

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS
COMPOSTOS ENVOLVENDO ÍNDIO E
CALCOGÊNIO**

TESE DE DOUTORADO

Melina de Azevedo Mello

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS ENVOLVENDO ÍNDIO E CALCOGÊNIOS

Melina de Azevedo Mello

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

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

Mello, Melina de Azevedo

Síntese e caracterização de novos compostos envolvendo índio e calcogênios / Melina de Azevedo Mello.-2015.

132 p.; 30cm

Orientador: Ernesto Schulz Lang

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2015

1. calcogenolatos de índio(III) 2. clusters ternários InIII-E-MI 3. organometálicos Br₂InCH₂Br 4. ligantes dicalcogenoéteres I. Lang, Ernesto Schulz II. Título.

© 2015

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

E-mail: mel.azevedo.m@gmail.com

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

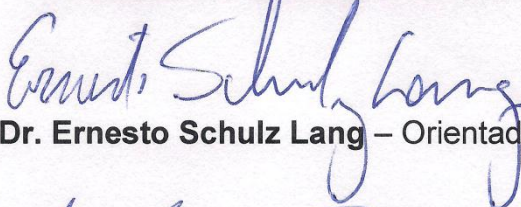
**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS
ENVOLVENDO ÍNDIO E CALCOGÊNIOS**

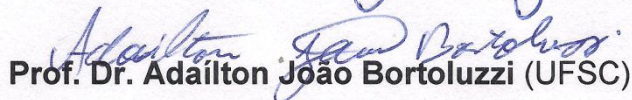
elaborada por
Melina de Azevedo Mello

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências

COMISSÃO EXAMINADORA:



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



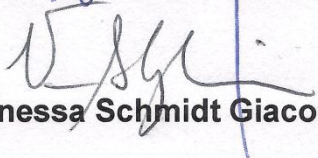
Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi (UFSC)



Prof. Dr. Geraldo Magela de Lima (UFMG)



Prof. Dr. Manfred Höner (UFSM)



Profa. Dra. Vanessa Schmidt Giacomelli (UFSM)

Santa Maria, 17 de julho de 2015.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho contou com a ajuda e o apoio de muitas pessoas. Todas igualmente importantes, independentemente do tipo de ajuda, profissional, pessoal ou ambas. Depois de tanto tempo de trabalho, e de tantas parcerias, espero que consiga agradecer a todos.

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, pela orientação, pela confiança, pela liberdade na realização do trabalho, e pela amizade. Obrigada por todas as oportunidades.

Ao Prof. Dr. Cloviseppe, pelo incentivo e confiança iniciais, lá no tempo da minha Iniciação Científica, quando comecei a trabalhar com o elemento Índio. Obrigada pelos ensinamentos de química básica, que estiveram presentes não somente durante a realização deste trabalho, mas também em qualquer outro momento da minha jornada acadêmica.

Aos Professores Doutores Adailton João Bortoluzzi, Geraldo Magela de Lima, Manfredo Hörner e Vanessa Schmidt Giacomelli, pela disponibilidade em avaliar este trabalho e pelas contribuições, tanto no exame de qualificação, quanto na defesa final.

Ao Prof. Dr. Ulrich Abram (Freie Universität Berlin), pela oportunidade de desenvolver parte deste trabalho em seu laboratório. E também à Dr^a. Adelheid Hagenbach, por toda sua ajuda durante minha estadia em Berlim.

Às amigas Bárbara Tirloni e Vânia Schwade, acima de tudo pela amizade, pela parceria tanto nas horas boas quanto nas horas de estresse. Obrigada pelas contribuições para a realização deste trabalho (seja com reagentes, discussões sobre as reações e estruturas dos compostos, ou pela simples companhia no laboratório), mas principalmente pela contribuição na minha formação profissional.

Às amigas Camila Cechin, Daiane Roman e Roberta Cargnelutti, pelas discussões sobre cristalografia, sobre as reações, e sobre a vida, principalmente sobre a vida. Obrigada por todas as risadas, sem elas teria sido bem mais difícil chegar até aqui.

Às minhas alunas de iniciação científica, Thaís Sossmeier e Jéssica Fonseca, pela participação direta na realização deste trabalho. Obrigada pela eficiência nas cristalizações e no tratamento dos solventes.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI), de todas as gerações. Em especial aos “jovens” que estiveram comigo nos últimos anos (espero não esquecer ninguém): Alice Piccoli, Alisson Paz, Bárbara Tirloni, Bruno Cabral, Camila Cechin/Rafael Homrich, Cássia Delgado, Daiane Roman/Guilherme Paveglio, Daniele Durigon, Eliandro Faoro, Fabrício Bublitz, Felipe Dornelles, Geraldo Gomes, Giovanni Ferro, Jéssica Fonseca, Luana Zawatski, Roberta Cargnelutti, Thaís Sossmeier, Thomaz Arruda, e Vânia Schwade. Muito obrigada por todas as risadas, conversas filosóficas (e polêmicas) e também pelo apoio, por todas as vezes que se dispuseram a me ouvir falar (sem parar) sobre química (ou qualquer outra coisa).

Aos colegas do grupo AG Abram – Freie Universität Berlin, pela companhia durante meu período em Berlim: Eswari, Janine, Juan, Philip, Dominik, Jacob, Jacqueline, Christelle e Lars.

À toda minha família (avós, tios e primos e ao meu cunhado Cezar Bizzi) por todos os momentos de descontração, que com certeza ajudaram bastante na boa execução deste trabalho. Em especial à minha mãe Tânia Azevedo e à minha irmã Paola Azevedo, pelo exemplo de dedicação, pelo incentivo e por não me deixarem desistir quando nada parecia dar certo, por compreenderem os momentos de ausência e de estresse, e pela presença constante, mesmo que fisicamente à distância, durante o período do doutorado sanduíche em Berlim. Agradeço também à família do meu noivo, pelo apoio e incentivo.

Aos demais professores do Departamento de Química da UFSM que participaram de minha formação, e aos funcionários da coordenação do PPGQ/UFSM, Ademir e Valéria, pela atenção e cordialidade.

Aos órgãos de fomento (CNPq, CAPES e FAPERGS) por todos os auxílios financeiros e pelas bolsas de doutorado (CNPq) e doutorado sanduíche (CAPES).

Por fim, agradeço de forma especial, ao Fabrício, por toda a paciência, carinho e compreensão dedicados tanto em casa quanto no laboratório. Obrigada por ajudar de toda e qualquer forma, na discussão quase que diária dos resultados obtidos no laboratório, ou nas horas de descanso. Obrigada por estar ao meu lado sempre!

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento, e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda humanidade.”*

Marie Curie

RESUMO

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

Síntese e caracterização de novos compostos envolvendo Índio e Calcogênios

AUTORA: MELINA DE AZEVEDO MELLO
ORIENTADOR: PROF. DR. ERNESTO SCHULZ LANG
Local e Data da Defesa: Santa Maria, 17 de julho de 2015.

Este trabalho é composto por duas partes: a primeira trata da síntese de compostos derivados do organometálico $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ com ligantes dicalcogenoéteres, $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}; n = 1, 3; \text{R} = \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), compostos **1** a **6**, considerados intermediários químicos com potencial aplicação em síntese orgânica; a segunda parte trata do preparo de uma série de *clusters* ternários $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}; \text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$; compostos **7** – **11**), com potencial aplicação como semicondutores ou fotocatalisadores. Na primeira parte, compostos bimetalicos do tipo $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{E}(\text{R})(\text{CH}_2)_n\text{E}(\text{R})\text{CH}_2\text{InBr}_3$ são obtidos quando $n = 3$, $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ e $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ (compostos **1**, **3** e **6**). Já quando $n = 1$, são obtidos compostos com apenas um átomo de In^{III} , $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{E}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{EPh}$ (compostos **2** e **4**); e também o composto bimetalico $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{InBr}_3$ (**5**). Os compostos **1** – **6** foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear do calcogênio correspondente e por Espectrometria de Massas. Na segunda parte, os *clusters* ternários $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$) são obtidos a partir de calcogenolatos de índio(III): $\text{In}(\text{EPh})_3$ (compostos **7** – **10**) ou $\text{BrIn}(p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2$ (composto **11**). Os compostos **7** a **11** foram caracterizados por difração de raios X em monocristal, Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho e tiveram seus *band gaps* óticos avaliados, no estado sólido, através de Espectroscopia Ultravioleta/Visível. Por fim, o composto **9** foi utilizado como agente sensibilizador do TiO_2 e testado como fotocatalisador da fotólise da água utilizando a luz visível para geração de hidrogênio. A sensibilização do TiO_2 com o composto **9** aumentou consideravelmente a produção de H_2 quando comparada a utilização do TiO_2 puro nas condições estudadas.

Palavras-chave: calcogenolatos de índio(III); *clusters* ternários $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$; organometálicos $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$; ligantes dicalcogenoéteres.

ABSTRACT

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

Synthesis and characterization of new compounds involving Indium and Chalcogens

AUTHOR: MELINA DE AZEVEDO MELLO
ADVISOR: PROF. DR. ERNESTO SCHULZ LANG
Place and Date: Santa Maria, July 17th 2015.

This work is composed of two parts. The first one describes the synthesis of organometallic compounds derived from $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ and dichalcogenoether ligands, $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}; n = 1, 3; \text{R} = \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), compounds **1** to **6**, that are considered chemical intermediates with potential application in organic synthesis; and the second part describes the preparation of a series of $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$ ternary clusters ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}; \text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag};$ compounds **7** – **11**), which show potential applications as semiconductors or photocatalysts. In the first part, bimetallic compounds $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{E}(\text{R})(\text{CH}_2)_n\text{E}(\text{R})\text{CH}_2\text{InBr}_3$ were obtained where $n = 3, \text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ e $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ (compounds **1**, **3** and **6**). Where $n = 1$, the compounds obtained have only one In^{III} atom, $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{E}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{EPh}$ (compounds **2** and **4**); and also the bimetallic compound $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{InBr}_3$ (**5**) could be obtained. Compounds **1** – **6** were characterized by Nuclear Magnetic Resonance of the corresponding chalcogen, and by Mass Spectrometry. In the second part, the $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$ ternary clusters ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$) were synthesized from indium(III) chalcogenolates: $\text{In}(\text{EPh})_3$ (compounds **7** – **10**) or $\text{BrIn}(p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2$ (compound **11**). Compounds **7** to **11** were characterized by X-ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, and had their optical band gaps evaluated, in the solid state, by Ultraviolet/Visible Spectroscopy. Finally, compound **9** was used as sensitizing agent of TiO_2 , and used as photocatalyst to obtain hydrogen by visible light induced water splitting. The sensitizing process of TiO_2 with compound **9** improved considerably the H_2 evolution when compared with the use of pure TiO_2 in the studied conditions.

Key words: indium(III) chalcogenolates; $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$ ternary clusters; $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ organometallic compounds; dichalcogenoether ligands.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1. Introdução	17
1.1.1. Índio: informações gerais.....	17
1.1.2. Química organometálica de índio	18
1.1.3. Calcogenolatos de índio(III).....	20
1.2. Objetivos	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. Compostos halogenometildihalogenoíndio(III) – X_2InCH_2X	25
2.2. <i>Clusters</i> envolvendo índio e calcogênios	29
3. SEÇÃO EXPERIMENTAL	35
3.1. Materiais e métodos.....	35
3.1.1. Solventes e reagentes	35
3.1.2. Métodos de caracterização dos produtos	35
3.1.2.1. Análise Elementar	35
3.1.2.2. Difração de raios X em monocristal.....	36
3.1.2.3. Espectrometria de Massas	36
3.1.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	36
3.1.2.5. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho	37
3.1.2.6. Medida dos pontos de fusão	37
3.1.3. Detalhes computacionais.....	37
3.1.4. Determinação dos valores de <i>band gap</i> ótico (E_g) dos compostos 7 a 11	38
3.2. Procedimentos experimentais.....	39
3.2.1. Síntese dos materiais de partida	39
3.2.1.1. Dicalcogenetos de difenila – $(EPh)_2$, E = Se, Te	39
3.2.1.2. Disseleneto de <i>bis(p-N,N</i> -dimetil-anilina) – $(p-SeC_6H_4NMe_2)_2$	40
3.2.1.3. Dicalcogenoéteres – $RE(CH_2)_nER$, E = Se, Te; n = 1, 3.....	42
3.2.1.4. Fenilcalcogenolatos de índio(III) – $In(EPh)_3$, E = S, Se	44
3.2.1.5. Halotrifenilfosfinacobre(I) – $Cu(PPh_3)X$, X = Cl, Br.....	44
3.2.1.6. Cloro <i>tris</i> (trifenilfosfina)cobre(I) – $Cu(PPh_3)_3Cl$	45
3.2.1.7. Nitrato(trifenilfosfina)prata(I) – $Ag(PPh_3)NO_3$	45
3.2.2 Síntese dos compostos 1 – 6	46
3.2.2.1. Composto 1 – $Br_3InCH_2Se(Ph)(CH_2)_3Se(Ph)CH_2InBr_3$	46

3.2.2.2. Composto 2 – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se(Ph)CH}_2\text{SePh}$	47
3.2.2.3. Composto 3 – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te(Ph)(CH}_2)_3\text{Te(Ph)CH}_2\text{InBr}_3$	48
3.2.2.4. Composto 4 – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te(Ph)CH}_2\text{TePh}$	49
3.2.2.5. Composto 5 – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te(Ph)CH}_2\text{Te(Ph)CH}_2\text{InBr}_3$	49
3.2.2.6. Composto 6 – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CH}_2)_3\text{Se}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{InBr}_3$	50
3.2.3 Síntese dos compostos 7 – 11	51
3.2.3.1. Composto 7 – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$	51
3.2.3.2. Composto 8 – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_4]$	53
3.2.3.3. Composto 9 – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$	54
3.2.3.4. Composto 10 – $[\text{Ag}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$	55
3.2.3.5. Composto 11 – $[\text{Cu}_6\text{In}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-SeR})_6(\mu_3\text{-SeR})_4\text{Br}(\text{Br/SeR})]$ (R = $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$).....	56
3.2.4. Preparo de um compósito a base de TiO_2 com o composto 9	60
3.2.5. Uso de 9a como fotocatalisador	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1. Derivados de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ com ligantes dicalcogenoéteres	63
4.1.1. Metodologia.....	63
4.1.2. Apresentação e discussão dos compostos 1 a 6	65
4.2. <i>Clusters</i> derivados de calcogenolatos de índio(III)	73
4.2.1. Metodologia.....	73
4.2.2. Apresentação e discussão dos compostos 7 a 11	74
4.2.3. Utilização do composto 9 como fotocatalisador para produção de hidrogênio a partir da fotólise da água	104
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	109
5.1. Conclusões.....	109
5.2. Perspectivas de continuidade.....	111
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
ANEXO A – Espectros de massas dos compostos 1 a 6	117
ANEXO B – Espectros de RMN ^1H dos compostos 7 a 9 e 11	126
ANEXO C – Espectros de infravermelho dos compostos 7 a 11	128
ANEXO D – Projeções ORTEP dos compostos 7 a 10	131

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Este trabalho envolve compostos do elemento índio contendo calcogênios (S, Se e Te) e está dividido em duas partes. A primeira parte dedica-se ao estudo da química organometálica do metal índio com ligantes dicalcogenoéteres – $RE(CH_2)_nER$, (E = Se, Te) – e foi desenvolvido na Freie Universität Berlin (Berlim/Alemanha) em parceria com o Prof. Dr. Ulrich Abram. Os experimentos aqui relatados foram realizados principalmente durante o período de Abril a Setembro de 2012, referente ao doutorado sanduíche realizado via Programa CAPES PROBRAL (Processo 0513/12-1).

A segunda parte deste trabalho abrange investigações sobre a síntese de *clusters* ternários $In^{III}-E-M^I$ (E = S, Se; M^I = Cu, Ag) derivados de calcogenolatos de índio(III) – $In(EPh)_3$ (E = S, Se) e $BrIn(p-SeC_6H_4NMe_2)_2$ – e foi realizada no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI), da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

1.1.1. Índio: informações gerais

O elemento índio (In), de número atômico 49 (configuração eletrônica $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$), pertence ao grupo 13 da Tabela Periódica, juntamente com os elementos boro, alumínio, gálio e tálio. Pode atingir os estados de oxidação (I), (II) e (III), sendo (I) e (III) os mais estáveis. Foi descoberto em 1863 por Ferdinand Reich e Hieronymus Richter, na Alemanha. A abundância do índio na crosta terrestre é de 0,25 ppm (partes por milhão, $mg \cdot kg^{-1}$) e pode ser encontrado junto a minérios de zinco, chumbo, cobre e estanho, de onde é obtido como subproduto da eletrólise destes minérios.¹

O emprego comercial de índio está voltado à indústria de eletrônicos, devido à configuração eletrônica de sua camada de valência. O principal uso do metal é na fabricação de telas de cristal líquido. Índio também está presente em outras

aplicações tecnológicas como diodos emissores de luz (LED's, *light emitting diode*) e células solares, onde compostos de índio atuam como semicondutores (óxido de índio e estanho – ITO, *indium-tin oxide*; sulfetos e selenetos de cobre e índio; e materiais contendo elementos do grupo 15 da Tabela Periódica como InP e InAs). Ligas metálicas de baixo ponto de fusão para a fabricação de fusíveis e soldas especiais também contêm índio em sua composição.¹⁻²

1.1.2. Química organometálica de índio

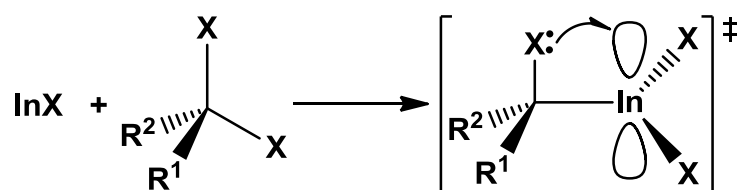
Durante muitos anos, reagentes organometálicos derivados de lítio, magnésio e zinco impulsionaram o desenvolvimento da química orgânica sintética. Contudo, a sensibilidade destes reagentes organometálicos ao ar e à umidade acaba dificultando a sua preparação e manipulação, bem como a preferência destes organometálicos em reagir com grupamentos funcionais como carboxilas e hidroxilas, limitam o seu uso. Visando contornar estas dificuldades, reagentes organoíndio foram preparados, surgindo como uma alternativa efetiva em química orgânica preparativa.³

A utilização de compostos organometálicos obtidos a partir de índio elementar difundiu-se rapidamente, com a sua aplicação em reações de alilação do tipo Barbier, reações do tipo Reformatsky, reduções de diversos grupos funcionais, entre outras. Simultaneamente, o uso de haletos de índio(III) como ácidos de Lewis em reações de Diels-Alder e Friedel-Crafts, abertura e rearranjo de epóxidos e em diversas reações aldólicas também ganhou destaque.⁴

Haletos de índio(I) (InX, X = Cl, Br, I) são utilizados em transformações orgânicas como reagentes de partida na geração, *in situ*, de espécies reativas de índio(III). Tal intermediário de índio(III) é obtido pela inserção oxidativa do monohaletos de índio em uma ligação química apropriada, como a ligação calcogênio-calcogênio (E-E) de peróxidos, dissulfetos e disselenetos, ou a ligação carbono-halogênio (C-X) de haletos de alquila.⁵

Derivados halogenoalquildihalogenoíndio(III), $X_2InCR^1R^2X$, são obtidos a partir da inserção oxidativa de InX em uma das ligações C-X de dihaletos de alquila geminais. Nestes compostos, o átomo de índio, no estado de oxidação (III), apresenta um orbital *p* vazio, e interações com elétrons disponíveis nos orbitais *p* do

halogênio ligado ao átomo de carbono podem ocorrer em um estado de transição (Esquema 1). Considerando-se esta análise, é possível modelar o caráter eletrônico do carbono halogenoalquílico segundo as características dos substituintes R^1 e R^2 : grupamentos capazes de estabilizar carga positiva, como átomos de hidrogênio, tornariam estes organometálicos eletrofílicos; enquanto substituintes apropriados para atenuar carga negativa no carbono halogenoalquílico, como carbonilas e nitrilas, levariam à obtenção de organometálicos com características nucleofílicas.⁴⁻⁵



Esquema 1. Compostos halogenoalquildihalogenoíndio(III).

Enquanto os derivados halogenoalquildihalogenoíndio(III) que contém o carbono halogenoalquílico com caráter nucleofílico podem ser amplamente empregados em síntese orgânica,⁶ os derivados que contém o mesmo carbono com características eletrofílicas foram pouco empregados para formação de ligações carbono-carbono. No entanto, organometálicos de caráter eletrofílico servem como modelo para estudos de química de coordenação na busca de novos compostos organometálicos com aplicações como arranjos metal-orgânicos (MOF's, *metal organic frameworks*), ou que apresentem arquiteturas supramoleculares, que vem sendo estudados nos últimos anos para aplicação em catálise, no armazenamento de combustíveis e em reações de reconhecimento iônico e molecular.⁷

Neste trabalho foram estudados compostos nos quais o organometálico halogenoalquildihalogenoíndio(III) apresenta caráter eletrofílico. Especificamente, foram sintetizados compostos derivados de Br_2InCH_2Br – obtido da inserção oxidativa de $InBr$ em uma das ligações C-Br de dibromometano – combinados com ligantes bidentados do tipo dicalcogenoéteres – $RE(CH_2)_nER$ ($E = Se, Te, n = 1, 3; R = Ph, p-C_6H_4NMe_2$).

