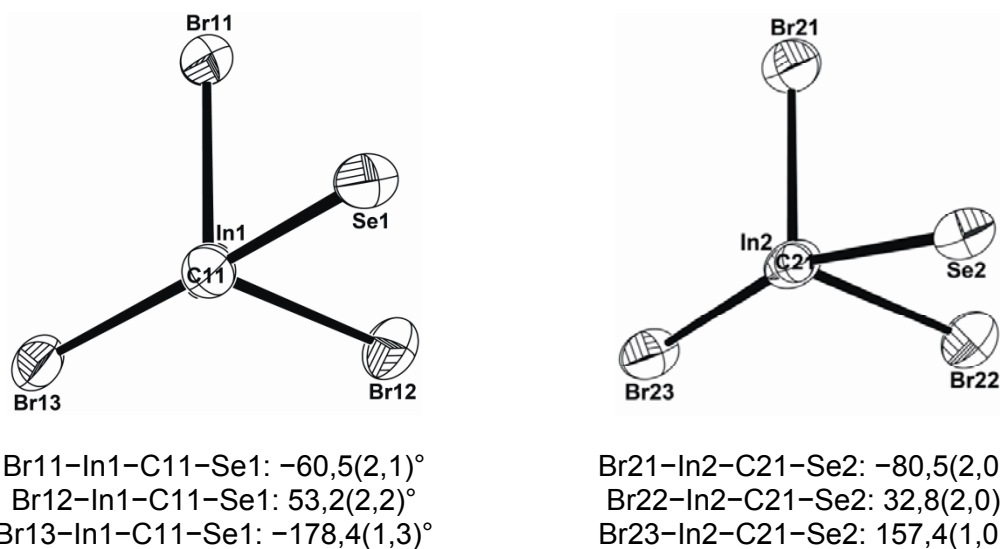


Figura 19. Ângulos de torção selecionados para as moléculas do composto **3** (moléculas **3a** e **3b**, da esquerda para a direita)

No composto **3**, o átomo de índio está coordenado tetraedricamente a três átomos de bromo e um átomo de carbono, apresentando, desta forma, uma geometria tetraédrica.

Observa-se que o comprimento médio de ligação envolvendo os átomos de índio e bromo é de 2,52(6) Å para **3a** e 2,53(6) Å para **3b**, valor este que está dentro da soma de seus raios covalentes^[64] que é de 2,64 Å.

Os comprimentos de ligação C1–Se, Se–C2 e Se–C3 são, respectivamente, 1,90(3) Å, 2,08(4) Å e 1,97(5) Å para **3a** e 1,86(3) Å, 1,95(4) Å e 1,98(4) Å para **3b**. Observa-se que o comprimento de ligação C1–Se é ligeiramente menor quando comparado com as outras duas ligações Se–C em ambas as moléculas. A razão mais provável para esta diferença pode estar relacionada à deslocalização da carga do átomo de índio ao orbital σ^* do átomo de selênio (hiperconjugação).

Outros comprimentos de ligações e ângulos relevantes na análise estrutural do composto **3** estão selecionados na Tabela 13.

Tabela 13. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **3**. Desvios padrão entre parênteses

	Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)		
	3a	3b		3a	3b
In—Br1	2,53(1)	2,54(1)	Br1—In—Br2	103,74(1)	105,05(2)
In—Br2	2,52(1)	2,54(1)	Br1—In—Br3	106,25(3)	105,34(3)
In—Br3	2,51(2)	2,51(2)	Br2—In—Br3	109,42(2)	106,28(3)
In—C1	2,13(4)	2,21(3)	Br1—In—C1	106,41(3)	110,16(1)
C1—Se	1,90(3)	1,86(3)	Br2—In—C1	113,90(2)	106,26(3)
Se—C2	2,08(4)	1,95(4)	Br3—In—C1	116,03(5)	122,48(3)
Se—C3	1,97(5)	1,98(4)	In—C1—Se	113,51(5)	112,10(5)
C2—C21	1,49(4)	1,50(4)	C1—Se—C2	107,65(5)	102,22(5)
C3—C31	1,52(5)	1,55(4)	C1—Se—C3	96,56(2)	100,02(2)
C _{ar} —C _{ar}	1,39**	1,39**			

** Valor limitado

Observa-se que ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária do composto **3**, mostrado na Figura 20, é possível encontrar uma relação entre ambas. Verificam-se oito fórmulas elementares na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação (2_1) e centros de inversão (i).

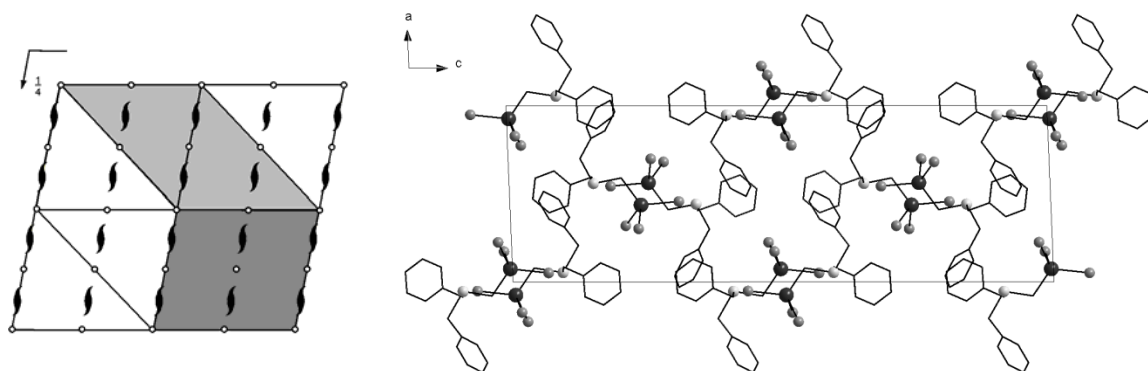


Figura 20. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1/c$ (esquerda, cinza escuro) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclinica do composto **3** (direita) na direção cristalográfica (0 1 0). Para maior clareza, excluíram-se os átomos de hidrogênio.

A Tabela 14 reúne as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **2** e **3**.

Tabela 14. Dados cristalográficos e refinamento estrutural de **2** e **3**

	2	3
Fórmula	$C_{10}H_{14}Br_3InSe$	$C_{15}H_{16}Br_3InSe$
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial ^[59]	$C2/c$ (n° 15)	$P2_1/c$ (n° 14)
Temperatura (K)	193(1)	153(1)
<i>a</i> (Å)	21,78(2)	11,37(8)
<i>b</i> (Å)	8,64(9)	9,38(4)
<i>c</i> (Å)	17,49(2)	34,90(2)
α (°)	90	90
β (°)	107,19(9)	92,36(6)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (10^{-30} m ³)	3144,7(6)	3720,8(4)
<i>Z</i>	8	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	2,398	2,249
μ (mm ⁻¹)	11,413	9,659
Dimensões do cristal	0,18 x 0,06 x 0,06	0,18 x 0,09 x 0,03
Radiação	Mo $K\alpha$; monocromador de grafite	Mo $K\alpha$; monocromador de grafite
Faixa θ para coleta de dados (°)	$1,96 \leq \theta \leq 25,99$	$2,10 \leq \theta \leq 24,72$
Faixas de indexação	$-26 \leq h \leq 26,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-19 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 12,$ $0 \leq k \leq 9,$ $-41 \leq l \leq 41$
Reflexões observadas	7838	10555
Reflexões independentes (<i>R</i> _{int})	3036 (0,0865)	4618 (0,1208)
Parâmetros	160	165
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o [I > 2\sigma(I)]$	0,0398	0,0860
$w_2 = \{ \sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \sum F_o ^2 \}^{1/2}$ (todos os dados)	0,0730	0,2421
Densidade eletrônica residual mínima/máxima (10^{30} e m ⁻³)	1,288/-0,647	0,793/-0,845

3.3.3. Composto $[R_2In_2Cl_2]_2$ (**4**), $R = C(SiMe_3)_3$

O composto **4** cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial $Fddd$ (n° 70 – *International Tables for Crystallography*)^[59] e inclui dezesseis unidades assimétricas na cela unitária. Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue mmm . Os operadores de simetria contidos no grupo (d) referem-se a um plano de deslizamento do tipo “diamante” (para este tipo de plano, existe um segundo associado, afastado de $\frac{1}{4}$, em valor, cuja translação se verifica na direção da outra diagonal da malha reticular). Os dados contidos na Tabela 15 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial pertinentes ao grupo espacial $Fddd$.

Tabela 15. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão $Fddd$ (n° 70, *International Tables for Crystallography*).^[59]

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	$h + k = 2n$	tipo Bravais F
Integral	hkl	$h + l = 2n$	tipo Bravais F
Integral	hkl	$k + l = 2n$	tipo Bravais F
Zonal	$0kl$	$k + l = 4n$	operador d
Zonal	$0kl$	$k = 2n$	
Zonal	$0kl$	$l = 2n$	
Zonal	$h0l$	$h + l = 4n$	operador d
Zonal	$h0l$	$h = 2n$	
Zonal	$h0l$	$k = 2n$	
Zonal	$hk0$	$h + k = 4n$	operador d
Zonal	$hk0$	$h = 2n$	
Zonal	$hk0$	$k = 2n$	
Serial	$h00$	$h = 4n$	operador d
Serial	$0k0$	$k = 4n$	operador d
Serial	$00l$	$l = 4n$	operador d

A estrutura molecular de **4** consiste de unidades $[R_2In_2Cl_2]_2 \cdot C_6H_{14}$, $R = C(SiMe_3)_3$, como constituintes da cela unitária. A parte assimétrica é constituída por uma molécula inteira do composto e uma molécula de solvente (*n*-hexano). A Figura 21 representa uma projeção ORTEP^[63] da molécula $[R_2In_2Cl_2]_2$, com a simbologia dos respectivos átomos. A molécula de solvato foi omitida para melhor visualização da estrutura.

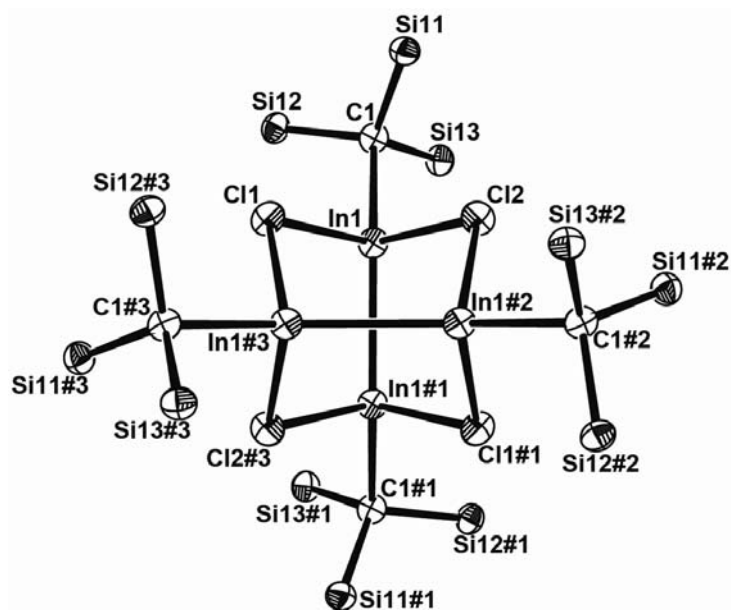


Figura 21. Projeção ORTEP^[63] para a unidade assimétrica do composto **4**. Os grupos metila e o solvato (*n*-hexano) foram omitidos para maior clareza. Os átomos são mostrados com 50% de probabilidade ocupacional das elipsóides térmicas. Operadores de simetria: #1 = 1,25-*x*; 1,25-*y*; *z*; #2 = 1,25-*x*; *y*; 0,25-*z*; #3 = *x*; 1,25-*y*; 0,25-*z*.

Pode-se verificar na Figura 21 que o composto **4** apresenta-se na forma de um tetrâmero. Nesta estrutura, existem duas ligações simples índio-índio, que estão organizadas perpendicularmente entre si. Além disso, cada átomo de cloro do composto **4** atua em ponte entre dois átomos de índio. Desta forma, o metal está coordenado a dois átomos de cloro, um substituinte tris(trimetilsilil)metano e a outro átomo de índio, apresentando, desta forma, uma geometria tetraédrica.

A estrutura do composto **4** apresenta, ainda, uma pequena desordem nos átomos de Si11, Si12 e Si13, como pode ser verificado na Figura 21. As outras três partes da molécula foram geradas pelas seguintes operações de simetria: #1 = 1,25-*x*; 1,25-*y*; *z*; #2 = 1,25-*x*; *y*; 0,25-*z*; #3 = *x*; 1,25-*y*; 0,25-*z*.

Na Tabela 16 verifica-se os comprimentos de ligação e ângulos mais relevantes para a análise estrutural do composto **4**. Observa-se que os comprimentos de ligação In1-C1, In1-Cl1 e In1-Cl2 são 2,21(1) Å, 2,57(2) Å e 2,56(2) Å, respectivamente. O valor para a ligação In-C está dentro da soma dos raios covalentes^[64] dos respectivos átomos (2,23 Å), enquanto que, para a ligação In-Cl, o valor está um pouco acima da soma de seus raios covalentes (2,49 Å).

3.3.4. Composto $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2]_2$ (**5**), $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$

O composto **5** cristaliza no sistema tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$ (nº 141 – *International Tables for Crystallography*)^[59] e inclui dezesseis unidades assimétricas na cela unitária. Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue $4/mmm$ e grupo pontual $4/mmm$. Os operadores de simetria contidos no grupo (4_1 , a , m , d e i) referem-se a eixos de rotação-translação (4_1), plano de deslizamento axial (a), espelhamento (m), plano de deslizamento tipo “diamante” (d) e centro de inversão (i). Os dados contidos na Tabela 17 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial pertinentes aos operadores de simetria contidos no grupo espacial ortorrômbico $I4_1/amd$.

Tabela 17. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão $I4_1/amd$ (nº 141, *International Tables for Crystallography*)^[59]

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	$h + k + l = 2n$	tipo Bravais I
Zonal	hhl	$2h + l = 4n$	operador d
Zonal	$hk0$	$h = 2n$	operador a
Zonal	$hk0$	$k = 2n$	operador a
Zonal	$0kl$	$k + l = 2n$	
Zonal	$hh0$	$h = 2n$	
Serial	$00l$	$l = 4n$	operador 4_1
Serial	$0k0$	$k = 2n$	operador 2

Similarmente ao composto **4**, A estrutura molecular de **5** consiste de unidades $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{In}_2\text{Cl}_2\}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ como constituintes da parte assimétrica da cela unitária. A parte assimétrica é constituída por uma molécula inteira do composto e uma molécula de solvente (n -hexano). A Figura 23 representa uma projeção ORTEP^[63] da molécula $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{In}_2\text{Br}_2\}_2$ com a simbologia dos respectivos átomos. A molécula do solvato foi omitida para melhor visualização da estrutura.

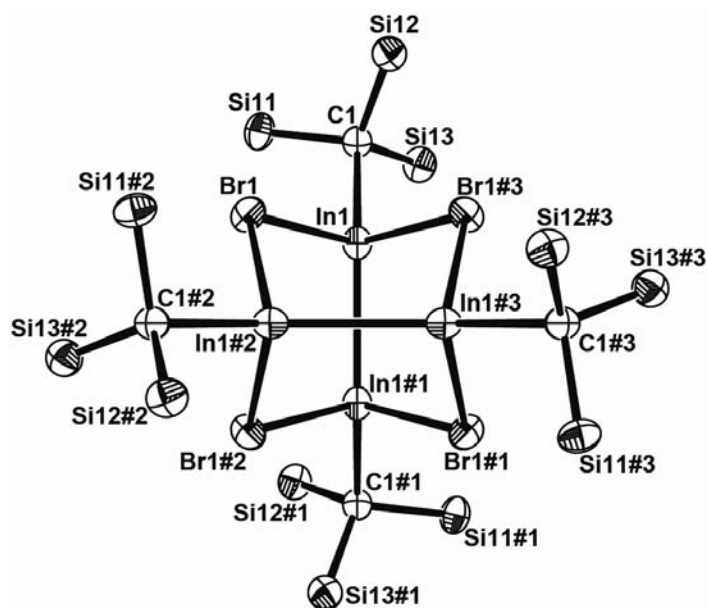


Figura 23. Projeção ORTEP^[63] para a unidade assimétrica do composto **5**. Os grupos metila e a molécula de solvato (*n*-hexano) foram omitidos para maior clareza. Os átomos são mostrados com 50% de probabilidade ocupacional das elipsóides térmicas. Operadores de simetria: #1 = 1-x; 0,5-y; z; #2 = 0,75-x; 0,75-y; 0,25-z; #3 = -0,25+x; 0,25+y; 0,25-z.

Analogamente ao composto **4**, pode-se verificar na Figura 22 que o composto **5** apresenta-se na forma de um tetrâmero. Nesta estrutura, existem duas ligações simples índio-índio, que estão organizadas perpendicularmente entre si. Além disso, cada átomo de bromo do composto **5** atua em ponte entre dois átomos de índio. Desta forma, o metal está coordenado tetraedricamente a dois átomos de bromo, um substituinte tris(trimetilsilil)metano e a outro átomo de índio, apresentando, desta forma, uma geometria tetraédrica.

A estrutura do composto **5** apresenta uma pequena desordem nos átomos de Si11, Si12 e Si13. As outras três partes da molécula foram geradas pelas seguintes operações de simetria: #1 = 1-x; 0,5-y; z; #2 = 0,75-x; 0,75-y; 0,25-z; #3 = -0,25+x; 0,25+y; 0,25-z.

Na Tabela 18 verifica-se os comprimentos de ligação e ângulos mais relevantes para a análise estrutural do composto **5**. Observa-se que os comprimentos de ligação In1-C1, In1-Br1 e In1-In1# são 2,21(67) Å, 2,70(5) Å e 2,87(8) Å, respectivamente. Os valores para as ligações In-C e In-In (2,23 Å e 3,00 Å, respectivamente) estão dentro da soma dos raios covalentes^[64] dos respectivos átomos, enquanto que, para a ligação In-Br (2,64 Å), o valor está um pouco acima da soma de seus raios covalentes, o que pode ser explicado em

virtude dos átomos de bromo estarem atuando em ponte entre os átomos de índio.

Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In1—C1	2,21(7)	In1—Br1—In1#2	105,24(2)
In1—Br1	2,70(5)	C1—In1—Br1	103,13(2)
In1—In1#1	2,87(8)	C1—In1—In1#1	148,44(2)
In1—Br1#3	2,70(5)	Br1—In1—In1#1	99,42(1)
#1 = 1-x; 0,5-y; z; #2 = 0,75-x; 0,75-y; 0,25-z; #3 = -0,25+x; 0,25+y; 0,25-z			

Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária do composto **5**, mostrados na Figura 24, é possível encontrar uma relação entre ambas. Existem dezesseis unidades elementares na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: centros de inversão (*i*), eixos de rotação-translação (4_1), planos de deslizamento axial (*a*) e planos de espelhamento (*m*). Os planos de deslizamento “diamante” (*d*) não aparecem nesta projeção.

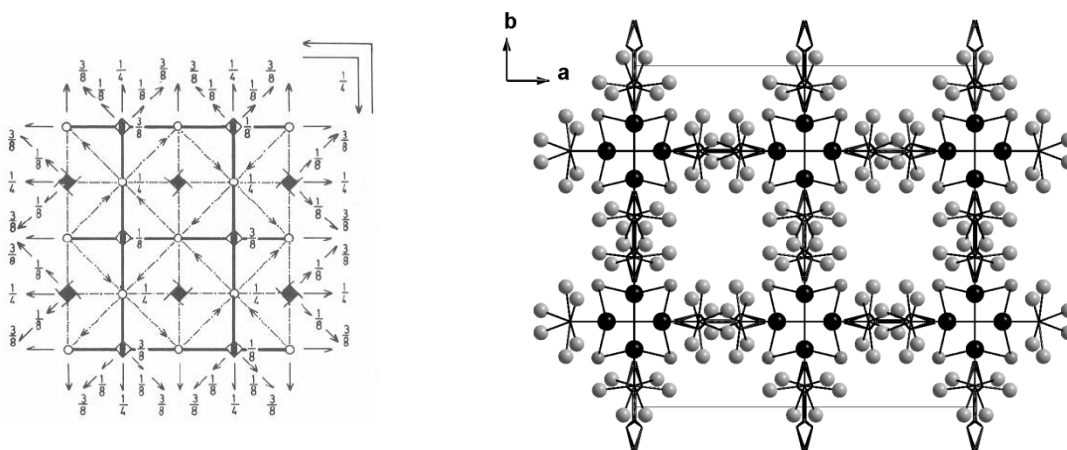


Figura 24. Operadores de simetria contidos na cela unitária tetragonal vinculados ao grupo espacial $I4_1/amd$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **5** (direita). Para maior clareza, excluíram-se os grupos metila.

Como pode ser verificado na projeção da cela unitária do composto **5**, as moléculas de solvato (*n*-hexano), que estão localizadas entre os grupos SiMe_3 , e os grupos SiMe_3 apresentam uma desordem estrutural, ocupando duas posições independentes na cela.

Como esperado para os compostos bivalentes de índio^[65], os compostos **4** e **5** possuem ligações simples In–In.

Em uma comparação geral dos compostos **4** e **5**, verifica-se que as distâncias In–In são 2,83(2) Å em **4** e 2,87(2) Å em **5**. Ambas são menores quando comparadas às ligações In–In (3,00 Å) no cluster tetraédrico In₄R₄, [R = C(SiMe₃)₃]^[33]. Porém correspondem exatamente ao valor médio observado para os derivados tetraalquil- ou tetraarildiindano (R₂In–InR₂) que possuem ligações simples In–In.^[65]

Os comprimentos de ligação In–X [X = Cl (**4**) e Br (**5**)] são de 2,56(2) Å para o composto **4** e de 2,70(1) Å para o composto **5**. Estes valores estão em conformidade com a literatura.^[66-68]

Os comprimentos de ligação In–C são de 2,21(1) Å nos compostos **4** e **5**, e são um pouco menores que aquelas encontradas no cluster tetraédrico In₄R₄, [R = C(SiMe₃)₃], que possuem 2,25 Å de comprimento. Isto pode ser causado pelo aumento do estado de oxidação dos átomos de índio centrais.

Provavelmente, devido a repulsão estérica entre os substituintes volumosos tris(trimetilsilil)metano, os grupos In–In–C aproximam-se da linearidade nos dois compostos. O ângulo entre os referidos átomos é de 149,91(3)° no composto **4** e de 148,4(2)° no composto **5**.

A Tabela 19 reúne as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **4** e **5**.

Tabela 19. Dados cristalográficos e refinamento estrutural de **4** e **5**

	4	5
Fórmula	C ₄₆ H ₁₂₂ Cl ₄ In ₄ Si ₁₂	C ₄₆ H ₁₂₂ Br ₄ In ₄ Si ₁₂
Sistema cristalino	Ortorrômico	Tetragonal
Grupo espacial ^[59]	<i>Fddd</i> (nº 70)	<i>I4₁/amd</i> (nº 141)
Temperatura (K)	153(2)	153(2)
<i>a</i> (Å)	24,78(23)	17,65(11)
<i>b</i> (Å)	25,12(24)	17,65(11)
<i>c</i> (Å)	26,26(25)	26,79(23)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
<i>V</i> (10 ⁻³⁰ m ³)	16343,5(27)	8348,13(10)
<i>Z</i>	16	16
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,360	1,470
μ (mm ⁻¹)	1,450	3,206
Dimensões do cristal	0,12 x 0,09 x 0,06	0,18 x 0,12 x 0,09
Radiação	Mo K α ; monocromador de grafite	Mo K α ; monocromador de grafite
Faixa θ para coleta de dados (°)	1,50 $\leq \theta \leq$ 30,05	1,40 $\leq \theta \leq$ 30,00
Faixas de indexação	-34 $\leq h \leq$ 34, -35 $\leq k \leq$ 35, -36 $\leq l \leq$ 36	-24 $\leq h \leq$ 24, -24 $\leq k \leq$ 24, -37 $\leq l \leq$ 37
Reflexões observadas	4619	2370
Reflexões independentes (<i>R</i> _{int})	5975 (0,0547)	3234 (0,0693)
Parâmetros	254	132
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o [I > 2\sigma(I)]$	0,053	0,043
$w_2 = \{\sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \sum F_o ^2\}^{1/2}$ (todos os dados)	0,165	0,120
Densidade eletrônica residual mínima/máxima (10 ³⁰ e m ⁻³)	2,486/-0,954	2,360/-0,453

3.3.5 Composto [RIn(Br)SePh]₂ (7), R = C(SiMe₃)₃

O composto **7** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (nº 14 – *International Tables for Crystallography*)^[59] e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária. Este grupo espacial é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue $2/m$. Analisando-se as reflexões coletadas, mais especificadamente a classe integral (hkl), verifica-se que não ocorrem extinções sistemáticas nesta classe. Desta observação deduz-se que a cela unitária está atrelada ao tipo de Bravais P . A Tabela 20 mostra as condições de reflexão observadas para as classes integral, zonal e serial, vinculadas ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria cristalográficos n e 2_1 para o composto **7**.

Tabela 20. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/n$ (nº 14, *International Tables for Crystallography*)^[59]

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	–	tipo Bravais P
Zonal	$h0l$	$h + l = 2n$	operador n
Serial	$0k0$	$k = 2n$	operador 2_1

A estrutura molecular de **7** consiste de unidades [RIn(Br)SePh]₂, [R = C(SiMe₃)₃], como constituintes da cela unitária. A parte assimétrica é constituída por uma molécula inteira do composto e uma molécula de solvente (n -hexano). A Figura 25 representa uma projeção ORTEP^[63] da molécula [RIn(Br)SePh]₂ com a simbologia respectiva dos átomos.

No composto **7**, o átomo de índio está coordenado a um átomo de bromo e um grupamento tris(trimetilsilil)metano em posições terminais e a dois grupos fenil seleneto. Os átomos de selênio atuam em ponte para formar o composto dimérico. Desta forma, o íon metálico apresenta uma geometria tetraédrica.

Na Tabela 21 verificam-se os comprimentos de ligação e ângulos mais relevantes para a análise estrutural do composto **7**. Observa-se que o comprimentos de ligação In1–Br1, In1–Se1, In1–Se2; In2–Se1, In2–Se2 são de 2,50(2) Å, 2,68(2) Å, 2,70(1) Å, 2,70(2) Å e 2,72(2) Å, respectivamente.

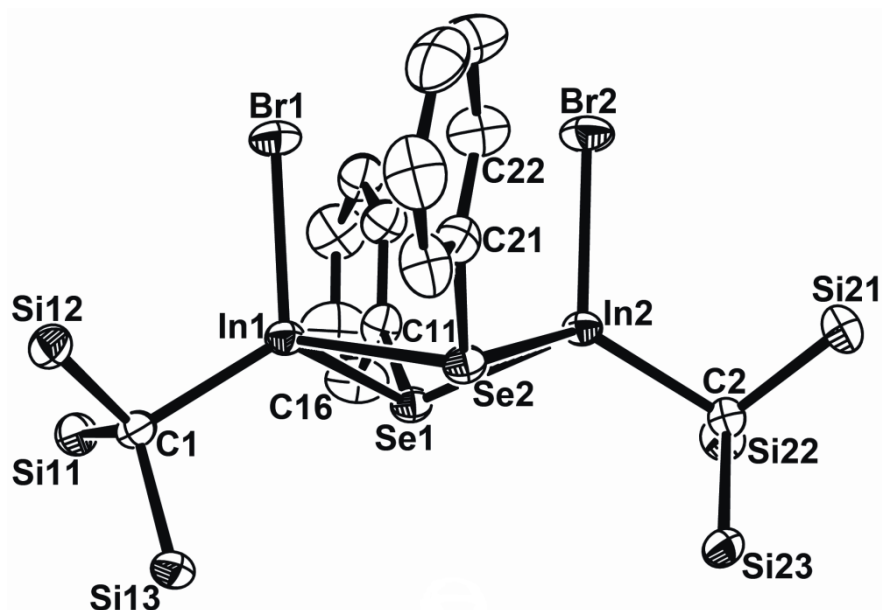


Figura 25. Projeção ORTEP^[63] para a unidade assimétrica do composto **7**. Os grupos metila e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos são mostrados com 50% de probabilidade ocupacional das elipsóides térmicas.

Tabela 21. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **7**. Desvios padrão entre parênteses

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In1—Br1	2,50(2)	In1—Se1—In2	89,76(4)
In1—C1	2,19(2)	In1—Se2—In2	88,83(3)
In1—Se1	2,68(2)	In1—Se1—C11	108,71(4)
In1—Se2	2,70(1)	In1—Se2—C21	103,39(4)
In2—Br2	2,50(2)	Se1—In1—Se2	84,19(3)
In2—Se1	2,70(2)	Se1—In2—Se2	83,53(3)
In2—Se2	2,72(2)	Br1—In1—Se1	106,89(3)
In2—C2	2,18(2)	Br1—In1—Se2	101,72(3)
Se1—C11	1,94(1)	C1—In1—Se1	116,73(4)
Se2—C21	1,93(1)	C1—In1—Se2	122,07(4)
		In2—Se1—C11	111,35(4)
		In2—Se2—C21	115,68(4)
		Br2—In2—Se1	108,08(3)
		Br2—In2—Se2	107,45(3)
		C2—In2—Se1	115,20(4)
		C2—In2—Se2	119,47(4)

Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária do composto **7**, mostrado na Figura 26, é possível encontrar uma relação entre ambas. Verificam-se quatro fórmulas elementares na cela unitária e a presença de centros de inversão (*i*) e eixos helicoidais (2_1).

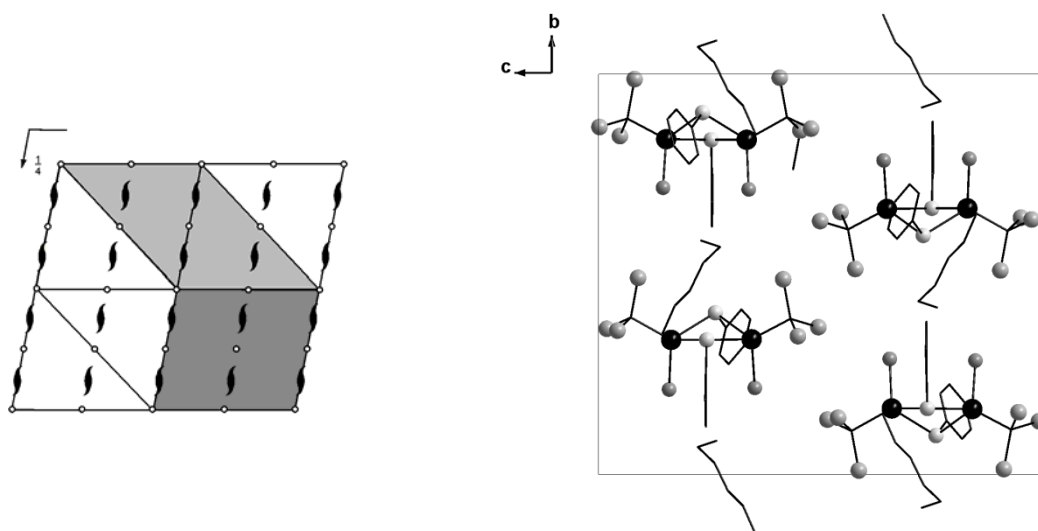


Figura 26. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclínica, vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$ (esquerda, cinza claro) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclínica do composto **7** (direita). Para maior clareza, excluíram-se os átomos de hidrogênio (aromáticos e do solvato) e os grupos metila (SiMe_3).

3.3.6 Composto [RIn(Br)TePh]₂ (**8**), R = C(SiMe₃)₃

O composto **8** cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial *Pbcn* (nº 60 – *International Tables for Crystallography*)^[59] e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária. Este grupo espacial apresenta simetria de Laue *mmm*. Analisando-se as reflexões coletadas, mais especificadamente a classe integral (*hkl*), verifica-se que não ocorrem extinções sistemáticas nesta classe. Desta observação deduz-se que a cela unitária está atrelada ao tipo de Bravais *P*. A Tabela 22 mostra as condições de reflexão observadas para as classes integral, zonal e serial, vinculadas ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria cristalográficos pertinentes ao grupo espacial monoclinico *Pbcn* para o composto **8**.

Tabela 22. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão *Pbcn* (nº 60, *International Tables for Crystallography*).^[59]

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	<i>hkl</i>	–	tipo Bravais <i>P</i>
Zonal	<i>0kl</i>	$k = 2n$	operador <i>b</i>
Zonal	<i>h0l</i>	$l = 2n$	operador <i>c</i>
Zonal	<i>hk0</i>	$h + k = 2n$	operador <i>n</i>
Serial	<i>h00</i>	$h = 2n$	operador 2
Serial	<i>0k0</i>	$k = 2n$	operador 2 ₁
Serial	<i>00l</i>	$l = 2n$	operador 2 ₁

A estrutura molecular de **8** consiste de unidades [RIn(Br)TePh]₂, [R = C(SiMe₃)₃], como constituintes da cela unitária. A parte assimétrica é constituída por uma molécula inteira do composto. A Figura 27 representa uma projeção ORTEP^[63] da molécula [RIn(Br)TePh]₂ com a simbologia respectiva dos átomos.

No composto **8**, o átomo de índio está coordenado a um átomo de bromo e um grupamento tris(trimetilsilil)metano em posições terminais e a dois grupos fenil telureto. Os átomos de telúrio atuam em ponte para formar o composto dimérico. Desta forma, o átomo de índio apresenta uma geometria tetraédrica.

Na Tabela 23 verificam-se os comprimentos de ligação e ângulos mais relevantes para a análise estrutural do composto **8**. Observa-se que o comprimentos de ligação In1–Br1, In1–Te1, In1–Te2; In2–Te1, In2–Te2 são de 2,51(3) Å, 2,88(3) Å, 2,87(4) Å, 2,88(1) Å e 2,91(4) Å, respectivamente.

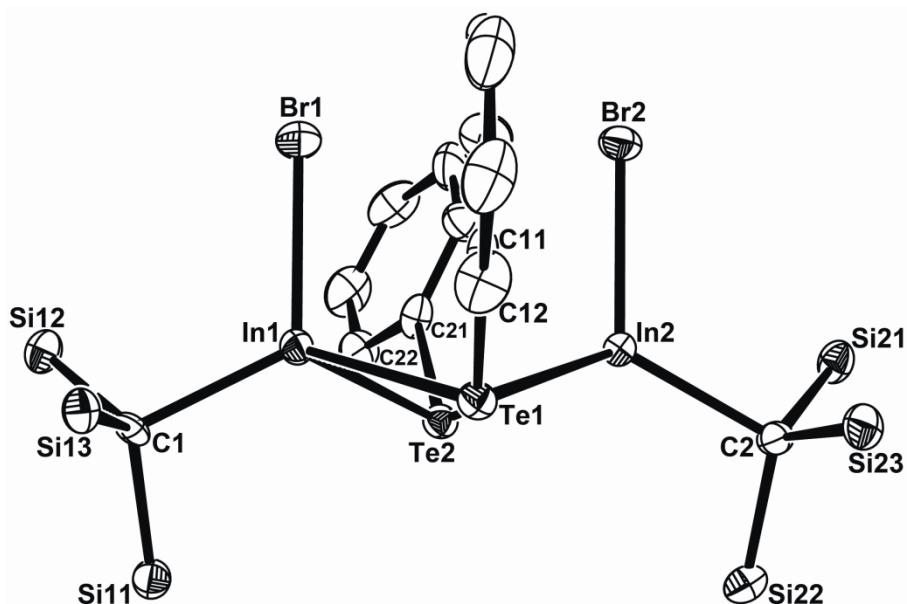


Figura 27. Projeção ORTEP^[63] para a unidade assimétrica do composto **8**. Os grupos metila e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Os átomos são mostrados com 50% de probabilidade ocupacional das elipsóides térmicas.

Tabela 23. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **8**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In1—Br1	2,51(3)	In1—Te1—In2	85,78(5)
In1—C1	2,20(3)	In1—Te2—In2	85,24(6)
In1—Te1	2,88(3)	In1—Te1—C11	104,17(8)
In1—Te2	2,87(4)	In1—Te2—C21	105,02(7)
In2—Br2	2,51(3)	Te1—In1—Te2	86,77(6)
In2—Te1	2,88(5)	Te1—In2—Te2	86,11(6)
In2—Te2	2,92(2)	Br1—In1—Te1	105,98(6)
In2—C2	2,20(3)	Br1—In1—Te2	104,26(6)
Te1—C11	2,12(2)	C1—In1—Te1	118,89(8)
Te2—C21	2,12(2)	C1—In1—Te2	118,86(7)
		In2—Te1—C11	107,82(7)
		In2—Te2—C21	111,11(7)
		Br2—In2—Te1	105,10(6)
		Br2—In2—Te2	106,12(7)
		C2—In2—Te1	119,64(7)
		C2—In2—Te2	116,15(7)

Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária do composto **8**, mostrado na Figura 28, é possível encontrar uma relação entre ambas. Verificam-se quatro fórmulas elementares na cela unitária e a presença de centros de inversão (*i*), eixos helicoidais (2_1), planos de

deslizamento axial (c) na direção do eixo z e planos de deslizamento diagonal (n). Os planos de deslizamento axial (b) na direção do eixo y não aparecem na projeção abaixo.

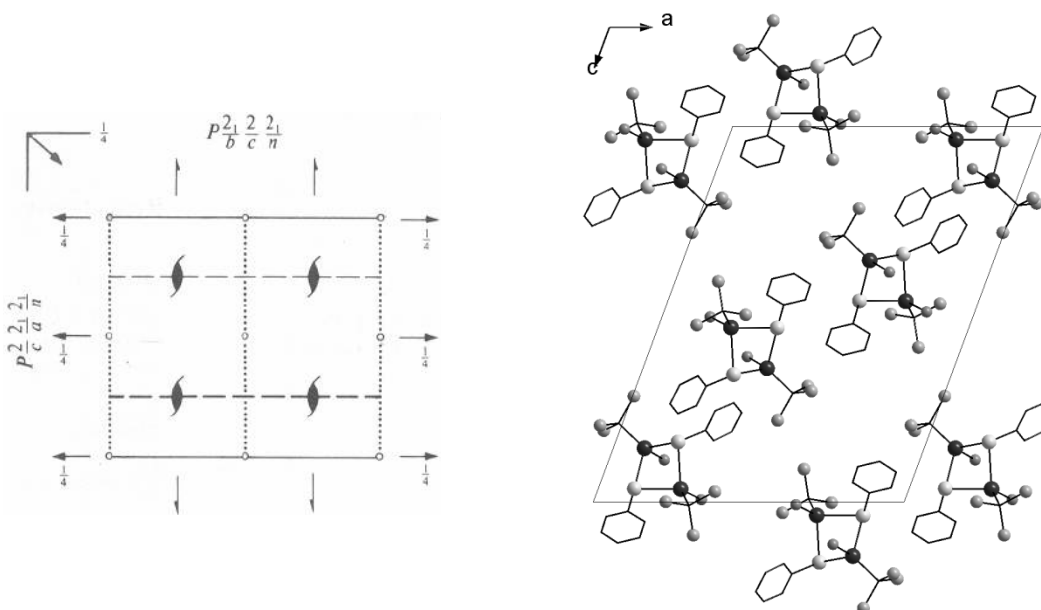


Figura 28. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $Pbcn$ (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclinica do composto **8** (direita) na direção cristalográfica $(0\ 1\ 0)$. Para maior clareza, excluíram-se os grupos metila e os átomos de hidrogênio aromáticos.

Os compostos **7** e **8** possuem heterociclos de 4 membros In_2Se_2 (**7**) ou In_2Te_2 (**8**) em seus centros moleculares com os átomos de bromo ligados em uma posição terminal em cada átomo de índio. As moléculas não possuem um centro de simetria como esperado para estes compostos heterocíclicos. Em vez disso, os átomos de bromo ligados aos átomos de índio e os grupos fenila aos átomos de calcogênio estão no mesmo lado do heterociclo interno (relação *cis* entre si).

Este arranjo pode ser favorecido pelos grupos volumosos tris(trimetilsilil)metil possuírem a menor interação estérica possível nesta estrutura em particular.

Como resultado do arranjo dos substituintes ao redor dos átomos de índio, pode ser verificado um forte deslocamento dos eixos In–In nos dois compostos. O composto **7** apresentou um deslocamento de $40,2^\circ$ e o composto **8** de $35,7^\circ$.

Os valores das distâncias médias In–Se ($2,70\ \text{Å}$), In–Te ($2,89\ \text{Å}$) estão um pouco acima da soma dos raios de covalentes^[64] para estes átomos (In–Se = $2,63\ \text{Å}$, In–Te = $2,82\ \text{Å}$), mas estão dentro dos comprimentos de ligação

característicos para átomos de calcogênio tricoordenados^[69-71]. O valor da distância média e In–Br (2,51 Å) está dentro da soma dos raios covalentes^[64], que é de 2,60 Å, e para átomos de bromo terminal^[69, 72].

O composto **7** apresenta ângulos médios In–Se–In de 89,3° e Se–In–Se de 83,9°. O composto **8** apresenta ângulos médios In–Te–In de 86,8° e Te–In–Te de 87,5°. Devido ao considerável deslocamento dos planos In₂E₂ nos compostos **7** e **8**, [E = Se (**7**) e Te (**8**)], todos os ângulos dos anéis são menores que 90°. Neste caso, os ângulos ao redor dos átomos de índio são maiores no exemplo com telúrio. Claramente, isto é devido aos raios relativamente maiores dos átomos de telúrio.

A Tabela 24 reúne as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **7** e **8**.

Tabela 24. Dados cristalográficos e refinamento estrutural de **7** e **8**.

	7	8
Fórmula	C ₃₈ H ₇₈ Br ₂ In ₂ Si ₆ Se ₂	C ₃₂ H ₆₄ Br ₂ In ₂ Si ₆ Te ₂
Temperatura (K)	153(2)	153(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico
Grupo espacial ^[59]	<i>P2₁/n</i> (n° 14)	<i>Pbcn</i> (n° 60)
<i>a</i> (Å)	13,71(1)	17,35(1)
<i>b</i> (Å)	18,79(2)	14,09(1)
<i>c</i> (Å)	20,75(2)	21,51(2)
α (°)	90	90
β (°)	94,68(2)	90
γ (°)	90	90
<i>V</i> (10 ⁻³⁰ m ³)	5327,7(8)	5259,1(7)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,560	1,670
μ (mm ⁻¹)	3,891	3,644
Dimensões do cristal	0,25 x 0,06 x 0,03	0,18 x 0,12 x 0,07
Radiação	Mo K α ; monocromador de grafite	Mo K α ; monocromador de grafite
Faixa θ para coleta de dados (°)	1,46 \leq θ \leq 30,03	1,86 \leq θ \leq 28,05
Faixas de indexação	-19 \leq <i>h</i> \leq 19, -26 \leq <i>k</i> \leq 26, -28 \leq <i>l</i> \leq 29	-22 \leq <i>h</i> \leq 22, -18 \leq <i>k</i> \leq 18, -27 \leq <i>l</i> \leq 28
Reflexões observadas	8589	5118
Reflexões independentes (<i>R</i> _{int})	15449 (0,0734)	6377 (0,0762)
Parâmetros	471	244
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o [I > 2\sigma(I)]$	0,0390	0,0415
$w_2 = \{ \sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \sum F_o ^2 \}^{1/2}$ (todos os dados)	0,0687	0,0939
Densidade eletrônica residual mínima/máxima (10 ³⁰ e m ⁻³)	1,072/-0,557	0,926/-0,732

3.3.7 Composto $[\text{RIn}(\mu\text{-SPh})(\text{SPh})_2]_2$ (**9**), $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$

O composto **9** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (nº 14 – *International Tables for Crystallography*)^[59] e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária. Este grupo espacial é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue $2/m$. Analisando-se as reflexões coletadas, mais especificadamente a classe integral (hkl), verifica-se que não ocorrem extinções sistemáticas nesta classe. Desta observação deduz-se que a cela unitária está atrelada ao tipo de Bravais P . A Tabela 25 mostra as condições de reflexão observadas para as classes integral, zonal e serial, vinculadas ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria cristalográficos pertinentes ao grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ para o composto **9**.

Tabela 25. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/n$ (nº 14, *International Tables for Crystallography*)^[59]

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

A estrutura molecular de **9** consiste de unidades $[\text{RIn}(\mu\text{-SPh})(\text{SPh})_2]$, $[\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$, como constituintes da cela unitária. A parte assimétrica é constituída por uma molécula inteira do composto. A Figura 29 representa uma projeção ORTEP^[63] da molécula $[\text{RIn}(\mu\text{-SPh})(\text{SPh})_2]$ com a simbologia respectiva dos átomos. Por se tratar de uma molécula centrossimétrica, a segunda parte da molécula foi gerada pelo operador de simetria $\# = 1-x; 1-y; -z$.

No composto **9**, o átomo de índio está coordenado a um grupamento fenil sulfeto e a um grupamento tris(trimetilsilil)metano em posições terminais e a outros dois grupos fenil sulfeto em ponte. Os átomos de enxofre atuam em ponte para formar o composto dimérico. Desta forma, o átomo de índio apresenta uma geometria tetraédrica. Os átomos de $\text{In}1$, $\text{In}1\#$, $\text{S}1$ e $\text{S}1\#$ são equiplanares, como pode ser esperado para moléculas com o heterociclo In_2S_2 devido a menor interação estérica dos substituintes nesta organização estrutural.

Na Tabela 26 verificam-se os comprimentos de ligação e ângulos mais relevantes para a análise estrutural do composto **9**. Observa-se que os

comprimentos de ligação In1–S1, In1–S2, In1–S1#, são de 2,63(1) Å, 2,45(1) Å e 2,56(2) Å, respectivamente.

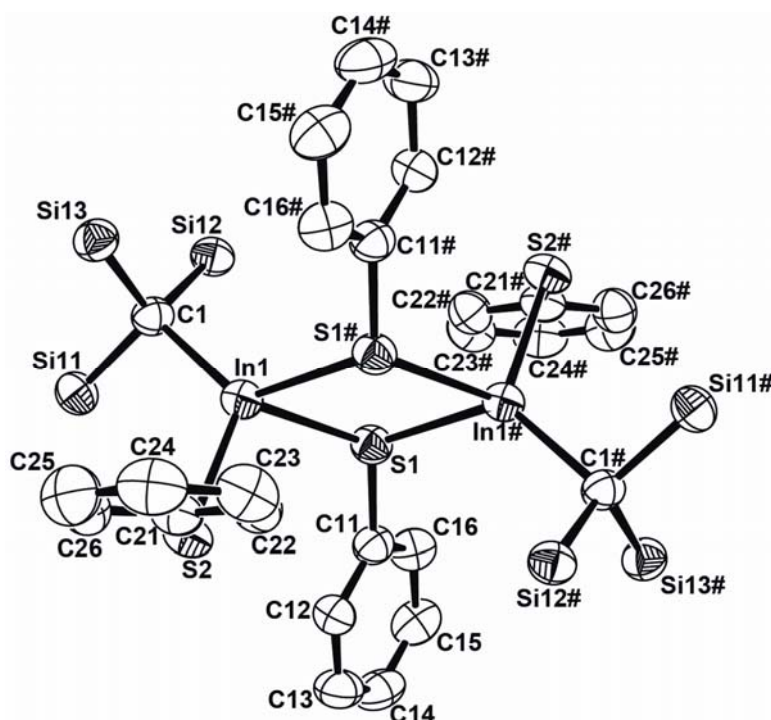


Figura 29. Projeção ORTEP^[63] para a unidade assimétrica do composto **9**. Os grupos metila e os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para maior clareza. Os átomos são mostrados com 50% de probabilidade ocupacional das elipsóides térmicas.

Tabela 26. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **9**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In1–S1	2,63(1)	S1–In1–S1#	78,90(2)
In1–C1	2,20(1)	In1–S1#–In1#	101,11(2)
In1–S2	2,45(1)	In1–S1–C11	120,47(2)
In1–S1#	2,56(2)	In1–S2–C21	105,65(2)
S1–C11	1,79(1)	C1–In1–S1	112,60(2)
S2–C21	1,79(1)	C1–In1–S1#	127,79(2)
		C1–In1–S2	120,77(2)

= 1-x; 1-y; -z

Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária do composto **9**, mostrado na Figura 30, é possível encontrar uma relação entre ambas. Verificam-se quatro fórmulas elementares na cela unitária e a presença de centros de inversão (i) e eixos helicoidais (2_1).

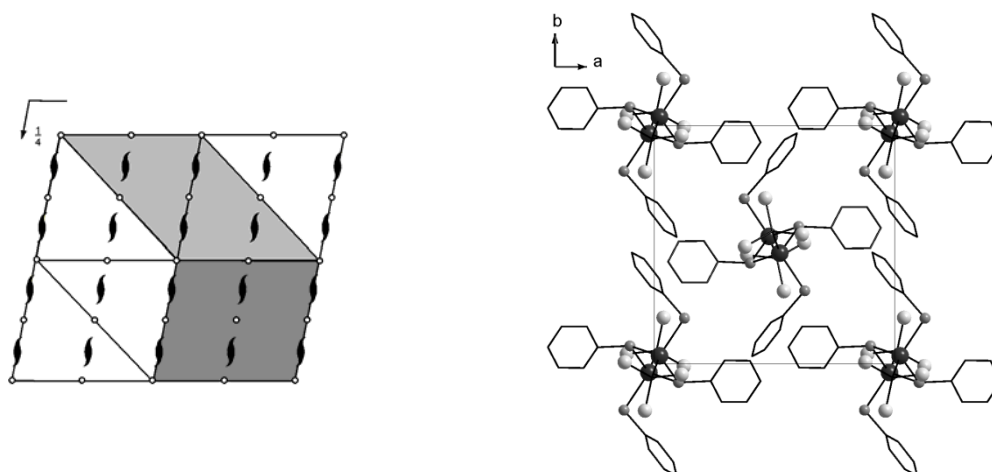


Figura 30. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$ (esquerda, cinza claro) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **9** (direita) na direção cristalográfica (0 0 1). Para maior clareza, excluíram-se os grupos metila e os átomos de hidrogênio aromáticos.

3.3.8 Composto $[\text{RIn}(\mu\text{-SePh})(\text{SePh})_2]_2$ (**10**), $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$

O composto **10** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14 – *International Tables for Crystallography*)^[59] e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária. Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue 2/m. Os dois operadores de simetria contidos no grupo (2_1 e i) referem-se a um eixo de rotação-translação (2_1) na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e ao centro de inversão, respectivamente. Os dados contidos na Tabela 27 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial pertinentes aos operadores de simetria do grupo espacial monoclinico $P2_1/c$.

Tabela 27. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$ (nº 14, *International Tables for Crystallography*)^[59]

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	–	Tipo Bravais P
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	Operador c
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador 2_1
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador 2_1

A estrutura molecular de **10** consiste de unidades $[\text{RIn}(\mu\text{-SePh})\text{SePh}]_2$, $[\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$, como constituintes da cela unitária. A parte assimétrica é constituída por uma molécula inteira do composto. A Figura 31 representa uma projeção ORTEP^[63] da molécula $[\text{RIn}(\mu\text{-SePh})\text{SePh}]_2$ com a simbologia respectiva dos átomos.

No composto **10**, o átomo de índio está coordenado a um grupamento fenil seleneto e a um grupamento tris(trimetilsilil)metano em posições terminais e a outros dois grupos fenil seleneto em ponte. Os átomos de selênio atuam em ponte para formar o composto dimérico. Desta forma, o átomo de índio apresenta nesta estrutura uma geometria tetraédrica.

Na Tabela 28 verificam-se os comprimentos de ligação e ângulos mais relevantes para a análise estrutural do composto **10**. Observa-se que os comprimentos de ligação In1–Se1, In1–Se2, In1–Se3, In2–Se1, In2–Se2 e In2–Se4 são de 2,75(4) Å, 2,73(4) Å, 2,55(4) Å, 2,76(4) Å, 2,73(4) Å e 2,55(4) Å, respectivamente.

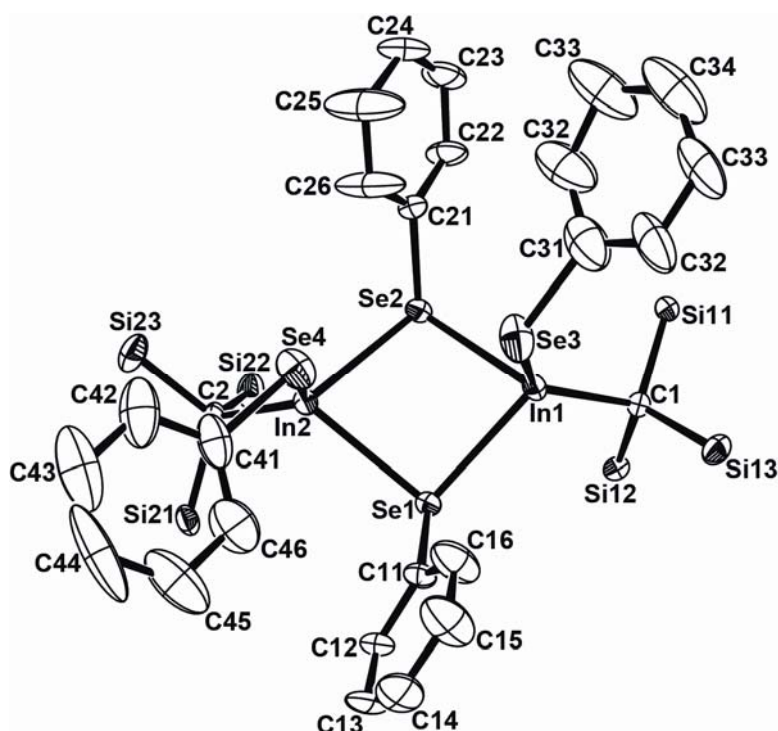


Figura 31. Projeção ORTEP^[63] para a unidade assimétrica do composto **10**. Os grupos metila e os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para maior clareza. Os átomos são mostrados com 50% de probabilidade ocupacional das elipsóides térmicas.