1.1.3. Calcogenolatos de índio(III)

Atualmente existe um grande interesse no desenvolvimento de materiais a base de calcogenetos (ME) e calcogenolatos metálicos (MER) devido a suas potenciais aplicações na ciência de materiais. Com estruturas variando de *clusters* moleculares a redes tridimensionais, e contendo uma gama de metais oriundos de um, dois ou mais grupos da tabela periódica, combinados de forma binária (M_xE_y), ternária ($M_xM'_yE_z$) ou de formas superiores, estes materiais podem ser aplicados em dispositivos optoeletrônicos (como células solares) e em fotocatalise.⁸

Devido a crescente demanda energética e necessidade de fontes renováveis de energia, associados ainda à questão ambiental, grande atenção da comunidade científica mundial tem sido dada a criação ou aprimoramento de tecnologias capazes de converter energia solar em energia química. A produção dos chamados “combustíveis solares”, como hidrogênio (H_2), metanol e metano, entre outros, é considerada uma das principais estratégias para solucionar as questões energéticas e ambientais no futuro.⁹

A decomposição fotolítica da água em H_2 e O_2 é uma reação em etapas que envolve transferência de elétrons. Sendo assim, é possível utilizar materiais semicondutores capazes de absorver a energia solar para a geração de cargas que produzam reações de oxirredução nas moléculas de água adsorvidas em sua superfície (fotocatalisadores). O principal material utilizado para esta finalidade até o momento é o TiO_2 , pois seu *band gap* (na faixa de 3,0 a 3,2 eV) fornece a energia necessária para promover a oxirredução da água, e também apresenta alta estabilidade química, podendo ser usado por vários ciclos catalíticos.¹⁰ No entanto, o dióxido de titânio absorve radiação na faixa de comprimentos de onda do ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético. Este fato é um grande limitador da produção de hidrogênio a partir da fotólise da água, uma vez que a fonte de radiação ideal para o processo, a radiação solar, apresenta apenas cerca de 5% de radiação UV.¹¹

A radiação solar que chega à superfície terrestre é composta por 45% de luz visível,¹¹ e, no sentido de tornar a produção de hidrogênio a partir da fotólise da água uma alternativa realmente viável, estudos na tentativa de preparar novos materiais à base de óxidos metálicos com a capacidade de absorver a luz visível (por exemplo: TiO_2 dopado ou sensibilizado) são recorrentes na literatura científica internacional.¹² Dentre os compostos utilizados como agentes dopantes ou

sensibilizadores do TiO_2 , os calcogenetos metálicos como CdS, CdSe e CdTe já foram extensivamente estudados, porém devido a sua fácil degradação por fotocorrosão e também sua alta toxicidade, o seu uso é limitado.¹¹ Uma alternativa a estes semicondutores já bem estabelecidos como agentes dopantes ou sensibilizadores, são os calcogenetos de índio e cobre (CuInS_2 , CuInSe_2), que ainda carecem de maiores estudos para esta finalidade.¹²

Incluídos neste contexto, compostos $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{E}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga, In}$; $\text{E} = \text{S, Se}$; $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{In}$; $\text{E} = \text{S, Se}$) vem sendo considerados como uma alternativa não tóxica aos semicondutores a base de calcogenetos de cádmio devido aos seus altos coeficientes de absorção, estabilidade à radiação e alta eficiência fotovoltaica.^{8a, 12-13} Quando estruturados em uma forma molecular próxima a um *quantum dot*, calcogenetos ternários podem ser chamados de “terceira geração” ou “próxima geração” de materiais fotovoltaicos.¹⁴ Diferentes métodos para obtenção desta classe de materiais tem sido reportados na literatura, incluindo síntese ionotermal (envolvendo líquidos iônicos), calcogenação por via *sputtering* ou via hidrotermal e, de forma mais tradicional, deposição de vapor químico (CVD, *chemical vapour deposition*).^{8a, 13}

Nos métodos termolíticos, calcogenolatos metálicos (MER) e compostos mistos calcogeneto/calcogenolato (ME/MER) que contenham M^{III} e E em uma única molécula (*single source precursors*), são os materiais de partida mais indicados, pois simplificam o processo de obtenção por já conterem a ligação $\text{M}^{\text{III}}\text{-E}$.^{13, 15} Desta forma, é importante conhecer o comportamento químico de compostos do tipo calcogenolato de índio(III) – $\text{In}^{\text{III}}\text{ER}$ – uma vez que estes podem ser materiais de partida importantes na busca por novos materiais.

Dentro da classe de compostos calcogenolatos de índio(III), os derivados arílicos são estáveis e podem ser manipulados em atmosfera ambiente. O fenilselenolato de índio(III) é polimérico e teve sua estrutura cristalina elucidada através de difração de raios X em monocristal. O polímero $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ apresenta duas formas cristalinas: a forma triclínica,¹⁶ na qual o átomo de índio apresenta-se pentacoordenado com geometria bipiramidal trigonal; e a forma monoclínica, em que o átomo metálico está hexacoordenado com geometria octaédrica¹⁷ (Figura 1). Acredita-se que o composto análogo de enxofre também seja polimérico embora sua estrutura ainda não tenha sido determinada devido a sua baixa solubilidade em diferentes solventes.

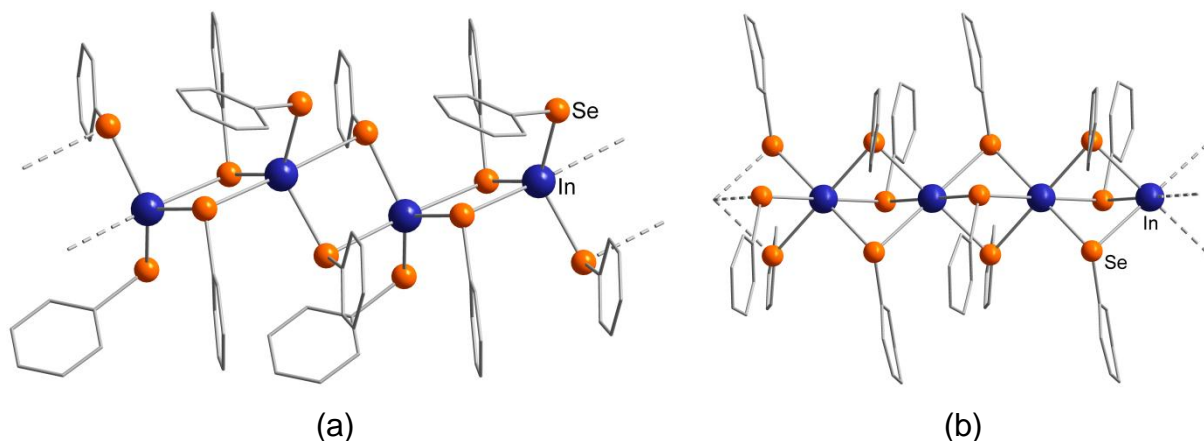


Figura 1. Representações de $[\text{In}(\text{SePh})_3]_n$ em suas formas (a) triclínica¹⁶ e (b) monoclínica¹⁷. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Neste trabalho foram investigadas reações entre calcogenolatos de índio(III) e sais metálicos. Especificamente, os compostos obtidos resultaram de reações entre $\text{In}(\text{EPh})_3$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) ou $\text{BrIn}(\textit{p}\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2$ e sais de cobre(I) ou prata(I) estabilizados com trifenilfosfina – $\text{M}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)_m\text{X}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, (\text{NO}_3)^-$; $m = 1, 3$).

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi a síntese e caracterização de compostos inéditos que contenham índio e calcogênios, devido à importância tecnológica que materiais contendo estes elementos apresentam.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivos específicos, em relação à síntese de derivados de bromometildibromoíndio(III), $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$:

- Testar a utilização de ligantes bidentados do tipo dicalcogenoéteres – $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$ – nas metodologias sintéticas já existentes para a síntese de derivados de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ com ligantes monodentados;
- Avaliar a influência do calcogênio E, do grupamento R e do número de carbonos entre os átomos de calcogênio (n) dos ligantes dicalcogenoéteres na metodologia estudada;

E quanto à síntese de compostos derivados de calcogenolatos de índio(III):

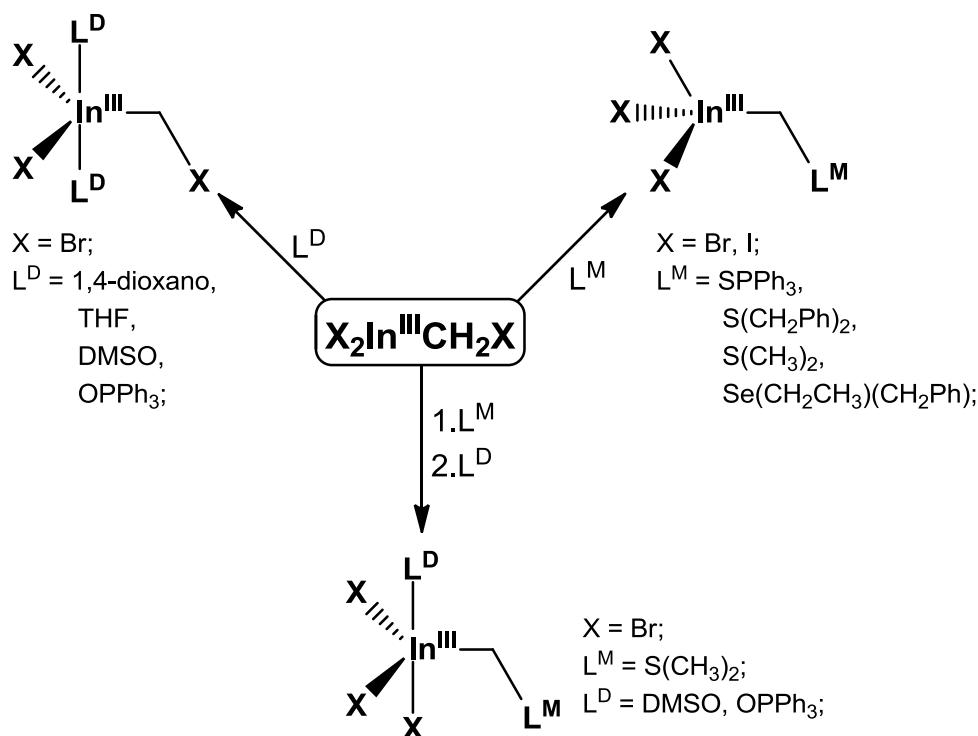
- Desenvolver uma metodologia simples e de fácil acesso, a partir de calcogenolatos de índio(III), para obtenção de *clusters* contendo estes elementos;
- Caracterizar os *clusters* obtidos através da técnica de difração de raios X em monocristal para conhecer sua organização tridimensional a fim de direcionar estes compostos para uma possível aplicação tecnológica.

A caracterização dos compostos sintetizados por outras técnicas como Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho, Espectroscopia Ultravioleta/Visível, entre outras técnicas disponíveis, também foi parte importante deste trabalho com a finalidade de estudar características físicas e comprovar a pureza dos materiais sintetizados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compostos halogenometildihalogenoíndio(III) – X_2InCH_2X

Compostos X_2InCH_2X são obtidos pela inserção oxidativa de haletos de índio(I) em uma das ligações C-X de dihalometanos, conforme mencionado anteriormente (seção 1.1.2.). Na presença de ligantes com caráter de basicidade mais duro (L^D), contendo o átomo de oxigênio como doador, como éteres, dimetilsulfóxido (DMSO) e óxido de trifenilfosfina (OPPh₃), ocorre a formação de compostos do tipo $X_2In(L^D)_2CH_2X$ ¹⁸ devido à coordenação de L^D ao centro metálico. Já ligantes macios (L^M), como tioureias, sulfetos e selenetos, deslocam o átomo de halogênio do substituinte halogenometílico para formar a correspondente ilida de índio(III), de estrutura geral $X_3InCH_2L^M$.^{18a, 19} Também é possível a coordenação simultânea de ligantes duros e macios aos compostos X_2InCH_2X , o que leva à formação de compostos com estrutura geral $X_3In(L^D)CH_2L^M$ ⁷ (Esquema 2).



Esquema 2. Química de coordenação de X_2InCH_2X .

O composto $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ (diox = 1,4-dioxano) foi sintetizado por de Carvalho e colaboradores^{18b} a partir de InBr e CH_2Br_2 utilizando-se o próprio 1,4-dioxano como solvente. Após o consumo total do InBr , o resíduo volátil foi totalmente removido e o sólido branco remanescente foi caracterizado por análise elementar e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H) e de carbono (^{13}C). De maneira análoga, os mesmos autores descreveram ainda a obtenção do composto $\text{Br}_2\text{In}(\text{THF})_2\text{CH}_2\text{Br}$ substituindo-se o solvente 1,4-dioxano por tetrahidrofurano (THF). O composto $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ é geralmente utilizado como material de partida na síntese de outros compostos envolvendo $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$.

Peppe e colaboradores^{18a} sintetizaram o composto $\text{Br}_2\text{In}(\text{OPPh}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$ a partir da adição de OPPh_3 a uma solução de $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ em 1,4-dioxano. A estrutura do composto $\text{Br}_2\text{In}(\text{OPPh}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$ foi elucidada por difração de raios X em monocristal e está representada na Figura 2.

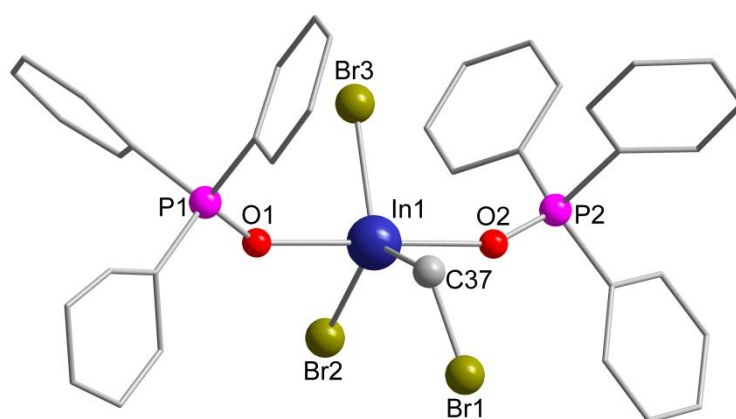


Figura 2. Representação da estrutura molecular de $\text{Br}_2\text{In}(\text{OPPh}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.^{18a}

Conforme é possível observar na Figura 2, a geometria do átomo de índio no composto $\text{Br}_2\text{In}(\text{OPPh}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$ é bipiramidal trigonal, sendo que as posições axiais estão ocupadas pelos átomos de oxigênio dos ligantes OPPh_3 . Dentre as posições equatoriais, duas são ocupadas por átomos de bromo e a terceira é ocupada pelo átomo de carbono que caracteriza o composto como organometálico.

No mesmo artigo, Peppe e colaboradores^{18a} descreveram também a obtenção do composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SPPPh}_3$, o qual foi obtido de maneira análoga ao composto $\text{Br}_2\text{In}(\text{OPPh}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$, porém substituindo-se o OPPh_3 por sulfeto de trifenilfosfina (SPPPh_3). Neste caso, o ligante macio SPPPh_3 deslocou o átomo de bromo para a

esfera de coordenação do metal e ligou-se ao átomo de carbono que caracteriza o composto como organometálico, conforme mostrado na Figura 3.

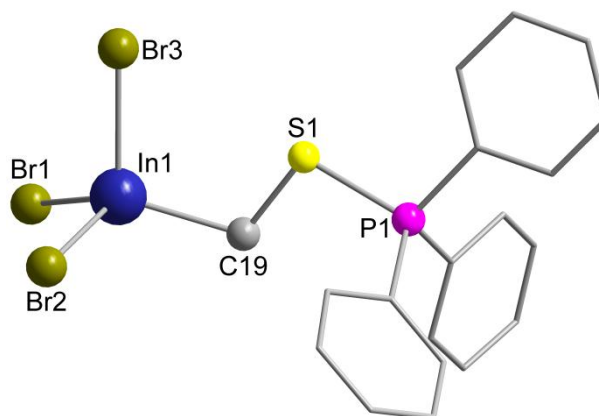


Figura 3. Representação da estrutura molecular de $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SPPPh}_3$, obtida por difração de raios X em monocristal. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.^{18a}

A Figura 3 mostra ainda que a geometria do átomo de índio no composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SPPPh}_3$ é tetraédrica, sendo composta por três átomos de bromo e um átomo de carbono.

Em 2009, Peppe e colaboradores⁷ relataram a síntese de um derivado de $\text{I}_2\text{InCH}_2\text{I}$ com sulfeto de dibenzila – $\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$. A sistemática de reação é a mesma apresentada pelos derivados de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$, sendo que a presença do sulfeto em uma solução de $\text{I}_2\text{InCH}_2\text{I}$ em acetonitrila leva à formação do composto $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$. A Figura 4 representa a estrutura molecular do composto $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, que foi caracterizada através de difração de raios X em monocristal.

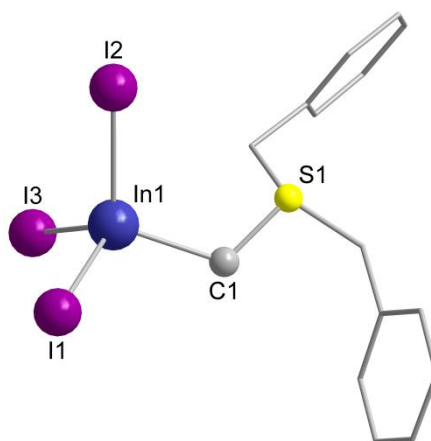


Figura 4. Representação da estrutura molecular de $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.⁷

A coordenação simultânea de um ligante duro e um ligante macio aos derivados de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ também já foi relatada. O composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SMe}_2$, que apresenta o ligante macio dimetilsulfeto (SMe_2) ligado ao carbono do organometálico, reage com DMSO em 1,4-dioxano ou então com OPPh_3 em THF para gerar derivados do tipo $\text{Br}_3\text{In}(\text{L}^{\text{D}})\text{CH}_2\text{L}^{\text{M}}$ (Figura 5).⁷

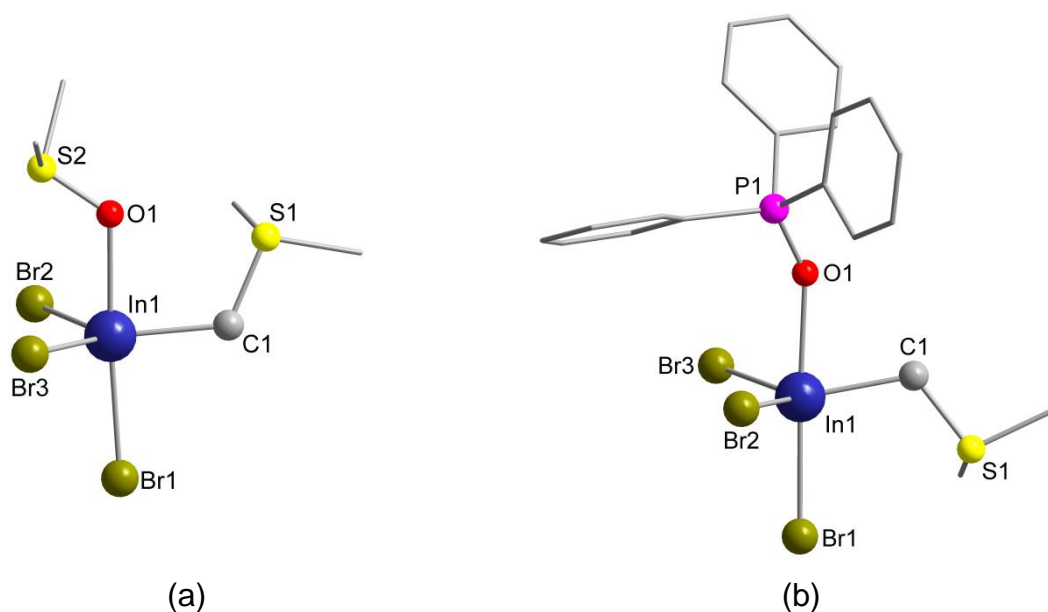


Figura 5. Representação da estrutura molecular de (a) $\text{Br}_3\text{In}(\text{DMSO})\text{CH}_2\text{SMe}_2$ e (b) $\text{Br}_3\text{In}(\text{OPPh}_3)\text{CH}_2\text{SMe}_2$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.⁷

As estruturas moleculares dos compostos $\text{Br}_3\text{In}(\text{DMSO})\text{CH}_2\text{SMe}_2$ e $\text{Br}_3\text{In}(\text{OPPh}_3)\text{CH}_2\text{SMe}_2$ foram determinadas por difração de raios X em monocristal, conforme mostrado na Figura 5. Para ambos os compostos a geometria do centro metálico é bipiramidal trigonal distorcida, sendo que as posições axiais são ocupadas por um átomo de bromo e pelo átomo de oxigênio de L^{D} (DMSO e OPPh_3). As posições equatoriais são ocupadas por dois outros átomos de bromo e pelo carbono ligado ao SMe_2 (L^{M}).

Até o presente momento foi demonstrado o comportamento de compostos $\text{X}_2\text{InCH}_2\text{X}$ frente a ligantes monodentados duros e macios. Outra abordagem interessante para essa classe de compostos é a utilização de ligantes bidentados tanto de caráter duro quanto de caráter macio. Devido à possibilidade de coordenação simultânea de ligantes duros e macios, a utilização de ligantes bidentados poderá levar à obtenção de materiais de alto valor agregado.