Tabela 28. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **10**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In1—Se1	2,75(4)	In1—Se1—In2	91,83(6)
In1—Se2	2,73(4)	In1—Se2—In2	92,92(6)
In1—Se3	2,55(4)	In1—Se1—C11	111,50(8)
In2—Se1	2,76(4)	In1—Se2—C21	109,00(7)
In2—Se2	2,73(4)	In1—Se3—C31	111,93(7)
In2—Se4	2,55(4)	In2—Se4—C41	107,48(7)
In1—C1	2,21(2)	C1—In1—Se1	112,41(7)
In2—C2	2,21(2)	C1—In1—Se2	116,85(7)
Se1—C11	1,91(2)	In2—Se1—C11	106,40(7)
Se2—C21	1,92(2)	In2—Se2—C21	111,96(8)
Se3—C31	1,88(2)	Se1—In1—Se2	79,26(5)
Se4—C41	1,92(3)	Se1—In1—Se3	106,08(6)
		Se1—In2—Se2	79,13(5)
		Se1—In2—Se4	102,04(5)
		Se2—In1—Se3	99,73 (5)
		Se2—In2—Se4	103,97(6)

Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária do composto **10**, mostrado na Figura 32, é possível encontrar uma relação entre ambas. Verificam-se quatro fórmulas elementares na cela unitária e a presença de centros de inversão (i) e eixos helicoidais (2_1).

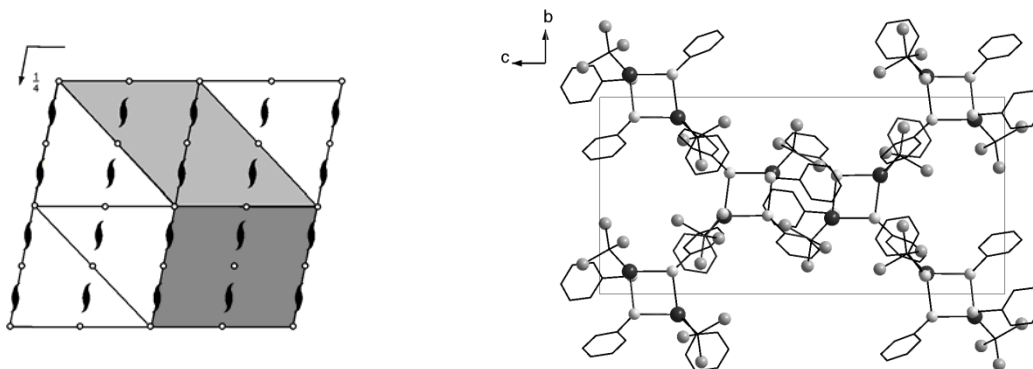


Figura 32. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1/c$ (esquerda, cinza escuro) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **10** (direita) na direção cristalográfica (1 0 0). Para maior clareza, excluíram-se os grupos metila e os átomos de hidrogênio aromáticos.

3.3.9 Composto $[\text{RIn}(\mu\text{-TeAr})(\text{TeAr})_2]_2$ (**12**), $[\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$

O composto **12** cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ (nº 2 – *International Tables for Crystallography*)^[59] e inclui duas unidades assimétricas na cela unitária. A ausência de uma simetria, nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária em questão. Após realizar uma análise das condições de reflexão, não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$.

A estrutura molecular de **12** consiste de unidades $[\text{RIn}(\mu\text{-TeAr})\text{TeAr}]_2$, $[\text{Ar} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4; \text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$, como constituintes da cela unitária. A parte assimétrica é constituída por uma molécula inteira do composto. A Figura 33 representa uma projeção ORTEP^[63] da molécula $[\text{RIn}(\mu\text{-TeAr})\text{TeAr}]_2$ com a simbologia respectiva dos átomos.

No composto **12**, o átomo de índio está coordenado a um substituinte p -toluil telureto e a um grupamento tris(trimetilsilil)metano em posições terminais e a outros dois grupos p -toluil telureto em ponte. Os átomos de telúrio atuam em ponte para formar o composto dimérico. Analogamente às demais estruturas desta tese, o átomo de índio apresenta nesta estrutura uma geometria tetraédrica.

Na Tabela 29 verificam-se os comprimentos de ligação e ângulos mais relevantes para a análise estrutural do composto **12**. Observa-se que os comprimentos de ligação In1–Te1, In1–Te2, In1–Te3, In2–Te1, In2–Te2 e In2–Te4 são de 2,95(9) Å, 2,94(8) Å, 2,76(8) Å, 2,93(7) Å, 2,90(7) Å e 2,76(8) Å, respectivamente.

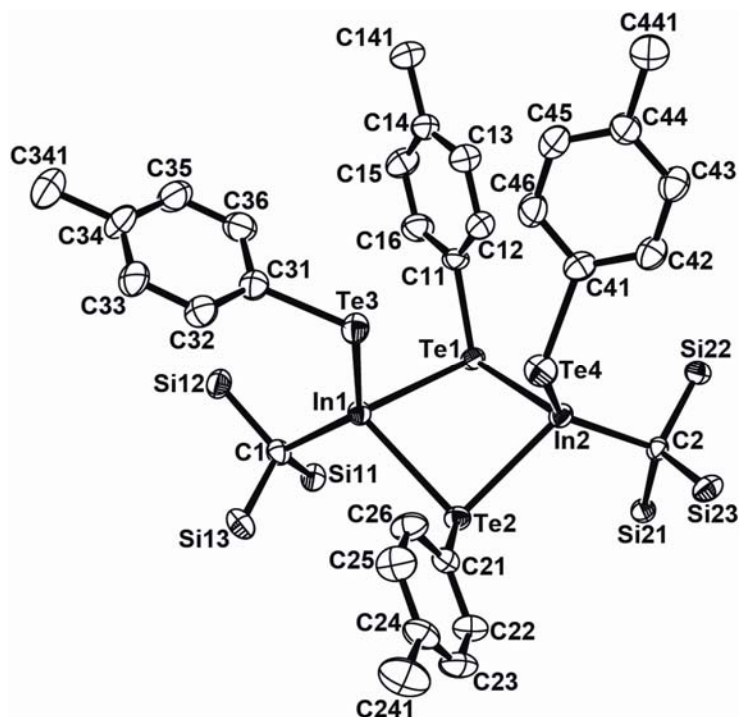


Figura 33. Projeção ORTEP^[63] para a unidade assimétrica do composto **12**. Os grupos metila (do substituinte SiMe₃) e os átomos de hidrogênio aromáticos foram omitidos para maior clareza. Os átomos são mostrados com 50% de probabilidade ocupacional das elipsóides térmicas.

Em relação ao operador de inversão de simetria (i) pertinente ao sistema triclinico e a projeção do conteúdo da célula unitária do composto **12**, verifica-se uma analogia entre ambas. A Figura 34 ilustra o diagrama da *International Tables for Crystallography*^[59] e a projeção da célula unitária do composto **12**.

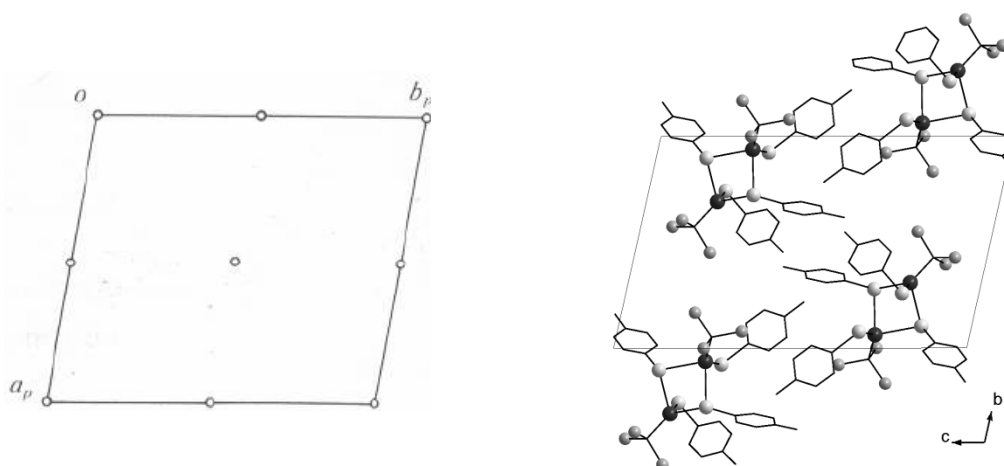


Figura 34. Operador de simetria, contido na célula unitária triclinica, vinculado ao grupo espacial $P\bar{1}$ (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária triclinica do composto **12** (direita) na direção cristalográfica (1 0 0). Os grupos metila (do substituinte SiMe₃) e os átomos de hidrogênio aromáticos foram excluídos para maior clareza.

Tabela 29. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **12**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In1—Te1	2,95(9)	In1—Te1—In2	87,26(12)
In1—Te2	2,94(8)	In1—Te2—In2	88,02(12)
In1—Te3	2,76(8)	In1—Te1—C11	97,42(15)
In2—Te1	2,93(7)	In1—Te2—C21	111,65(14)
In2—Te2	2,90(7)	In1—Te3—C31	106,44(15)
In2—Te4	2,76(8)	In2—Te4—C41	112,72(15)
In1—C1	2,23(5)	C1—In1—Te1	117,10(16)
In2—C2	2,22(5)	C1—In1—Te2	111,12(15)
Te1—C11	2,12(5)	In2—Te1—C11	109,49(14)
Te2—C21	2,13(4)	In2—Te2—C21	109,55(16)
Te3—C31	2,12(5)	Te1—In1—Te2	81,94(11)
Te4—C41	2,13(4)	Te1—In1—Te3	100,25(13)
		Te1—In2—Te2	82,97(11)
		Te1—In2—Te4	115,22(13)
		Te2—In1—Te3	104,98 (12)
		Te2—In2—Te4	94,68(13)

As estruturas dos compostos **9**, **10** e **12** possuem heterociclos de 4 membros In_2S_2 , In_2Se_2 ou In_2Te_2 em seus centros moleculares com outras duas unidades do substituinte fenil sulfeto (**9**), fenil seleneto (**10**) ou *p*-toluil telureto (**12**) ligadas diretamente ao centro metálico em posição terminal.

No composto **9**, os grupos fenila, ligados aos átomos de enxofre, e os ligantes volumosos tris(trimetilsilil)metil, ligados diretamente aos átomos de índio, estão em lados opostos do plano In_2S_2 (relação *trans* entre si).

Diferentemente, as moléculas dos compostos **10** e **12** não possuem um centro de simetria como esperado para estes compostos heterocíclicos. Em vez disso, os grupos fenila ligados aos átomos de selênio ou telúrio estão posicionados no mesmo lado do plano In_2E_2 (E = Se, Te) possuindo uma relação *cis* entre si. Nestas estruturas, o arranjo é favorecido pelos grupos volumosos tris(trimetilsilil)metil que possuem a menor interação estérica possível nesta posição.^[73]

Através do arranjo dos substituintes ao redor dos átomos de índio nos compostos **10** e **12**, pode ser verificado um pequeno deslocamento dos planos (média de deslocamento de 40 °) que contém o heterociclo In_2E_2 (E = Se e Te) nos dois compostos.

Os valores das distâncias médias terminais In–S (2,45 Å) no composto **9**, In–Se (2,55 Å) no composto **10** e In–Te (2,76 Å) no composto **12** estão dentro da soma dos raios covalentes^[64] para estes átomos, que são de 2,51 Å para In–S, 2,63 Å para In–Se e 2,82 Å para In–Te.

Os valores das distâncias médias In– μ –S (2,60 Å), In– μ –Se (2,70 Å), In– μ –Te (2,89 Å) estão um pouco acima da soma dos raios de covalentes para estes átomos, mas estão dentro dos comprimentos de ligação característicos para átomos de calcogênio tricoordenados^[69-71].

O composto **9** apresenta ângulos In1–S1–In1# de 101,1° e S1–In1–S1# de 78,9°. O composto **10** apresenta ângulos In1–Se1–In2 de 91,8° e Se1–In1–Se2 de 79,3°. O composto **12** apresenta ângulos In1–Te1–In1 de 87,3° e Te1–In1–Te2 de 81,9°.

A estrutura do composto **9** é centrossimétrica e apresenta os substituintes com relação *trans* entre si. Desta forma, não ocorre o deslocamento do plano In₂S₂. Verifica-se que os átomos In₂S₂ são equiplanares.

Nos compostos **10** e **12**, devido ao considerável deslocamento dos planos In₂E₂, [E = Se (**10**) e Te (**12**)], todos os ângulos ao redor do átomo de índio são próximos de 90 °.

A Tabela 30 reúne as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **9**, **10** e **12**.

Tabela 30. Dados cristalográficos e refinamento estrutural de **9**, **10** e **12**.

	9	10	12
Fórmula	C ₄₄ H ₇₄ In ₂ Si ₆ S ₄	C ₄₄ H ₇₄ In ₂ Si ₆ Se ₄	C ₄₈ H ₈₂ In ₂ Si ₆ Te ₄
Temperatura (K)	153(2)	153(2)	153(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial ^[59]	<i>P2₁/n</i> (nº 14)	<i>P2₁/c</i> (nº 14)	<i>P$\bar{1}$</i> (nº 2)
<i>a</i> (Å)	13,75(8)	19,11(30)	10,51(33)
<i>b</i> (Å)	12,97(6)	12,04(19)	13,94(44)
<i>c</i> (Å)	15,91(10)	24,77(39)	22,02(68)
α (°)	90	90	100,73(6)
β (°)	108,59(4)	91,36(3)	95,64(6)
γ (°)	90	90	104,47(6)
<i>V</i> (10 ⁻³⁰ m ³)	2687,7(38)	5698,51(16)	3031,97(78)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,40	1,53	1,72
μ (mm ⁻¹)	1,176	3,518	2,794
Dimensões do cristal	0,25 x 0,12 x 0,12	0,18 x 0,06 x 0,06	0,12 x 0,06 x 0,06
Radiação	Mo K α ; monocromador de grafite	Mo K α ; monocromador de grafite	Mo K α ; monocromador de grafite
Faixa θ para coleta de dados (°)	1,70 \leq θ \leq 26,20	1,60 \leq θ \leq 31,43	1,50 \leq θ \leq 30,04
Faixas de indexação	-17 \leq <i>h</i> \leq 16 -16 \leq <i>k</i> \leq 15 -19 \leq <i>l</i> \leq 19	-27 \leq <i>h</i> \leq 27 -17 \leq <i>k</i> \leq 16 -35 \leq <i>l</i> \leq 35	-14 \leq <i>h</i> \leq 14 -19 \leq <i>k</i> \leq 19 -30 \leq <i>l</i> \leq 30
Reflexões observadas	2900	11039	12181
Reflexões independentes	3518 (0,0502)	17447 (0,0750)	17445 (0,0404)
(<i>R</i> _{int})			
Parâmetros	263	578	563
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o [I > 2\sigma(I)]$	0,0360	0,0717	0,0464
$w_2 = \{ \sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \sum F_o ^2 \}^{1/2}$	0,094	0,185	0,108
(todos os dados)			
Densidade eletrônica residual mínima/máxima (10 ³⁰ e m ⁻³)	0,470/-0,478	3,084/-1,262	1,393/-1,566

3.4. Discussão espectroscópica

3.4.1. Discussão espectroscópica de ^1H RMN e ^{13}C RMN

As amostras de RMN dos compostos **1–3** foram preparadas em atmosfera aberta. Utilizou-se difenil disseleneto como padrão interno para RMN de ^{77}Se . As amostras foram preparadas em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

As amostras dos compostos **4–12**, preparadas para análise de RMN (tubos de RMN), MS (capilares de quartzo) e p.f. (capilares de vidro comum), foram isoladas e seladas sob atmosfera de argônio extremamente puro. As amostras para RMN foram dissolvidas em C_6D_6 , C_7D_8 ou THF- d_8 .

De certa forma, os espectros dos complexos sintetizados são bastante similares. Portanto, selecionou-se apenas alguns exemplos dos mesmos para ilustração, os quais se encontram no Anexo 1 (página 122).

O espectro de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se dos complexos metilida dialquilselenônio de tribrometo de índio (**1**, **2** e **3**) são ligeiramente distintos.

Os espectros de RMN dos compostos **1–3** mostram sinais de ressonância do grupo metilida a $\delta = 2,42 \pm 0,05$ ppm (^1H) e $\delta = 22,33 \pm 0,04$ ppm (^{13}C). O grupo metilida (grupo CH_2 ligado diretamente ao átomo de índio) é difícil de ser detectado no espectro de ressonância ^{13}C devido ao grande momento quadrupolo do átomo de índio ($I = 9/2$); Entretanto, após um grande número de varreduras e utilizando-se um parâmetro maior de alargamento de linha ($LB = 20$; do inglês: “*line broadening*”), foi possível detectá-lo para os compostos **2** e **3**.

Os compostos **1–3** possuem um átomo de selênio assimétrico. De acordo com esta afirmação, detectou-se, em **1**, hidrogênios benzílicos e metilida magneticamente não equivalentes que originam padrões de espectro típicos *AB*, com $^2J_{\text{A-B}}$ próximo de 11 Hz. Nos compostos **2** e **3**, apenas os hidrogênios benzílicos são magneticamente não equivalentes.

Os sinais de ressonância de RMN de ^{77}Se dos compostos **1–3** foram detectados entre 370–432 ppm, estando dentro dos valores citados na literatura^[75] para outras ilidas de selênio. Estes sinais são consideravelmente desblindados (150 ± 50 ppm) quando comparados aos correspondentes sinais dos dialquilselenetos ($\text{MeSeBn} = 170$ ppm^[74]; $\text{EtSeBn} = 284$ ppm; $\text{BnSeBn} = 331$ ppm^[74]).

No espectro de hidrogênio de **1** verifica-se dois dubletes [2,38 ppm ($^2J = 10,6$ Hz, 1 H) e 2,47 ppm ($^2J = 10,6$ Hz, 1 H)] referentes ao metileno ligado ao átomo de índio, um singlete a 2,78 ppm (3 H) referente a metila, outros dois dubletes [4,78 ppm ($^2J = 11,7$ Hz, 1 H) e 4,86 ppm ($^2J = 11,7$ Hz, 1 H)] referentes ao metileno benzílico e um multiplete entre 7,47–7,59 ppm (5 H) referente ao grupamento fenila. A integração dos sinais leva a uma relação de 2:3:2:5 hidrogênios, o que está de pleno acordo com a molécula do complexo $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Ph}$ (**1**).

No espectro de ^{13}C RMN de **1** verificam-se seis sinais: 22,36 (In–C); 47,29 (CH_2 benzílico); 131,21 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 131,31 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 131,48 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$) e 132,66 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$). No DEPT 135 encontrou-se apenas cinco sinais: 22,36 (CH_3); 47,29 (CH_2 benzílico); 131,21 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 131,48 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$) e 132,66 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$).

Como esperado, o espectro de ^{77}Se RMN apresentou apenas um sinal a 370 ppm.

No espectro de RMN de ^1H de **2** verifica-se um singlete a 1,54 ppm (3 H) referente a metila, um singlete a 2,47 ppm (2 H) referente ao metileno ligado diretamente ao átomo de índio, um multiplete a 3,37 ppm (2 H) referente ao metileno do grupamento etila, dois dubletes [4,79 ppm ($^2J = 11,8$ Hz, 1 H) e 4,86 ppm ($^2J = 11,8$ Hz, 1 H)] referentes ao metileno benzílico e um multiplete entre 7,46–7,64 ppm (5 H) referente ao grupamento fenila. A integração dos sinais leva a uma relação de 3:2:2:2:5, o que está de pleno acordo com a molécula do complexo $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Ph}$ (**2**).

No espectro de ^{13}C RMN de **2** verificam-se oito sinais: 11,32 (CH_3); 21,93 (In–C); 36,26 (CH_2 etila); 45,60 (CH_2 benzílico); 131,30 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 131,42 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 131,72 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$) e 132,44 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$). No DEPT 135 encontrou-se apenas seis sinais: 11,32 (CH_3); 36,26 (CH_2 etila); 45,60 (CH_2 benzílico); 131,30 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 131,42 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$) e 132,44 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$).

Como esperado, o espectro de ^{77}Se RMN apresentou apenas um sinal a 415 ppm.

No espectro de ^1H RMN de **3** verifica-se um singlete a 2,39 ppm (2 H) referente ao metileno ligado diretamente ao átomo de índio, dois dubletes [4,73 ppm ($^2J = 11,7$ Hz, 1 H) e 4,80 ppm ($^2J = 11,7$ Hz, 1 H)] referentes ao metileno benzílico e um multiplete entre 7,42–7,55 ppm (10 H) referente aos

grupamentos fenila. A integração dos sinais leva a uma relação de 2:4:10, o que está de pleno acordo com a molécula do complexo $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**3**).

No espectro de ^{13}C RMN de **3** verifica-se seis sinais: 22,74 (In–C); 46,33 (CH_2 benzílico); 131,23 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 131,34 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 131,49 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$) e 132,44 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$). No DEPT 135 encontrou-se apenas quatro sinais: 46,33 (CH_2 benzílico); 131,23 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 131,34 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$) e 132,44 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$).

Como esperado, o espectro de ^{77}Se RMN apresentou apenas um sinal a 432 ppm.

No espectro de ^1H RMN para os subhalogenetos (**4**, **5** e **6**) verifica-se um único sinal. Trata-se de um singlete oriundo das metilas do grupamento trimetilsilil com deslocamento químico a 0,46, 0,48 e 0,41 ppm, respectivamente.

Igualmente, os espectros de ^{13}C RMN dos complexos **4**, **5** e **6** apresentam um único sinal: a 6,5, 6,8 e 6,1 ppm, respectivamente. Estes sinais referem-se aos grupos metila do substituinte trimetilsilil (SiMe_3).

Os espectros de RMN para os compostos **7** e **8** são praticamente idênticos. Nos espectros de ^1H RMN, verifica-se que cada composto apresenta um singlete referente às metilas do grupamento trimetilsilil a 0,31 ppm (54 H) e a 0,35 ppm (54 H), respectivamente, e três sinais multipletes [**7**: 6,93 ppm (2 H); 7,04 ppm (4 H); 8,23 ppm (4 H) e **8**: 6,94 ppm (2 H); 7,01 ppm (4 H); 8,25 ppm (4 H)] atribuídos aos hidrogênios aromáticos dos anéis fenila. A integração dos sinais está de pleno acordo com a fórmula unitária dos compostos $[\text{RIn}(\text{Br})\text{EPh}]_2$, [R = $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; E = Se, Te).

Os espectros de RMN de ^{13}C de **7** e **8** apresentam seis sinais. Em **7**: 5,81 (Si–C); 23,12 (In–C); 124,27 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 129,33 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 129,93 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$) e 135,13 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); Em **8**: 5,93 (Si–C); 19,82 (In–C); 110,24 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 129,83 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$); 130,27 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$) e 138,93 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{--H}$).

Analogamente, os espectros de RMN para os compostos **9–12** são praticamente idênticos. Para os compostos de **9 – 11**, verifica-se nos espectros de ^1H , que cada composto apresenta um singlete referente às metilas do grupamento trimetilsilil a 0,26 ppm (54H), 0,28 ppm (54H) e a 0,30 ppm (54H), respectivamente, e três sinais multipletes (**9**: 6,94 ppm (4H), 7,04 ppm (8H), 8,17 ppm (8H); **10**: 6,89 ppm (12H), 7,69 ppm (4H), 8,38 ppm (4H); **11**: 6,84 ppm (12H), 7,80 ppm (4H), 8,23 ppm (4H)] atribuídos aos hidrogênios aromáticos dos

anéis fenila. A integração dos sinais está de pleno acordo com a fórmula unitária dos compostos $[\text{RIn}(\text{EPh})_2]_2$, $[\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Os espectros de ^{13}C RMN dos compostos **9** e **10** apresentam seis sinais: **9** = 6,12 (Si-C); 23,61 (In-C); 127,45 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 129,57 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 129,96 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$) e 134,90 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); **10** = 6,29 (Si-C); 25,01 (In-C); 128,86 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 129,70 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 135,89 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$) e 138,48 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$). O espectro de ^{13}C de **11** apresenta apenas cinco sinais (o sinal In-C não foi detectado): 5,72 (Si-C); 127,11 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 128,32 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 129,97 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$) e 141,02 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$).

Por último, os espectros de RMN para o composto **12** são ligeiramente distintos destes compostos citados anteriormente. Verifica-se, no espectro de hidrogênio, a presença de um singlete referente às metilas do grupamento trimetilsilil a 0,31 ppm (54H), um singlete referente à metila em posição *para* no anel aromático a 2,01 ppm (12 H) e dois sinais multipletes na região de 6,79 ppm (8 H) e 7,99 ppm (8 H), atribuídos aos hidrogênios aromáticos dos anéis arila. A integração dos sinais está de acordo com a fórmula unitária do composto $[\text{RIn}(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2]_2$ $[\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$.

Seu espectro de ^{13}C RMN demonstra a presença de seis sinais: 5,7 (Si-C); 20,88 (*p*-CH₃); 128,32 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 130,33 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 138,41 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$) e 143,65 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$).

3.4.2. Discussão da espectrometria de massa

A medida de espectrometria de massa fornece algumas informações sobre a estabilidade e volatilidade (detecção do íon molecular) dos compostos analisados. Os compostos **5-12** foram analisados por este método.

Os compostos **5** e **6** apresentam o íon molecular a $M/z = 427$ (**5**) e 473 (**6**). Este sinal representa $\frac{1}{4}$ do peso molecular de cada composto. Desta forma, pode-se afirmar que em fase gasosa, apresentam-se na forma monomérica $RInX$ ($X = Br, I$).

Os espectros de massa de **7** e **8** apresentam o íon molecular nos fragmentos 425 (100) e 427 (72), respectivamente. Esta relação M/z está de acordo com $[InEPh^+]$.

Dentre os compostos **9-12**, apenas **9** e **10** apresentaram o íon molecular onde se pode verificar a presença da ligação índio-calcogênio (**9**: $M/z = 455$ (100); **10**: $M/z = 503$ (100); $In-EPh^+$, $E = S, Se$). No espectro de massa de **11** e **12**, verificou-se a presença dos íons moleculares $M/z 410$ (91) e 438 (100), respectivamente. Esta relação refere-se aos seus dicalcogenetos ($PhTeTePh$ e $ArTeTeAr$, $Ar = CH_3C_6H_4$).

De acordo com os dados acima, verifica-se que a detecção do íon molecular contendo a ligação índio-calcogênio foi possível nos compostos **7-10**. Desta forma, pode-se dizer que os compostos sintetizados (**7-10**) são possíveis precursores de materiais semicondutores contendo índio-calcogênio devido a estabilidade da ligação índio-calcogênio mesmo em altas temperaturas.



CAPÍTULO 4

Parte Experimental



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Aspectos gerais

Todos os procedimentos experimentais foram executados sob atmosfera de argônio ou nitrogênio purificado. 1,4-Dioxano (diox) foi seco pela mistura sódio/benzofenona e destilado momentos antes do uso. *n*-Hexano, utilizado nas reações do cluster de índio, foi seco com LiAlH_4 , destilado e armazenado sob argônio para posterior utilização com técnicas de Schlenk.

As amostras de RMN foram preparadas com os solventes deuterados CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, C_6D_6 ou C_7D_8 . O brometo de índio(I) foi preparado conforme item 4.2.1.1 (página 100). O brometo de metileno (Aldrich) foi seco sob peneiras moleculares 4 Å.

Os compostos disponíveis comercialmente, PhSSPh e PhSeSePh (Acros); PhTeTePh e PhSeBr (Aldrich); e Clorofórmio (Fluka, grau ACS) foram empregados sem purificação prévia. $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ foi preparado a partir de InBr e CH_2Br_2 , conforme descrito anteriormente.^[18] Os dialquilselenetos, R^1SeR^2 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), foram preparados a partir de dibenzilseleneto (que por sua vez, foi preparado a partir de NaBH_4 , selênio elementar e cloreto de benzila, de acordo com a literatura)^[58], NaBH_4 e o correspondente haleto de alquila.

O composto PhTeBr ^[61a] foi obtido conforme procedimento experimental para a síntese do correspondente derivado de selênio:^[61b, 61c] o difenil ditelureto foi dissolvido em 20 mL de CHCl_3 , resfriado à 0 °C e tratado com quantidade estequiométrica de bromo elementar dissolvido no mesmo solvente. Após agitação por 1h a 0 °C, o solvente foi removido em alto vácuo. Obtém-se o composto PhTeBr na forma de um óleo marrom viscoso que foi empregado imediatamente na reação com o cluster de índio.

Espectros de RMN de hidrogênio, carbono e selênio (difenil disseleneto como padrão interno) dos complexos $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$ foram realizados em instrumentos Bruker DPX-200 e DPX-400 no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

Já para os derivados do cluster tetraédrico de índio, todas as análises foram realizadas no Instituto de Química Inorgânica da *Westfälische Wilhelms*

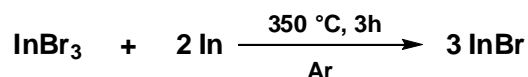
Universität Münster, localizada na cidade de Münster – Alemanha. Os espectros de RMN de hidrogênio, carbono e selênio, foram obtidos em instrumentos Bruker DPX-200 e DPX-400. As análises de massas foram realizadas a partir do equipamento Varian MAT 212.

4.2. Procedimentos experimentais

4.2.1. Síntese dos reagentes de partida

A síntese do cluster tetraédrico de índio, $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, foi feita através da reação do sub-haleto de índio, In-Br , com o composto organolítio (item 4.2.1.3, página 102), de acordo com a literatura.^[33] Já o composto organolítio foi preparado em duas etapas, conforme a literatura:^[75] (a) síntese do tris(trimetilsilil)metano (item 4.2.1.2, primeira parte, página 101) e (b) síntese do tris(trimetilsilil)metil-lítio (item 4.2.1.2, segunda parte, página 101).

4.2.1.1. Síntese do Brometo de Índio(I)



Adicionou-se, em um tubo schlenk sob argônio, 6,43 g (18,1 mmol) de tribrometo de índio e 4,35 g (37,9 mmol) de índio metálico. Selou-se o tubo sob argônio e transferiu-se o mesmo para um forno a uma temperatura de 350 °C por 3 h. Após resfriamento do tubo (até 25 °C), transferiu-se o produto para um novo schlenk, no qual o composto foi purificado através de sublimação a uma temperatura de 265 °C e pressão de 10^{-3} mbar usando-se uma bomba de difusão para atingir a pressão desejada. Desta forma, obteve-se o produto nas paredes do schlenk com rendimento quantitativo.

4.2.1.2. Síntese do Tris(trimetilsilil)metil-lítio

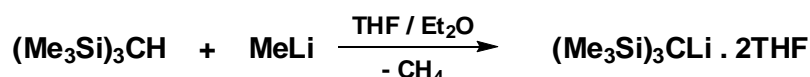
Primeira parte: síntese do Tris(trimetilsilil)metano



Adicionou-se clorotrimetilsilano (152 mL; 1,2 mol) à suspensão de lítio (7 g; 1,01 mol; pedaços de 2 x 2 x 2 mm – Aldrich) em 400 mL de THF seco. Após, gotejou-se, sob refluxo, uma solução de clorofórmio (13,3 mL; 0,164 mol) em THF (56 mL) por 5 horas. Manteve-se o meio de reação por 48 h em temperatura de refluxo e mais 48 h adicionais sob temperatura ambiente.

O sólido formado foi filtrado e a solução foi rotaevaporada até a remoção de, aproximadamente, 50% do volume inicial de THF. À solução remanescente, adicionou-se 70 mL de água. Extraiu-se a fase orgânica, a qual foi seca com sulfato de magnésio. Após a remoção total do THF, o produto foi fracionadamente destilado a 13 mbar e 90 °C. Obteve-se 14,4 g (38%) de um líquido incolor de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$. Este composto é estável quando em contato com o ar.

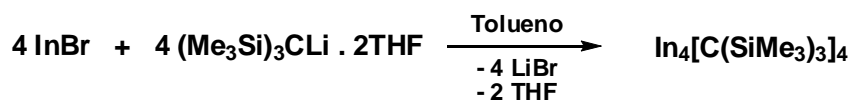
Segunda parte: síntese do Tris(trimetilsilil)metil-lítio



Adicionou-se 20,5 g (25 mL; 88,13 mmol) de tris(trimetilsilil)metano em uma mistura de 125 mL de THF e 25 mL de éter dietílico. Gotejou-se 59 mL (94,4 mmol) de metil-lítio pelo período de 1 h. Deixou-se a reação sob agitação e refluxo por uma noite. Após 24 h, adicionou-se mais 9,7 mL (mmol) de metil-lítio e deixou-se sob agitação por mais 4 h à temperatura ambiente. A solução foi aquecida à temperatura de refluxo por mais 4 h e, então, o solvente foi removido a vácuo. O sólido foi redissolvido em 150 mL de éter dietílico e o produto cristalizado à -45 °C. Após secar em alto vácuo, obteve-se 21,2 g (61,15 mmol; 69%) do produto $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi} \cdot 2\text{THF}$. Deve-se manter o composto em um balão

sob atmosfera de argônio, pois este é altamente pirofórico quando em contato com o ar.

4.2.1.3. Síntese do Tetrakis[tris(trimetilsilil)metil-índio(I)], $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$



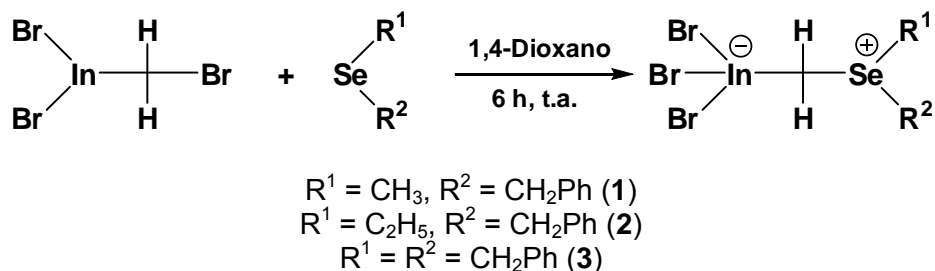
Suspendeu-se 3,05 g (15,66 mmol: 8,98 % de excesso) de brometo de índio(I), sublimado recentemente, em 50 mL de tolueno e deixou-se a suspensão em um banho de ultrassom por um período de 15 – 30 min. Após, dissolveu-se 5,5 g (14,37 mmol) de tris(trimetilsilil)metil-lítio em 50 mL de tolueno e gotejou-se esta solução sobre a suspensão de brometo de índio(I) a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Deixou-se a reação sob agitação por uma noite e elevou-se a temperatura até temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$). OBS.: Deve-se adicionar um excesso de 5 – 10 % de InBr a fim de que todo o derivado de lítio seja consumido na reação.

O brometo de índio(I) que não reagiu, o brometo de lítio formado e o índio metálico precipitado [formado pela reação de desproporção de índio(I)] foram removidos por filtração. Esta mistura sólida foi lavada de duas a três vezes com 20 mL de n-hexano para remoção total do cluster. Após a redução do volume da solução sob vácuo, o produto foi precipitado a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Obteve-se um sólido violeta correspondente ao cluster tetraédrico de índio(I) com rendimento entre 50 – 69%. O composto é estável somente sob atmosfera de argônio.

OBS.: O sólido violeta é seco em alto vácuo e, se necessário, deve ser lavado com acetonitrila (10 mL) para remover a pequena quantidade de uma impureza (subproduto branco não caracterizado) que por ventura venha a ser formado (deve-se, então, secá-lo em alto-vácuo novamente).

4.2.2. Síntese dos produtos de interesse

4.2.2.1. Procedimento geral para a preparação dos complexos $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$, [$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (1); $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (2) e $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (3)]



Esquema 10. Reação genérica de preparação dos compostos **1**, **2** e **3**.

InBr (195 mg, 1 mmol) foi suspenso em 1,4-dioxano (8 mL) em um tubo schlenk sob atmosfera de nitrogênio. A esta solução, adicionou-se CH_2Br_2 (869 mg; 0,35 mL; 5 mmol) e a suspensão foi agitada até completa dissolução do sólido vermelho de InBr . Uma solução límpida foi obtida. Os componentes voláteis (excesso de CH_2Br_2 e o 1,4-dioxano) foram removidos desta solução em alto vácuo para produzir um sólido branco (o aduto *bis*-dioxano de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$). O sólido foi redissolvido em dioxano (8 mL) e a esta solução foi adicionado o correspondente dialquilseleneto (1 mmol). A reação foi mantida sob agitação por 6 h, após as quais o componente volátil (1,4-dioxano) foi novamente removido em alto vácuo, produzindo compostos oleosos, que foram dissolvidos em clorofórmio a quente (15 mL). A partir destas soluções, compostos cristalinos de $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$ precipitaram através do resfriamento a temperatura ambiente. Os cristais foram filtrados e secos em alto vácuo. (Rendimento: **1** = 40%, **2** = 70%, **3** = 75%).

Os compostos **2** e **3** foram caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se e estudos de difração de raios-X em monocristal. O composto **1** foi caracterizado apenas por espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se . Os compostos **1-3** são estáveis quando em contato com o ar.

Os pontos de fusão de **1**, **2** e **3** são 113 – 115 °C, 131 – 132,5 °C e 152 – 154 °C, respectivamente.

Dados espectroscópicos do composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (1)

$^1\text{H RMN}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 200 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 2,38 (d, $^2J = 10,6 \text{ Hz}$, 1H); 2,47 (d, $^2J = 10,6 \text{ Hz}$, 1H); 2,78 (s, 3H); 4,78 (d, $^2J = 11,7 \text{ Hz}$, 1H); 4,86 (d, $^2J = 11,7 \text{ Hz}$, 1H); 7,47–7,59 (m, 5H).

$^{13}\text{C RMN}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 400 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 22,36; 47,29; 131,21; 131,31; 131,48; 132,66.

DEPT = 135 $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 200 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 22,36 (CH_3); 47,29 (CH_2); 131,21 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 131,48 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 132,66 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$).

$^{77}\text{Se RMN}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 400 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 370.

Dados espectroscópicos do composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (2):

$^1\text{H RMN}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 200 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 1,54 (t, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 3H); 2,47 (s, 2H); 3,37 (m, 2H); 4,79 (d, $^2J = 11,8 \text{ Hz}$, 1H); 4,86 (d, $^2J = 11,8 \text{ Hz}$, 1H); 7,46–7,64 (m, 5H).

$^{13}\text{C RMN}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 400 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 11,32; 21,93; 36,26; 45,60; 131,30; 131,42; 131,72; 132,44.

DEPT = 135 $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 200 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 11,32 (CH_3); 36,26 (CH_2); 45,60 (CH_2); 131,30 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 131,42 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 132,44 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$).

$^{77}\text{Se RMN}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 400 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 415.

Dados espectroscópicos do composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ (3):

$^1\text{H RMN}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 200 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 2,38 (s, 2H); 4,71 (d, $^2J = 11,7 \text{ Hz}$, 2H); 4,80 (d, $^2J = 11,7 \text{ Hz}$, 2H); 7,42–7,56 (m, 10H).

$^{13}\text{C RMN}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 400 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 22,50; 46,33; 131,24; 131,35; 131,50; 132,45.

DEPT = 135 $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 200 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 46,33 (CH_2); 131,24 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 131,35 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 132,45 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$).

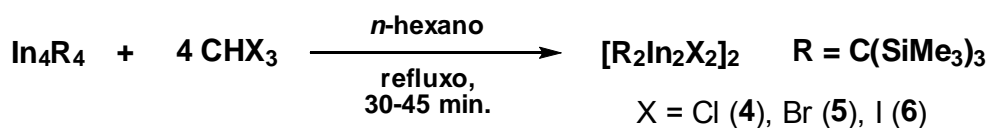
$^{77}\text{Se RMN}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 400 \text{ MHz}, 298 \text{ K}]$: δ (ppm) = 432.

4.2.2.2. Procedimento geral para a preparação dos complexos $[R_2In_2X_2]_2$, $[R = C(SiMe_3)_3, X = Cl (4), Br (5), I (6)]$

Na síntese dos sub-halogenetos utilizou-se os respectivos halofórmios CHX_3 ($X = Cl, Br$ e I) como agentes de halogenação moderados. A estequiometria com um melhor rendimento reacional foi de 1:4 do cluster para o halofórmio, respectivamente. A reação foi refluxada em *n*-hexano por um tempo de reação variável de 30 – 45 min até o completo consumo do composto tetraíndio(I). A cor da solução mudou de violeta escuro do cluster para amarelo claro. Os produtos **4** e **5** foram isolados após recristalização em *n*-hexano como cristais incolores em rendimentos de 47 e 56 %, respectivamente.

Quatro átomos de halogênio do respectivo halofórmio foram transferidos para o cluster tetraédrico de índio e os átomos de índio foram oxidados de +I para +II. Formalmente, tetraaloeteno deveria ser formado como um subproduto da reação. No entanto, o referido composto deve ter sido removido em alto vácuo (10^{-3} mbar) no momento da concentração da solução reacional para a recristalização dos produtos.

Devido à instabilidade de **4** e **5** em solução, a caracterização espectroscópica foi difícil e nenhum sinal de ressonância magnética nuclear pôde ser assinalado ao carbono interno ligado diretamente ao átomo de índio. Em contraste, os composto **4** e **5** são bem estáveis no estado sólido e decompõem-se apenas a 182 °C verificando-se a formação de índio elementar. Os cristais de **4** e **5** são estáveis a 0 °C por vários meses.



Esquema 11. Reação genérica de preparação dos sub-halogenetos de índio **4**, **5** e **6**.

Dissolveu-se o $In_4[C(SiMe_3)_3]_4$ (**4**: 155 mg, 0,112 mmol; **5**: 186 mg; 134 mmol; **6**: 195 mg; 141 mmol) em 40 mL de *n*-hexano e, a esta solução, adicionou-se o respectivo halofórmio (**4**: 54 mg, 0,036 mL; 448 mmol; **5**: 136 mg, 0,047 mL; 536 mmol; **6**: 222 mg; 564 mmol). A solução foi aquecida sob refluxo por 30 – 45 min até a mudança da cor violeta do cluster para amarelo claro. Devido a uma

pequena turbidez da solução, filtrou-se a mesma para um schlenk sob atmosfera de argônio. Os filtrados foram concentrados e resfriados a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nestas soluções, ocorreram a formação de cristais incolores dos produtos **4** e **5** após 7 e 4 dias, respectivamente. No caso de **6**, tentou-se a recristalização em diversos solventes orgânicos a diferentes temperaturas, condições nas quais, até o momento, não foi possível obter-se cristais para análise de difração de raios-X em monocristal.

Os compostos **4–6** são estáveis em solventes não polares como hexano ou benzeno, mas decompõem-se em solventes coordenantes, como THF. Devido à suas baixas solubilidades em tolueno ou benzeno, a caracterização espectroscópica de RMN foi realizada apenas com soluções muito diluídas. O sinal de ressonância para o carbono interno ligado diretamente aos átomos de índio não pôde ser detectado no espectro de RMN de ^{13}C .

Os compostos **4**, **5** e **6** apresentaram rendimentos de 80 mg (47%); 119 mg (52%) e 112 mg (42%), respectivamente. Os pontos de fusão (realizados em capilar selado sob argônio) dos compostos **4**, **5** e **6** são $181 - 183\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec.); $219 - 221\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec.) e $203\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec.), respectivamente.

Dados espectroscópicos do composto $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Cl}_2]_2$ (4), $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): δ (ppm) = 0,46 (s, SiMe_3).

$^{13}\text{C RMN}$ (C_6D_6 , 100 MHz, 298 K): δ (ppm) = 6,5 (SiMe_3).

IV (cm^{-1} ; parafina, CsBr): 2922 [F, $\nu\text{C-H}_{\text{ar}}$], 1578 [m, $\nu\text{C-C}_{\text{ar}}$], 1268 [F, $\delta\text{C-H}$], 1260 [F, $\delta\text{C-H}$], 956 [f, $\nu\text{C-C}$]; 942 [f, $\nu\text{C-C}$]; 673 [f, $\nu_{\text{as}}\text{Si-C}$], 651 [f, $\nu_{\text{as}}\text{Si-C}$], 615 [f, $\nu_{\text{s}}\text{Si-C}$].^[35]

Dados espectroscópicos do composto $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2]_2$ (5), $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): δ (ppm) = 0,47 (s, SiMe_3).

$^{13}\text{C RMN}$ (C_6D_6 , 100 MHz, 298 K): δ (ppm) = 6,7 (SiMe_3).

IV (cm^{-1} ; parafina, CsBr): 2921 [F, $\nu\text{C-H}_{\text{ar}}$], 1577 [m, $\nu\text{C-C}_{\text{ar}}$], 1268 [F, $\delta\text{C-H}$], 1252 [f, $\delta\text{C-H}$], 675 [f, $\nu_{\text{as}}\text{Si-C}$], 651 [f, $\nu_{\text{as}}\text{Si-C}$], 615 [f, $\nu_{\text{s}}\text{Si-C}$].^[32]

MS (EI, 70eV): m (%) = 1405 [$\text{Br}_3\text{In}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4^+$, 0,2], 1291 [$\text{Br}_3\text{In}_3\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_3^+$, 0,8], 1015 [$\text{Br}_2\text{In}_3\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{CSI}^+$, 19], 850 [$\text{Br}_2\text{In}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2^+$, 21], 427 [$\text{BrInC}(\text{SiMe}_3)_3^+$, 87], 345 [$\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3^+$, 90].

Dados espectroscópicos do composto $[\text{R}_2\text{In}_2\text{I}_2]_2$ (6), $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$

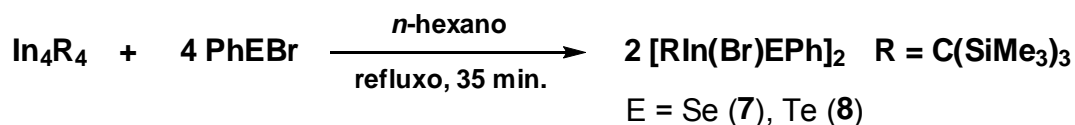
$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): δ (ppm) = 0,40 (s, SiMe_3);

$^{13}\text{C RMN}$ (C_6D_6 , 100 MHz, 298 K): δ (ppm) = 6,1 (SiMe_3), 30,6 (In-C).

IV (cm^{-1} ; parafina, CsBr): 2922,14 [m, $\nu\text{C-H}_{\text{ar}}$], 1578,88 [m, $\nu\text{C-C}_{\text{ar}}$], 1266,03 [f, $\delta\text{C-H}$], 1246,95 [f, $\delta\text{C-H}$], 672,43 [f, $\nu_{\text{as}}\text{Si-C}$], 644,55 [f, $\nu_{\text{as}}\text{Si-C}$], 612,27 [f, $\nu_{\text{s}}\text{Si-C}$].

MS (EI, 70eV): m (%) = 729 [$[\text{I}_2\text{In}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\text{C}^+$, 0,5], 585 [$[\text{In}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]^+$, 3], 473 [$[\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3]^+$, 100], 201 [$[\text{IC}(\text{SiMe}_3)_3]^+$, 11], 115 (In^+ , 1).

4.2.2.3. Procedimento geral para a preparação dos compostos $[\text{RIn}(\text{Br})\text{EPh}]_2$, E = Se (7) e Te (8)



Esquema 12. Reação genérica de preparação dos compostos 7 e 8.

$\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (7: 180 mg; 130 mmol; 8: 0,210 g; 152 mmol) e brometo de fenilcalcogenila (7: 123 mg; 521 mmol; 8: 0,177 g; 622 mmol; gerado *in situ* como descrito no início deste capítulo) foram dissolvidos em 40 mL de *n*-hexano. A solução foi aquecida sob refluxo por 35 min até a mudança da cor violeta do cluster para amarelo claro. Precipitou-se uma pequena quantidade de um sólido marrom amorfo, que foi filtrado da solução.

Monocristais foram obtidos através de soluções saturadas em *n*-hexano a 20 °C (7) ou ciclopentano a -15 °C (8). Os compostos 7 e 8 apresentaram rendimento de 237 mg (73%) e 262 mg (68%), respectivamente. Seus pontos de fusão (realizado em capilar selado sob argônio) estão na faixa de 209 °C (dec.) e 180 °C (dec.), respectivamente.

A formação dos produtos pode ser descrita através da adição oxidativa da ligação selênio–bromo ou telúrio–bromo aos átomos de índio do cluster de partida.

Dados espectroscópicos do composto $[\text{RIn}(\text{Br})\mu\text{-SePh}]_2$ (7)

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): δ (ppm) = 8,24 (4H, pseudo-d, fenila); 7,04 (4H, pseudo-t, fenila); 6,93 (2H, pseudo-t, fenila); 0,31 (54H, s, SiMe_3).

$^{13}\text{C RMN}$ (C_6D_6 , 100 MHz, 298 K): δ (ppm) = 135,2 (aromático); 129,9 (aromático); 129,3 (aromático); 124,21 (aromático); 23,12 (In–C); 5,80 (SiMe_3).

$^{77}\text{Se RMN}$ (C_6D_6 , 79,5 MHz, 298 K): δ (ppm) = 234.

IV (cm^{-1} ; parafina, CsBr): 2920 [F, $\nu\text{C-H}_{\text{ar}}$]; 1576 [f, $\nu\text{C-C}_{\text{ar}}$]; 1297 [m, $\delta\text{C-H}$ (CH_3)]; 1251 [m, $\delta\text{C-H}$ (CH_3)]; 1018 [f, $\nu\text{C-C}$]; 998 [f, $\nu\text{C-C}$]; 686 [m, $\nu_{\text{as}}\text{Si-C}$]; 674 [m, $\nu_{\text{as}}\text{Si-C}$]; 654 [m, $\nu_{\text{s}}\text{Si-C}$].

MS (EI, 70eV): m (%) = 1149 [M(dímero)⁺ - CH₃, 0,03], 1009 [M(dímero)⁺ - SeC₆H₅, 1], 582 [(SiMe₃)₃ClIn(Br)SePh⁺, 12], 427 [(SiMe₃)₃ClInBr⁺, 100], 115 [In⁺, 40].

Dados espectroscópicos do composto [RIn(Br) μ -TePh]₂ (8)

¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 8,26 (4H, fenila); 7,01 (4H, fenila); 6,94 (2H, fenila); 0,35 (54H, s, SiMe₃).

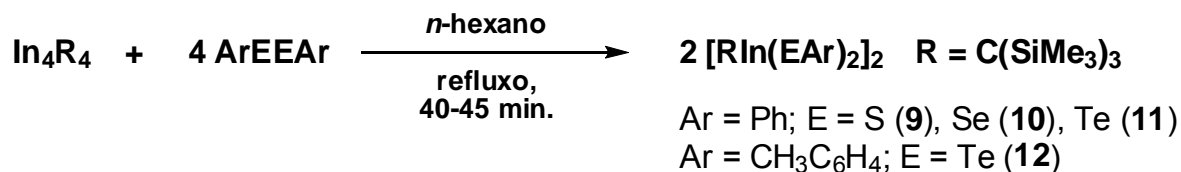
¹³C RMN (C₆D₆, 100 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 138,93 (fenila); 130,27 (fenila); 129,83 (fenila); 110,24 (fenila); 19,82 (In-C); 5,93 (Si-C).

¹²⁵Te RMN (C₆D₆, 79,5 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 112,67

IV (cm⁻¹; parafina, CsBr): 2924 [F, ν C-H_{ar}]; 1571 [F, ν C-C_{ar}]; 1435 [F, δ C-H (CH₃)]; 1404 [f, δ C-H (CH₃)]; 1257 [F, δ C-H (CH₃)]; 1013 [m, ν C-C]; 996 [m, ν C-C]; 686 [m, ν_{as} Si-C]; 673 [m, ν_{as} Si-C]; 652 [m, ν_s Si-C].

MS (EI, 70eV): m (%) = 632 [C(SiMe₃)₃(Br)InTePh⁺, 4], 617 [(SiMe₃)₂CSiMe₂InTePh⁺, 3], 553 [C(SiMe₃)₃InTePh⁺, 5], 427 [(SiMe₃)₃ClInBr⁺, 72], 201 [Me₃SiCIn⁺, 100], 115 [In⁺, 24].

**4.2.2.4. Procedimento geral para a preparação dos compostos $[\text{RIn}(\text{EAr})_2]_2$,
[Ar = Ph; E = S (9), Se (10), Te(11)] [Ar = *p*-CH₃C₆H₄, E = Te (12)]**



Esquema 13. Reação genérica de preparação dos complexos **9**, **10**, **11** e **12**.