2.2. Clusters envolvendo índio e calcogênios

O termo *cluster* foi introduzido na química por F. A. Cotton, em 1964, para designar complexos polimetálicos que apresentam um arranjo central tridimensional de átomos metálicos unidos por ligações metal-metal e rodeado por uma camada externa de ligantes.^{2, 20} Com a evolução das pesquisas na área de síntese e aplicações deste tipo de compostos, esta definição foi flexionada e atualmente abrange compostos tridimensionalmente organizados, não necessariamente metálicos, que apresentam características intermediárias entre uma molécula e um material do tipo *bulk*. Desta forma, materiais como fulerenos e boranas, também são considerados *clusters*.

O interesse na química de *clusters*, especialmente em derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos, está relacionado à sua potencial aplicação na ciência de novos materiais como dispositivos ópticos, mídia de imagens e outros materiais eletrônicos.²⁰ Especificamente, *clusters* envolvendo índio e calcogênios combinados a metais do grupo 11 da Tabela Periódica, como cobre(I) e prata(I), ganharam interesse nas últimas décadas por atuarem como precursores (*single source precursors*) de semicondutores do tipo $M^I\text{In}^{\text{III}}\text{E}_2$. Estes por sua vez vêm ganhando especial atenção devido a suas potenciais aplicações em fotocatalise, principalmente quando combinados com dióxido de titânio (TiO_2), para geração de hidrogênio (H_2) a partir da fotólise da água utilizando a luz visível.¹² Assim sendo, serão apresentados a partir de então alguns exemplos de *clusters* envolvendo índio, cobre ou prata e calcogênios (S, Se), os quais são elementos de estudo deste trabalho.

Em 1993, Kanatzidis e colaboradores²¹ reportaram a síntese da série de compostos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-ER})_2\text{In}(\text{ER})_2]$ (E = S, Se; R = Et, ⁱBu) a partir de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ e $[\text{In}(\text{ER})_4]^-$. Neste artigo, todos os compostos obtidos pelos autores apresentaram o mesmo tipo de estrutura molecular, determinada por difração de raios X em monocristal (Figura 6).

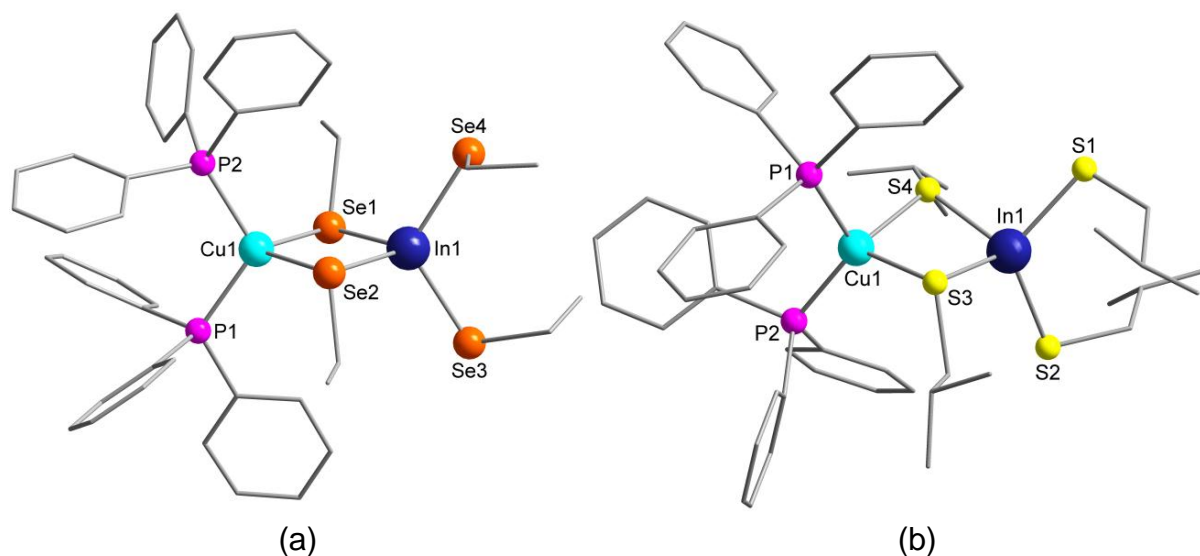


Figura 6. Representação da estrutura molecular de (a) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-SeEt})_2\text{In}(\text{SeEt})_2]$ e (b) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-S}^i\text{Bu})_2\text{In}(\text{S}^i\text{Bu})_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²¹

De acordo com a Figura 6, ambos os átomos metálicos apresentam geometria tetraédrica distorcida. A presença de ligantes calcogenolato em ponte entre os átomos de cobre e índio forma um anel de quatro membros M_2E_2 na parte central de cada estrutura. Todos os compostos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-ER})_2\text{In}(\text{ER})_2]$ foram testados como precursores de materiais semicondutores do tipo CuInE_2 e mostraram resultados satisfatórios na obtenção de filmes do material semicondutor em uma única fase.

Mais tarde Vittal e Ng²² também utilizaram o ânion tetraorganoselenoindato(III) – $[\text{In}(\text{SeR})_4]^-$ ($\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{Ph}$) – para gerar os compostos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{Ph})_2\text{In}(\text{SeC}(\text{O})\text{Ph})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) na presença de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NO}_3)]$. Ambos os compostos são isoestruturais e apresentam a mesma estrutura molecular dos compostos descritos por Kanatzidis (Figura 7).²¹ Na Figura 7 é possível notar ainda que há interações entre os átomos de oxigênio dos ligantes $[\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]^-$ terminais e o átomo de índio(III). Os autores fizeram ainda a decomposição termal dos compostos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{Ph})_2\text{In}(\text{SeC}(\text{O})\text{Ph})_2]$ para obtenção de materiais semicondutores do tipo MInSe_2 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$).

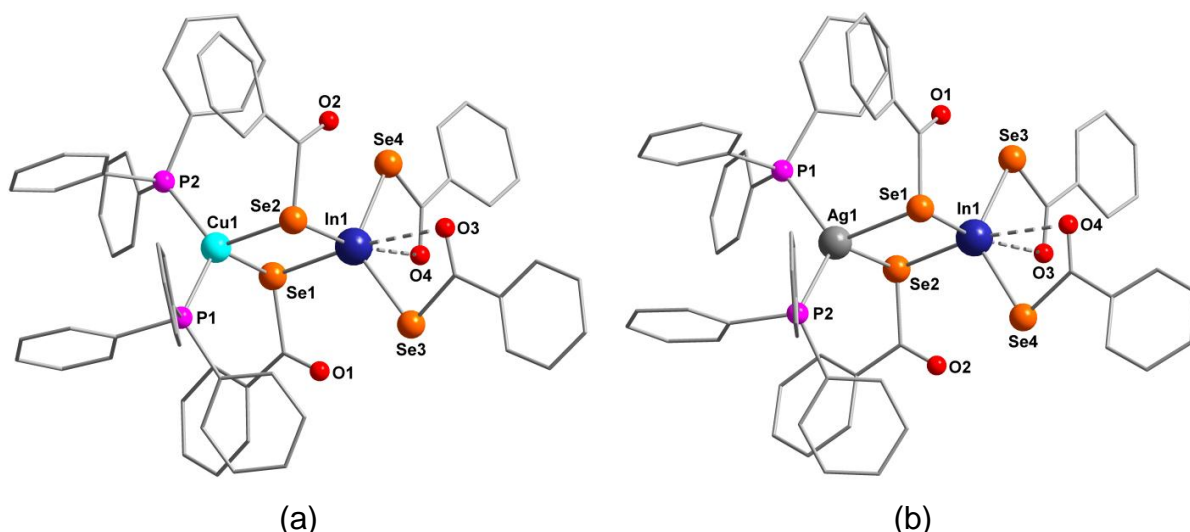


Figura 7. Representação da estrutura molecular de (a) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{Ph})_2\text{In}(\text{SeC}(\text{O})\text{Ph})_2]$ e (b) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{Ph})_2\text{In}(\text{SeC}(\text{O})\text{Ph})_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²²

Em 2010, Holland, Pak e colaboradores²³ descreveram a síntese da série de compostos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuIn}(\text{SEt})_x\text{Cl}_{4-x}]$ ($x = 1 - 4$) a partir da reação de $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{InCl}_2\}_2$ com a quantidade adequada de NaSEt em benzeno sob refluxo. Os compostos são formados pela substituição dos ligantes Cl^- por grupos $[\text{SEt}]^-$ em $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{InCl}_2\}_2$, sendo que a substituição total para formação do composto com $x = 4$ se dá após 12 horas da reação sob refluxo. A estrutura dos compostos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuIn}(\text{SEt})_x\text{Cl}_{4-x}]$ (Figura 8) é a mesma descrita anteriormente para os compostos de Kanatzidis²¹.

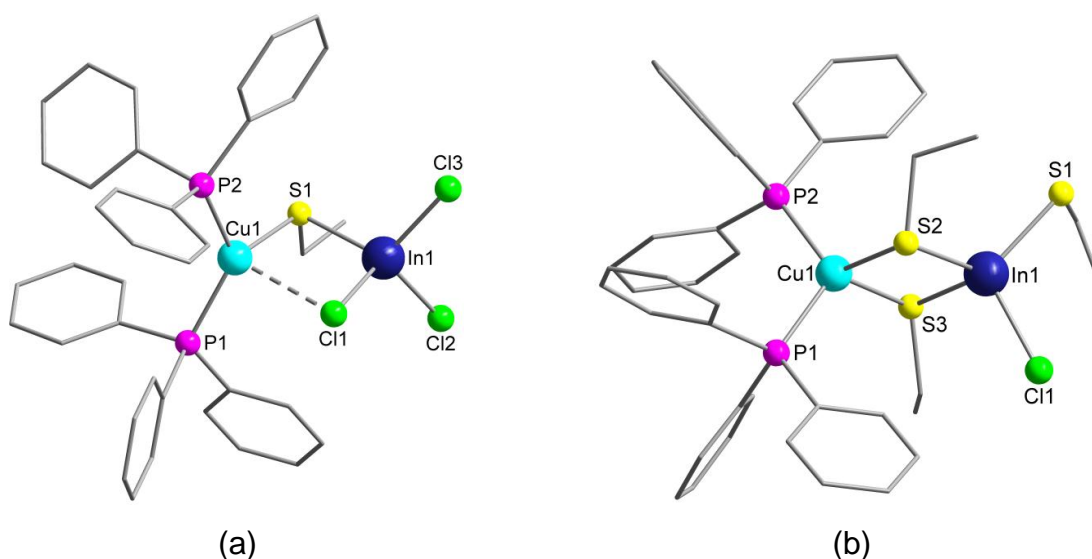


Figura 8. Representação da estrutura molecular dos compostos $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuIn}(\text{SEt})_x\text{Cl}_{4-x}]$ (a) com $x = 1$ e (b) com $x = 3$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²³

Clusters ternários In-Se-Cu de maior nuclearidade podem ser obtidos a partir dos respectivos cloretos metálicos e reagentes organosilil funcionalizados conforme metodologia amplamente empregada, inclusive para outros metais, por Eichhöfer e colaboradores.²⁴ Diferentes quantidades de PhSeSiMe₃ na presença de três equivalentes de CuCl, dois equivalentes de InCl₃ e um equivalente de Ph₄AsCl pode levar à formação de [AsPh₄]₂[Cu₆In₄Cl₄(SePh)₁₆] (10 equivalentes de PhSeSiMe₃) ou [AsPh₄][Cu₇In₄(SePh)₂₀] (15 equivalentes de PhSeSiMe₃). Nestes dois compostos os *clusters* são aniônicos, tendo suas cargas compensadas por cátions [AsPh]⁺.

A estrutura molecular destes dois *clusters* é muito similar, sendo formados por quatro unidades adamantóides {InCu₃(SePh)₆} fundidas através de ligantes fenilselenolato em ponte. O que diferencia um *cluster* do outro é a substituição de ligantes Cl⁻ por ligantes [SePh]⁻ terminais na esfera de coordenação dos átomos de índio de um composto em relação ao outro. Além disto, no composto [AsPh₄][Cu₇In₄(SePh)₂₀], gerado com maior quantidade de PhSeSiMe₃, foi detectada a presença de um átomo adicional de Cu^I. Este átomo específico apresenta multiplicidade ocupacional de ¼ (marcado por um asterisco na Figura 9b), e está alojado na cavidade central de uma das faces não compartilhadas de cada uma das quatro unidades adamantóides {InCu₃SePh₆}, totalizando um átomo de Cu^I inteiro a mais na estrutura do *cluster* que forma o composto. As estruturas destes *clusters* estão representadas na Figura 9.

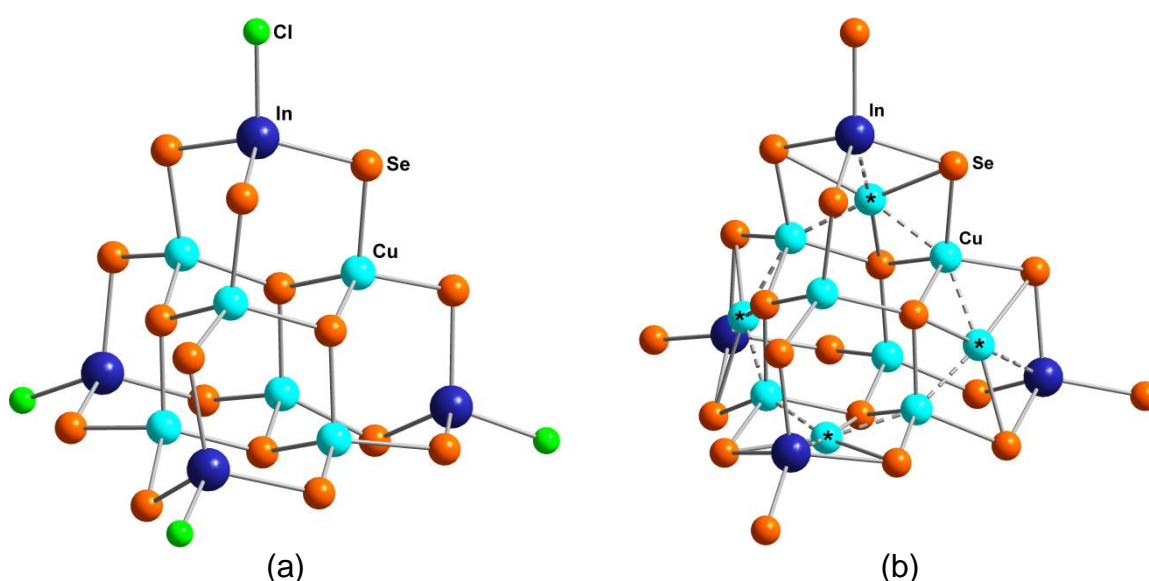


Figura 9. Representação da estrutura molecular dos *clusters* aniônicos dos compostos (a) [AsPh₄]₂[Cu₆In₄Cl₄(SePh)₁₆] e (b) [AsPh₄][Cu₇In₄(SePh)₂₀]. Os cátions [AsPh₄]⁺ e os átomos de hidrogênio e carbono foram omitidos para maior clareza.²⁴

Shapiro e colaboradores²⁵ descreveram a decomposição fotoquímica de $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-SEt})_2\text{In}(\text{SEt})_2]$ em tolueno utilizando radiação ultravioleta. Após 5 horas a irradiação foi interrompida e fez-se interface com metanol. Após 5 dias em repouso, os autores isolaram cristais do *cluster* $[\text{Cu}_9\text{In}_{10}\text{S}_9(\text{SEt})_{21}(\text{PPh}_3)_3]$ (Figura 10). Os autores consideraram a formação deste *cluster* como um intermediário na fotodecomposição do material inicial em CuInS_2 .

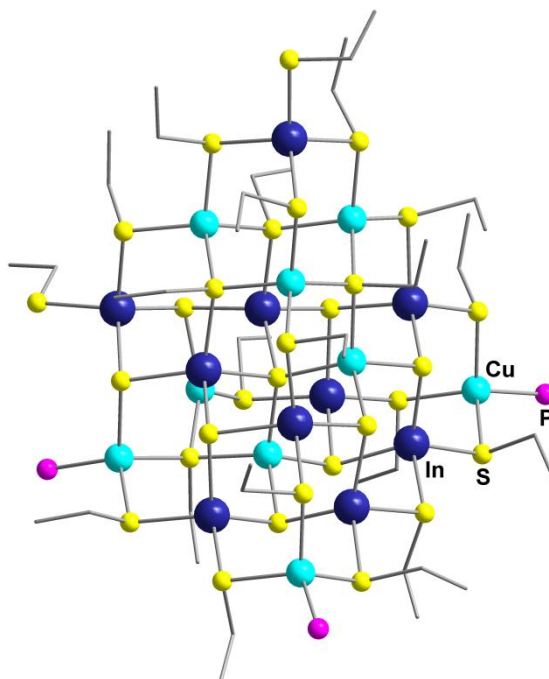


Figura 10. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Cu}_9\text{In}_{10}\text{S}_9(\text{SEt})_{21}(\text{PPh}_3)_3]$. Os átomos de hidrogênio e os grupamentos fenila dos ligantes PPh_3 foram omitidos para maior clareza.²⁵

Os compostos expostos até aqui são bastante interessantes, tendo em vista a importância e o potencial tecnológico desta classe de compostos. No entanto, o número de estruturas deste tipo (*clusters* derivados de calcogenolatos de In^{III}) descritas na literatura, até o momento, ainda é relativamente baixo. Além disto, as metodologias de síntese empregadas que foram relatadas até aqui ora exigem um aparato livre de oxigênio e umidade, ora fazem uso de intermediários sintéticos de alto valor agregado e de difícil preparação e manuseio. Neste sentido, ainda há bastante espaço para explorar a síntese de novos *clusters* derivados de calcogenolatos de índio(III), e também um segundo metal como cobre ou prata, principalmente no intuito de encontrar metodologias de síntese mais simples, bem como ainda há a possibilidade de encontrar novas aplicações para estes materiais.

3. SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e métodos

3.1.1. Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.²⁶ Os compostos sintetizados foram purificados por recristalização em solventes adequados, ou por separação cromatográfica em coluna preparativa utilizando sílica gel (70-230 mesh) como fase estacionária e, para eluição, mistura de hexano e acetato de etila nas proporções adequadas a cada caso. Avaliação de pureza dos materiais de partida sintetizados foi realizada através da determinação do ponto de fusão, e quando possível, por Ressonância Magnética Nuclear; e posterior comparação com os valores descritos na literatura.

3.1.2. Métodos de caracterização dos produtos

Os compostos **1** a **6** foram caracterizados através de Espectrometria de Massas e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. Já os compostos **7** a **11** foram caracterizados através de Análise Elementar, Difração de raios X em monocristal e Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho, e de forma complementar, foi determinado o ponto de fusão destes compostos.

3.1.2.1. Análise Elementar

As análises elementares dos compostos **7** a **11** foram realizadas em aparelho Perkin-Elmer CHN 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP), a partir de amostras devidamente purificadas de cada composto. Foram determinadas as porcentagens

de carbono e hidrogênio dos respectivos compostos e também de nitrogênio para o composto **11**.

3.1.2.2. Difração de raios X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais dos compostos **7** a **11** foram realizadas em difratômetros Bruker Kappa APEX II CCD, pertencentes aos departamentos de Química das universidades federais de Santa Maria (UFSM) e de Santa Catarina (UFSC); e STOE IPDS 2T, da Freie Universität Berlin – Alemanha, usando radiação de Mo K α (0,71073 Å) com monocromador de grafite. As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-2013.²⁷ Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas SHELXL-2014²⁷ através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através dos programas DIAMOND²⁸ e ORTEP²⁹.

3.1.2.3. Espectrometria de Massas

Espectrometria de Massas (MS) dos compostos **1** – **6** foi conduzida num equipamento Agilent 6210 ESI-TOF, no modo ESI+ (detecção de fragmentos catiônicos), pertencente a Freie Universität Berlin – Alemanha.

3.1.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos compostos sintetizados foi feita em um equipamento Jeol ECX/400, pertencente a Freie Universität Berlin – Alemanha. Para os ligantes dicalcogenoéteres foram medidos os espectros de hidrogênio (^1H), carbono ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ desacoplado) e do calcogênio correspondente (^{77}Se ou ^{125}Te). Já para os compostos **1** – **6** foram medidos os espectros do calcogênio correspondente (^{77}Se ou ^{125}Te). Os solventes deutерados

(Aldrich) foram utilizados sem qualquer purificação prévia. Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno nos casos de espectros de hidrogênio; em relação ao pico central do CDCl_3 nos casos de espectros de carbono; e em relação ao sinal de EMe_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) nos casos de espectros de calcogênios.

3.1.2.5. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho dos compostos **7** – **11** foram obtidos em um equipamento Bruker Tensor 27, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria, utilizando pastilhas de KBr (Aldrich), na janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . Para cada composto, as pastilhas foram confeccionadas com 50 mg de KBr e 5 mg de amostra. Simbologia adotada para interpretação dos espectros: $[\nu(\text{C}_{arom.}\text{-H})]$ = estiramento $\text{C}_{aromático}\text{-H}$; $[\nu(\text{C}=\text{C})]$ = estiramento $\text{C}=\text{C}$; $[\nu_{as}(\text{CH}_3)]$ = estiramento assimétrico C-H em grupamento CH_3 ; $[\nu_s(\text{CH}_3)]$ = estiramento simétrico C-H em grupamento CH_3 ; $[\nu(\text{C}_{alif.}\text{-N})]$ = estiramento $\text{C}_{alifático}\text{-N}$; $[\nu(\text{C}_{arom.}\text{-N})]$ = estiramento $\text{C}_{aromático}\text{-N}$; $[\delta_{ip}(\text{C}=\text{C}\text{-H})]$ = deformação no plano (*in-plane*) $\text{C}=\text{C}\text{-H}$; $[\delta_{op}(\text{C}=\text{C}\text{-H})]$ = deformação fora do plano (*out-of-plane*) $\text{C}=\text{C}\text{-H}$; $[\delta_s(\text{CH}_3)]$ = deformação simétrica em grupamento CH_3 . Os espectros de infravermelho dos compostos **7** a **11** podem ser visualizados nas Figuras C1 a C5 do Anexo C.

3.1.2.6. Medida dos pontos de fusão

Os pontos de fusão dos compostos **7** – **11** foram determinados, em duplicata, em aparelho digital MicroQuímica, modelo MQAPF-301, que trabalha na faixa de 0 a 360°C , pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos – UFSM.

3.1.3. Detalhes computacionais

Cálculos de estrutura eletrônica usando a Teoria Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*) foram realizados para analisar as propriedades das ligações do composto **9** pelo Prof. Dr. Paulo Piquini, do Departamento de Física da UFSM. O funcional híbrido B3LYP³⁰ foi utilizado para descrever o termo de

correlação e troca do potencial de Kohn-Sham efetivo. A base gaussiana 6-31G com funções adicionais de polarização *d* e *p* foi usada para descrever os átomos leves (H, C).³¹ Para os átomos pesados (Cu, In, Se), um conjunto de base *split valence* foi usado para descrever os orbitais de valência, enquanto o caroço iônico foi descrito pelo potencial efetivo de Steve/Basch/Krauss, o que resulta na base conhecida como CEP-31G.³² A geometria do composto **9**, extraída dos dados de difração de raios X, foi otimizada. Uma análise das frequências vibracionais mostrou que a configuração resultante é um mínimo local. Todos os cálculos foram feitos utilizando-se o código Gaussian 09.³³ Os gráficos dos orbitais naturais foram feitos usando-se o software GabEdit.³⁴

3.1.4. Determinação dos valores de *band gap* ótico (E_g) dos compostos **7** a **11**

Os valores da energia de *band gap* ótico (E_g) dos compostos **7** a **11**, no estado sólido, foram determinados a partir dos espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (Espectroscopia UV-Vis), na faixa de 250 a 800 nm. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis 1650-PC Shimadzu equipado com acessório de reflectância difusa, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

O *band gap* ótico de cada composto foi estimado a partir da conversão dos espectros de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorvância. O coeficiente de absorção do material (α) pode ser relacionado à reflectância difusa da amostra (r) através da função Kubelka-Munk (Equação 1, onde s é o coeficiente de dispersão do material).³⁵

$$\left(\frac{\alpha}{s}\right) = \frac{(1-r)^2}{2r} \quad (\text{Equação 1})$$

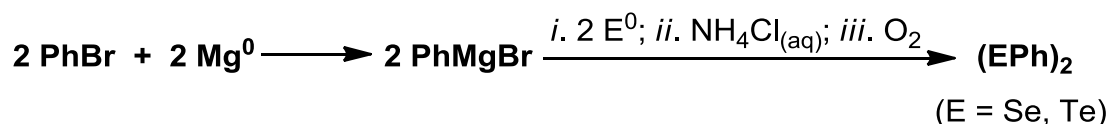
Os valores de E_g para os compostos **7** – **11** foram obtidos a partir dos respectivos gráficos de $(\alpha/s)^2$ versus energia extrapolando-se a linha tangente sob o primeiro ponto de inflexão da curva até o eixo de energia. O ponto de interseção da linha tangente com o eixo das abscissas consiste no início da absorção da primeira transição ótica permitida, e é considerado como o *band gap* ótico dos compostos.³⁵

3.2. Procedimentos experimentais

Cabe salientar que todos os procedimentos de síntese descritos neste trabalho foram conduzidos sob atmosfera de argônio, executando-se os procedimentos em meio anidro até isolamento dos produtos, exceto quando especificado. No caso da síntese dos compostos **7** a **10**, as condições solvotermiais empregadas não fazem uso de atmosfera de gás inerte.

3.2.1. Síntese dos materiais de partida

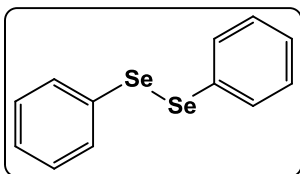
3.2.1.1. Dicalcogenetos de difenila – (EPh)₂, E = Se³⁶, Te³⁷



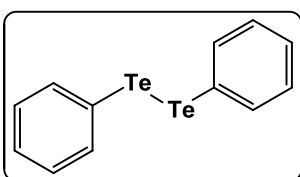
Esquema 3. Síntese de (EPh)₂.

Em balão de três bocas previamente flambado, com capacidade para 500 mL, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio, colocou-se 190 mmols de magnésio metálico em raspas, previamente ativado; 250 mL de solvente anidro (éter etílico para E = Se; THF para E = Te) e alguns cristais de iodo elementar. Então se adicionou, gota-a-gota, via funil de adição de líquidos, 190 mmols de bromobenzeno e forneceu-se leve aquecimento até se dar o início da reação. Após o consumo do magnésio (a solução tornou-se gradualmente marrom-acinzentada), acrescentou-se 190 mmols do calcogênio elementar em pequenas porções, através de funil de adição de sólidos. Após a adição total do calcogênio, manteve-se o sistema sob agitação e refluxo por 3 horas. Em seguida, deixou-se o sistema atingir temperatura ambiente, resfriou-se o mesmo com banho de gelo e adicionou-se, gota-a-gota, até o sistema atingir pH 7, solução aquosa saturada de cloreto de amônio para neutralizar o selenolato de magnésio. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera ambiente para oxidação durante 3 horas. Extraíu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o

solvente em rotaevaporador. Recristalizou-se o produto bruto em etanol e os cristais de (EPh)₂ obtidos foram secos sob vácuo.



C₁₂H₁₀Se₂: 312,13 g·mol⁻¹; sólido cristalino de coloração amarela, estável ao ar. Rendimento: 81% (24,03 g; 77 mmols), baseado no Se. Ponto de fusão: 61 – 63 °C.

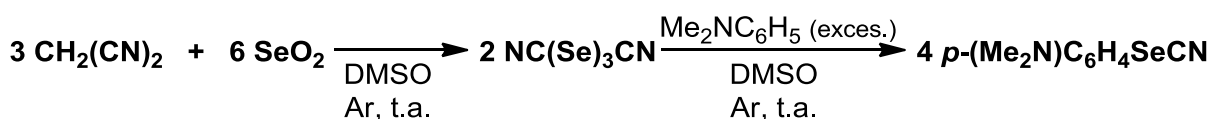


C₁₂H₁₀Te₂: 409,41 g·mol⁻¹; sólido cristalino de coloração marrom-avermelhada, estável ao ar. Rendimento: 85% (33,16 g; 81 mmols), baseado no Te. Ponto de fusão: 65 – 67 °C.

3.2.1.2. Disseleneto de *bis(p-N,N*-dimetil-anilina) – (*p*-SeC₆H₄NMe₂)₂³⁸

A síntese do disseleneto de *bis(p-N,N*-dimetil-anilina) divide-se em duas etapas: a primeira consiste na preparação do selenocianato de *p-N,N*-dimetil-anilina; e a segunda, na hidrólise básica deste para obtenção do disseleneto de interesse.

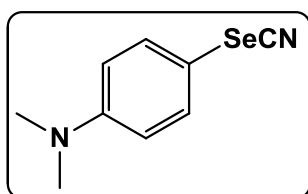
Primeira etapa: síntese do selenocianato de *p-N,N*-dimetil-anilina – *p*-(Me₂N)C₆H₄SeCN



Esquema 4. Síntese de *p*-(Me₂N)C₆H₄SeCN.

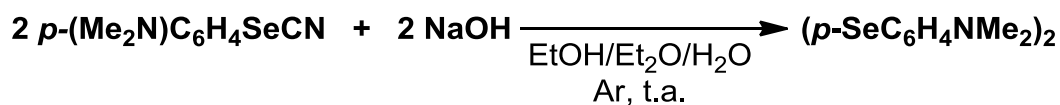
Em balão de duas bocas, com capacidade para 100 mL, previamente flambado, munido de agitação magnética e equipado com condensador de refluxo e uma saída de gás para uma solução aquosa de NaOH; dissolveu-se, sob atmosfera de argônio, 0,678 g (10,26 mmols) de dicianometano em 10 mL de DMSO previamente seco com MgSO₄. Então se adicionou 2,277 g (20,52 mmols) de dióxido de selênio. A solução incolor tornou-se, gradativamente, avermelhada e após aproximadamente 10 minutos da adição do dióxido de selênio, observou-se a ocorrência de reação fortemente exotérmica, com liberação de gás e a solução

tornou-se vermelha escura. Manteve-se o sistema sob agitação e atmosfera de argônio até atingir temperatura ambiente. Neste ponto, acrescentou-se 2 mL (15,40 mmols) de *N,N*-dimetil-anilina (sem qualquer tratamento prévio). Observou-se leve aquecimento do balão e a solução tornou-se verde escura. Após 40 minutos da adição da *N,N*-dimetil-anilina, interrompeu-se a reação com água destilada obtendo-se um sólido verde-acinzentado. Filtrou-se tal sólido em funil sinterizado e lavou-se com água destilada até solução incolor. Redissolveu-se o sólido em *iso*-propanol, com auxílio de um pouco de éter etílico, e filtrou-se em papel filtro para remoção de selênio elementar. Concentrou-se a solução amarela filtrada em rotaevaporador até o surgimento de uma pequena quantidade de um sólido amarelo pálido de *p*-(Me₂N)C₆H₄SeCN. Neste ponto, adicionou-se água destilada (50% v/v) para cristalização. Na manhã seguinte, filtrou-se o sólido cristalino amarelo pálido de *p*-(Me₂N)C₆H₄SeCN em funil sinterizado e secou-se sob vácuo.



C₉H₁₀N₂Se: 225,15 g·mol⁻¹; sólido cristalino de coloração amarela pálida, sensível à umidade. Rendimento: 69% (2,124 g; 9,43 mmols), baseado no SeO₂. Ponto de fusão: 102 – 103 °C.

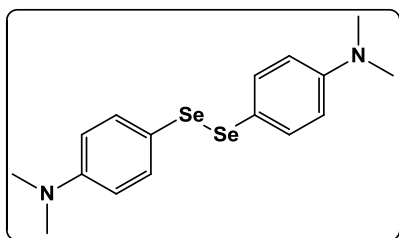
Segunda etapa: hidrólise básica do selenocianato de *p-N,N*-dimetil-anilina – *p*-(Me₂N)C₆H₄SeCN



Esquema 5. Síntese de (*p*-SeC₆H₄NMe₂)₂.

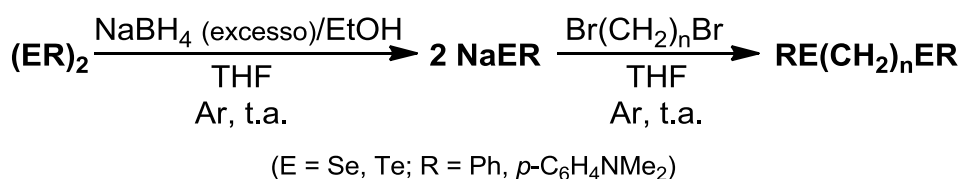
Em balão de duas bocas, previamente flambado, sob atmosfera de argônio, suspendeu-se 2,124 g (9,43 mmols) de *p*-(Me₂N)C₆H₄SeCN em 30 mL de etanol. Então se adicionou 20 mL de éter etílico para auxiliar na solubilização do selenocianato. Em seguida acrescentou-se 0,378 g (9,43 mmols) de NaOH previamente dissolvido em 8 mL de água destilada. A solução passou de pálida para laranja translúcida e após aproximadamente 5 minutos, observou-se a precipitação de um sólido laranja de (*p*-SeC₆H₄NMe₂)₂. Manteve-se o sistema sob agitação e

atmosfera de argônio por 3 horas. Então se acrescentou CH_2Cl_2 até solubilização do sólido laranja, filtrou-se a solução em papel-filtro, para remoção de qualquer resíduo de selênio elementar, e concentrou-se a solução mãe em rotaevaporador. Lavou-se o remanescente no balão com 10 mL de água destilada, filtrou-se o sólido laranja de $(p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2$ formado e secou-se sob vácuo.



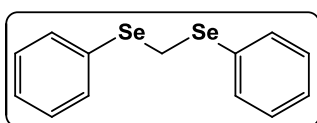
$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Se}_2$: 398,26 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sólido laranja, estável ao ar. Rendimento: 91% (1,709 g; 4,29 mmols), baseado no $p\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4\text{SeCN}$. Ponto de fusão: 117 – 118 $^\circ\text{C}$.

3.2.1.3. Dicalcogenoéteres – $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$, E = Se, Te; n = 1, 3³⁹



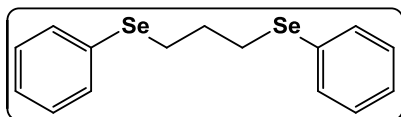
Esquema 6. Síntese de $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$.

Em balão previamente flambado, sob atmosfera de argônio, dissolveu-se 2 mmols de $(\text{ER})_2$ (E = Se, R = Ph, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$; E = Te, R = Ph) em 5 mL de THF anidro. Então se adicionou 6 mmols de NaBH_4 e etanol anidro, gota-a-gota via seringa, até a solução tornar-se incolor translúcida efervescente. Neste ponto, acrescentou-se 2 mmols de $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ (n = 1, 3) via seringa e então observou-se a formação de um precipitado branco. Manteve-se o sistema sob agitação e atmosfera de argônio por 5 horas. Em seguida, adicionou-se solução aquosa saturada de NH_4Cl até o sistema atingir pH 7 e extraiu-se com solução aquosa saturada de NaCl e acetato de etila. Purificou-se o produto bruto em coluna cromatográfica eluída inicialmente em hexano e após em solução hexano/acetato de etila (97/3).



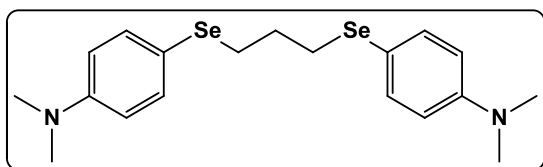
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Se}_2$: 326,15 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; óleo amarelo, estável ao ar. Rendimento: 56% (365 mg; 1,12 mmols), baseado no BrCH_2Br . RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 7,47 - 7,43$ ppm (m, 4H,

Ph); 7,22 – 7,18 ppm (m, 6H, Ph); 4,15 ppm (t, 2H, CH₂). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 133,08; 130,93; 129,27; 127,69; 21,16 ppm. RMN ⁷⁷Se (CDCl₃): δ = 346,72 ppm.



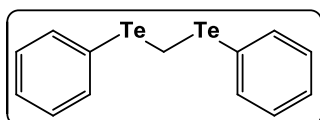
C₁₅H₁₆Se₂: 354,12 g·mol⁻¹; óleo levemente amarelado, estável ao ar. Rendimento: 67% (474 mg; 1,34 mmols), baseado no Br(CH₂)₃Br. RMN ¹H

(CDCl₃): δ = 7,40 – 7,36 ppm (m, 4H, Ph); 7,18 – 7,14 ppm (m, 6H, Ph); 2,91 ppm (t, 4H, CH₂); 1,97 ppm (qui, 2H, CH₂). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 132,84; 129,99; 129,18; 127,02; 30,31; 27,56 ppm. RMN ⁷⁷Se (CDCl₃): δ = 289,15 ppm.



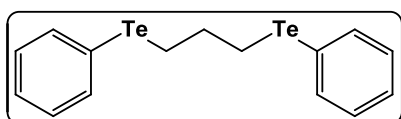
C₁₉H₂₆N₂Se₂: 440,34 g·mol⁻¹; sólido branco, estável ao ar. Rendimento: 83% (734 mg; 1,67 mmols), baseado no Br(CH₂)₃Br. RMN ¹H

(CDCl₃): δ = 7,40 ppm (d, 4H, *p*-C₆H₄NMe₂); 6,62 ppm (d, 4H, *p*-C₆H₄NMe₂); 2,96 ppm (s, 12H, NMe₂); 2,85 ppm (t, 4H, CH₂); 1,96 ppm (qui, 2H, CH₂). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 150,14; 136,20; 114,34; 113,07; 40,49; 30,42; 28,99 ppm. RMN ⁷⁷Se (CDCl₃): δ = 271,09 ppm.



C₁₃H₁₂Te₂: 423,43 g·mol⁻¹; óleo marrom-avermelhado, passível de oxidação ao ar quando em solução. Rendimento: 75% (635 mg; 1,50 mmols), baseado no

BrCH₂Br. RMN ¹H (CDCl₃): δ = 7,68 – 7,65 ppm (m, 4H, Ph); 7,25 – 7,20 ppm (m, 2H, Ph); 7,17 – 7,13 ppm (m, 4H, Ph); 3,83 ppm (t, 2H, CH₂). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 138,13; 129,48; 128,19; 115,96; -37,05 ppm. RMN ¹²⁵Te (CDCl₃): δ = 592,03 ppm.



C₁₅H₁₆Te₂: 451,49 g·mol⁻¹; óleo laranja, passível de oxidação ao ar quando em solução. Rendimento: 48% (433 mg; 0,96 mmol), baseado no Br(CH₂)₃Br. RMN ¹H

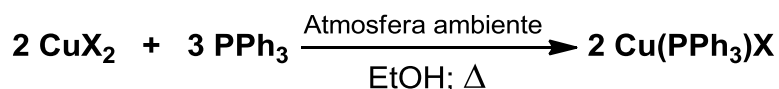
(CDCl₃): δ = 7,63 – 7,60 ppm (m, 4H, Ph); 7,22 – 7,18 ppm (m, 2H, Ph); 7,13 – 7,09 ppm (m, 4H, Ph); 2,86 ppm (sept, 4H, CH₂); 2,15 ppm (qui, 2H, CH₂). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 138,61; 129,32; 127,78; 111,62; 33,46; 10,63 ppm. RMN ¹²⁵Te (CDCl₃): δ = 471,29 ppm.

3.2.1.4. Fenilcalcogenolatos de índio(III) – In(EPh)₃, E = S, Se⁴⁰Esquema 7. Síntese de In(EPh)₃.

Em balão previamente flambado, sob atmosfera de argônio, dissolveu-se 3 mmols do dicalcogeneto de difenila em 20 mL de xileno anidro. Então se adicionou 2 mmols de índio elementar em pequenos pedaços e mais 10 mL de xileno. Submeteu-se o sistema à agitação e refluxo, sob atmosfera de argônio, até o consumo majoritário do metal (aproximadamente 12 horas). Então se filtrou a reação, ainda quente, em funil sinterizado. Para E = S, o produto precipitou ao longo da reação, enquanto que para E = Se, isolou-se o produto por cristalização na solução mãe após resfriamento.

In(SPh)₃ – C₁₈H₁₅InS₃: 442,32 g·mol⁻¹; sólido branco, estável ao ar. Rendimento: 94% (831 mg, 1,88 mmols), baseado no In. Ponto de fusão: 242 – 244 °C.

In(SePh)₃ – C₁₈H₁₅InSe₃: 583,01 g·mol⁻¹; sólido cristalino de coloração amarela, estável ao ar. Rendimento: 92% (1,07 g, 1,83 mmols), baseado no In. Ponto de fusão: 149 – 150 °C.

3.2.1.5. Halotrifenilfosfinacobre(I) – Cu(PPh₃)X, X = Cl, Br⁴¹Esquema 8. Síntese de Cu(PPh₃)X.

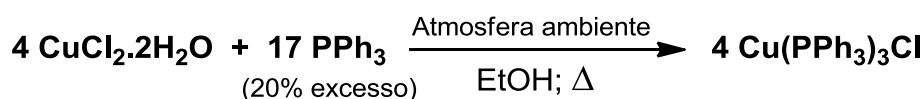
Em balão de duas bocas, com capacidade para 100 mL, acoplado a um condensador de refluxo, dissolveu-se 10 mmols de CuCl₂·2H₂O ou CuBr₂ em 50 mL de etanol submetendo-se então a solução a refluxo. Neste ponto, adicionou-se 15 mmols de PPh₃ em três porções. A solução tornou-se incolor e observou-se a formação de um sólido branco de Cu(PPh₃)X. Manteve-se a solução sob refluxo por 1,5 horas. Então se desligou o aquecimento e deixou-se o sistema atingir

temperatura ambiente. Filtrou-se o sólido branco de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{X}$ em funil sinterizado e secou-se sob vácuo.

$\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl} - \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClCuP}$: $361,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sólido branco-acinzentado estável ao ar. Rendimento: 96% (3,48 g; 9,6 mmols), baseado no $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ponto de fusão: 239 – 240 °C.

$\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Br} - \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrCuP}$: $405,74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sólido branco estável ao ar. Rendimento: 97% (3,93 g; 9,7 mmols), baseado no CuBr_2 . Ponto de fusão: 248 – 249 °C.

3.2.1.6. Cloro\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}⁴¹

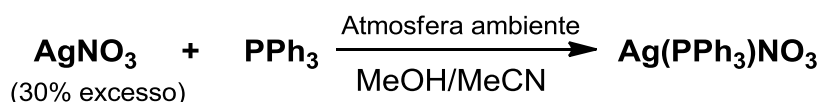


Esquema 9. Síntese de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$.