$\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**9**: 195 mg; 141 mmol; **10**: 175 mg; 126 mmol; **11**: 215 mg; 155 mmol; **12**: 223 mg; 161 mmol) e diaril dicalcogeneto (**9**: 123 mg; 564 mmol; **10**: 157 mg; 504 mmol; **11**: 254 g; 620 mmol; **12**: 282 mg; 644 mmol) foram dissolvidos em 40 mL de *n*-hexano. A solução foi aquecida sob refluxo por 40 – 45 min até a mudança da cor violeta do cluster para levemente amarelada. Devido a uma leve turbidez da solução final, filtrou-se a mesma para um schlenk sob argônio. Cristais incolores do composto **9** foram obtidos na água-mãe à temperatura ambiente (25 °C). Cristais amarelo-claros do composto **10** e amarelo do composto **12** foram obtidos a temperatura de -20 °C em *c*-pentano e *n*-hexano, respectivamente.

Os compostos **9**, **10**, **11** e **12** foram obtidos com rendimentos de 292 mg (92%); 296 mg (89%); 201 mg (43%) e 206 mg (41%), respectivamente. Seus pontos de fusão (realizados em capilar selado sob argônio) são de 233 °C (dec.); 190 – 192 °C; 106 – 108 °C e 122 – 124 °C, respectivamente.

Dados espectroscópicos do composto $[\text{RIn}(\mu\text{-SPh})\text{SPh}]_2$ (9**)**

¹H RMN (toluol-*d*₈, 400 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 8,18 (8H, pseudo-d, fenila); 7,05 (8H, pseudo-t, fenila); 6,95 (4H, pseudo-t, fenila); 0,26 (54H, s, SiMe₃).

¹³C RMN (toluol-*d*₈, 100 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 134,90 (fenila); 129,96 (fenila); 129,57 (fenila); 127,45 (fenila); 23,15 (In-C); 6,12 (SiMe₃).

IV (cm⁻¹; parafina, CsBr): 2920 [F, νC-H_{ar}]; 1579 [m, νC-C_{ar}]; 1445 [F, δC-H (CH₃)]; 1404 [f, δC-H (CH₃)]; 1260 [m, δC-H (CH₃)]; 1078 [m, νC-C]; 1023 [m, νC-C]; 686 [m, ν_{as}Si-C]; 676 [m, ν_{as}Si-C]; 654 [m, ν_sSi-C].

MS (EI, 70eV): m (%) = 788 [(SiMe₃)₃ClIn₂(SPh)₃⁺, 0,05], 679 [(SiMe₃)₃ClIn₂(SPh)₂⁺, 0,1], 564 [(SiMe₃)₃ClIn(SPh)₂⁺, 4,5], 455 [(SiMe₃)₃ClInSPh⁺, 100], 201 [(SiMe₃)₃ClIn⁺, 36,5], 115 [In⁺, 23].

Dados espectroscópicos do composto [RIn(μ -SePh)SePh]₂ (10)

¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 7 °C): δ (ppm) = 8,38 (m, 4H, fenila); 7,69 (m, 4H, fenila); 6,92 (m, 2H, fenila); 0,28 (s, 54H, SiMe₃).

¹³C RMN (C₆D₆, 100 MHz, 7 °C): δ (ppm) = 138,48 (fenila); 135,89 (fenila); 129,70 (fenila); 128,86 (fenila); 25,01 (In–C); 6,29 (SiMe₃).

⁷⁷Se RMN (C₆D₆, 79,5 MHz, 7 °C): δ (ppm) = 123,80 (μ -Se); 133,89 (Se terminal)

IV (cm⁻¹; parafina, CsBr): 2924 [F, ν C-H_{ar}]; 1574 [m, ν C-C_{ar}]; 1436 [m, δ C-H (CH₃)]; 1257 [m, δ C-H (CH₃)]; 1248 [m, δ C-H (CH₃)]; 1066 [m, ν C-C]; 1020 [m, ν C-C]; 999 [m, ν C-C]; 686 [m, ν_{as} Si-C]; 666 [m, ν_{as} Si-C]; 652 [m, ν_s Si-C].

MS (EI, 70eV): m (%) = 927 [In₂(SePh)₃C(SiMe₃)₃⁺, 0,5], 658 [C(SiMe₃)₃In(SePh)₂⁺, 1], 503 [C(SiMe₃)₃InSePh⁺, 100], 272 [InSePh⁺, 1,5], 201 [InC(SiMe₃)₃⁺, 42], 115 [In⁺, 30].

Dados espectroscópicos do composto [RIn(μ -TePh)TePh]₂ (11)

¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 8,24 (m, 4H, fenila); 7,86 (m, 4H, fenila); 6,95 (m, 12H, fenila); 0,30 (54H, s, SiMe₃).

¹³C RMN (C₆D₆, 100 MHz, 25 °C): δ (ppm) = 141,02 (fenila); 129,97 (fenila); 128,32 (fenila); 127,11 (fenila); 5,72 (SiMe₃).

IV (cm⁻¹; parafina, CsBr): 2922 [F, ν C-H_{ar}]; 1570 [m, ν C-C_{ar}]; 1435 [m, δ C-H (CH₃)]; 1256 [m, δ C-H (CH₃)]; 1015 [m, ν C-C]; 997 [m, ν C-C]; 687 [m, ν_{as} Si-C]; 652 [m, ν_s Si-C].

MS (EI, 70eV): m (%) = 523 [(PhTe)₂In⁺, 1], 410 [(PhTe)₂⁺, 91], 284 [(Ph)₂Te⁺, 82], 207 [PhTe⁺, 42], 154 [Ph₂⁺, 100], 77 [Ph⁺, 58].

Dados espectroscópicos do composto [RIn(μ -TeAr)TeAr]₂ (12), Ar = *p*-CH₃C₆H₄

¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 25 C): δ (ppm) = 7,99 (8H, aril); 6,79 (8H, aril); 2,01 (12H, *p*-Me); 0,30 (54H, s, SiMe₃).

¹³C RMN (C₆D₆, 100 MHz, 25 C): δ (ppm) = 143,65 (aril); 138,41 (aril); 130,33 (aril); 128,32 (aril); 20,88 (*p*-Me); 5,7 (SiMe₃).

IV (cm⁻¹; parafina, CsBr): 2922 [F, ν C-H_{ar}]; 1559 [m, ν C-C_{ar}]; 1437 [F, δ C-H (CH₃)]; 1260 [m, δ C-H (CH₃)]; 1246 [m, δ C-H (CH₃)]; 1184 [m, ν C-C]; 1007 [m, ν C-C]; 720 [m, ν_{as} Si-C]; 673 [m, ν_{as} Si-C]; 652 [m, ν_s Si-C].

MS (EI, 70eV): *m* [%] = 553 [In(CH₃-C₆H₄Te)₂⁺, 2], 438 [(CH₃-C₆H₄Te)₂⁺, 100], 312 [(CH₃-C₆H₄)₂Te⁺, 82], 115 [In⁺, 0,5], 91 [CH₃-C₆H₄⁺, 4].



CAPÍTULO 5

Conclusões



5. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos neste trabalho, conclui-se que:

- a) Nos compostos **1-3**, o átomo de selênio coordenou-se diretamente ao átomo de carbono eletrofílico do organometálico $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$, comprovando a formação da respectiva ilida $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$;
- b) A expansão da síntese das novas ilidas de índio funcionalizadas, $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$ [$\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Bn}$ (**1**); $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Bn}$ (**2**) e $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Bn}$ (**3**)] é de nosso interesse, pois pretendemos testá-las como doadoras de metileno em reações do tipo MIRC;
- c) A reatividade química do cluster tetraédrico de índio, $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, frente a compostos doadores de halogênio (halofórmios) promove a formação dos sub-haletos de índio **4**, **5** e **6** a partir de reações que envolvem a transferência de apenas um elétron [índio(I) \rightarrow índio(II)];
- d) No estado sólido, os compostos **4** e **5** são tetraméricos e possuem fórmula geral $[\text{R}_2\text{In}_2\text{X}_2]_2$, $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; $\text{X} = \text{Cl}$ (**4**) e Br (**5**); baseando-se nas informações obtidas nos dados espectroscópicos do composto **6**, pode-se sugerir uma estrutura análoga a **4** e **5**;
- e) A reação do cluster tetraédrico de índio(I) com calcogenetos orgânicos { PhEBr [$\text{E} = \text{Se}$ (**7**) e Te (**8**)] e ArEEAr [$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{E} = \text{S}$ (**9**), e Se (**10**)]; $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{E} = \text{Te}$ (**12**)} promove a formação de compostos diméricos contendo o heterociclo In_2E_2 em seu cerne molecular; Baseando-se nos dados espectroscópicos de **11**, pode-se sugerir uma estrutura análoga a **9**, **10** e **12**.
- f) Os mecanismos das reações de inserção oxidativa de compostos de índio(I) devem ser considerados com muito cuidado, uma vez que demonstramos neste trabalho reações de transferência de apenas um elétron (compostos **4-6**) ou de dois elétrons (compostos **1-3** e **7-12**);

- g) Analisando-se as estruturas dos compostos **7-12**, comprova-se que, em condições rigorosas de reação, é possível sintetizar e isolar compostos organoíndio contendo a ligação índio-calcogênio.
- h) As técnicas de análise utilizadas neste trabalho (difração de raios-X em monocristal; espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{77}Se e ^{125}Te ; espectrometria de massas e espectroscopia vibracional) comprovaram satisfatoriamente as estruturas propostas para os compostos **1-12**.



CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wade, K.; Banister, A. J.; *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1st ed., Vol. 1, pp. 1065-1066, Pergamon Press, Oxford – England, **1973**.
- [2] Winkler, C.; *J. Prakt. Chem.* **1867**, 102, 96.
- [3] Nilson, L. F.; Pettersson, O.; *J. Chem. Soc., Trans.* **1888**, 53, 814.
- [4] Araky, S.; Ito, H.; Butsugan, Y.; *Synthetic Commun.* **1988**, 18, 453.
- [5] Araky, S.; Ito, H.; Butsugan, Y.; *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1831.
- [6] Frost, C. G.; Hartley, J. P.; *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, 1, 1.
- [7] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1999**.
- [8] Peppe, C.; *Curr. Org. Synth.* **2004**, 1, 227.
- [9] Tuck, D. G.; Peppe, C.; *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2798.
- [10] Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; de Oliveira, C. A. F.; Peppe, C.; Zeni, G.; *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7921.
- [11] Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G.; *Synlett* **2003**, 1725.
- [12] Barros, O. S. D.; de Carvalho, A. B.; Lang, E.S.; Peppe, C.; *Lett. Org. Chem.* **2004**, 1, 43.
- [13] Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Peppe, C.; Bottega, D. P.; *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4305.
- [14] Nóbrega, J. A.; Gonçalves, S. M. C.; Peppe, C.; *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 5779.
- [15] Nóbrega, J. A.; Gonçalves, S. M. C.; Peppe, C.; *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4745.
- [16] Peppe, C.; das Chagas, R. P.; *Synlett* **2004**, 1187.
- [17] Peppe, C.; Tuck, D. G.; de Andrade, F. M.; Nóbrega, J. A.; Brown, M. A.; Burrow, R. A.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 925.
- [18] de Carvalho, A. B.; de Maurera, M. A. M. A.; Nóbrega, J. A.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G.; Hernandez, M. Z.; Longo, E.; Sensato, F. R.; *Organometallics* **1999**, 18, 99.

- [19] Felix, L. A.; de Oliveira, C. A. F.; Kross, R. K.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G.; Hernandez, M. Z.; Longo, E.; Sensato, F. R; *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 203.
- [20] Peppe, C.; Nobrega, J. A.; Hernandez, M. Z.; Longo, R. L.; Tuck, D. G.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 68.
- [21] Lebel, H.; Marcoux, J.-F.; Molinaro, C.; Charette, A. B.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 977
- [22] Purath, A.; Dohmeier, C.; Ecker, A.; Schnöckel, H.; Amelunxen, K.; Passler, T.; Wilberg, N.; *Organometallics* **1998**, 17, 1894.
- [23] Dohmeier, C.; Robl, C.; Tacke, M.; Schnöckel, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.
- [24] Ahlrichs, R.; Ehrig, M.; Horn, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 183, 227.
- [25] Schneider, U.; Ahlrichs, R.; Horn, H.; Schäfer, A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 353.
- [26] Gauss, J.; Schneider, U.; Ahlrichs, R.; Dohmeier, C.; Schnöckel, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2402.
- [27] Linti, G.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 107.
- [28] Uhl, W.; Jantschak, A.; Saak, W.; Kaupp, M.; Wartchow, R.; *Organometallics* **1998**, 17, 5009.
- [29] Haaland, A.; Martinsen, K-G.; Shlykov, S. A.; Volden, H. V.; Dohmeier, C.; Schnöckel, H.; *Organometallics* **1995**, 14, 3116.
- [30] Haaland, A.; Martinsen, K-G.; Volden, H. V.; Kaim, W.; Waldhör, E.; Uhl, W.; Schütz, U.; *Organometallics* **1996**, 15, 1146.
- [31] Uhl, W.; Hiller, W.; Layh, M.; Schwarz, U.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364.
- [32] Uhl W.; Jantschak, A.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 263.
- [33] Uhl, W.; Graupner, R.; Layh, M.; Schütz, U.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C1-C5.
- [34] Uhl W.; Melle, S.; *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4216.
- [35] Branderburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 1028. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System".
- [36] Uhl, W.; Melle, S.; Geiseler, G.; Harms, K.; *Organometallics* **2001**, 20, 3355.

- [37] Lawerenz, A.; Tese de Doutorado, *Reaktionen von elementorganischen Verbindungen mit Indiumatomen in den Oxidationsstufen +I und +II*, Marburg, **2007**.
- [38] Uhl, W.; El-Hamdani, A.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 5, 969.
- [39] Fischer, R. A.; Weiss, J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2830.
- [40] Uhl, W.; Schmock, F.; Petz, W.; *Z. Naturforsch* **2003**, 58b, 385-388.
- [41] Uhl, W.; Graupner, R.; Pohlmann, M.; Pohl, S.; Saak, W.; *Chem. Ber.* **1996**, 129, 143.
- [42] Uhl, W.; Benter, M.; Saak, W.; Jones, P. G.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1622.
- [43] Uhl, W.; Pohlmann, M.; *Chem. Commun.* **1998**, 451.
- [44] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry*, Harper Collins, **1993**.
- [45] Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [46] Rahbarnoohi, H.; Taghiof, M.; Heeg, M. J.; Dick, D. G.; Oliver, J. P.; *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6307.
- [47] MacInnes, A. N.; Power, M. B.; Hepp, A. F.; Barron, A. R.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 95.
- [48] Stoll, S. L.; Bott, S. G.; Barron, A. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1315.
- [49] Yearwood, B.; Ghazi, S. U.; Heeg, M. J.; Richardson, N.; Oliver, J. P.; *Organometallics* **2000**, 19, 865.
- [50] Beachley, Jr., O. T.; Lee, Jr., J. C.; Gysling, H. J.; Chao, S. -H. L.; Churchill M. R.; Lake, C. H.; *Organometallics* **1992**, 11, 3144.
- [51] Rahbarnoohi, H.; Kumar, R.; Heeg, M. J.; Oliver, J. P.; *Organometallics* **1995**, 14, 3869.
- [52] Kuchta, M. C.; Rheingold A. L.; Parkin, G.; *New J. Chem.* **1999**, 23, 957.
- [53] Kumar, R.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1045.
- [54] Rahbarnoohi, H.; Kumar, R.; Heeg, M. J.; Oliver, P.; *Organometallics* **1995**, 14, 502.
- [55] Wang, C.; Haushalter, C.; *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3806.

- [56] Chen, Z.; Li, J.; Chen, F.; Proserpio, D.; *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 255.
- [57] Allen, F. H.; *Acta Cryst.* **2002**, B58, 380.
- [58] Klayman, D. L.; Griffin, T. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 197.
- [59] Hahn, T. (Ed.); *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry, vol. A*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–Londres, **1989**.
- [60] (a) Hirabayashi, Y.; Ishihara, H.; Manami, H.; Mazuda, S.; Morita, Y.; Fujiwara, T.; *Nippon Kagaku Kaishi* **1987**, 7, 1479; (b) Bridges, A. J.; Fischer, J. W.; *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2954; (c) Reich, H. J.; *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 428.
- [61] SHELXTL-Plus, REL. 4.1, Siemens Analytical X-RAY Instruments Inc., Madison, WI, **1990**.
- [62] Sheldrick, G. M.; SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [63] Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565. "ORTEP 3: Program for Ellipsoid of Crystal Structures".
- [64] a) Bondi, A.; *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441; c) Sanderson, R. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2259.
- [65] a) Uhl, W.; Layh, M.; Hiller, W.; *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 139; b) Wochele, R.; Schwarz, W.; Klinkhammer, K. W.; Locke, K.; Weidlein, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1963; c) Wiberg, N.; Amelunxen, K.; Nöth, H.; Schmidt, M.; Schwenk, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 65; d) Von Hänisch, C.; Fenske, D.; Kattanek, M.; Ahlrichs, R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2736; e) Schluter, R. D.; Cowley, A. H.; Atwood, D. A.; Jones, R. A.; Bond, M. R.; Carrano, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2070; f) Brothers, P. J.; Hübler, K.; Hübler, U.; Noll, B. C.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2355.
- [66] a) Wells, R. L.; McPhail, A. T.; Self, M. E.; *Organometallics* **1992**, 11, 221; b) Self, M. F.; McPhail, A. T.; Jones III, L. J.; Wells, R. L.; Huffman, J. C.; *Polyhedron* **1994**, 13, 199; c) Beachley Jr., O. T.; Maloney, J. D.; Churchill, M. R.; Lake, C. H.; *Organometallics* **1991**, 10, 3568; d) Atwood, J. L.; Bott, G. S.; Hitchcock, P. B.; Eaborn, C.; Shariffudin, R. S.; Smith, J. D.; Sullivan, A. C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 747; e) Neumüller, B.; *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 753; f) Clarkson, L. M.; Norman, N. C.; Farrugia, L. J.; *Organometallics* **1991**, 10, 1286; g) Calabrese, J. C.; Clarkson, L. M.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; Taylor, N. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3525; h) Leman, J. T.; Barron, A. R.; *Organometallics* **1989**, 8, 2214; i) Haupt, H. -J.; Wolfes, W.; Preut, H.; *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2920.

- [67] a) Haupt, H. -J.; Preut, H.; Wolfes, W.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *448*, 93; b) Schneider, J. J.; Denninger, U.; Hagen, J.; Krüger, C.; Bläser, D.; Boese, R.; *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1433.
- [68] a) Cradwick, P. D.; Hall, D.; *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 203; b) Gabbaï, F. P.; Chung, S. -C.; Schier, A.; Krüger, S.; Rösch, N.; Schmidbaur, H.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5699; c) Demartin, F.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5536; d) Marsh, R. E.; Bernal, I.; *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, *51*, 300.
- [69] a) Beachley Jr., O. T.; Lee Jr., J. C.; Gysling, H. J.; Chao, S.-H. L.; Churchill, M. R.; Lake, C. H.; *Organometallics* **1992**, *11*, 3144; b) Beachley Jr., O. T.; Chao, S.-H. L.; Churchill, M. R.; Lake, C. H.; *Organometallics* **1993**, *12*, 5025; c) Rahbarnoohi, H.; Wells, R. L.; Liable-Sands, L. M.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L.; *Organometallics* **1997**, *16*, 3959; d) Stoll, S. L.; Bott, S. G.; Barron, A. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1315; e) Rahbarnoohi, H.; Kumar, R.; Heeg, M. J.; Oliver, J. P.; *Organometallics* **1995**, *14*, 3869.
- [70] Rahbarnoohi, H.; Kumar, R.; Heeg, M. J.; Oliver, J. P.; *Organometallics* **1995**, *14*, 502.
- [71] de Andrade, F. M.; Massa, W.; Peppe, C.; Uhl, W.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1294.
- [72] a) Werner, B.; Krauter, T.; Neumüller, B.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 346; b) Baker, R. J.; Farley, R. D.; Jones, C.; Kloth, M.; Murphy, D. M.; *Chem. Commun.* **2002**, 1196; c) Nobrega, J. A.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G.; *Chem. Commun.* **1998**, 381; d) Tschinkl, M.; Schier, A.; Riede, J.; Schmidt, E.; Gabbaie, F. P.; *Organometallics* **1997**, *16*, 4759; e) Annan, T. A.; Tuck, D. G.; Khan, M. A.; Peppe, C.; *Organometallics* **1991**, *10*, 2159; f) Baker, R. J.; Brym, M.; Jones, C.; Waugh, M.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 781.
- [73] Uhl, W.; Emden, C. H.; Massa, W.; *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1382.
- [74] Duddeck, H.; *Prog. NMR Spectrosc.* **1995**, *27*, 1.
- [75] Cowley, A. H.; Norman, N. C.; Pakulsky, M.; Becker, G.; Layh, M.; Kirchner, E.; Schmidt, M.; *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 235.

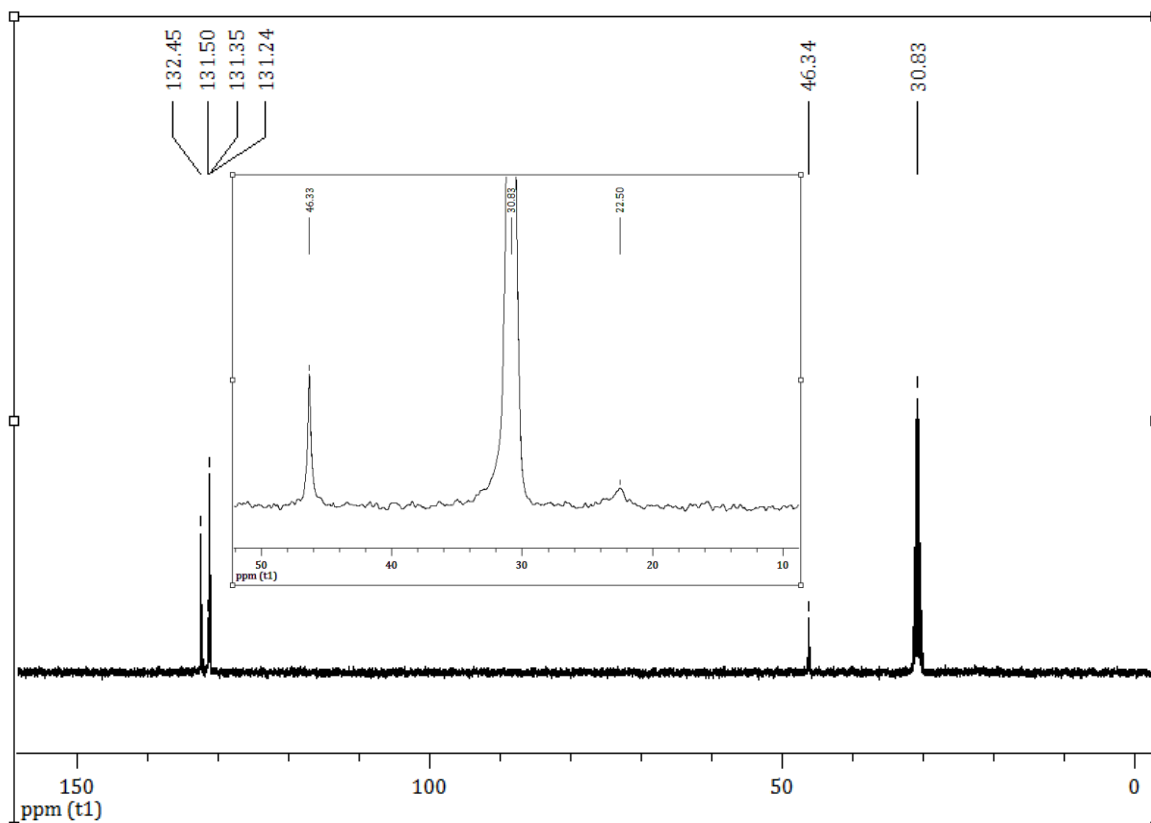
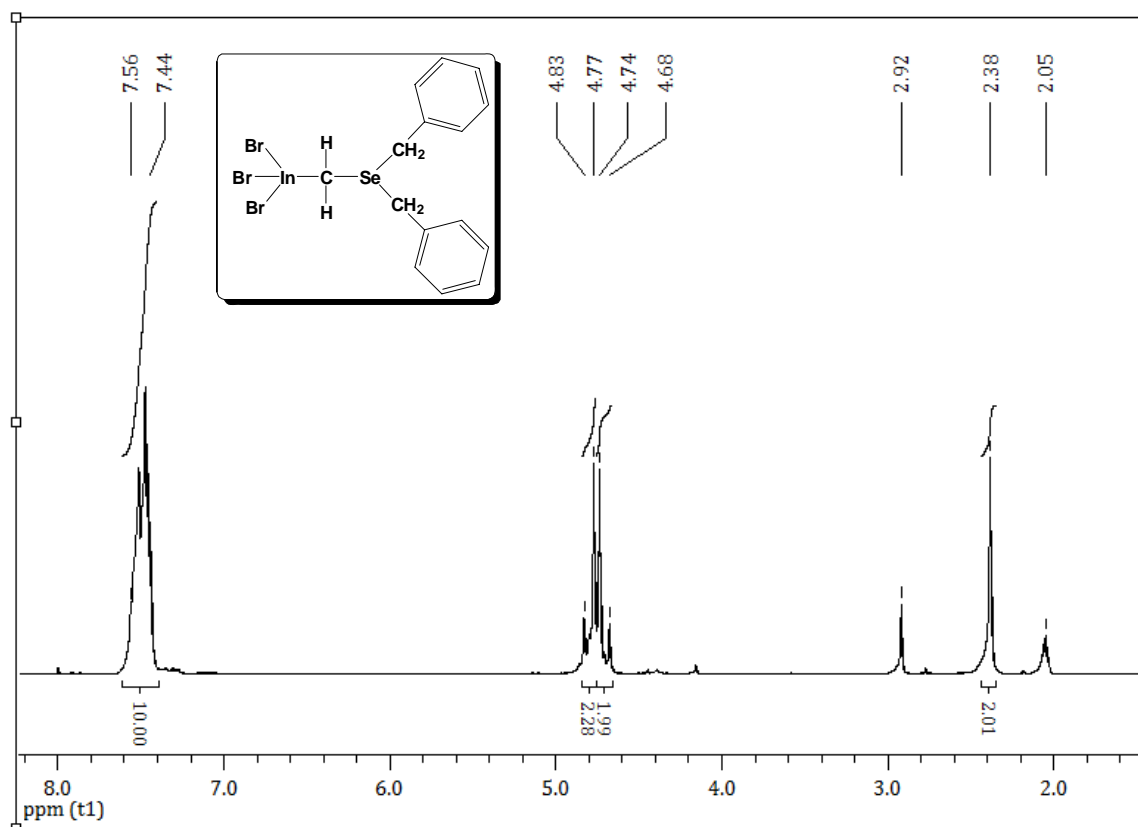