Em um erlenmeyer equipado com agitação magnética, alocado em capela, suspendeu-se 5,57 g (21,25 mmol) de PPh_3 em 95 mL de etanol. Então se aqueceu levemente o sistema até a total dissolução da PPh_3 . Neste ponto, adicionou-se 0,851 g (5 mmol) de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 5 porções. Deixou-se a solução agitando por mais 10 minutos e então se desligou o aquecimento. Quando o sistema atingiu temperatura ambiente, filtrou-se o sólido branco de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ obtido em funil sinterizado. Secou-se o sólido sob vácuo.

$\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl} - \text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{ClCuP}_3$: $885,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sólido branco estável ao ar. Rendimento: 94% (4,16 g; 4,7 mmols), baseado no $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ponto de fusão: 165 – 167 °C.

3.2.1.7. Nitrato(trifenilfosfina)prata(I) – $\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$ ⁴²



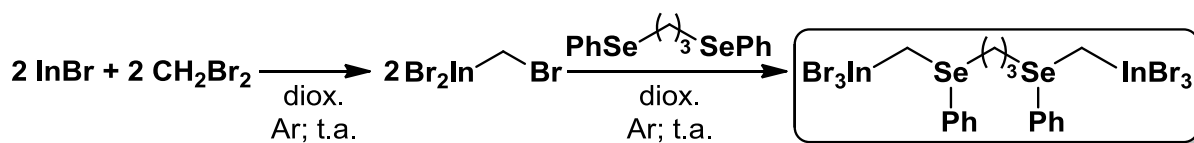
Esquema 10. Síntese de $\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$.

Em um balão suspendeu-se 1,311 g (5 mmols) de trifenilfosfina em 10 mL de metanol. Então se adicionou 1,104 g (6,5 mmols) de AgNO_3 previamente dissolvido em uma mistura de 1 mL de acetonitrila e 4 mL de metanol. Manteve-se o sistema sob agitação por 15 minutos. Neste ponto desligou-se a agitação e deixou-se o sistema em repouso para cristalização do produto. Na manhã seguinte, filtrou-se o sólido branco cristalino de $\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$ formado e secou-se sob vácuo.

$\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$ – $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AgNO}_3\text{P}$: 432,16 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sólido branco estável ao ar. Rendimento: 60% (1,29 g; 3,0 mmols), baseado na PPh_3 . Ponto de fusão: 195 – 198 $^\circ\text{C}$.

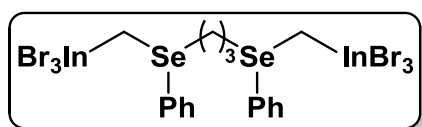
3.2.2 Síntese dos compostos 1 – 6

3.2.2.1. Composto 1 – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{Se}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{InBr}_3$



Esquema 11. Síntese do composto 1.

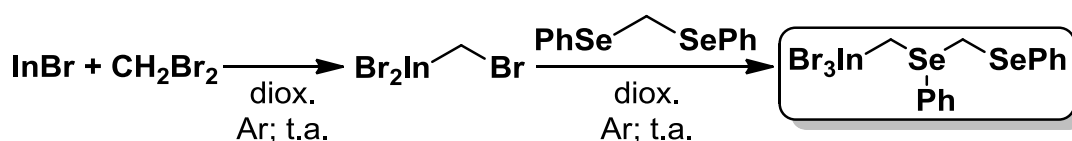
Em balão previamente flambado, sob atmosfera de argônio, suspendeu-se 195 mg (1 mmol) de InBr em 1 mL de 1,4-dioxano (diox) anidro. Então se adicionou 350 μL (869,3 mg; 5 mmols) de CH_2Br_2 via seringa e deixou-se o sistema sob agitação até o total consumo do InBr (obtenção de uma solução incolor translúcida). Neste ponto, removeu-se totalmente o resíduo volátil em alto vácuo obtendo-se um sólido branco de $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$. Manteve-se o sistema sob vácuo por mais 1 hora. Então redissolveu-se o $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ em 1 mL de 1,4-dioxano e acrescentou-se 177 mg (0,5 mmol) de $\text{PhSe}(\text{CH}_2)_3\text{SePh}$ e mais 2 mL de 1,4-dioxano, obtendo-se uma solução incolor translúcida. Após 6 horas de agitação, a solução apresentou-se turva. Removeu-se o solvente em alto vácuo até obtenção de um sólido branco. Filtrou-se o sólido branco e secou-se sob vácuo. Identificou-se tal sólido como o composto 1.



C₁₇H₂₀Br₆In₂Se₂: 1091,32 g·mol⁻¹; sólido branco, estável ao ar. Rendimento: 94% (514 mg; 0,47 mmol), baseado no PhSe(CH₂)₃SePh. RMN ⁷⁷Se

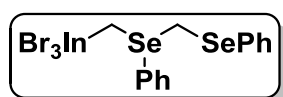
(Acetona-*d*₆): δ = 338,97 ppm. MS (*m/z*): 1012 (9); 738 (6); 656 (7); 642 (7); 566 (6); 199 (0); 170 (9); 156 (9); 114 (9); 91 (0).

3.2.2.2. Composto 2 – Br₃InCH₂Se(Ph)CH₂SePh



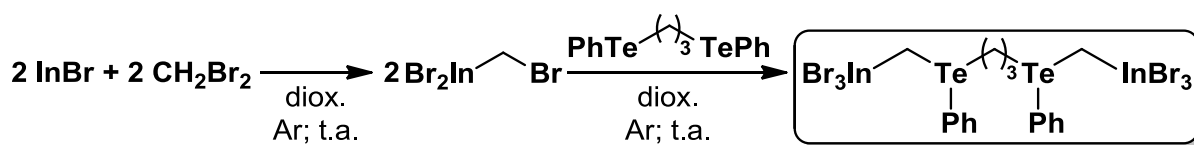
Esquema 12. Síntese do composto 2.

Em balão previamente flambado, sob atmosfera de argônio, suspendeu-se 98 mg (0,5 mmol) de InBr em 1 mL de 1,4-dioxano anidro. Então se adicionou 175 μL (434,6 mg; 2,5 mmols) de CH₂Br₂ via seringa e deixou-se o sistema sob agitação até o total consumo do InBr (obtenção de uma solução incolor translúcida). Neste ponto removeu-se totalmente o resíduo volátil em alto vácuo obtendo-se um sólido branco de Br₂In(diox)₂CH₂Br. Manteve-se o sistema sob vácuo por mais 1 hora. Então redissolveu-se o Br₂In(diox)₂CH₂Br em 1 mL de 1,4-dioxano e acrescentou-se 163 mg (0,5 mmol) de PhSeCH₂SePh e mais 2 mL de 1,4-dioxano obtendo-se uma solução incolor translúcida. Após 7 horas e 40 minutos de agitação, a solução permanecia incolor translúcida. Removeu-se totalmente o solvente em alto vácuo obtendo-se um óleo castanho claro. Lavou-se o óleo com hexano e secou-se sob alto vácuo. Identificou-se tal óleo como o composto 2.

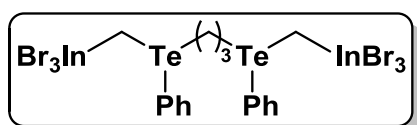


C₁₄H₁₄Br₃InSe₂: 694,71 g·mol⁻¹; óleo castanho claro, estável ao ar. Rendimento: 97% (336 mg; 0,48 mmol), baseado no

PhSeCH₂SePh. RMN ⁷⁷Se (Acetona-*d*₆): δ = 423,51; 423,19 ppm. MS (*m/z*): 614 (6); 340 (9); 170 (9), 114 (9).

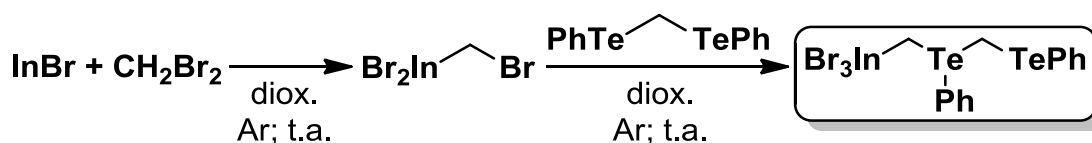
3.2.2.3. Composto **3** – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{InBr}_3$ Esquema 13. Síntese do composto **3**.

Em balão previamente flambado, sob atmosfera de argônio, suspendeu-se 195 mg (1 mmol) de InBr em 1 mL de 1,4-dioxano anidro. Então se adicionou 350 μL (869,3 mg; 5 mmols) de CH_2Br_2 via seringa e deixou-se o sistema sob agitação por 5 horas. Observou-se a formação de uma solução incolor translúcida, porém a permanência de um resíduo sólido de InBr. Filtrou-se a solução em sistema fechado para eliminação do InBr remanescente. Após a filtração, removeu-se totalmente o resíduo volátil em alto vácuo obtendo-se um sólido branco de $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$. Manteve-se o sistema sob vácuo por mais 1 hora. Então redissolveu-se o $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ em 1 mL de 1,4-dioxano e acrescentou-se 226 mg (0,5 mmol) de $\text{PhTe}(\text{CH}_2)_3\text{TePh}$ e mais 2 mL de 1,4-dioxano obtendo-se uma solução marrom translúcida. Após aproximadamente 5 minutos da adição de $\text{PhTe}(\text{CH}_2)_3\text{TePh}$, observou-se a formação de um óleo amarelo dourado e o clareamento da solução mãe. Após 2 horas de agitação, deixou-se o sistema em repouso para decantação do óleo amarelo dourado. Removeu-se a solução sobrenadante e secou-se o óleo sob vácuo. Após secar, o óleo tornou-se um sólido amarelo, que foi identificado como o composto **3**.



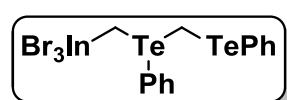
$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Br}_6\text{In}_2\text{Te}_2$: 1188,60 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido amarelo, estável ao ar. Rendimento: 83% (493 mg; 0,41 mmol), baseado no $\text{PhTe}(\text{CH}_2)_3\text{TePh}$. RMN ^{125}Te :

não foi possível realizar o experimento de RMN devido a problemas de solubilidade do composto nos solventes deutерados disponíveis (CDCl_3 , Acetona- d_6 , DMSO- d_6 e THF- d_8). MS (m/z): 836 (6); 754 (7); 248 (9); 220 (9); 206 (9); 114 (9).

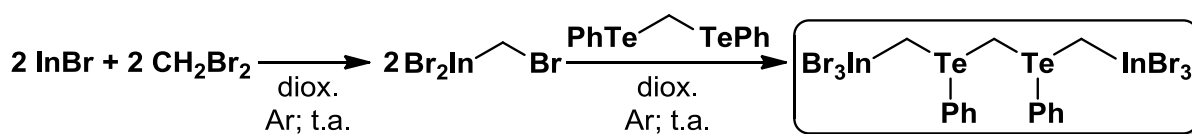
3.2.2.4. Composto 4 – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{TePh}$ 

Esquema 14. Síntese do composto 4.

Em balão previamente flambado, sob atmosfera de argônio, suspendeu-se 98 mg (0,5 mmol) de InBr em 1 mL de 1,4-dioxano anidro. Então se adicionou 175 μL (434,6 mg; 2,5 mmols) de CH_2Br_2 via seringa e deixou-se o sistema sob agitação até o total consumo do InBr (obtenção de uma solução incolor translúcida). Neste ponto removeu-se totalmente o resíduo volátil em alto vácuo obtendo-se um sólido branco de $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$. Manteve-se o sistema sob vácuo por mais 1 hora. Então redissolveu-se o $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ em 1 mL de 1,4-dioxano e acrescentou-se 212 mg (0,5 mmol) de $\text{PhTeCH}_2\text{TePh}$ e mais 2 mL de 1,4-dioxano obtendo-se uma solução castanha translúcida. Após 5 horas e 25 minutos de agitação, observou-se a formação de um óleo amarelo e o clareamento da solução mãe e então se deixou o sistema em repouso para decantação do óleo amarelo. Removeu-se a solução sobrenadante e secou-se o óleo sob vácuo. Após secar, o óleo tornou-se um sólido amarelo pálido, que foi identificado como o composto 4.

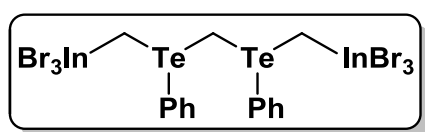


$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{InTe}_2$: 791,99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido amarelo pálido, estável ao ar. Rendimento: 47% (186 mg; 0,23 mmol), baseado no $\text{PhTeCH}_2\text{TePh}$. RMN ^{125}Te ($\text{DMSO}-d_6$): não apresenta sinais. MS (m/z): 712 (6); 438 (9); 220 (9); 206 (9); 114 (9); 91 (0).

3.2.2.5. Composto 5 – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{InBr}_3$ 

Esquema 15. Síntese do composto 5.

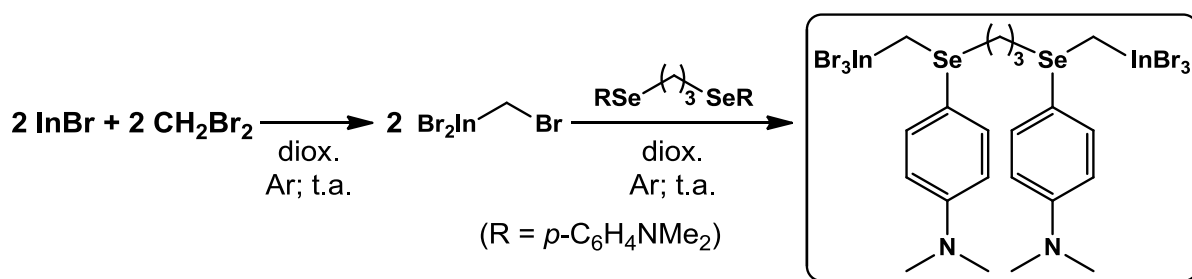
Em balão previamente flambado, sob atmosfera de argônio, suspendeu-se 195 mg (1 mmol) de InBr em 1 mL de 1,4-dioxano anidro. Então se adicionou 350 μ L (869,3 mg; 5 mmols) de CH₂Br₂ via seringa e deixou-se o sistema sob agitação por 6 horas. Observou-se a formação de uma solução incolor translúcida, porém a permanência de um resíduo sólido de InBr. Filtrou-se a solução em sistema fechado para eliminação do InBr remanescente. Após a filtração, removeu-se totalmente o resíduo volátil em alto vácuo obtendo-se um sólido branco de Br₂In(diox)₂CH₂Br. Manteve-se o sistema sob vácuo por mais 1 hora. Então redissolveu-se o Br₂In(diox)₂CH₂Br em 1 mL de 1,4-dioxano e acrescentou-se 212 mg (0,5 mmol) de PhTeCH₂TePh e mais 2 mL de 1,4-dioxano obtendo-se uma solução castanha translúcida. Após 5 horas e 15 minutos de agitação, observou-se a formação de um óleo amarelo e o clareamento da solução mãe e então se deixou o sistema em repouso para decantação do óleo amarelo. Removeu-se a solução sobrenadante e secou-se o óleo sob vácuo. Após secar, o óleo tornou-se um sólido amarelo, que foi identificado como o composto **5**.



C₁₅H₁₆Br₆In₂Te₂: 1160,55 g·mol⁻¹; sólido amarelo, estável ao ar. Rendimento: 68% (397 mg; 0,34 mmol), baseado no PhTeCH₂TePh. RMN ¹²⁵Te

(DMSO-*d*₆): δ = não apresenta sinais. MS (*m/z*): 808 (6); 726 (6); 712 (6); 438 (9); 220 (9); 114 (9); 91 (0).

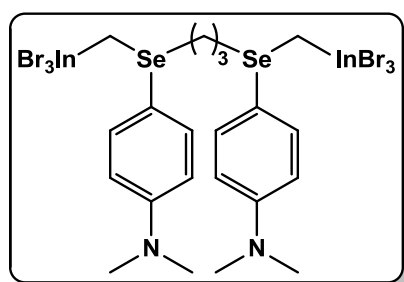
3.2.2.6. Composto **6** – Br₃InCH₂Se(*p*-C₆H₄NMe₂)(CH₂)₃Se(*p*-C₆H₄NMe₂)CH₂InBr₃



Esquema 16. Síntese do composto **6**.

Em balão previamente flambado, sob atmosfera de argônio, suspendeu-se 195 mg (1 mmol) de InBr em 1 mL de 1,4-dioxano anidro. Então se adicionou 350 μ L

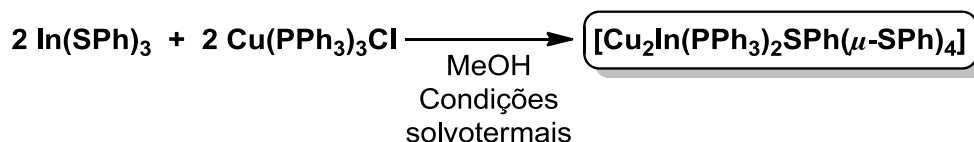
(869,3 mg; 5 mmols) de CH_2Br_2 via seringa e deixou-se o sistema sob agitação por 6 horas. Observou-se a formação de uma solução incolor translúcida, porém a permanência de um resíduo sólido de InBr . Filtrou-se a solução em sistema fechado para eliminação do InBr remanescente. Após a filtração, removeu-se totalmente o resíduo volátil em alto vácuo obtendo-se um sólido branco de $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$. Manteve-se o sistema sob vácuo por mais 1 hora. Então redissolveu-se o $\text{Br}_2\text{In}(\text{diox})_2\text{CH}_2\text{Br}$ em 1 mL de 1,4-dioxano e acrescentou-se 220 mg (0,5 mmol) de $p\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{CH}_2)_3\text{Se-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ e mais 2 mL de 1,4-dioxano. Após 1 hora de agitação, observou-se a formação de um óleo verde. Manteve-se o sistema sob agitação e atmosfera de argônio por mais 1 hora. Então se deixou o sistema em repouso para decantação do óleo verde. Removeu-se a solução sobrenadante e secou-se o óleo sob vácuo. Após secar, o óleo tornou-se um sólido verde, que foi identificado como composto **6**.



$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Br}_6\text{In}_2\text{N}_2\text{Se}_2$: 1177,46 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido verde, sensível ao ar. Rendimento: 91% (537 mg; 0,46 mmol), baseado no $p\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{CH}_2)_3\text{Se-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$. RMN ^{77}Se (Acetona- d_6): δ = não apresenta sinais. MS (m/z): 1098 (4); 824 (7); 728 (8); 457 (0).

3.2.3 Síntese dos compostos **7** – **11**

3.2.3.1. Composto **7** – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$



Esquema 17. Síntese do composto **7**.

Em um tubo de ensaio suspendeu-se 44 mg (0,1 mmol) de $\text{In}(\text{SPh})_3$ em 5 mL de metanol anidro. Então se adicionou 88 mg (0,1 mmol) de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ e mais 3 mL de metanol. Colocou-se o tubo de ensaio em um reator de aço inoxidável (Figura 11) e fechou-se o reator. Submeteu-se o sistema a aquecimento em estufa Oxylab

modelo OXY – E-1, equipada com controlador de temperatura Novus N1200, utilizando programa de aquecimento com os parâmetros mostrados na Tabela 1.



Figura 11. Reatores utilizados na síntese dos compostos **7** a **10**.

Tabela 1. Parâmetros de tempo (t) e temperatura (T) utilizados para a síntese do composto **7**.

Pr.tb = Min (minutos) ^a		
Ptol = 0.0 ^b		
n ^c	t _n (min)	T _n (°C)
0	-	30
1	60	50
2	60	70
3	60	80
4	360	80
5	120	70
6	120	60
7	60	40
8	0	0
9	0	0

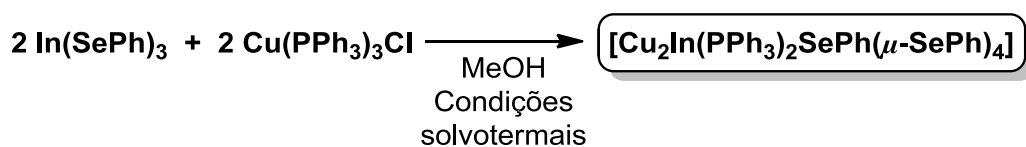
Tempo total: 14 horas, com 6 horas a 80 °C.

a) unidade de tempo para a estufa atingir T_n; b) temperatura de tolerância da estufa; c) estágio do programa de aquecimento.

Após a estufa atingir temperatura ambiente, abriu-se o reator e observou-se a presença de cristais (blocos) incolores. Decantou-se a solução incolor e os cristais remanescentes foram secos sob vácuo e quantificados. Estes cristais foram analisados por difração de raios X e os dados cristalográficos e do refinamento estrutural estão descritos na Tabela 3, ao final da seção 3.2.3.

[Cu₂In(PPh₃)₂SPh(μ-SPh)₄] (7): 1312,24 g·mol⁻¹, sólido cristalino incolor, estável ao ar. Rendimento: 50% (33 mg; 0,025 mmol), baseado no In(SPh)₃. Ponto de fusão: 163 – 167 °C. Análise elementar: Teórico C = 60,40%; H = 4,22%; Experimental C = 59,91%; H = 4,45%. Infravermelho (cm⁻¹): 3051 [ν(C_{arom.}-H)]; 1575, 1476 e 1434 [ν(C=C)]; 1023 [δ_{ip}(C=C-H)]; 737 e 693 [δ_{op}(C=C-H)].