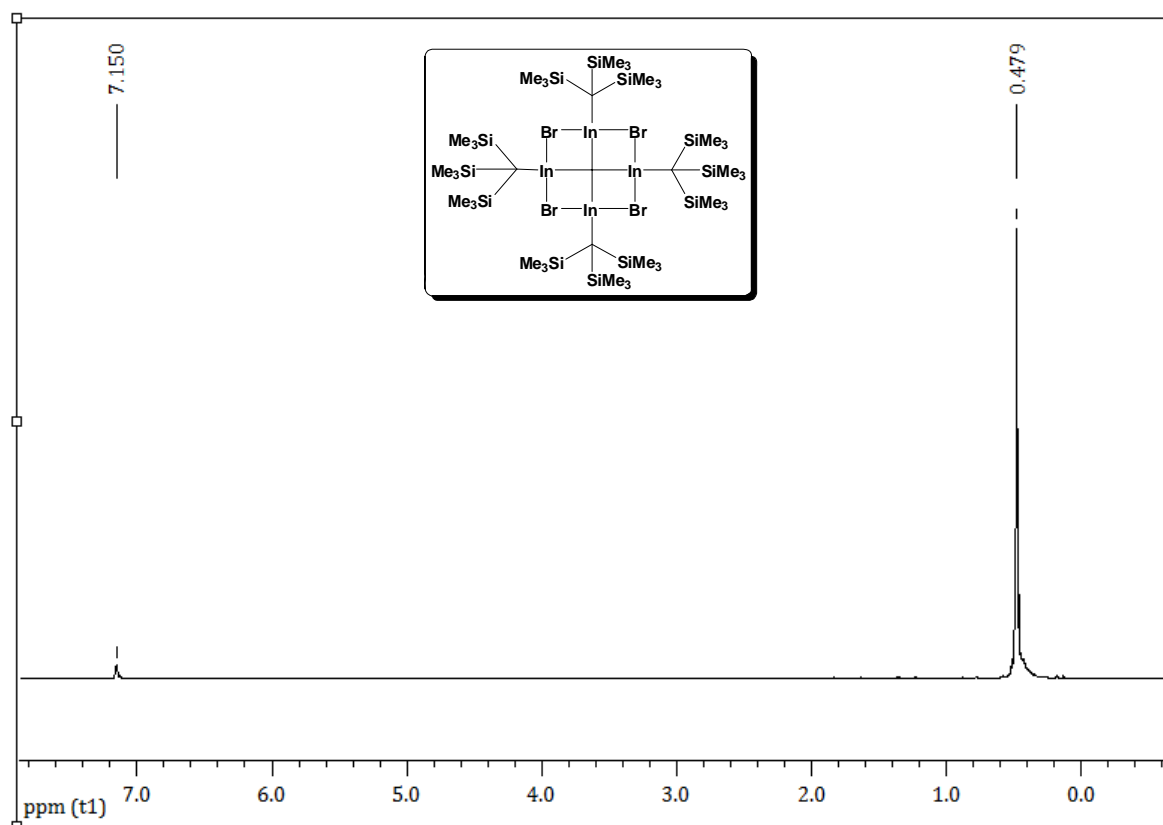
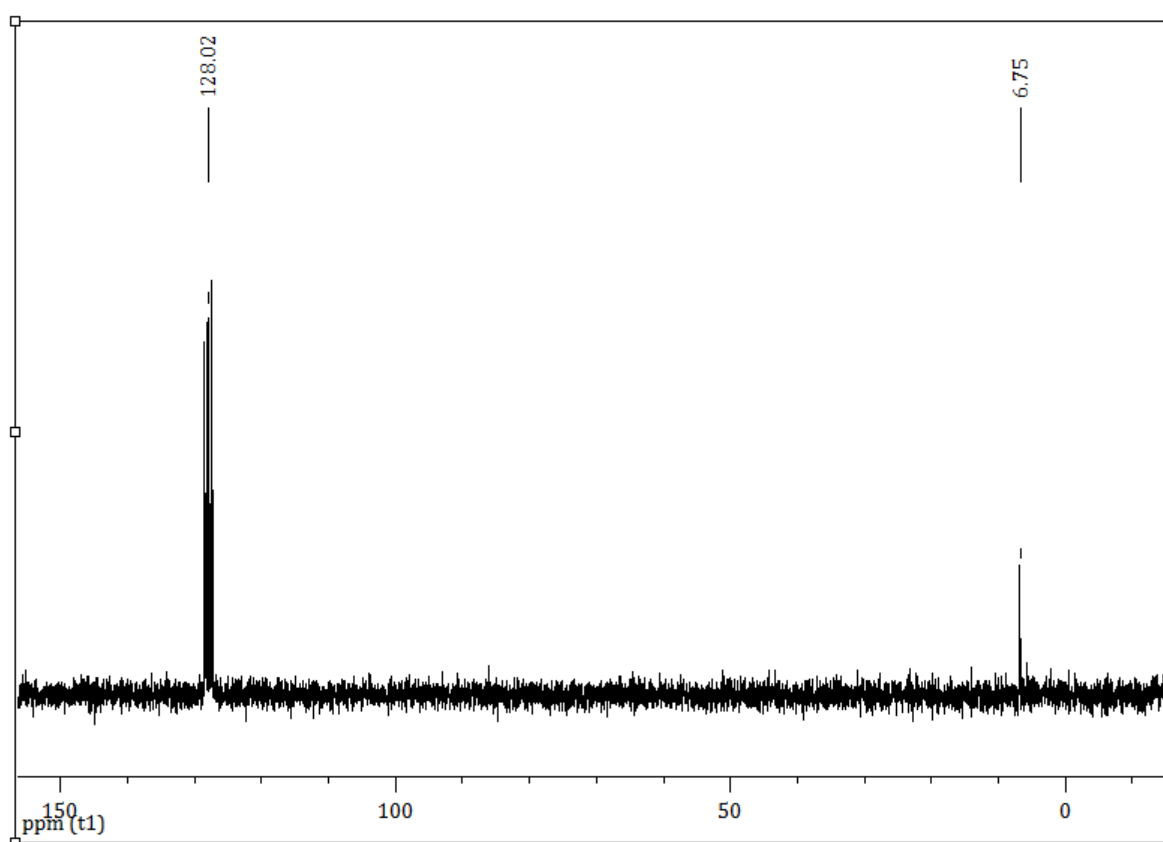
ANEXO 1

Espectros Seleccionados



ANEXO 1 – Espectros Seleccionados



Figura 37. Espectro de ^1H RMN de $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2]_2$ (5)Figura 38. Espectro de ^{13}C RMN de $[\text{R}_2\text{In}_2\text{Br}_2]_2$ (5)

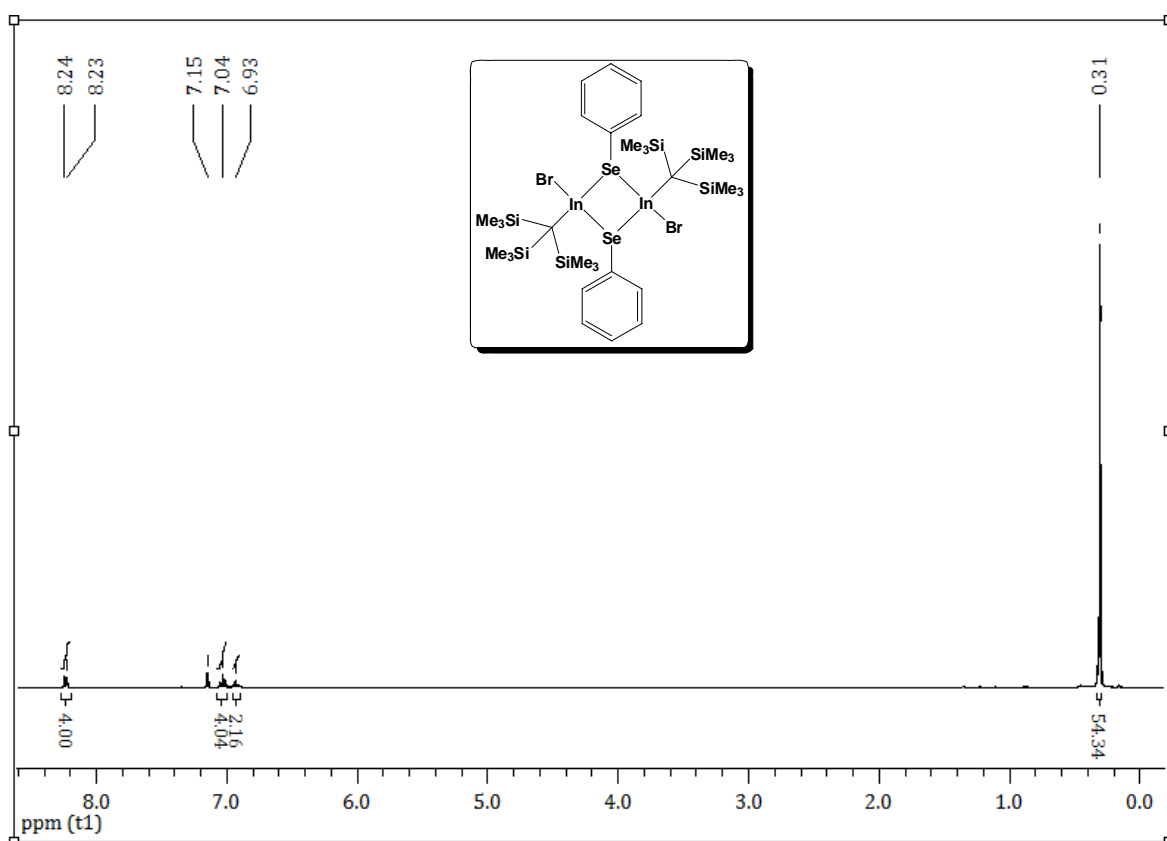


Figura 39. Espectro de ¹H RMN de [RIn(Br)SePh]₂ (7)

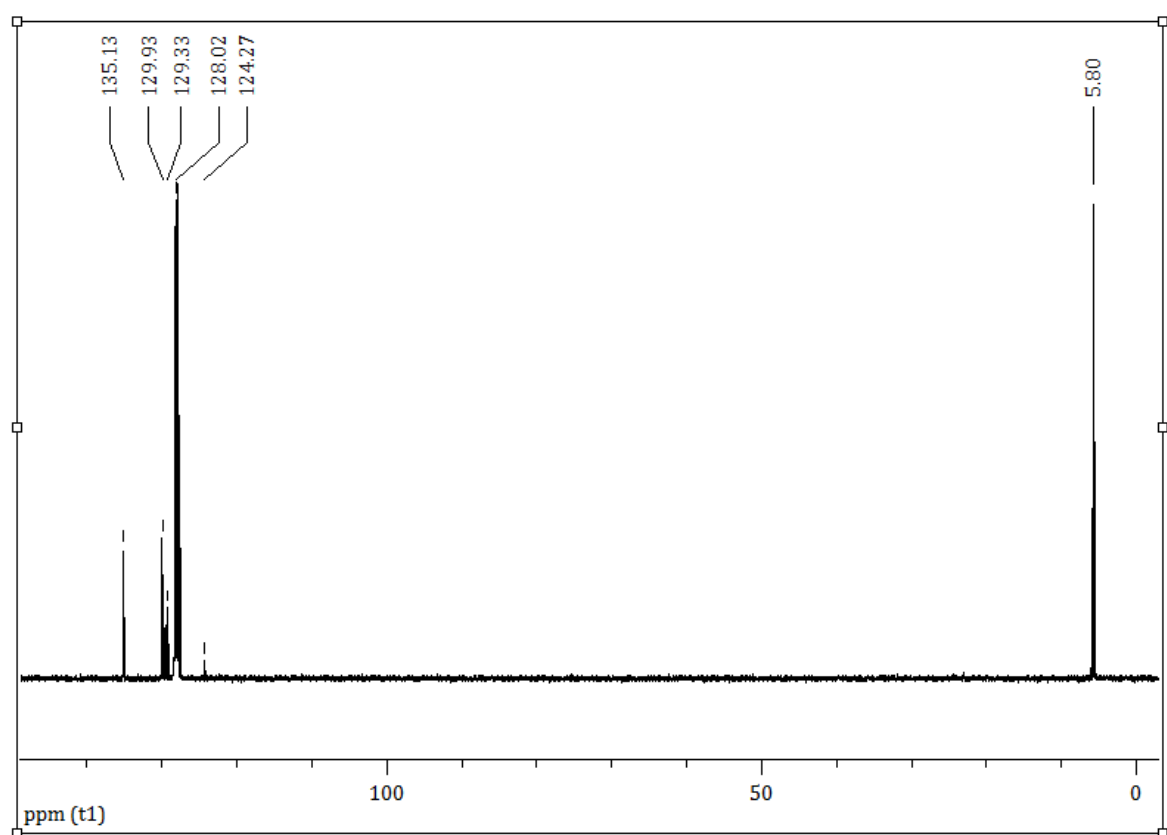


Figura 40. Espectro de ¹³C RMN de [RIn(Br)SePh]₂ (7)

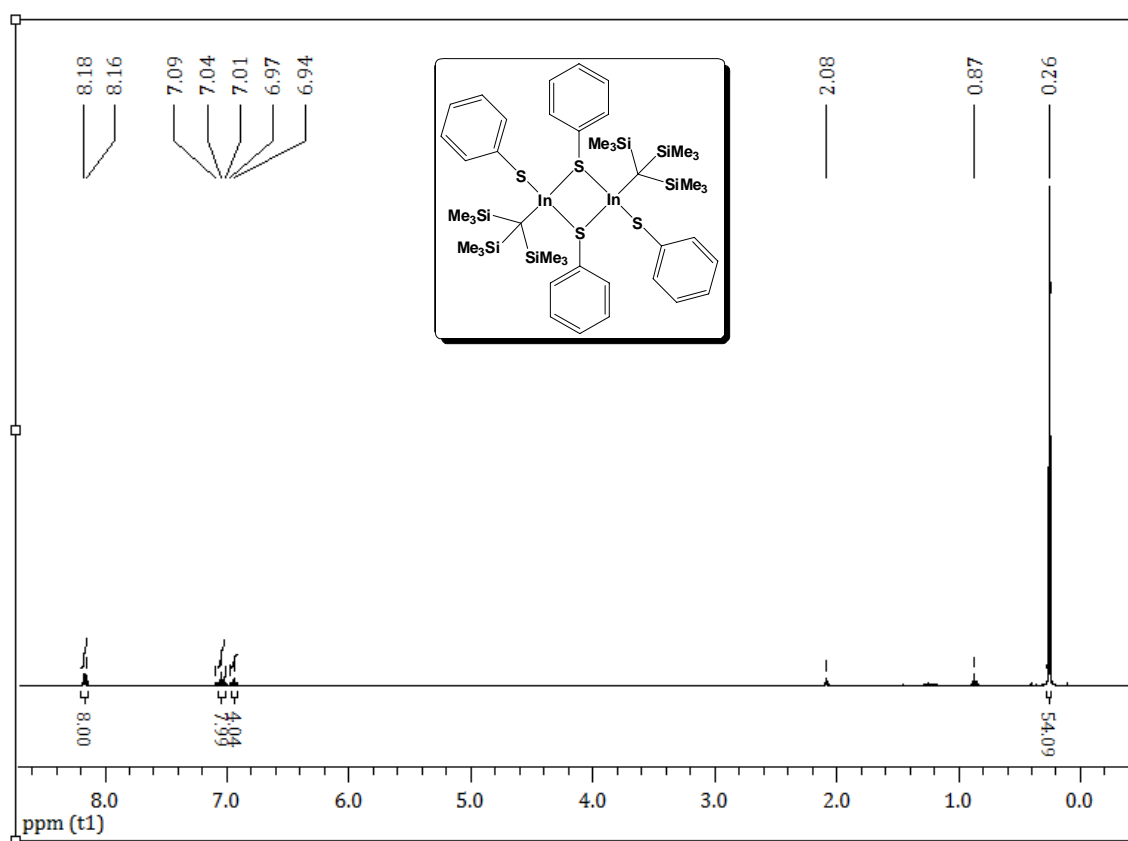


Figura 41. Espectro de ^1H RMN de $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (9)

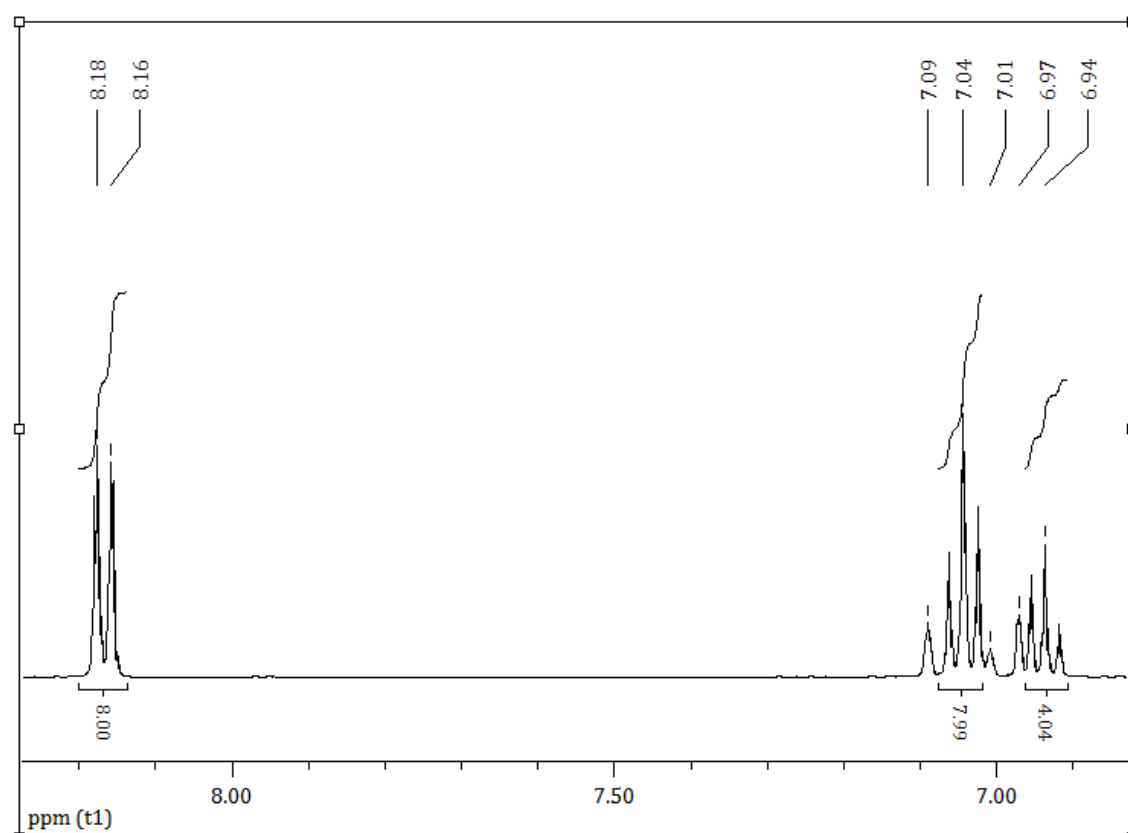
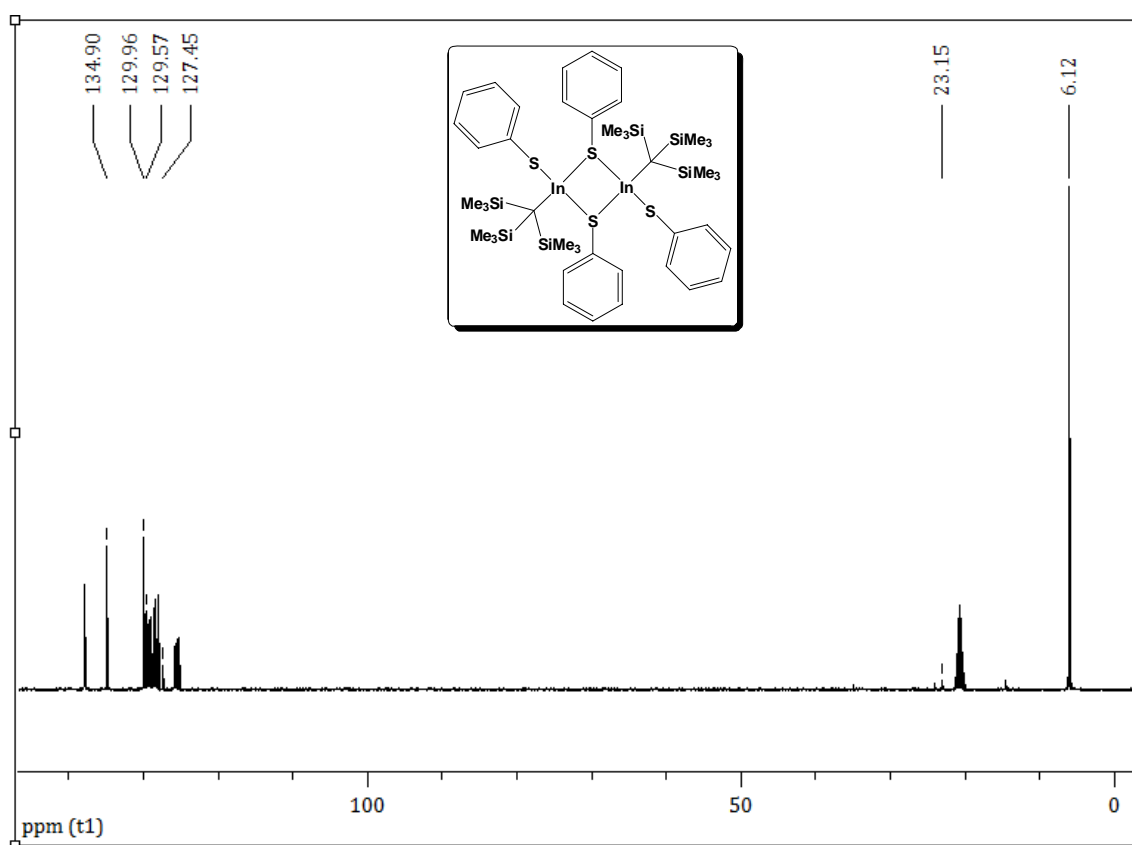
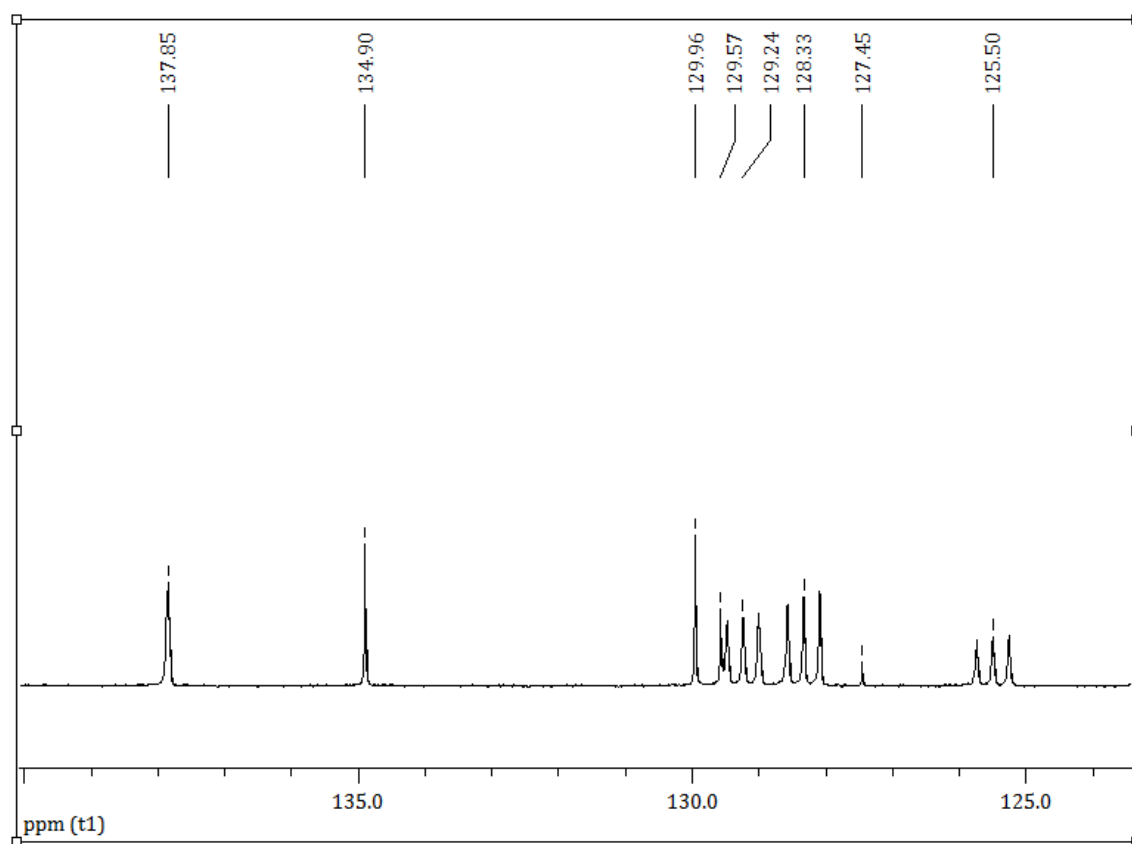


Figura 42. Expansão dos sinais aromáticos do espectro de ^1H RMN de $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (9)

Figura 43. Espectro de ^{13}C RMN de $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (9)Figura 44. Expansão dos sinais aromáticos do espectro de ^{13}C RMN de $[\text{RIn}(\text{SPh})_2]_2$ (9)

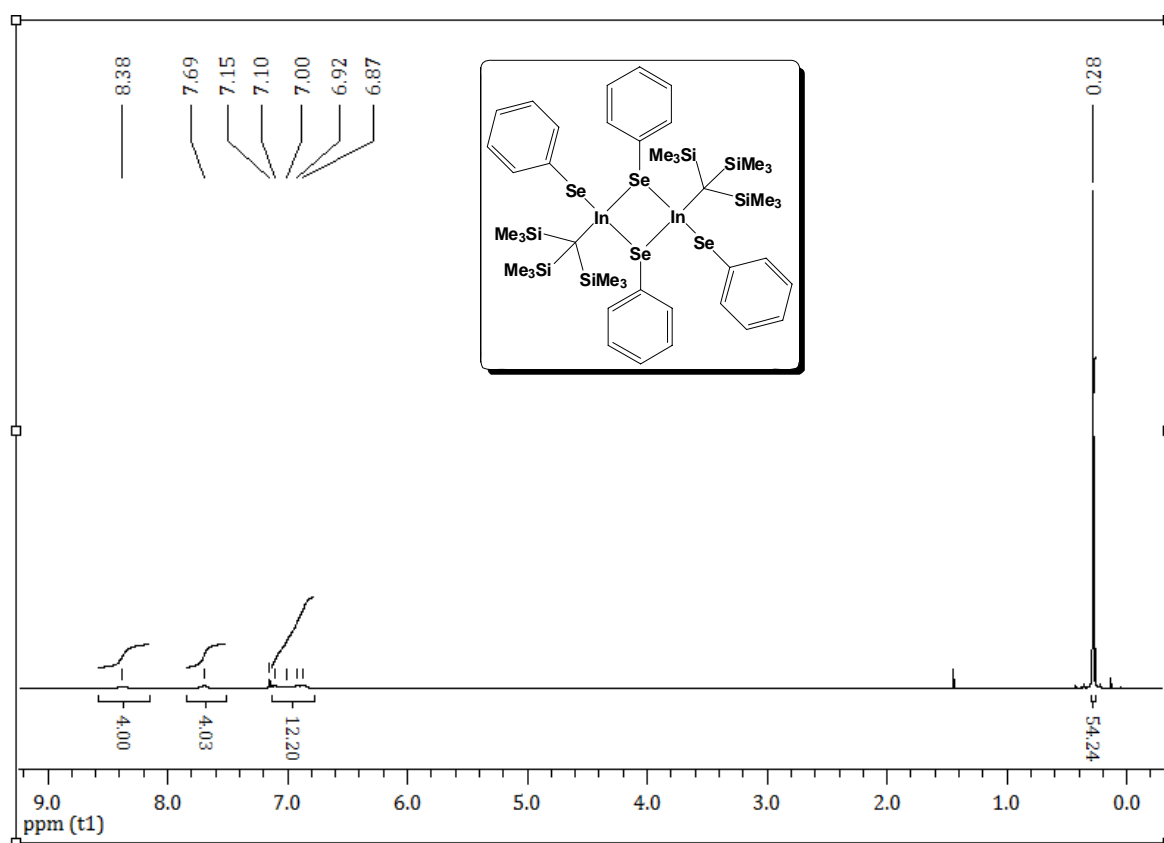


Figura 45. Espectro de ¹H RMN de [RIn(SePh)₂]₂ (10)

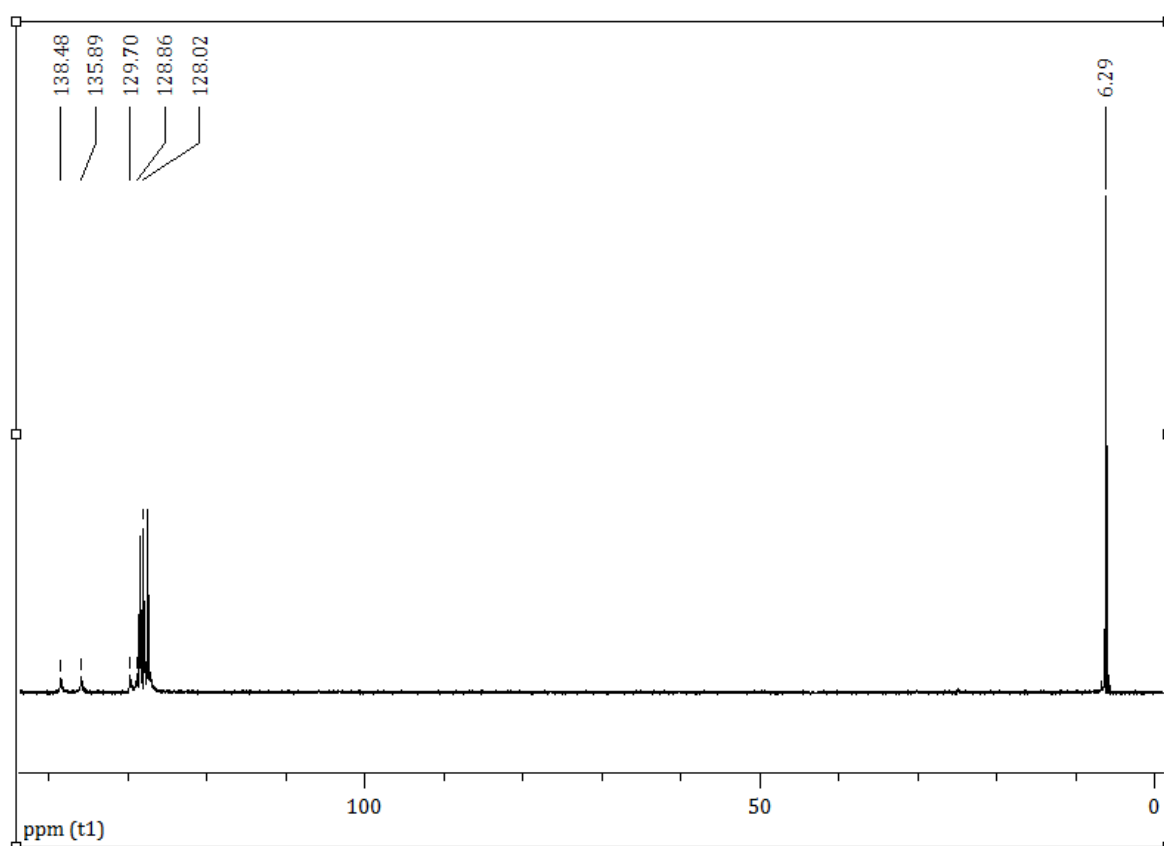




Figura 46. Espectro de ¹³C RMN de [RIn(SePh)₂]₂ (10)



ANEXO 2

Artigos Publicados



Synthesis and molecular structures of dialkylselenonium methylide complexes of indium tribromide

Fabiano Molinos de Andrade ^a, Werner Massa ^b, Clovis Peppe ^{a,*}, Werner Uhl ^b

^a Departamento de Química, Laboratório de Materiais Inorgânicos, Campus UFSM, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS 97105-900, Brazil

^b Fachbereich Chemie der Philipps Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35032 Marburg, Germany

Received 5 November 2004; accepted 24 November 2004

Available online 12 January 2005

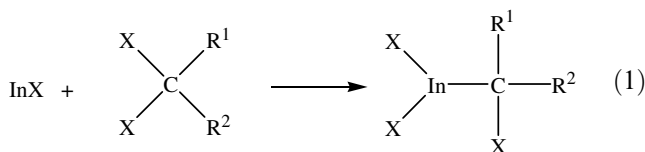
Abstract

The reaction of bromomethyl-dibromo-indium(III), Br₂InCH₂Br with dialkylselenides, R¹SeR² (R¹ = CH₃, R² = CH₂C₆H₅; R¹ = C₂H₅, R² = CH₂C₆H₅; R¹ = R² = CH₂C₆H₅) afforded the corresponding dialkylselenonium methylide complexes of indium tribromide, Br₃InCH₂SeR¹R², which were fully characterized by NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction studies. © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Indium; Organoindium; Carbenoid; Ylid; Zwitterion; Crystal structure

1. Introduction

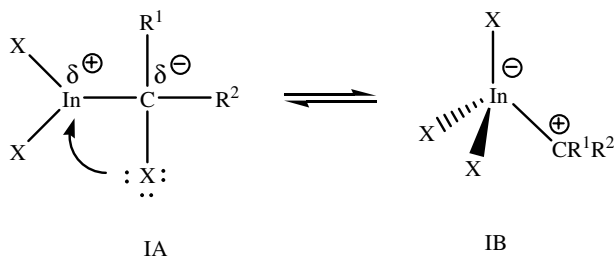
The oxidative insertion of indium monohalides, InX, into a carbon–halogen bond of *gem*-dialkyldihalides, R¹R²CX₂ produces the α-halogenoalkyl-indium(III) compounds of general formula X₂InCR¹R²X (Eq. (1)) [1]. It is possible to modulate the electronic character of the α-halogenoalkyl substituent by the correct choice of the R¹ and R² substituents on the parent dialkyldihalide.



Organoindium compounds containing nucleophilic α-halogenoalkyl substituents were obtained from *gem*-dihalides containing electron withdrawing groups R¹ and R² (X = Br, R¹ = CN, R² = H [2]; X = Cl, R¹ = CN, R² = Cl [3]; X = Cl, R¹ = C₆H₅CO, R² = H [4]; X = Cl, Br, I, R¹ = Cl, Br, I, R² = H [5]), while the carbenoids (I) derived from methylene dihalides, X₂InCH₂X (X = Br, I), contain halomethyl substituents of considerable electrophilic character, resulting in a strong interaction of the α-halogen atom with an empty metal orbital. This analysis allows an interpretation of the reactivity of the X₂InCH₂X molecules in terms of the tautomeric relationship shown in Scheme 1 [6].

The addition of a soft neutral ligand L to the X₂InCH₂X molecules yields the corresponding X₃InCH₂L adduct, in which the ligand L is directly attached to the methylene carbon. This paper reports on an extension of these studies. We have now prepared new selenonium methylide complexes of indium tribromide, which were fully characterized by NMR and X-ray diffraction studies.

* Corresponding author. Tel.: +55552208868; fax: +55552208031.
E-mail address: peppe@quimica.ufsm.br (C. Peppe).



Scheme 1.

2. Experimental

2.1. General

Indium monobromide was prepared by heating indium metal and indium tribromide in a vacuum sealed tube at 450 °C. Methylene bromide (Aldrich) was dried over Linde 4 Å molecular sieves. $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ was prepared from InBr and CH_2Br_2 as described earlier [6]. 1,4-Dioxane (diox) was dried over sodium and benzophenone, and distilled just before use from the blue ketyl form. Chloroform (ACS grade) was used as supplied. All preparative work was carried out under dry nitrogen atmosphere, up to the isolation of final products. Proton, carbon and selenium (diphenyl diselenide as internal standard) NMR spectra were recorded on the Bruker DPX-200 and DPX-400 instruments.

2.2. Preparation of dialkylselenides, $R^1\text{SeR}^2$, **2** (**a** = $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; **b** = $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; **c** = $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

The dialkylselenide ligands were all prepared from dibenzyl diselenide, which was made from NaBH_4 , elemental selenium and benzyl chloride, according to the literature [7]. Thus, 510 mg (1.50 mmol) of dibenzyl diselenide was suspended in ethanol (20 mL) in a round bottom flask. NaBH_4 (3 mmol) was added as a solid to the suspension and the reaction kept under magnetic stirring until a clear solution was obtained. At this point, 3 mmol of the corresponding alkyl halide $R^1\text{X}$ (**a** = $R^1 = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{I}$; **b** = $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$; **c** = $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{X} = \text{Cl}$) was added via syringe and the mixture stirred for additional 4 h. After this period, the reaction was quenched with water, the organics extracted with CH_2Cl_2 (2×20 mL). The organic phase was dried (Na_2SO_4), evaporated to dryness to give an oil, which was purified by column chromatography over silical gel with hexane. This procedure gives **2a–c** in the following yields (**a** = 82%, **b** = 67%, **c** = 69%). Compounds **2a–c** were characterized by ^1H NMR spectroscopy:

Benzyl-methyl-selenide, **2a** (colorless oil): ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.22$ (s, 5H), 3.69 (s, 2H), 1.85 (s, 3H); ^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = 170$ [8].

Benzyl-ethyl-selenide, **2b** (colorless oil): ^1H NMR (CDCl_3): 7.22 (s, 5H), 3.73 (s, 2H), 2.44 (q, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 1.31 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H); ^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = 284$.

Dibenzylselenide, **2c** [yellow solid, mp = 45–46 °C (Lit. [7] 45.5 °C)]: ^1H NMR (CDCl_3): 7.18 (m, 5H), 3.75 (s, 2H); ^{77}Se NMR (CDCl_3): $\delta = 331$ [8].

2.3. Preparation of dialkylselenonium methylide complexes of InBr_3 , $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$, **3** (**a** = $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; **b** = $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; **c** = $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

InBr (195 mg, 1 mmol) was suspended in 1,4-dioxan (8 mL) in a Schlenk flask under dry N_2 atmosphere. To this solution was added CH_2Br_2 (869 mg, 0.35 mL, 5 mmol) and the suspension was stirred until complete dissolution of the red InBr solid. A clear colorless solution was obtained. The volatiles were removed from this solution under high vacuum to produce a white solid (the bis-dioxan adduct of $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$). The solid was re-dissolved in dioxan (8 mL) and to this solution was added the corresponding dialkylselenide **2a–c** (1 mmol). The reaction was kept under stirring for 6 h, after which the volatiles were again removed under high vacuum to produce oily materials, which were dissolved in hot chloroform (15 mL). From the solutions, crystalline $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$ compounds precipitate upon cooling to room temperature. The crystals were filtered and dried under vacuum (Yield: **3a** = 40%, **3b** = 70%, **3c** = 75%). The $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$ compounds were characterized by NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction studies.

Benzyl-methyl-selenonium-methylide-tribromo-indate(III) (**3a**), (mp = 113–115 °C): ^1H NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: $\delta = 7.47$ –7.59 (m, 5H), 4.86 (d, $^2J = 11.7$ Hz, 1H), 4.78 (d, $^2J = 11.7$ Hz, 1H), 2.78 (s, 3H), 2.47 (d, $^2J = 10.6$ Hz, 1H), 2.38 (d, $^2J = 10.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: $\delta = 132.66$, 131.48, 131.31, 131.21, 47.29, 22.36; (DEPT = 135): 132.66 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 131.48 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 131.21 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 47.29 (CH_2), 22.36 (CH_3); ^{77}Se NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: $\delta = 370$.

Benzyl-ethyl-selenonium-methylide-tribromo-indate(III) (**3b**), (mp = 131–132.5 °C): ^1H NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: $\delta = 7.46$ –7.64 (m, 5H), 4.86 (d, $^2J = 11.8$ Hz, 1H), 4.79 (d, $^2J = 11.8$ Hz, 1H), 3.37 (m, 2H), 2.47 (s, 2H), 1.54 (t, $J = 7.50$ Hz, 3H); ^{13}C NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: $\delta = 132.44$, 131.72, 131.42, 131.30, 45.60, 36.26, 21.93, 11.32; (DEPT = 135): 132.44 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 131.42 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 131.30 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 45.60 (CH_2), 36.26 (CH_2), 11.32 (CH_3); ^{77}Se NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: $\delta = 415$.

Dibenzyl-selenonium-methylide-tribromo-indate(III) (**3c**), (mp = 152–154 °C): ^1H NMR [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]:

$\delta = 7.42\text{--}7.55$ (m, 10H), 4.80 (d, $^2J = 11.7$ Hz, 2H), 4.73 (d, $^2J = 11.7$ Hz, 2H), 2.39 (s, 2H); ^{13}C NMR [(CD₃)₂CO]: $\delta = 132.44$, 131.49, 131.34, 131.23, 46.33, 22.74; (DEPT = 135): 132.44 (C_{ar}-H), 131.34 (C_{ar}-H), 131.23 (C_{ar}-H), 46.33 (CH₂); ^{77}Se NMR ((CD₃)₂CO): $\delta = 432$.

2.4. Crystallographic studies

Crystals of **3b–c** were mounted in glass capillaries on a STOE IPDSII diffractometer for data collection (see Table 1 for crystal data and structure refinements details). The structure of compound **3b** is disordered; the Se, C(2), C(3) and C(31) atoms adopt two independent positions in the cell with occupancies of 14% and 86%, respectively. The structure was, therefore, refined considering these occupancy factors, with C(31) fixed in U_{eq}. (for the structure with 14% of occupancy) and with all hydrogen atoms in idealized positions. The crystal of **3c** proved to be a monoclinic (001) reflection twin. Using the non-overlapping reflections of the stronger exemplar, the structure could be solved by direct methods (SIR2002 [9]). For refinement of the twin model (option HKLF5 in SHELXL-97 [10]), additionally all reflections with good overlap of both exemplars were selected with program TWINXL [11]. Nevertheless, due to many partial overlaps, only 2059 reflections remained available (completeness of 31.6%). The phenyl rings were included as rigid groups (C–C = 1.39 Å, C–C–

C = 120°) in the refinement and for all C atoms isotropic displacement parameters were used. The hydrogen atoms were treated as riding on idealized positions with fixed isotropic displacement parameters taken as 1.2 Å of the corresponding bonding partner. The structure contains two independent molecules (molecules I and II) of similar shape in the asymmetric unit. Other programs used in the crystal structure determination are listed in [12–14].

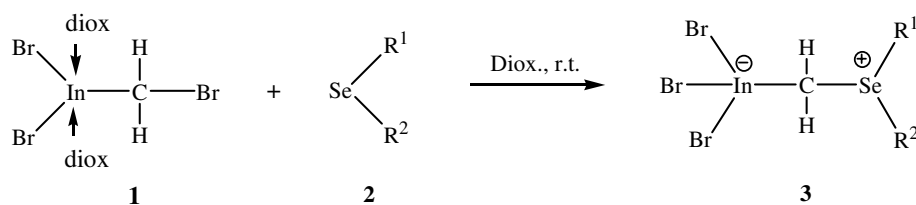
3. Results and discussion

Bromomethyl-dibromo-indium(III), **1** prepared from indium monobromide and dibromomethane in 1,4-dioxane (diox.) [6], and the dialkyldiselenides, **2a–c** react to afford the dialkylselenonium methylide-tribromo-indate(III) zwitterions, **3a–c** (Scheme 2). The products were obtained as colorless solids from hot chloroform.

The ^1H NMR spectra of **3a–c** (see Section 2) show the resonance signal of the methylide group at $\delta = 2.42 \pm 0.05$ ppm (^1H) and $\delta = 22.33 \pm 0.04$ ppm (^{13}C). The methylide ^{13}C resonance is difficult to detect, as the result of the large quadrupole moment of the indium atom ($I = 9/2$); nevertheless we were able to detect it, except for **3a**, after a large number of scans and using a large line broadening parameter ($LB = 20$). Compounds **3a–c** contain an asymmetric selenium center. Accordingly, we have detected, in **3a**, magnetically

Table 1
Crystal data and structural refinement for **3b–c**

Compound	3b	3c
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₄ Br ₃ InSe	C ₁₅ H ₁₆ Br ₃ InSe
Formula weight (g mol ⁻¹)	567.72	629.79
Temperature (K)	193(1)	153(1)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c	Monoclinic, P2 ₁ /c
Unit cell dimensions		
<i>a</i> (Å), α (°)	21.779(2), 90	11.3687(8), 90
<i>b</i> (Å), β (°)	8.6424(9), 107.192(9)	9.3843(4), 92.355(6)
<i>c</i> (Å), γ (°)	17.489(2), 90	34.905(2), 90
Volume (Å ³)	3144.7(6)	3720.8(4)
<i>Z</i> , <i>D</i> _{calc} (mg/m ³)	8, 2.398	8, 2.249
Absorption coeff. (mm ⁻¹)	11.413	9.659
Absorption correction	Numerical	Semiempirical <i>T</i> (min/max) = 0.424/0.699
<i>F</i> (000)	2096	2352
Crystal size (mm ³)	0.18 × 0.06 × 0.06	0.18 × 0.09 × 0.03
θ Range for data collection (°)	1.96–25.99	2.10–24.72
Limiting indices	$-26 \leq h \leq 26$, $-10 \leq k \leq 10$, $-19 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 9$, $-41 \leq l \leq 41$
Reflections total/unique	7838/3036	10555/4618
Used for twin refinement	–	2059
Completeness to θ (%)	98.3	31.6
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² as (0 0 1) reflection twin
Data/restraints/parameters	3036/13/159	2059/0/165
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.793	0.982
<i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0398, <i>wR</i> ₂ = 0.0630	<i>R</i> ₁ = 0.0860, <i>wR</i> ₂ = 0.2083
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0988, <i>wR</i> ₂ = 0.0730	<i>R</i> ₁ = 0.1301, <i>wR</i> ₂ = 0.2421
Larg. diff. peak/hole (e Å ⁻³)	1.288/–0.647	0.793/–0.845

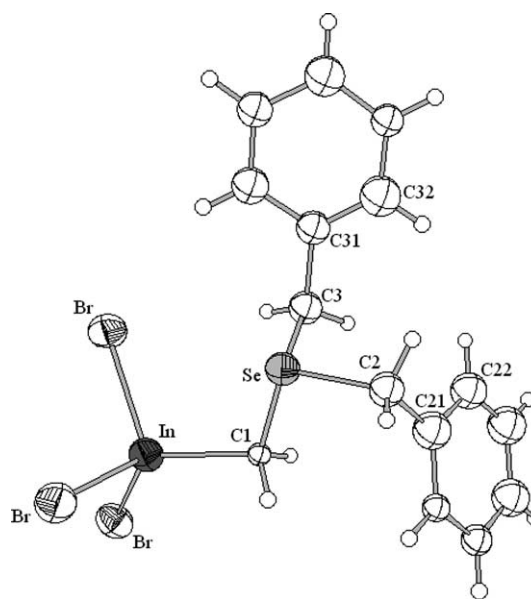
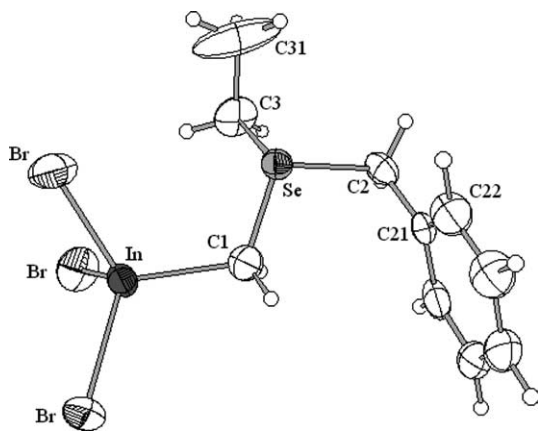


	R ¹	R ²	Yield (%)
a	CH ₃	CH ₂ Ph	40
b	C ₂ H ₅	CH ₂ Ph	70
c	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	75

Scheme 2.

non-equivalent methylene and benzylic protons that give rise to typical *AB* patterns spectra with $^2J_{A-B}$ close to 11 Hz. In **3b–c**, only the benzylic protons are magnetically non-equivalent. The ^{77}Se NMR resonance signals of compounds **3a–c** (see Section 2.3) were detected between 370–432 ppm, in the range (249–538 ppm) reported [8] for other selenium ylids. These signals are considerably deshielded (150 ± 50 ppm) when compared to the corresponding signals of the parent selenides, **2a–c** (see Section 2.2). The magnitude of this shift is similar to the values (180–250 ppm) normally observed upon alkylation of selenides [8].

The structures of the new selenonium ylids of InBr_3 **3b–c** were determined by single crystal X-ray diffraction studies. The molecular structure of compound **3b** is depicted in Fig. 1 (molecule with 86% of occupancy). Fig. 2 represents molecule II of compound **3c**. Important bond lengths and angles are summarized in Table 2. The general features of the structures of **3b–c** are in good agreement with those reported for the neutral adducts of ylids of group 15 and 16, $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{L}$. The average indium–bromine bond distances of 2.510(1) Å for **3b**, 2.521(6) Å for **3c** (molecule I) and 2.531(6) Å for

Fig. 2. The molecular structure of **3c** with atoms shown as 50% probability ellipsoids.Fig. 1. The molecular structure of **3b** with atoms shown as 50% probability ellipsoids.Table 2
Important bond lengths (Å) and angles (°) for **3b–c**

	3b ^a	3c (Molecule I)	3c (Molecule II)
In–Br ^b	2.510(1)	2.521(6)	2.531(6)
In–C(1)	2.175(8)	2.13(4)	2.21(3)
Se–C(1)	1.889(9)	1.90(3)	1.86(3)
Se–C(2)	1.958(8)	2.08(4)	1.95(4)
Se–C(3)	1.956(9)	1.97(5)	1.98(4)
C(2)–C(21)	1.48(1)	1.49(4)	1.50(4)
C(3)–C(31)	1.45(2)	1.52(5)	1.55(4)
C _{ar} –C _{ar}	1.38(2)	1.39 ^c	1.39 ^c
Br–In–Br ^b	111.07(4)	106.4(2)	105.6(2)
Br–In–C(1) ^b	110.0	112(1)	113(1)
C(1)–Se–C(2)	100.8(5)	108(2)	102(2)
C(1)–Se–C(3)	99.4(4)	97(2)	100(2)
In–C(1)–Se	112.8(4)	113(2)	112(1)

^a Molecule with 86% of occupancy.^b Mean value.^c Constraint value.

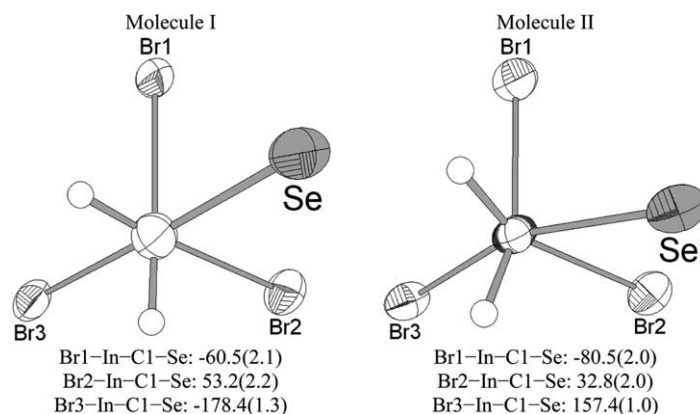


Fig. 3. Selected torsion angles ($^{\circ}$) for **3c** (molecules I and II).

3c (molecule II) compare well to those observed in the $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{L}$ compounds $\{\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, 2.529(1) \text{ \AA}$ [15]; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}, 2.512(2) \text{ \AA}$ [16]; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}, 2.508(6) \text{ \AA}$ [15]; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}, 2.509(5) \text{ \AA}$ [15]; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}, 2.5150(7) \text{ \AA}$ [17]\}. Similarly, the In–C bond distances in **3b** [2.18(1) \AA], **3c** (molecule I) [2.13(4) \AA] and **3c** (molecule II) [2.21(3) \AA] are readily comparable to the values encountered in the cited $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{L}$ compounds $\{\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, 2.185(5) \text{ \AA}$; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}, 2.18(1) \text{ \AA}$; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}, 2.17(5) \text{ \AA}$; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}, 2.16(3) \text{ \AA}$; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}, 2.189(5) \text{ \AA}\}$.

The measured bond lengths and angles in molecules I and II of the twinned crystal **3c** are the same within the experimental error. The main difference relating the two structures is in the Br–In–C1–Se torsion angles. Fig. 3 shows the *Newman projections* along the C1–In axis for both molecules with the important torsion angles. In molecule I, a regular staggered conformation is observed, while in molecule II the dibenzylselenide substituent is rotated by 20° with respect to the position in molecule I towards an eclipsed conformation.

4. Conclusion

Bromomethyl-dibromo-indium(III) is an organometallic compound containing two electrophilic sites, namely the metal center and the bromomethyl carbon atom. Ligand coordination to the metal is achieved by bromide anion and hard ligands, such as ethers and triphenylphosphine oxide [6]. The soft dialkylselenide ligands, R^1SeR^2 coordinate to the soft halomethyl carbon of the carbenoid, forming the dialkylselenium methylide adducts of indium tribromide, $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeR}^1\text{R}^2$. The new selenium ylides are members of a series of related $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{L}$ adducts, in which L is a group 15 (N, P, As, Sb) and 16 (S) neutral ligand. As for the related $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{L}$ compounds, the selenium

ylides are stable compounds and lack reactivity as ylide carriers by thermal rupture of the indium–carbon bond. Other chemical properties, however, still remain completely unexplored, and the study of these properties will be the subject of further research to be reported in due time.