3.2.3.2. Composto **8** – [Cu₂In(PPh₃)₂SePh(μ-SePh)₄]



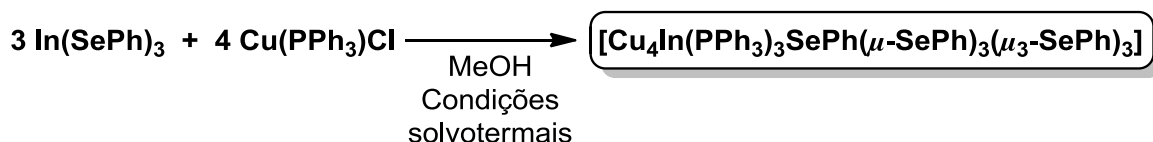
Esquema 18. Síntese do composto **8**.

Em um tubo de ensaio dissolveu-se 58 mg (0,1 mmol) de In(SePh)₃ em 5 mL de metanol anidro. Então se adicionou 88 mg (0,1 mmol) de Cu(PPh₃)₃Cl e mais 3 mL de metanol. Colocou-se o tubo de ensaio em um reator de aço inoxidável (como o da Figura 11) e fechou-se o reator. Submeteu-se o sistema a aquecimento em estufa Oxylab modelo OXY – E-1, equipada com controlador de temperatura Novus N1200, no mesmo programa de aquecimento utilizado para a síntese do composto **7** (com os parâmetros mostrados na Tabela 1). Após a estufa atingir temperatura ambiente, abriu-se o reator e observou-se a presença de cristais (blocos) amarelo-claro. Decantou-se a solução amarela e os cristais remanescentes foram secos sob vácuo e quantificados. Estes cristais foram analisados por difração de raios X e os dados cristalográficos e do refinamento estrutural estão descritos na Tabela 3, ao final da seção 3.2.3.

[Cu₂In(PPh₃)₂SePh(μ-SePh)₄] (8): 1546,74 g·mol⁻¹, sólido cristalino de coloração amarela clara, estável ao ar. Rendimento: 93% (72 mg; 0,046 mmol), baseado no

$\text{In}(\text{SePh})_3$. Ponto de fusão: 180 – 183 °C. Análise elementar: Teórico C = 51,25%; H = 3,58%; Experimental C = 51,99%; H = 3,63%. Infravermelho (cm^{-1}): 3051 [$\nu(\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H})$]; 1573, 1472 e 1433 [$\nu(\text{C}=\text{C})$]; 1067 e 1019 [$\delta_{\text{ip}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$]; 734 e 691 [$\delta_{\text{op}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].

3.2.3.3. Composto **9** – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$



Esquema 19. Síntese do composto **9**.

Em um tubo de ensaio dissolveu-se 87 mg (0,15 mmol) de $\text{In}(\text{SePh})_3$ em 5 mL de metanol anidro. Então se adicionou 72 mg (0,2 mmol) de $\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ e mais 3 mL de metanol. Colocou-se o tubo de ensaio em um reator de aço inoxidável (como o da Figura 11) e fechou-se o reator. Submeteu-se o sistema a aquecimento em estufa Oxylab modelo OXY – E-1, equipada com controlador de temperatura Novus N1200, utilizando programa de aquecimento com os parâmetros mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de tempo (t) e temperatura (T) utilizados para a síntese do composto **9**.

Pr.tb = Min (minutos) ^a		
Ptol = 0.0 ^b		
n ^c	t _n (min)	T _n (°C)
0	-	70
1	60	90
2	60	110
3	60	120
4	240	120
5	120	110
6	120	100
7	120	80
8	120	60
9	180	40

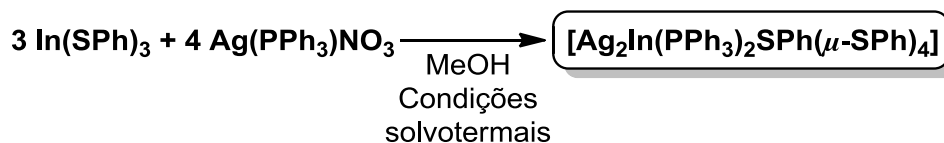
Tempo total: 18 horas, com 4 horas a 120 °C.

a) unidade de tempo para a estufa atingir T_n; b) temperatura de tolerância da estufa; c) estágio do programa de aquecimento.

Após a estufa atingir temperatura ambiente, abriu-se o reator e observou-se a presença de cristais (blocos) amarelo-dourado. Decantou-se a solução amarela e os cristais remanescentes foram secos sob vácuo e quantificados. Estes cristais foram analisados por difração de raios X em monocristal e os dados cristalográficos e do refinamento estrutural estão descritos na Tabela 3, ao final da seção 3.2.3.

[Cu₄In(PPh₃)₃SePh(μ-SePh)₃(μ₃-SePh)₃] (9): 2248,21 g·mol⁻¹, sólido cristalino de coloração amarela dourada, estável ao ar. Rendimento: 60% (68 mg; 0,03 mmol), baseado no In(SePh)₃. Ponto de fusão: 174 – 177 °C. Análise elementar: Teórico C = 51,28%; H = 3,59%; Experimental C = 51,11%; H = 3,37%. Infravermelho (cm⁻¹): 3050 [ν (C_{arom.}-H)]; 1572, 1471 e 1433 [ν (C=C)]; 1066 e 1019 [δ_{ip} (C=C-H)]; 731 e 689 [δ_{op} (C=C-H)].

3.2.3.4. Composto **10** – [Ag₂In(PPh₃)₂SPh(μ-SPh)₄]

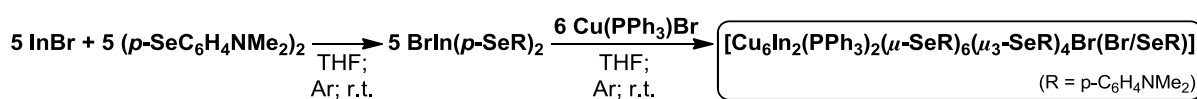


Esquema 20. Síntese do composto **10**.

Em um tubo de ensaio suspendeu-se 66 mg (0,15 mmol) de In(SPh)₃ em 5 mL de metanol anidro. Então se adicionou 86 mg (0,2 mmol) de Ag(PPh₃)NO₃ e mais 3 mL de metanol. Colocou-se o tubo de ensaio em um reator de aço inoxidável (como o da Figura 11) e fechou-se o reator. Submeteu-se o sistema a aquecimento em estufa Oxylab modelo OXY – E-1, equipada com controlador de temperatura Novus N1200, no mesmo programa de aquecimento utilizado para a síntese do composto **9** (com os parâmetros mostrados na Tabela 2). Após a estufa atingir temperatura ambiente, abriu-se o reator e transferiu-se a solução incolor translúcida para um recipiente adequado para cristalização. Descartou-se a mistura de sólidos remanescente. Após 4 dias, observou-se a formação de cristais (blocos) incolores na solução mãe, que foram filtrados, secos sob vácuo e quantificados. Estes cristais foram analisados por difração de raios X em monocristal e os dados cristalográficos e do refinamento estrutural estão descritos na Tabela 4, ao final da seção 3.2.3.

[Ag₂In(PPh₃)₂SPh(μ -SPh)₄] (10): 1400,90 g·mol⁻¹, sólido cristalino incolor, estável ao ar. Rendimento: 54% (38 mg; 0,027 mmol), baseado no In(SPh)₃. Ponto de fusão: 150 – 155 °C. Análise elementar: Teórico C = 56,58%; H = 3,96%; Experimental C = 56,07%; H = 3,77%. Infravermelho (cm⁻¹): 3055 [ν (C_{arom.}-H)]; 1576, 1474 e 1434 [ν (C=C)]; 1080 e 1023 [δ_{ip} (C=C-H)]; 739 e 691 [δ_{op} (C=C-H)].

3.2.3.5. Composto **11** – [Cu₆In₂(PPh₃)₂(μ -SeR)₆(μ_3 -SeR)₄Br(Br/SeR)] (R = *p*-C₆H₄NMe₂)



Esquema 21. Síntese do composto **11**.

Em balão previamente flambado, sob atmosfera de argônio e agitação magnética, suspendeu-se 49 mg (0,25 mmol) de InBr em 1 mL THF anidro. Então se acrescentou 100 mg (0,25 mmol) de (*p*-SeC₆H₄NMe₂)₂ e mais 1 mL de THF e submeteu-se o sistema à agitação. Após aproximadamente 15 minutos, observou-se o consumo do InBr e a solução passou de laranja para amarela dourada translúcida. Após 1 hora sob agitação, adicionou-se 122 mg (0,30 mmol) de Cu(PPh₃)Br e mais 2 mL de THF. Observou-se o total consumo de Cu(PPh₃)Br e a solução manteve-se amarela dourada translúcida. Manteve-se o sistema sob agitação e atmosfera de argônio por mais 4 horas. Neste ponto, transferiu-se a solução para um tubo de Schlenk e fez-se interface com metanol, mantendo-se a solução sob atmosfera de argônio. Na manhã seguinte, observou-se a presença de cristais (blocos) amarelos. Estes cristais foram analisados por difração de raios X em monocristal e os dados cristalográficos e do refinamento estrutural estão descritos na Tabela 4, ao final da seção 3.2.3.

[Cu₆In₂(PPh₃)₂(μ -SeR)₆(μ_3 -SeR)₄Br(Br/SeR)] (R = *p*-C₆H₄NMe₂) (**11**): 3364,02 g·mol⁻¹, sólido cristalino de coloração amarela, estável ao ar. Rendimento: 76% (127 mg; 0,038 mmol), baseado no InBr. O composto decompõe na faixa de 135 – 155 °C. Análise elementar: Teórico C = 43,26%; H = 4,10%; N = 4,38%. Experimental C = 43,09%; H = 4,24%; N = 4,28%. Infravermelho (cm⁻¹): 3053 [ν (C_{arom.}-H)]; 2876

$[\nu_{as}(\text{CH}_3)]$; 2845 $[\nu_s(\text{CH}_3)]$; 2791 $[\nu(\text{C}_{alif.}-\text{N})]$; 1590 e 1496 $[\nu(\text{C}=\text{C})]$; 1434 $[\delta_s(\text{CH}_3)]$; 1347 $[\nu(\text{C}_{arom.}-\text{N})]$.

A seguir, nas Tabelas 3 e 4 estão descritos os dados cristalográficos e do refinamento estrutural para os compostos **7** a **11**.

Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **7** a **9**.

	7	8	9
Fórmula molecular	C ₆₆ H ₅₅ Cu ₂ InP ₂ S ₅	C ₆₆ H ₅₅ Cu ₂ InP ₂ Se ₅	C ₉₆ H ₈₀ Cu ₄ InP ₃ Se ₇
Massa molar	1312,24	1546,74	2248,21
Temperatura (K)	173(2)	293(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> 1	Triclínico, <i>P</i> 1	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	12,9565(5)	12,5672(7)	14,6082(4)
<i>b</i> (Å)	13,1014(5)	13,2945(8)	25,0963(7)
<i>c</i> (Å)	20,0086(7)	20,6169(12)	24,9110(6)
α (°)	93,550(2)	93,070(5)	90
β (°)	103,068(2)	100,471(4)	98,9290(10)
γ (°)	115,624(2)	115,463(4)	90
Volume (Å ³)	2933,35(19)	3024,3(3)	9022,0(4)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 1,486	2; 1,698	4; 1,655
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	1,382	4,176	4,101
<i>F</i> (000)	1336	1516	4416
Tamanho do cristal (mm)	0,24 x 0,17 x 0,08	0,20 x 0,20 x 0,20	0,38 x 0,25 x 0,22
Região de varredura angular θ (°)	1,75 a 30,58	3,40 a 29,31	1,16 a 29,67
Região de varredura dos índices	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Número de reflexos coletados	69201	33899	131132
Número de reflexos independentes	18005	16221	25494
Integralidade da medida	99,8 %	97,9 %	99,8 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,8237 e 0,9654	0,3602 e 0,5554	0,3048 e 0,4656
Dados/restrições/parâmetros	18005/0/685	16221/12/667	25494/0/1000
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,033	0,960	1,000
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0343 <i>wR</i> ₂ = 0,0820	<i>R</i> ₁ = 0,0444 <i>wR</i> ₂ = 0,0892	<i>R</i> ₁ = 0,0357 <i>wR</i> ₂ = 0,0639
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0491 <i>wR</i> ₂ = 0,0901	<i>R</i> ₁ = 0,0770 <i>wR</i> ₂ = 0,0987	<i>R</i> ₁ = 0,0768 <i>wR</i> ₂ = 0,0762
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,520 e -0,666	1,372 e -1,223	0,549 e -0,724

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

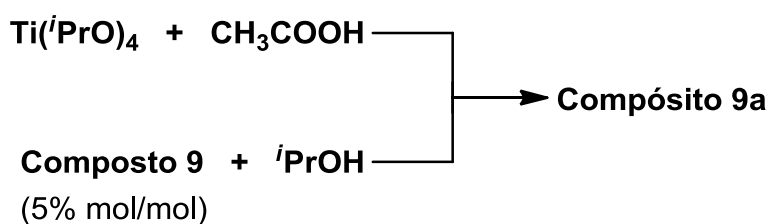
Tabela 4. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **10** e **11**.

	10	11
Fórmula molecular	C ₆₆ H ₅₅ Ag ₂ InP ₂ S ₅	C _{121,20} H _{136,50} Br _{1,35} Cu ₆ In ₂ N _{10,65} P ₂ Se _{10,65}
Massa molar	1400,90	3364,02
Temperatura (K)	100(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> 1	Triclínico, <i>P</i> 1
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	12,3836(8)	17,9966(6)
<i>b</i> (Å)	13,3464(8)	19,9472(6)
<i>c</i> (Å)	20,2827(11)	23,0597(7)
α (°)	92,047(3)	69,1600(10)
β (°)	101,026(3)	69,2580(10)
γ (°)	116,025(3)	72,2830(10)
Volume (Å ³)	2929,4(3)	7082,8(4)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 1,588	2; 1,577
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	1,326	4,387
<i>F</i> (000)	1408	3299
Tamanho do cristal (mm)	0,33 x 0,28 x 0,16	0,61 x 0,21 x 0,08
Região de varredura angular θ (°)	1,03 a 31,10	1,38 a 25,43
Região de varredura dos índices	-17 $\leq h \leq$ 17 -19 $\leq k \leq$ 19 -28 $\leq l \leq$ 29	-21 $\leq h \leq$ 21 -24 $\leq k \leq$ 24 -27 $\leq l \leq$ 27
Número de reflexos coletados	77124	223994
Número de reflexos independentes	17962	25661
Integralidade da medida	99,4 %	98,4 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,7662 and 0,8905	0,2554 e 0,7591
Dados/restrições/parâmetros	17962/0/685	25661/48/1114
Goodness-of-fit em F^2	1,128	1,041
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0213$ $wR_2 = 0,0682$	$R_1 = 0,0548$ $wR_2 = 0,1681$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0296$ $wR_2 = 0,0880$	$R_1 = 0,1063$ $wR_2 = 0,2006$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,060 e -1,160	1,459 e -1,438

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

3.2.4. Preparo de um compósito a base de TiO_2 com o composto **9**

Um compósito a base de TiO_2 com o composto **9** (compósito **9a**) foi preparado no intuito de verificar uma possível aplicação para este composto como fotocatalisador para geração de hidrogênio a partir da fotólise da água utilizando a luz visível. O compósito **9a** foi obtido conforme descrito a seguir, uma adaptação do procedimento descrito por Wu e Chen.⁴³



Esquema 22. Obtenção do compósito **9a**.

Em um frasco de vidro com capacidade para 5 mL, misturou-se 1 mmol de $\text{Ti}(i\text{PrO})_4$ e 4 mmols de CH_3COOH , sob agitação magnética e atmosfera ambiente (solução A). Em um segundo frasco idêntico ao primeiro, suspendeu-se 0,05 mmol do composto **9** em 4 mmols de $i\text{PrOH}$. Então se adicionou CHCl_3 até solubilização total do respectivo composto (solução B). Neste ponto, acrescentou-se a solução B à solução A e manteve-se o sistema sob agitação magnética e atmosfera ambiente. Após 24 horas, submeteu-se o sistema a aquecimento em chapa a 150°C até a eliminação total dos solventes. O sólido final obtido foi então pulverizado mecanicamente.

3.2.5. Uso de **9a** como fotocatalisador

Empregou-se o compósito **9a** como fotocatalisador na reação de fotodecomposição da água para produção de hidrogênio (H_2) utilizando luz visível. Para a realização destes experimentos, utilizou-se um reator de quartzo, no qual se adicionou 1,49 g de trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) e em seguida água deionizada até atingir-se a massa total de 10,49 g; mistura essa considerada a solução inicial, que compõe metade do volume total do reator. A essa solução, adicionou-se 0,010 g do

compósito **9a** na forma de pó, fechou-se o sistema, submeteu-se à agitação magnética e manteve-se sob vácuo por 15 minutos, quando então purgou-se o reator com argônio para equalização da pressão interna. Depois, coletou-se uma alíquota de 100 microlitros de gás do interior do reator, com auxílio de uma seringa analítica, e procedeu-se a análise da amostra utilizando-se um equipamento de cromatografia gasosa (marca Shimadzu modelo GC-2014) para evidenciar a ausência de qualquer H_2 antes do início da fotocatalise. Então se incidiu sob o reator um feixe de luz, gerado por um simulador solar constituído por uma lâmpada de xenônio com potência de 300 W, por um período de 6 horas. A cada hora, coletou-se uma alíquota de 100 microlitros de gás do interior do reator e injetou-se no cromatógrafo para análise de hidrogênio. A Figura 12 mostra o sistema utilizado nestes experimentos.

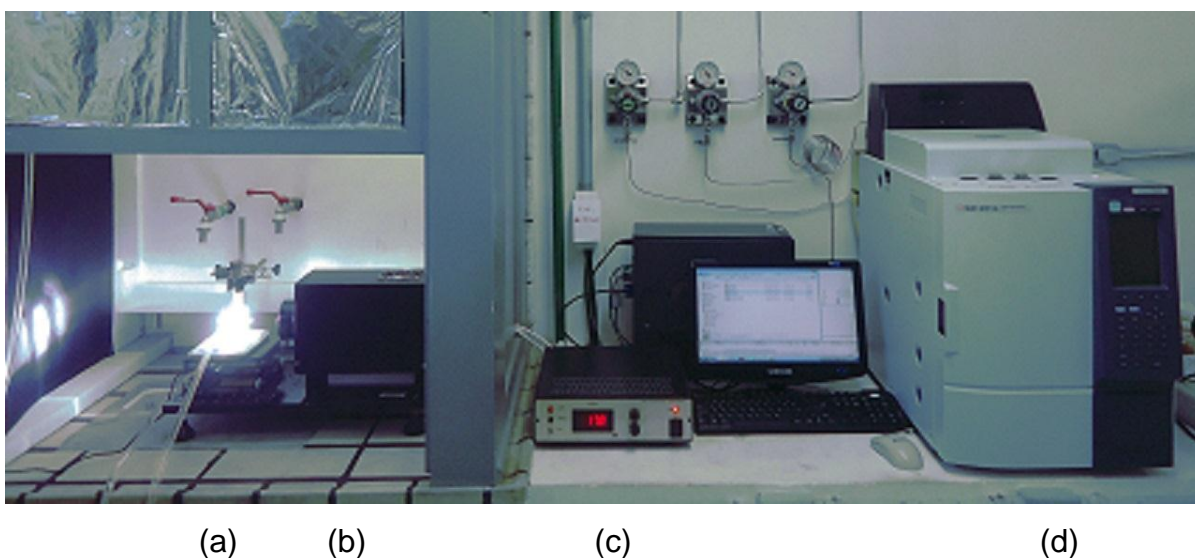


Figura 12. Sistema utilizado nos experimentos de fotocatalise: (a) reator de quartzo; (b) simulador solar; (c) controlador de potência do simulador solar; (d) cromatógrafo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seção 4.1. serão apresentados os compostos obtidos das reações envolvendo o composto organometálico $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ e ligantes dicalcogenoéteres – $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$. Será também abordada a metodologia sintética utilizada para a síntese dos compostos **1** – **6**. Os compostos serão apresentados e discutidos a partir da sua caracterização.

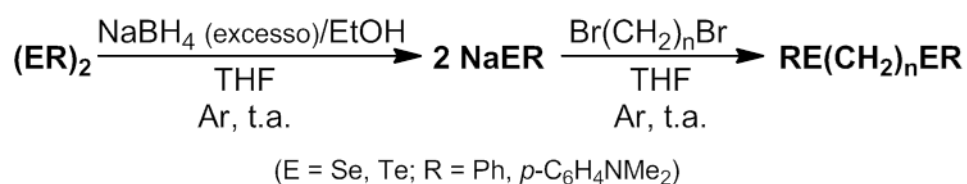
A seção 4.2. por sua vez, tratará dos compostos obtidos a partir de calcogenolatos de índio(III) – $\text{In}(\text{EPh})_3$ ou $\text{BrIn}(p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2$. Da mesma forma como na seção 4.1, será inicialmente abordada a metodologia de síntese utilizada na obtenção dos compostos **7** – **11** e posteriormente estes compostos serão apresentados e discutidos a partir de sua caracterização.

Para o composto **9**, será apresentada uma possível aplicação para este como fotocatalisador da fotólise da água para geração de hidrogênio utilizando a luz solar. No entanto, este trabalho não tem intenção de discutir o processo fotocatalítico, o objetivo desta parte do trabalho é apenas demonstrar que o composto **9** possui potencial aplicação neste processo.

4.1. Derivados de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ com ligantes dicalcogenoéteres

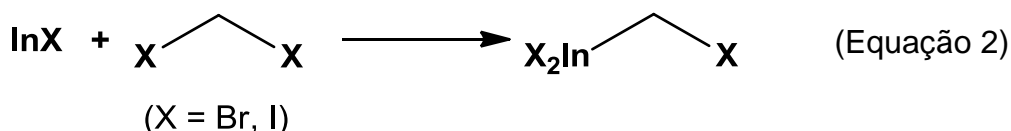
4.1.1. Metodologia

Os ligantes dicalcogenoéteres – $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$, E = Se, Te – podem ser obtidos a partir da reação entre disselenetos ou diteluretos de diorganila com dibromoalcanos,³⁹ conforme Esquema 23.

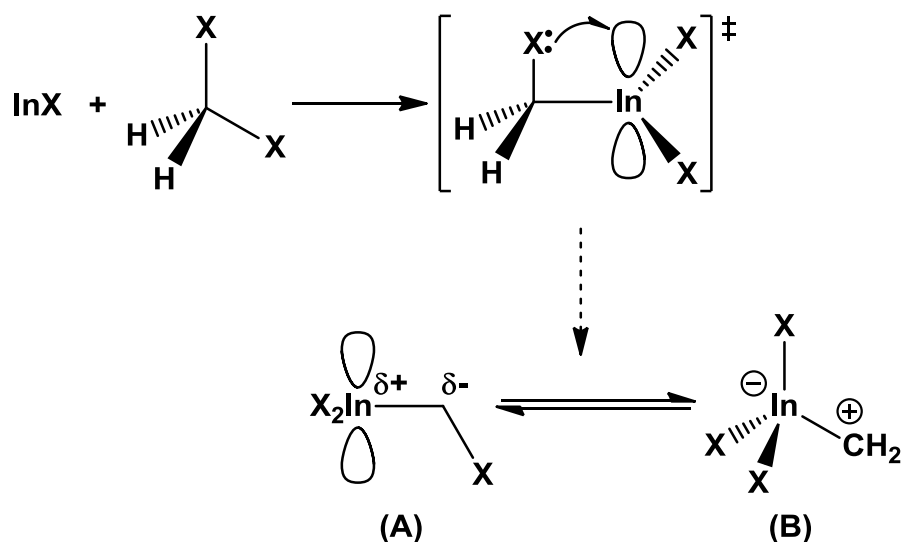


Esquema 23. Obtenção dos ligantes dicalcogenoéteres.

A Equação 2 representa a forma genérica de obtenção do organometálico de índio – X_2InCH_2X . Este pode ser obtido a partir da inserção oxidativa de haletos de índio(I) em uma das ligações carbono-halogênio de dihalometanos em solventes coordenantes como acetonitrila, THF e 1,4-dioxano.^{7, 18b}

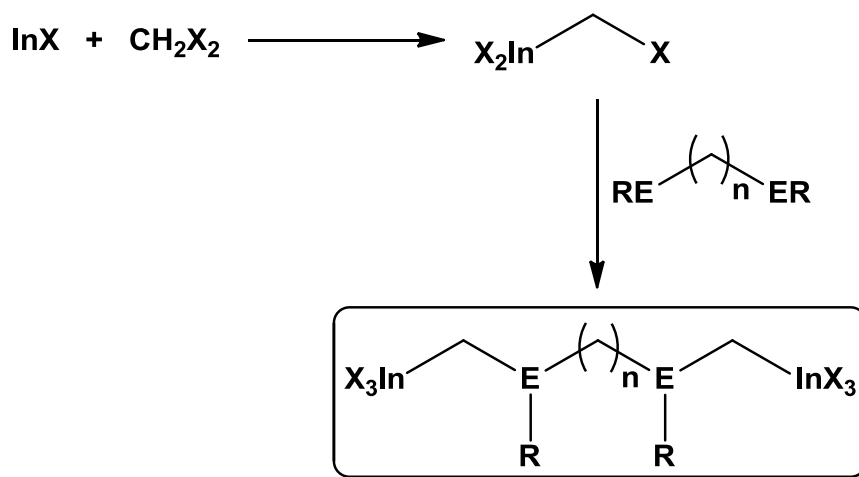


A proposta de síntese dos compostos de interesse está baseada no caráter eletrofílico do átomo de carbono ligado ao centro metálico de índio. A possibilidade de interação eletrônica entre os pares de elétrons livres do átomo de halogênio ligado ao átomo de carbono e um orbital p vazio do centro metálico de índio proporciona a ocorrência de duas formas tautoméricas para os compostos X_2InCH_2X (Esquema 24). A ocorrência destas formas tautoméricas por sua vez, é responsável pelo caráter eletrofílico do átomo de carbono.^{19a} A forma tautomérica B no Esquema 24 pode receber o ataque de um nucleófilo (L^M , ou ligante macio), gerando compostos de fórmula geral $X_3InCH_2L^M$ ($L^M = PR_3, SR_2, SeR_2$).^{7, 18a, 19a}



Esquema 24. Relação tautomérica existente nos compostos X_2InCH_2X .

No Esquema 25, está representada a rota de síntese proposta para obtenção dos compostos de interesse.

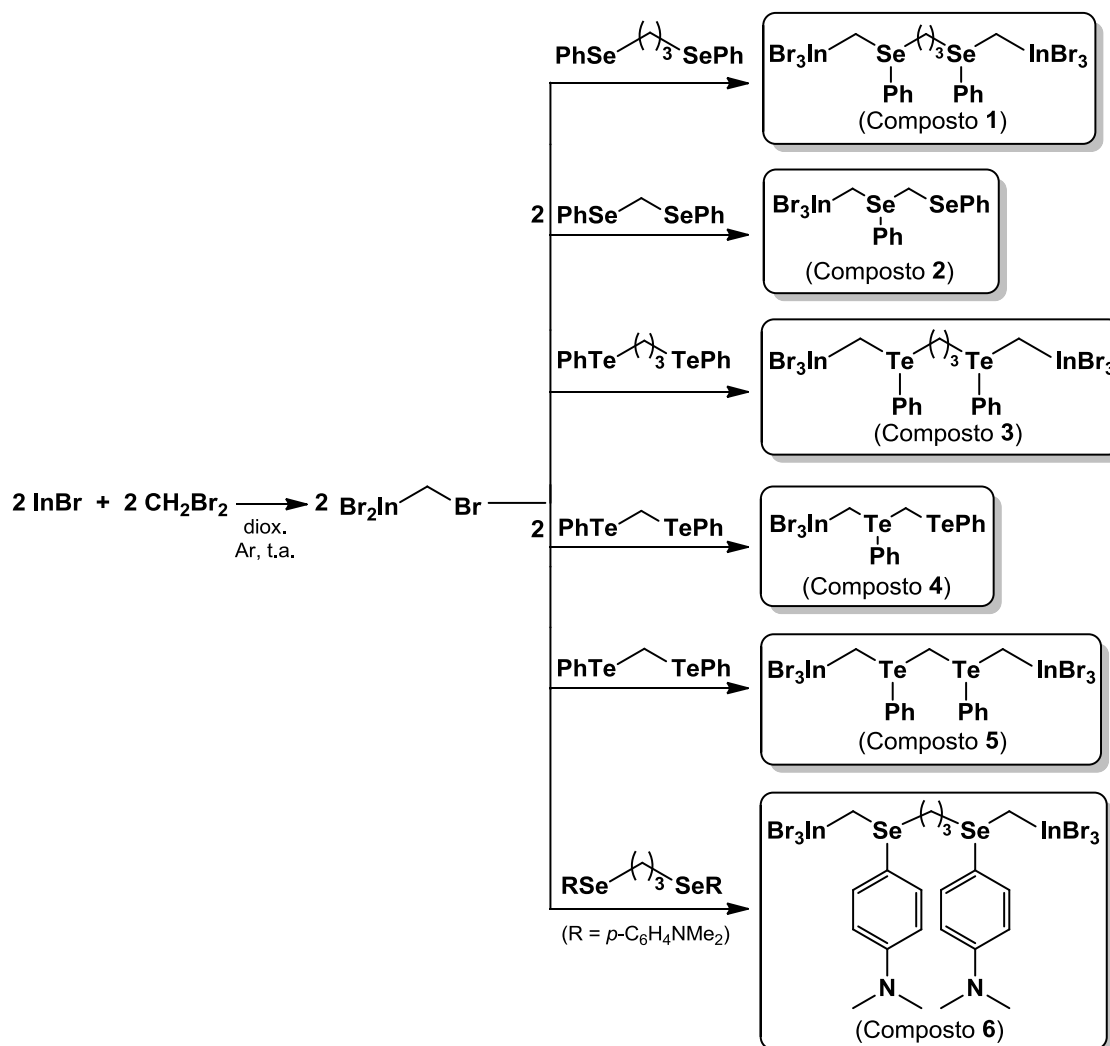


Esquema 25. Rota de síntese proposta para obtenção dos compostos de interesse.

Neste trabalho foram utilizados dicalcogenoéteres de estrutura geral $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$; $n = 1, 3$) como nucleófilos; e $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ como organometálico. Foram sintetizados seis novos compostos (compostos **1 – 6**) envolvendo a rota de síntese proposta. É importante notar que estes são os primeiros compostos envolvendo o organometálico $\text{X}_2\text{InCH}_2\text{X}$ e ligantes bidentados, conforme pesquisa realizada em bancos de dados internacionais.⁴⁴ Os compostos foram caracterizados através de Ressonância Magnética Nuclear do calcogênio correspondente (^{77}Se ou ^{125}Te) e Espectrometria de Massas. Não foi possível a obtenção de cristais adequados para análise estrutural destes compostos e a estrutura prevista para cada composto está baseada em compostos similares descritos na literatura e já apresentados na revisão bibliográfica deste trabalho.

4.1.2. Apresentação e discussão dos compostos **1 a 6**

O Esquema 26 representa de maneira geral a obtenção dos compostos **1 a 6**.



Esquema 26. Obtenção dos compostos 1 a 6.

Quando se utilizou $\text{PhSe}(\text{CH}_2)_3\text{SePh}$ como ligante, obteve-se o composto **1** – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{Se}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{InBr}_3$. Os principais dados do espectro de massas (MS) do sólido obtido da reação estão expostos na Tabela 5. O espectro de massas pode ser visualizado nas Figuras A1 a A3 do Anexo A.

Tabela 5. Principais dados de MS para o composto 1.

(continua)

Fragmento	m/z
	1012,69
	738,65

	656,73
	642,71
	566,68
In^+	114,90

A análise de RMN para ^{77}Se do composto **1** (Figura 13) mostrou um único sinal a 338,97 ppm; o que indica que os dois átomos de Se do ligante $\text{PhSe}(\text{CH}_2)_3\text{SePh}$ são simetricamente equivalentes em **1**, corroborando a estrutura sugerida para o composto. Para o ligante $\text{PhSe}(\text{CH}_2)_3\text{SePh}$ livre, um sinal para ^{77}Se é observado a 289,15 ppm; estando de acordo com o relatado na literatura⁴⁵.

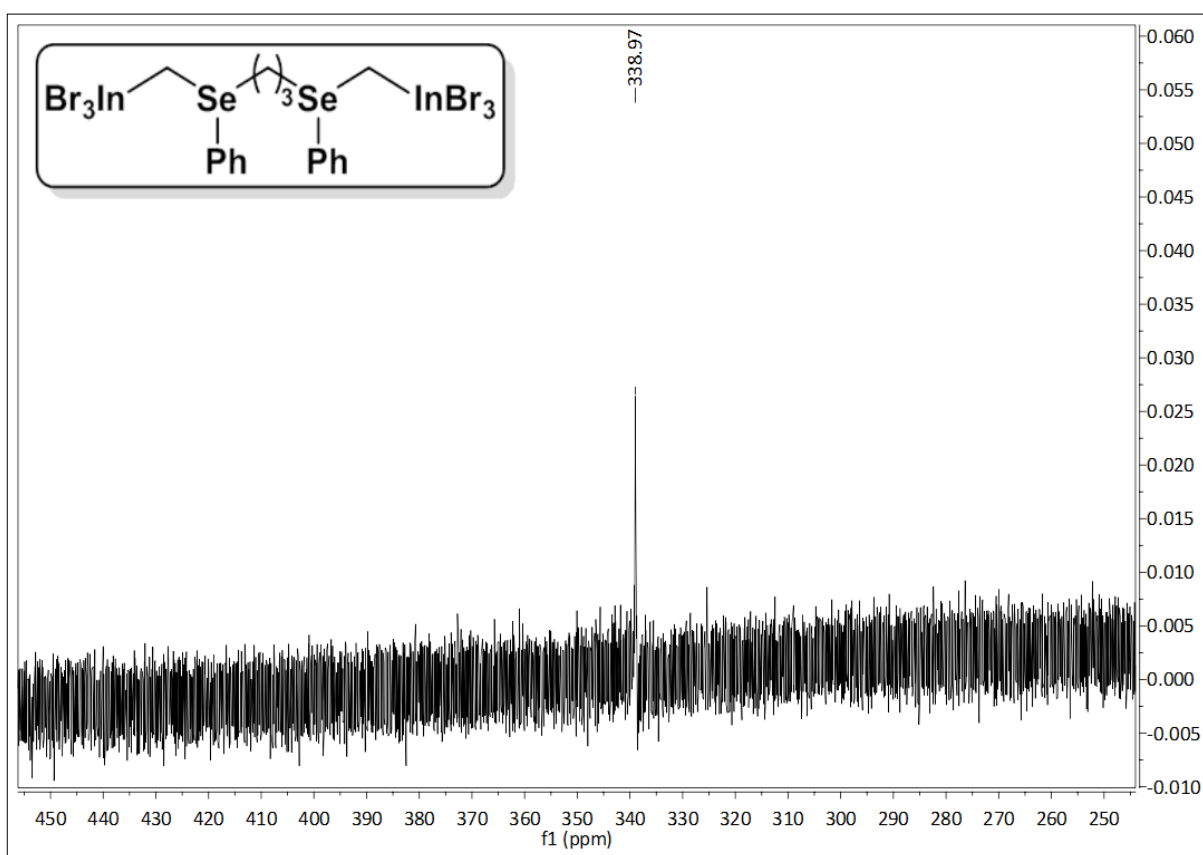
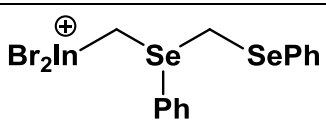
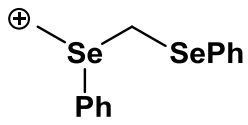


Figura 13. Espectro de RMN ^{77}Se do composto **1** – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{Se}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{InBr}_3$.

Ao utilizar-se $\text{PhSeCH}_2\text{SePh}$ como ligante, obteve-se o composto **2**, de fórmula $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se(Ph)CH}_2\text{SePh}$, quando a estequiometria utilizada de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ para $\text{PhSeCH}_2\text{SePh}$ foi de 1:1. Quando se utilizou dois equivalentes de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ para um equivalente de ligante, obteve-se um óleo marrom escuro bastante instável ao ar, o que dificultou o manuseio e caracterização de um possível produto semelhante ao composto **1**, porém com apenas um fragmento CH_2 entre os dois átomos de selênio.

Os principais fragmentos observados através da Espectrometria de Massas do composto **2** estão descritos na Tabela 6. O respectivo espectro de massas pode ser visualizado nas Figuras A4 a A6 do Anexo A.

Tabela 6. Principais dados de MS para o composto **2**.

Fragmento	<i>m/z</i>
	614,68
	340,94
In^+	114,90

No espectro de RMN de ^{77}Se do composto **2** (Figura 14) é possível observar dois sinais: 423,51 e 423,19 ppm, respectivamente, evidenciando que os átomos de selênio não são simetricamente equivalentes no composto **2**. No espectro de RMN de ^{77}Se do ligante $\text{PhSeCH}_2\text{SePh}$ livre, pode-se observar um único sinal a 346,72 ppm; que está de acordo com o descrito na literatura⁴⁵.

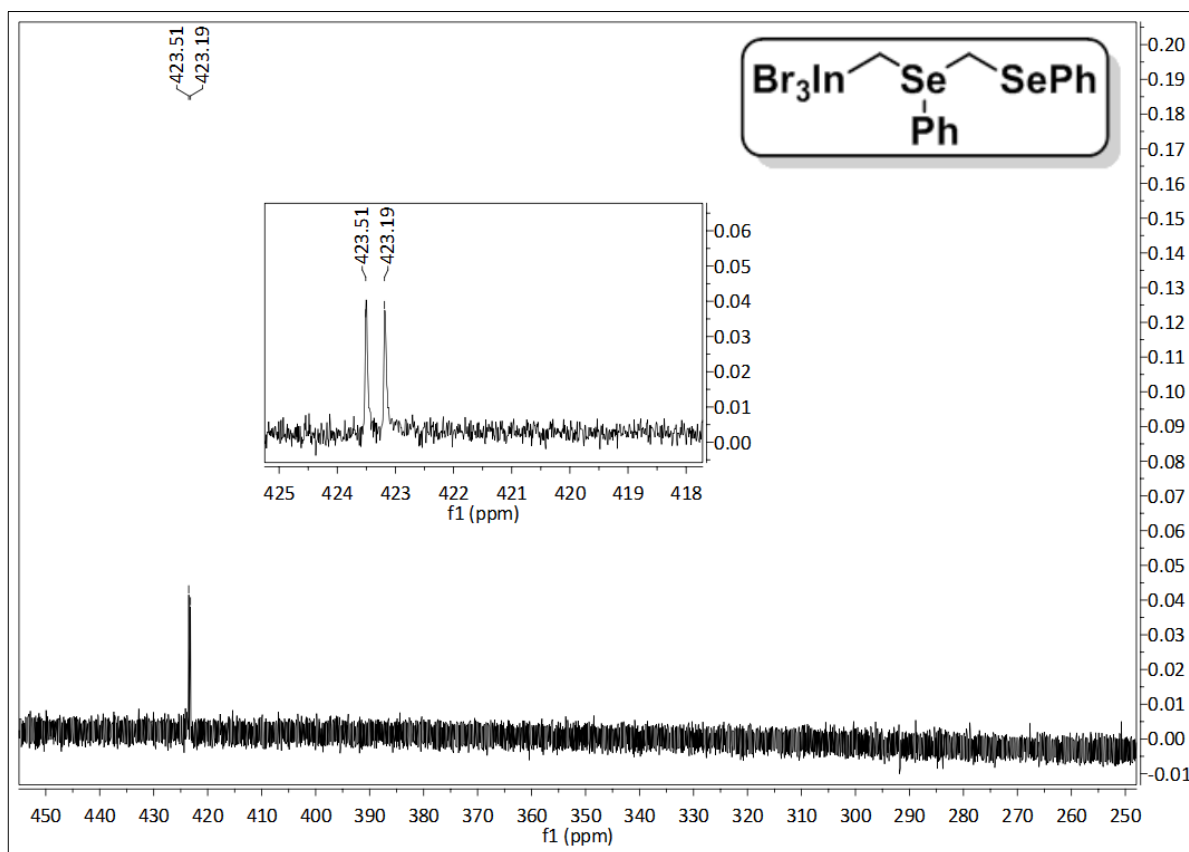


Figura 14. Espectro de RMN ^{77}Se do composto **2** – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{SePh}$.

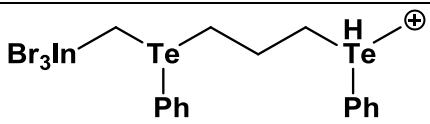
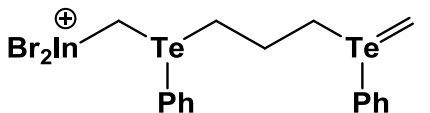
Comparando-se os compostos **1** e **2** com compostos envolvendo selenetos – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{SeRR}'$ – descritos por Peppe e colaboradores em 2005,^{19a} observa-se o mesmo comportamento com relação ao RMN de ^{77}Se . Tanto os compostos descritos por Peppe quanto os compostos **1** e **2** apresentam deslocamentos químicos desblindados em relação aos deslocamentos químicos dos respectivos ligantes livres, RSeR' e $\text{PhSe}(\text{CH}_2)_n\text{SePh}$ (Tabela 7). Ainda, Peppe e colaboradores não relataram a ocorrência de acoplamentos heteronucleares em seus compostos,^{19a} o que também não foi possível de se observar nos compostos **1** e **2**.

Tabela 7. Dados de RMN ^{77}Se para os compostos selecionados.

Composto	RMN ^{77}Se (δ , em ppm)
EtSeCH_2Ph	284 ^{19a}
$\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(\text{Et})\text{CH}_2\text{Ph}$	415 ^{19a}
$\text{PhSe}(\text{CH}_2)_3\text{SePh}$	289,15 ⁴⁵
1	338,97
$\text{PhSeCH}_2\text{SePh}$	346,72 ⁴⁵
2	423,51; 423,19

O composto **3** – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{InBr}_3$ – análogo a **1**, porém com telúrio no lugar de selênio, foi obtido através da reação entre dois equivalentes de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ e um equivalente de $\text{PhTe}(\text{CH}_2)_3\text{TePh}$. Na Tabela 8, estão descritos os principais dados obtidos do espectro de massas do sólido obtido da reação. Comparando-se os dados das Tabelas 5 e 8, é possível observar a semelhança entre os fragmentos observados para os compostos **1** e **3**. O espectro de massas do composto **3** pode ser visualizado nas Figuras A7 e A8 do Anexo A.