5. Supporting material

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre; CCDC Nos. 254745 (for compound **3b**) and 254746 (for compound **3c**). Copies of this information may be obtained free of the charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1 EZ, UK (fax: +44 1223 336033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccd.cam.ac.uk>).

Acknowledgements

C.P. thanks FAPERGS – Brazil and DAAD – Germany for financial support. F.M.D. thanks CNPq for the award of a scholarship.

References

- [1] C. Peppe, *Curr. Org. Synth.* 1 (2004) 227.
- [2] J.A. Nóbrega, S.M.C. Gonçalves, C. Peppe, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 5779.
- [3] J.A. Nóbrega, S.M.C. Gonçalves, C. Peppe, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 4745.
- [4] C. Peppe, R.P. das Chagas, *Synlett* (2004) 1187.
- [5] C. Peppe, D.G. Tuck, F.M. de Andrade, J.A. Nóbrega, M.A. Brown, R.A. Burrow, *J. Organomet. Chem.* (in press).
- [6] A.B. de Carvalho, M.A.M.A. de Maurera, J.A. Nóbrega, C. Peppe, M.A. Brown, D.G. Tuck, M.Z. Hernandez, E. Longo, F.R. Sensato, *Organometallics* 18 (1999) 99.

- [7] D.L. Klayman, T.S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 197.
- [8] H. Dudgeon, *Prog. NMR Spectrosc.* 27 (1995) 1.
- [9] M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 1103.
- [10] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [11] F. Hahn, W. Massa, *TWINXL*, Program for Handling Diffraction Data of Twinned Crystals, Philipps-University Marburg, Germany, 1997.
- [12] *XAREA 1.2*, *IPDS-2 Software*, Stoe & Cia, Darmstadt, Germany, 2003.
- [13] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [14] K. Brandenburg, *DIAMOND 2.1d*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2000.
- [15] L.D. Felix, C.A.F. de Oliveira, R.K. Kross, C. Peppe, M.A. Brown, D.G. Tuck, M.Z. Hernandez, E. Longo, F.R. Sensato, *J. Organomet. Chem.* 603 (2000) 203.
- [16] T.A. Annan, D.G. Tuck, M.A. Khan, C. Peppe, *Organometallics* 10 (1991) 2159.
- [17] C. Peppe, J.A. Nóbrega, M.Z. Hernandez, R.L. Longo, D.G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* 626 (2001) 68.

On the reactions of the tetraindiumcluster $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ with phenylselenium and phenyltellurium bromides

Werner Uhl^{a,*}, Fabiano Molinos de Andrade^b, Cloviseppe^b, Jutta Kösters^a,
Friedhelm Rogel^a

^a *Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Münster, D-48149 Münster, Germany*

^b *Departamento de Química, Laboratório de Materiais Inorgânicos, Campus UFSM, Universidade Federal de Santa Maria, RS 97105-900, Brazil*

Received 22 September 2006; accepted 17 October 2006

Available online 25 October 2006

Abstract

The tetraindiumcluster $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **1** reacted with phenylselenium bromide and phenyltellurium bromide by the insertion of InR groups into the chalcogen–bromine bonds. The oxidation state of the indium atoms increased from +1 to +3. Compounds were obtained in which the indium atoms bear three different substituents (alkyl groups, phenylchalcogenido ligands, and bromine atoms). The products form dimers in the solid state via In–Se–In and In–Te–In bridges, respectively, and the bromine atoms are in terminal positions. © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Indium; Cluster; Selenium; Tellurium; Heterocycles

1. Introduction

The tetraindiumcluster $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **1** was obtained in our group about a decade ago [1,2]. It has an almost undistorted tetrahedron of four indium atoms in an oxidation state of +I and is available in a high yield by the reaction on indium(I) bromide with the corresponding organolithium compound. **1** shows a remarkable and unprecedented chemical reactivity. For instance, its monomeric fragments InR are isolobal to carbon monoxide and many transition metal complexes could be synthesized in which bridging carbonyl ligands were replaced by InR groups [3]. The most interesting derivatives were the tetracarbonylnickel analogous compounds $\text{M}(\text{InR})_4$ (M = Ni, Pt), which have a tetrahedrally coordinated central atom and for which quantum-chemical calculations verified a very efficient π -back bonding of electron density from the nickel or platinum atoms into the empty p-orbitals local-

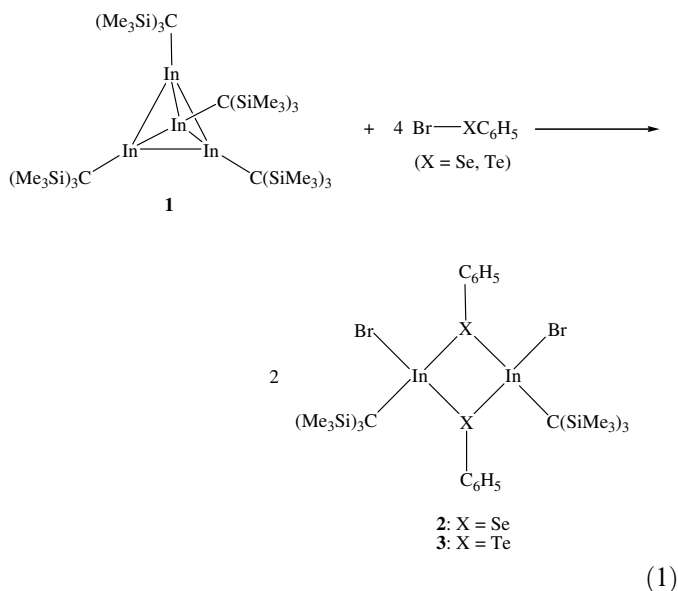
ized at the indium atoms [4,5]. The monomeric fragments of the cluster could also be trapped by cycloaddition reactions [6]. Organoindium subhalides were formed by the careful oxidation of the cluster with halogens or halogen donors. Depending on the reaction conditions different oxidation states at the indium atoms were obtained which led to different structural motifs with two ($\text{In}_2\text{R}_2\text{X}_2$) or three indium atoms ($\text{In}_3\text{R}_3\text{X}_2$) connected by In–In single bonds or a cluster-like tetrahedral arrangement of the metal atoms ($\text{In}_4\text{R}_4\text{X}_2$) (X = Cl, Br, I) [7]. These subhalides are excellent starting materials for the generation of secondary products [8]. Chalcogen derivatives were obtained by treatment of the cluster **1** with chalcogen atom donors. Complete oxidation gave heterocubane-type molecules $\text{In}_4\text{R}_4\text{X}_4$ (X = O, S, Se, Te) [1,9], while an only partial oxidation was observed for the cluster compound $\text{In}_4\text{R}_4\text{S}$ [10]. In order to systematically investigate oxidative addition reactions with the alkylindium(I) compound and to generate molecules possessing different functionalities for the application in secondary processes we treated the tetraindium cluster **1** with phenyl substituted selenium and tellurium bromides.

* Corresponding author. Tel.: +49 251 8336610; fax: +49 251 8336660.
E-mail address: uhl@uni-muenster.de (W. Uhl).

2. Results and discussion

2.1. Synthesis of $[RIn(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_5)\text{Br}]_2$ **2** and $[RIn(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_5)\text{Br}]_2$ **3** [$R = C(\text{SiMe}_3)_3$]

The tetraindium compound **1** and 4 equiv. of phenylselenium bromide or the corresponding tellurium compound were dissolved in *n*-hexane. A reaction did not occur upon stirring at room temperature. But relatively fast reactions occurred in boiling hexane, Eq. (1), and the violet color characteristic of the tetraindium compound disappeared within 35 or 45 min, respectively. This observation is in accordance with the usual reactivity pattern of compound **1**, and it seems that in most cases at least partial dissociation into the monomeric cluster fragments is required to initiate the formation of secondary products. In the reactions reported here small quantities of brown solids precipitated, which were filtered off. Owing to their insolubility in organic solvents their constitution remained unknown. The products **2** and **3** were isolated as pale yellow crystals after concentration of the filtrate and cooling of the solutions to 0 °C. The yields were 73% and 68%, respectively.



A schematic representation of the molecular structures of compounds **2** and **3** is depicted in Eq. (1). Dimers are formed in the solid state via selenium or tellurium bridges, as discussed in detail below. Each indium atom is attached to three different substituents, one bromine atom, one bulky tris(trimethylsilyl)methyl group and two phenylchalcogenide residues which act as bridging ligands to form the dimeric compounds. Thus, the formation of the products may be described by the oxidative addition of selenium–bromine or tellurium–bromine bonds to the indium(I) atoms of the starting cluster. The constitution is in accordance with the spectroscopic findings. In the ¹H NMR spectra we observed singlets for the trimethylsilyl groups and the characteristic pseudo-doublets and -triplets of the hydrogen atoms attached to the phenyl rings with

the correct integration ratios. All resonances including those of the ¹³C NMR spectrum are in the expected ranges and do not require a more detailed discussion. The resonance of the selenium atom in the ⁷⁷Se NMR spectrum of **2** occurred at $\delta = 234$ [11]. Interestingly, the EI mass spectrum of **2** showed the molecular peak of the intact dimer minus the mass of one methyl group in a low intensity. The mass of the monomer has a much higher intensity, but the most intense peak was observed for the monomer minus its phenylselenium group. In contrast the dimeric formula unit could not be detected in the EI mass spectrum of the tellurium compound **3**. The monomer occurred in a relative intensity of 4%, and once again one of the most intense peaks arose from the loss of the phenylchalcogenido group from the monomer.

The corresponding sulphur bromide starting compound, Br–S–C₆H₅, is reported to be relatively unstable [12]. We tried to generate it on a route similar to that one given in the Experimental Section for the synthesis of Br–Te–C₆H₅ by the reaction of diphenyldisulphide with elemental bromine. We reacted the product in situ with the tetraindium cluster **1**, but could not isolate any compound analogous to **2** or **3**.

2.2. Molecular structures

The molecular structures of the compounds **2** and **3** are depicted in Figs. 1 and 2, respectively. They possess four-membered In₂Se₂ or In₂Te₂ heterocycles in their molecular centres with the bromine atoms in a terminal position at each indium atom. The molecules do not have a centre of symmetry as might be expected for those heterocyclic com-

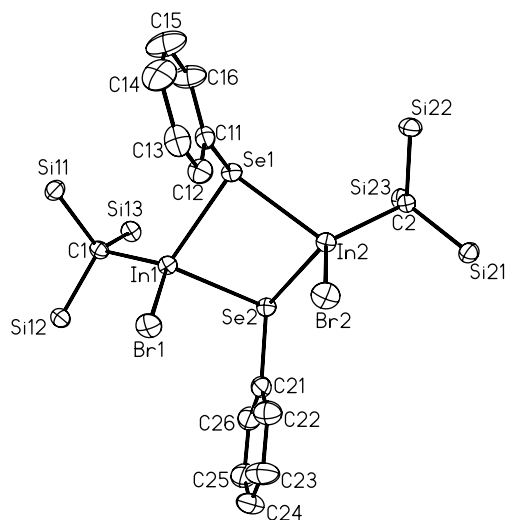


Fig. 1. Molecular structure of **2**. The thermal ellipsoids are drawn at the 40% probability level. Methyl groups and phenyl hydrogen atoms are omitted. Important bond lengths (pm) and angles (°): In1–Br1 250.01(5), In2–Br2 250.05(5), In1–Se1 268.49(5), In1–Se2 270.26(5), In2–Se1 269.78(5), In2–Se2 272.44(5), In1–C1 218.1(4), In2–C2 217.8(3), Se1–C11 193.3(4), Se2–C21 193.6(4), In1–Se1–In2 89.76(2), Se1–In1–Se2 84.19(2), Se1–In2–Se2 83.52(2), In1–Se2–In2 88.83(2).

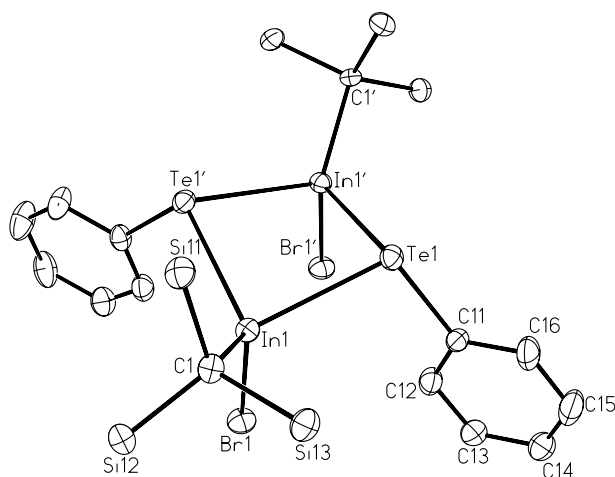


Fig. 2. Molecular structure of **3**. The thermal ellipsoids are drawn at the 40% probability level. Methyl groups and phenyl hydrogen atoms are omitted. Important bond lengths (pm) and angles ($^{\circ}$): In1–Br1 251.40(6), In1–Te1 289.35(4), In1–Te1' 288.19(5), In1–C1 218.7(4), Te1–C11 212.2(4), In1–Te1–In1' 86.76(1), Te1–In1–Te1' 87.55(1); In1' and Te1' were generated by $-x, y, -z + 0.5$.

pounds. Instead the bromine atoms attached to indium and the phenyl groups at the chalcogen atoms are on the same side of the inner heterocycle (C_{2v} symmetry). This arrangement may be favoured by the bulky tris(trimethylsilyl)methyl groups which have the lowest possible steric interaction in this particular structure [13]. As a result, a strong folding across the In–In axes of the molecules was detected (40.2° and 35.7° , respectively). The In–Se (270.2 pm on average), the In–Te (288.8 pm) and the In–Br distances (250.5 pm) are in the ranges characteristic of the respective bonding situation with tricoordinated chalcogen [14–16] or terminal bromine atoms [16,17]. Owing to the considerable puckering of the heterocycles all angles of the rings are smaller than 90° (**2**: In–Se–In 89.3° ; Se–In–Se 83.9° ; **3**: In–Te–In 86.8° ; Te–In–Te 87.5°). Thus, in the tellurium compound the slightly larger angle is observed at indium, while for the selenium compound the most acute angle occurs at indium. Clearly this is due to the relatively large radius of the tellurium atoms. The indium atoms have a strongly distorted tetrahedral surrounding, while the selenium or tellurium atoms have a pyramidal coordination sphere.

3. Experimental

All procedures were carried out under purified argon. *n*-Hexane was dried over LiAlH_4 . $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **1** was obtained according to a literature procedure [1]. Commercially available $\text{Br-Se-C}_6\text{H}_5$ and $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Sigma–Aldrich) were employed without further purification. $\text{Br-Te-C}_6\text{H}_5$ [18] was obtained according to a procedure reported for the synthesis of the corresponding selenium derivative [12,19]: Diphenylditelluride was dissolved in 20 ml of CHCl_3 , cooled to 0°C and treated with the stoichiometric quantity of elemental bromine dissolved in the

same solvent. After stirring for 1 h at 0°C the solvent was removed in vacuum. $\text{Br-Te-C}_6\text{H}_5$ remained as a brownish oil, which was directly employed for further reactions.

3.1. Synthesis of $[\text{RIn}(\text{Br})(\mu\text{-Se-C}_6\text{H}_5)]_2$ **2**

$\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **1** (0.180 g, 0.130 mmol) and phenylselenium bromide (0.123 g, 0.521 mmol) were dissolved in 40 ml of *n*-hexane. The solution was heated under reflux for 35 min, until the color changed from violet of **1** to pale yellow. A small quantity of a brown amorphous solid precipitated, which was filtered off. The filtrate was concentrated and cooled to -15°C to yield pale yellow crystals of the product **2**. Yield: 0.237 g (73%); the crystals of **2** include one molecule of *n*-hexane per formula unit of the dimer. M.p. (argon, sealed capillary): 209°C (dec.). ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): $\delta = 8.24$ (4H, pseudo-d, *o*-H of phenyl), 7.04 (4H, pseudo-t, *m*-H of phenyl), 6.93 (2H, pseudo-t, *p*-H of phenyl), 0.31 (54H, s, SiMe_3). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 MHz, 298 K): $\delta = 135.1$ (*o*-C of phenyl), 129.9 (*m*-C of phenyl), 129.3 (*p*-C of phenyl), 124.2 (*i*-C of phenyl), 23.1 (In–C), 5.7 (SiMe_3). ^{29}Si NMR (C_6D_6 , 79.5 MHz, 298 K): $\delta = -2.0$. ^{77}Se NMR (C_6D_6 , 76.3 MHz, 298 K): $\delta = 234$. IR (cm^{-1} ; paraffin; CsBr): 1576 w (phenyl); 1463 vs, 1377 vs (paraffin); 1297 vw, 1251 m δCH_3 ; 1157 w, 1060 vw, 1018 w, 998 w νCC ; 855 vs, 777 w, 734 m $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$; 720 m (paraffin); 686 m, 674 m phenyl, ν_{asSiC} ; 653 m ν_{sSiC} ; 608 m, 461 m νInC , νSeC . MS (EI, 70 eV): m (%) (the most intense peaks only, isotopic patterns are in agreement with calculated spectra) = 1149 [$\text{M}(\text{dimer})^+ - \text{CH}_3$, 0.03], 1009 ($\text{M}^+ - \text{SeC}_6\text{H}_5$, 1), 582 ($1/2\text{M}^+$, 12), 427 ($1/2\text{M}^+ - \text{SeC}_6\text{H}_5$, 100).

3.2. Synthesis of $[\text{RIn}(\text{Br})(\mu\text{-Te-C}_6\text{H}_5)]_2$ **3**

$\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ **1** (0.210 g, 0.152 mmol) was dissolved in 40 ml of *n*-hexane and added to phenyltellurium bromide (0.177 g, 0.622 mmol; generated in situ as described before). The solution was heated under reflux for 45 min, until the color changed from violet of **1** to pale yellow. A small quantity of a brown solid precipitated, which was filtered off. The filtrate was concentrated and cooled to -15°C to yield pale yellow crystals of the product **3**. Yield: 0.262 g (68%). M.p. (argon, sealed capillary): 180°C (dec.). ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): $\delta = 8.26$ (4H, pseudo-d, *o*-H of phenyl), 7.01 (4H, pseudo-t, *m*-H of phenyl), 6.94 (2H, pseudo-t, *p*-H of phenyl), 0.35 (54H, s, SiMe_3). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 MHz, 298 K): $\delta = 138.9$ (*o*-C of phenyl), 130.3 (*m*-C of phenyl), 129.8 (*p*-C of phenyl), 110.2 (*i*-C of phenyl), 19.5 (In–C), 5.9 (SiMe_3). IR (cm^{-1} ; paraffin; CsBr): 1571 s (phenyl); 1464 vs (paraffin); 1435 vs, 1403 m δCH_3 ; 1377 vs (paraffin); 1329 vw, 1291 w, 1257 vs δCH_3 ; 1190 vw, 1178 vw, 1157 vw, 1065 vw, 1055 vw, 1013 s, 996 s νCC ; 853 vs, 777 s, 731 vs $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$; 686 s, 673 vs phenyl, ν_{asSiC} ; 652 vs ν_{sSiC} ; 606 m, 449 m νInC , νTeC . MS (EI, 70 eV): m (%) (the most intense peaks only,

Table 1
Crystal data and structure refinement of **2** and **3**^a

	2	3
Formula	C ₃₈ H ₇₈ Br ₂ In ₂ Se ₂ Si ₆	C ₃₇ H ₆₄ Br ₂ In ₂ Si ₆ Te ₂
Temperature (K)	153(2)	153(2)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group [21]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (no. 14)	<i>Pbcn</i> (no. 60)
<i>a</i> (pm)	1371.4(1)	1735.2(1)
<i>b</i> (pm)	1878.5(2)	1409.2(1)
<i>c</i> (pm)	2074.9(2)	2150.7(2)
α (°)	90	90
β (°)	94.675(2)	90
γ (°)	90	90
<i>V</i> (10 ⁻³⁰ m ³)	5327.7(8)	5259.1(7)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.560	1.670
μ (mm ⁻¹)	3.891	3.644
Crystal size (mm)	0.25 × 0.06 × 0.03	0.18 × 0.12 × 0.07
Radiation	Mo K α ; graphite monochromator	Mo K α ; graphite monochromator
θ Range for data collection (°)	1.46 ≤ θ ≤ 30.03	1.86 ≤ θ ≤ 28.05
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflections observed	8589	5118
Independent reflections (<i>R</i> _{int})	15449 (0.0734)	6377 (0.0762)
Parameters	471	244
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0390	0.0415
$w_2 = \{ \sum w(F_o ^2 - F_c ^2)^2 / \sum F_o ^2 \}^{1/2}$ (all data)	0.0687	0.0939
Maximum/minimum residual electron density (10 ³⁰ e m ⁻³)	1.072/-0.557	0.926/-0.732

^a Programme SHELXL-97 [20]; solutions by direct methods, full matrix refinement with all independent structure factors.

isotopic patterns are in agreement with calculated spectra) = 632 (1/2M⁺, 4), 617 (1/2M⁺-CH₃, 3), 427 (1/2M⁺-TeC₆H₅, 72).

3.3. Crystal structure determinations of compounds **2** to **3**

Single crystals were obtained on cooling of saturated solutions in *n*-hexane (**2**) or cyclopentane (**3**) (20/−15 °C). The crystallographic data were collected with a Bruker Smart APEX diffractometer. The structures were solved by direct methods and refined with the program SHELXL-97 [20] by a full-matrix least-squares method based on *F*². Crystal data, data collection parameters and structure refinement details are given in Table 1. The crystals of **2** enclose one *n*-hexane molecule per formula unit. One cyclopentane molecule per formula unit was detected in the structure of **3**. It is disordered over a twofold crystallographic rotation axis. Its hydrogen atoms were not considered.

4. Supplementary material

CCDC 619212 and 619213 contain the supplementary crystallographic data for **2** and **3**. These data can be

obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

Acknowledgements

We are grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie for generous financial support. Mr. Fabiano de Andrade thanks CAPES for funding a research scholarship.

References

- [1] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, J. Organomet. Chem. C1 (1995) 493.
- [2] W. Uhl, A. Jantschak, W. Saak, M. Kaupp, R. Wartchow, Organometallics 17 (1998) 5009.
- [3] (a) W. Uhl, S.U. Keimling, W. Hiller, M. Neumayer, Chem. Ber. 128 (1995) 1137;
(b) W. Uhl, S.U. Keimling, W. Hiller, M. Neumayer, Chem. Ber. 129 (1996) 397;
(c) W. Uhl, M. Pohlmann, Organometallics 16 (1997) 2478;
(d) W. Uhl, S.U. Keimling, M. Pohlmann, S. Pohl, W. Saak, W. Hiller, M. Neumayer, Inorg. Chem. 36 (1997) 5478;
(e) W. Uhl, S. Melle, G. Frenking, M. Hartmann, Inorg. Chem. 40 (2001) 750.
- [4] (a) W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, Angew. Chem. 110 (1998) 1007;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 37 (1998) 961;
(b) W. Uhl, S. Melle, Z. Anorg. Allg. Chem. 626 (2000) 2043.
- [5] W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, Organometallics 18 (1999) 3778.
- [6] W. Uhl, S.U. Keimling, S. Pohl, W. Saak, R. Wartchow, Chem. Ber. 130 (1997) 1269.
- [7] (a) W. Uhl, S. Melle, G. Geiseler, K. Harms, Organometallics 20 (2001) 3355;
(b) W. Uhl, S. Melle, Chem. Eur. J. 7 (2001) 4216.
- [8] (a) W. Uhl, A. El-Hamdan, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 969;
(b) W. Uhl, A. El-Hamdan, A. Lawrenz, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 1056;
(c) W. Uhl, F. Schmock, W. Petz, Z. Naturforsch. 58b (2003) 385.
- [9] (a) W. Uhl, R. Graupner, M. Pohlmann, S. Pohl, W. Saak, Chem. Ber. 129 (1996) 143;
(b) W. Uhl, M. Pohlmann, Chem. Commun. (1998) 451.
- [10] W. Uhl, R. Graupner, W. Hiller, M. Neumayer, Angew. Chem. 109 (1997) 62;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 62.
- [11] (a) D.M. Smith, J.A. Ibers, Polyhedron 17 (1998) 2205;
(b) R. Kumar, D.G. Tuck, Can. J. Chem. 67 (1989) 127;
(c) J.C. Lindon, G.E. Tranter, J.L. Holmes, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Academic Press, London, 2000;
(d) M.B. Power, J.W. Ziller, A.N. Tyler, A.R. Barron, Organometallics 11 (1992) 1055.
- [12] A.J. Bridges, J.W. Fischer, J. Org. Chem. 49 (1984) 2954.
- [13] W. Uhl, C.H. Emden, W. Massa, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 1382.
- [14] (a) O.T. Beachley Jr., J.C. Lee Jr., H.J. Gysling, S.-H.L. Chao, M.R. Churchill, C.H. Lake, Organometallics 11 (1992) 3144;
(b) O.T. Beachley Jr., S.-H.L. Chao, M.R. Churchill, C.H. Lake, Organometallics 12 (1993) 5025;
(c) H. Rahbarnoochi, R.L. Wells, L.M. Liable-Sands, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, Organometallics 14 (1997) 3959;
(d) S.L. Stoll, S.G. Bott, A.R. Barron, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1997) 1315;

- (e) H. Rahbarnoohi, R. Kumar, M.J. Heeg, J.P. Oliver, *Organometallics* 14 (1995) 3869.
- [15] H. Rahbarnoohi, R. Kumar, M.J. Heeg, J.P. Oliver, *Organometallics* 14 (1995) 502.
- [16] F.M. de Andrade, W. Massa, C. Peppe, W. Uhl, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 1294.
- [17] (a) B. Werner, T. Krauter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 346;
(b) R.J. Baker, R.D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D.M. Murphy, *Chem. Commun.* (2002) 1196;
(c) J.A. Nobrega, C. Peppe, M.A. Brown, D.G. Tuck, *Chem. Commun.* (1998) 381;
(d) M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, E. Schmidt, F.P. Gabbaie, *Organometallics* 16 (1997) 4759;
- (e) T.A. Annan, D.G. Tuck, M.A. Khan, C. Peppe, *Organometallics* 10 (1991) 2159;
- (f) R.J. Baker, M. Brym, C. Jones, M. Waugh, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 781;
- (g) M. Veith, S. Hill, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 343.
- [18] Y. Hirabayashi, H. Ishihara, H. Manami, S. Mazuda, Y. Morita, T. Fujiwara, *Nippon Kagaku Kaishi* 7 (1987) 1479.
- [19] H.J. Reich, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 428.
- [20] SHELXTL-Plus, REL. 4.1, Siemens Analytical X-RAY Instruments Inc., Madison, WI, 1990. G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Structures, Universität Göttingen, 1997.
- [21] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Space-Group Symmetry*, vol. A, Kluwer Academic Publishers., Dordrecht–Boston–London, 1989.