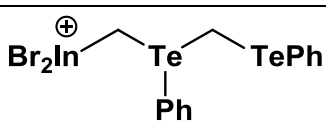
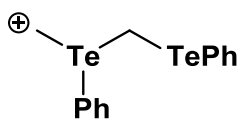
Tabela 8. Principais dados de MS para o composto **3**.

Fragmento	<i>m/z</i>
	836,63
	754,70
In^+	114,90

Para o composto **3** não foi possível medir o espectro de RMN de ^{125}Te devido a pouca solubilidade do composto nos solventes deuterados disponíveis (CDCl_3 , Acetona- d_6 , $\text{DMSO}-d_6$ e $\text{THF}-d_8$).

Para a obtenção do composto **4**, $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{TePh}$, semelhante ao composto **2** (contendo Se), reagiu-se um equivalente de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ com um equivalente do ligante $\text{PhTeCH}_2\text{TePh}$. Como esperado, os principais fragmentos observados no espectro de massas do composto **4** são análogos aos fragmentos observados para o composto **2**, conforme pode ser visto comparando-se as Tabelas 6 e 9. O espectro de massas do composto **4** pode ser visualizado nas Figuras A9 a A11 do Anexo A.

Tabela 9. Principais dados de MS para o composto **4**.

Fragmento	<i>m/z</i>
	712,66
	438,92
In^+	114,90

Para o composto **4** não é possível observar qualquer sinal no espectro de RMN para ^{125}Te . Porém, para o ligante $\text{PhTeCH}_2\text{TePh}$ livre, observa-se um único sinal a 592,03 ppm, concordante com o valor descrito na literatura⁴⁶. A dificuldade de caracterização do composto **4** via RMN de ^{125}Te pode estar relacionada à uma associação deste com o solvente deuterado necessário na solubilização da amostra ($\text{DMSO-}d_6$) gerando um sólido insolúvel durante a realização do experimento de RMN.

Ao reagir-se dois equivalentes de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ com um equivalente de $\text{PhTeCH}_2\text{TePh}$, obteve-se o composto **5**, $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Te(Ph)CH}_2\text{Te(Ph)CH}_2\text{InBr}_3$, na forma de um sólido amarelo estável, ao contrário do análogo de Se, reação na qual não foi possível isolar o produto formado devido a sua instabilidade. O espectro de massas do composto **5** (Figuras A12 a A14 do Anexo A) indica os fragmentos mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Principais dados de MS para o composto **5**.

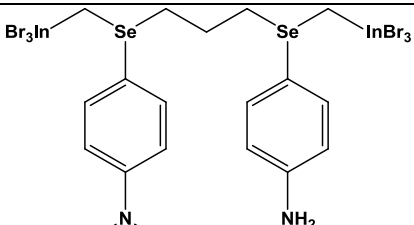
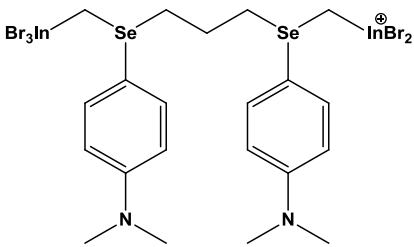
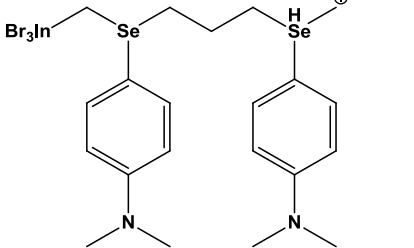
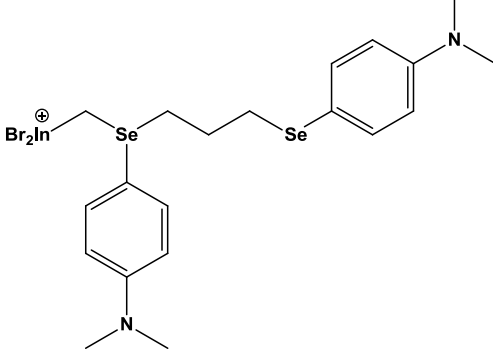
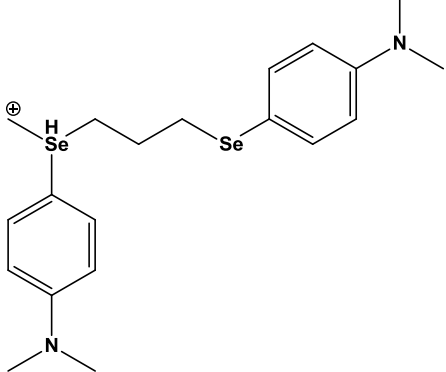
Fragmento	<i>m/z</i>
	808,59
	726,67
	712,65
In^+	114,90

Para o composto **5** não é possível observar qualquer sinal no espectro de RMN para ^{125}Te , assim como para o composto **4**. Porém, para o ligante $\text{PhTeCH}_2\text{TePh}$ livre, observa-se um único sinal a 592,03 ppm, concordante com o valor descrito na literatura⁴⁶.

Para avaliar a influência do fragmento orgânico ligado ao calcogênio no escopo reacional sintetizou-se o ligante $p\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4\text{Se(CH}_2)_3\text{Se-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$. Ao reagir este ligante com $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ obteve-se o composto **6** – $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Se}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CH}_2)_3\text{Se}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{InBr}_3$, seguindo o previsto pela metodologia

descrita e não causando nenhuma alteração no escopo reacional. O espectro de massas do composto **6** (Figuras A15 a A18 do Anexo A) permitiu a identificação dos fragmentos mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Principais dados de MS para o composto **6**.

Fragmento	<i>m/z</i>
	1147,69
	1098,48
	824,75
	728,81
	457,07

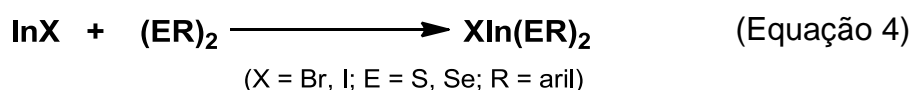
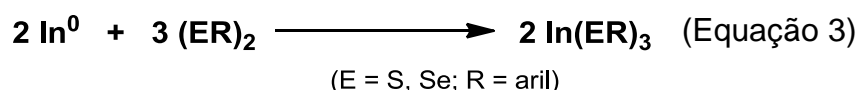
Comparando-se os compostos **1** e **6** é possível observar que a mudança no fragmento orgânico ligado ao átomo de selênio no ligante disselenoéter não implica em alteração da metodologia de síntese proposta.

No espectro de RMN do composto **6** não é possível observar nenhum sinal para ^{77}Se . Porém para o ligante $p\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4\text{Se(CH}_2\text{)}_3\text{Se-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ um sinal para ^{77}Se é observado em 271,09 ppm.

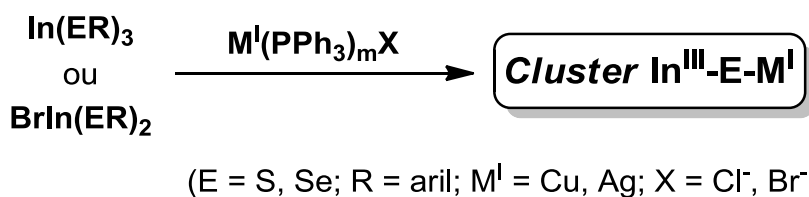
4.2. Clusters derivados de calcogenolatos de índio(III)

4.2.1. Metodologia

Calcogenolatos de índio(III) podem ser facilmente obtidos a partir da inserção oxidativa do metal na ligação calcogênio-calcogênio dos respectivos dicalcogenetos de diorganila,^{40, 47} conforme Equação 3, ou então pela inserção oxidativa de haletos de índio(I) na ligação E-E,³ conforme Equação 4.



Compostos contendo ligações $\text{In}^{\text{III}}\text{-ER}$ (E = S, Se, Te) possuem uma reatividade termodinâmica intrínseca, pois estas ligações envolvem um centro metálico duro⁴⁸ – In^{III} – e centros macios – os ligantes calcogenolato.⁴⁹ Desta forma, pode-se aproveitar a labilidade destes compostos combinando-os com sais metálicos de menor dureza em relação ao índio(III) na tentativa de se obter materiais diversificados. Neste trabalho, propôs-se obter novos *clusters* derivados de calcogenolatos de índio(III) – $\text{In}(\text{ER})_3$ ou $\text{BrIn}(\text{ER})_2$ (E = S, Se; R = aril) – combinando essa classe de compostos com sais de metais com maior maciez que o índio(III), como cobre(I) e prata(I) por exemplo (Esquema 27).



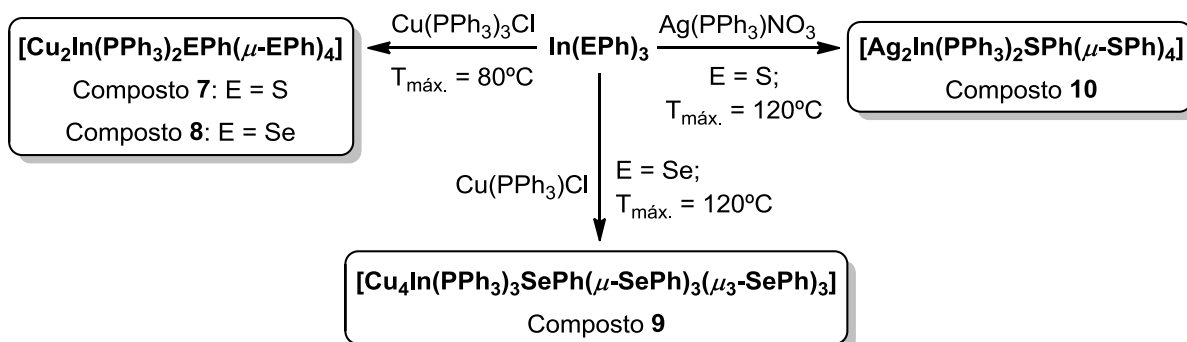
Esquema 27. Rota de síntese proposta para obtenção de *clusters* derivados de calcogenolatos de In^{III}.

Utilizando-se a estratégia sintética mostrada no Esquema 27, foram obtidos cinco novos *clusters* ternários In^{III}-E-M^I (M^I = Cu, Ag; compostos **7** – **11**). Para os compostos **7** a **10** utilizou-se In(EPh)₃ (E = S, Se) e as condições de reação empregadas na obtenção destes compostos envolveram reações do tipo solvotermiais. Estas reações permitem que sejam utilizadas temperaturas maiores que a temperatura de ebulição do solvente, facilitando a solubilização dos materiais de partida.

Alterando-se o grupamento fenila para *p*-*N,N*-dimetil-anilina, não foi possível a obtenção de In(ER)₃. Então, se utilizou a inserção oxidativa de InBr na ligação Se-Se do disseleneto de *bis*(*p*-*N,N*-dimetil-anilina), gerando o selenolato do tipo BrIn(*p*-SeC₆H₄NMe₂)₂ *in situ*, o que permitiu a obtenção do composto **11**, um dos primeiros exemplos de *cluster* ternário In^{III}-Se-Cu^I contendo um grupamento arila substituído, conforme pesquisa realizada em bancos de dados internacionais.⁴⁴

4.2.2. Apresentação e discussão dos compostos **7** a **11**

O Esquema 28 representa de forma geral a obtenção dos compostos **7** a **10**.



Esquema 28. Obtenção dos compostos **7** a **10**.

O composto **7** foi obtido a partir da reação entre $\text{In}(\text{SPh})_3$ e $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, em metanol, utilizando condições solvotermiais que envolveram uma temperatura máxima de 80 °C mantida por 6 horas, conforme descrito na seção 3.2.3.1 deste trabalho. A análise por Difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **7** cristaliza no sistema cristalino triclinico. Verificando-se o conjunto de reflexões coletadas, não foi observada uma condição de reflexão específica para a classe integral (hkl), o que indica um tipo de Bravais P para a cela unitária em questão; e também não foi encontrada uma simetria de Laue diferente de $\bar{1}$. De acordo com informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁰ referente às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **7** pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$ (2).

O grupo espacial $P\bar{1}$ é centrossimétrico e apresenta apenas centros de inversão (1) como operador de simetria. Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P\bar{1}$ foi obtida empregando-se métodos diretos através do programa SHELXS-2013.²⁷ Posteriormente procedeu-se o refinamento da estrutura utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2014.²⁷ Após o refinamento, constatou-se a presença de duas moléculas do composto na cela unitária. A rede cristalina do composto **7** está de acordo com os dados da *International Tables for Crystallography*⁵⁰ para o grupo espacial $P\bar{1}$. É possível observar a relação entre o diagrama na Figura 15a e a reprodução da rede cristalina do composto **7** na Figura 15b.

Na Figura 15b, as moléculas em tons escuros (1, 2, 3 e 4) estão em um plano à frente das moléculas em tons claros (1a, 2a, 3a e 4a). A molécula 1 dá origem à molécula 4a através do centro de inversão no centro da cela unitária; às moléculas 2a e 3a através dos centros de inversão nos centros de aresta; e à molécula 1a através do centro de inversão no vértice da cela unitária. As moléculas 2 e 2a, 3 e 3a e 4 e 4a se relacionam (entre si) através dos centros de inversão nos vértices da cela unitária, da mesma forma que as moléculas 1 e 1a. A análise feita a partir da molécula 1 é também verdadeira para a molécula 1a, a qual se relaciona com as moléculas 2, 3 e 4 através dos centros de inversão localizados nos centros de arestas e no centro da cela unitária, respectivamente. Considerando-se apenas os fragmentos moleculares dentro dos limites da cela unitária na Figura 15b, existem duas moléculas do composto **7** na cela unitária: uma formada pelos fragmentos das moléculas escuras, e a outra formada pelos fragmentos das moléculas claras.

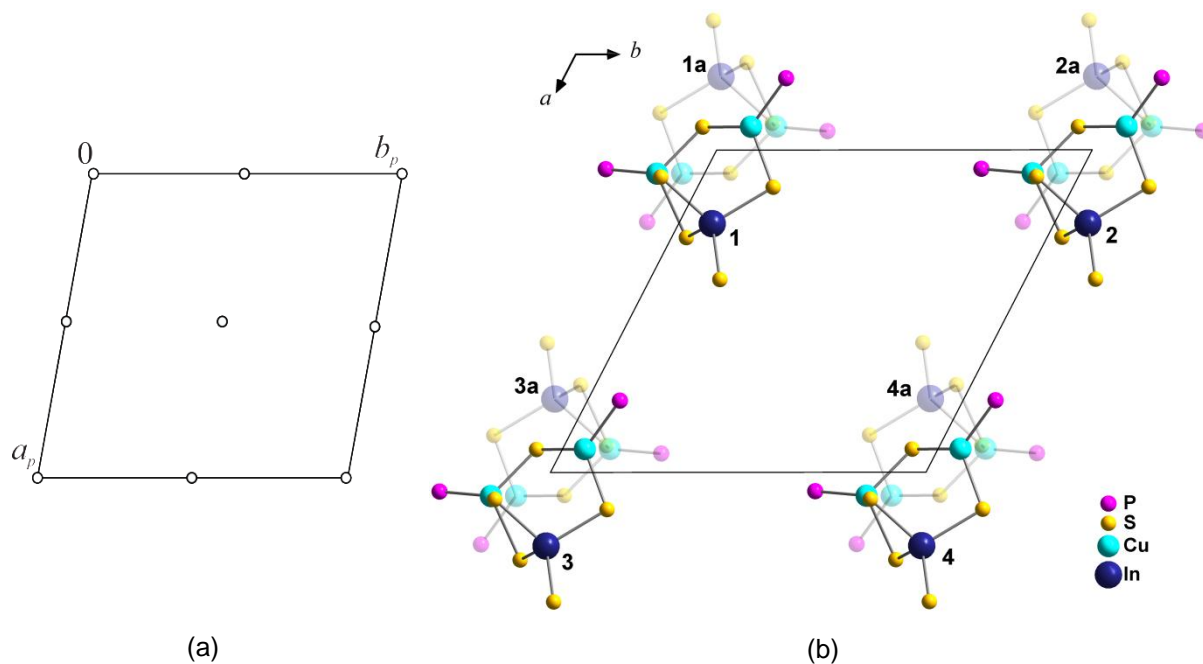


Figura 15. (a) Representação do operador de simetria contido em uma célula unitária vinculada ao grupo espacial $P1$,⁵⁰ e (b) projeção da rede cristalina do composto **7** – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPH}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$ – na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio.

Na Figura 16 está representada a estrutura molecular do composto **7**. A projeção ORTEP²⁹ correspondente é mostrada na Figura D1 do Anexo D.

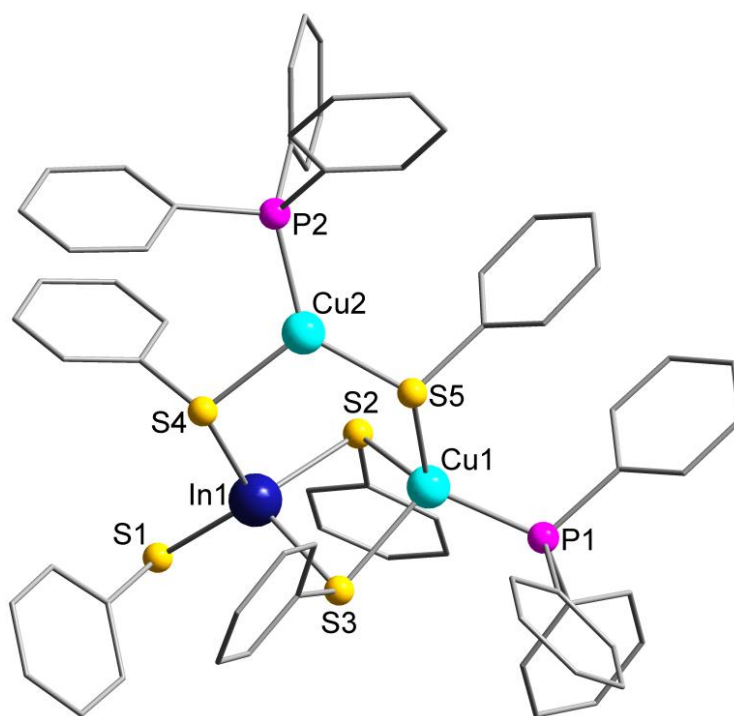


Figura 16. Representação da estrutura molecular do composto **7** – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPH}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Conforme pode ser visto na Figura 16, o composto **7** é um *cluster* ternário $\text{In}^{\text{III}}\text{-S-Cu}^{\text{I}}$ de fórmula $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$. O átomo de índio possui geometria de coordenação tetraédrica distorcida, formada por dois ligantes $[\mu\text{-SPh}]^-$ conectados ao átomo de Cu1, um ligante $[\mu\text{-SPh}]^-$ conectado ao átomo de Cu2 e um ligante $[\text{SPh}]^-$ terminal. Um dos átomos de cobre (Cu1) possui geometria de coordenação tetraédrica distorcida, formada por um ligante $[\mu\text{-SPh}]^-$ conectado ao segundo átomo de cobre (Cu2) e dois ligantes $[\mu\text{-SPh}]^-$ em ponte com o átomo de índio; completa a esfera de coordenação do metal um ligante PPh_3 terminal. O segundo átomo de cobre (Cu2) possui esfera de coordenação trigonal plana, com um ligante PPh_3 terminal e dois ligantes $[\mu\text{-SPh}]^-$ conectados aos outros átomos metálicos. A Tabela 12 traz os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **7**.

Tabela 12. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **7**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação ($^\circ$)	
In(1)-S(1)	2,4136(6)	S(1)-In(1)-S(2)	117,29(2)
In(1)-S(2)	2,4934(5)	S(1)-In(1)-S(3)	114,26(2)
In(1)-S(3)	2,4657(5)	S(1)-In(1)-S(4)	111,66(2)
In(1)-S(4)	2,4813(5)	S(2)-In(1)-S(4)	107,618(17)
Cu(1)-S(2)	2,4170(6)	S(2)-In(1)-S(3)	95,237(17)
Cu(1)-S(3)	2,4878(6)	S(3)-In(1)-S(4)	109,511(17)
Cu(1)-S(5)	2,3014(5)	S(2)-Cu(1)-S(3)	96,627(19)
Cu(1)-P(1)	2,2327(5)	S(2)-Cu(1)-P(1)	129,89(2)
Cu(2)-S(4)	2,3012(5)	S(2)-Cu(1)-S(5)	99,544(18)
Cu(2)-S(5)	2,2162(5)	S(3)-Cu(1)-P(1)	106,38(2)
Cu(2)-P(2)	2,2227(5)	S(3)-Cu(1)-S(5)	108,452(19)
		S(5)-Cu(1)-P(1)	113,643(19)
		In(1)-S(2)-Cu(1)	79,791(17)
		In(1)-S(3)-Cu(1)	78,975(16)
		S(4)-Cu(2)-S(5)	113,39(2)
		S(4)-Cu(2)-P(2)	115,53(2)
		S(5)-Cu(2)-P(2)	130,45(2)

O composto **7** foi também analisado através de Espectroscopia UV-Vis, no estado sólido (reflectância difusa), a fim de determinar qualitativamente o valor de

sua energia de *band gap* ótico (E_g). Na Figura 17, é mostrado o espectro de reflectância difusa do composto **7**.

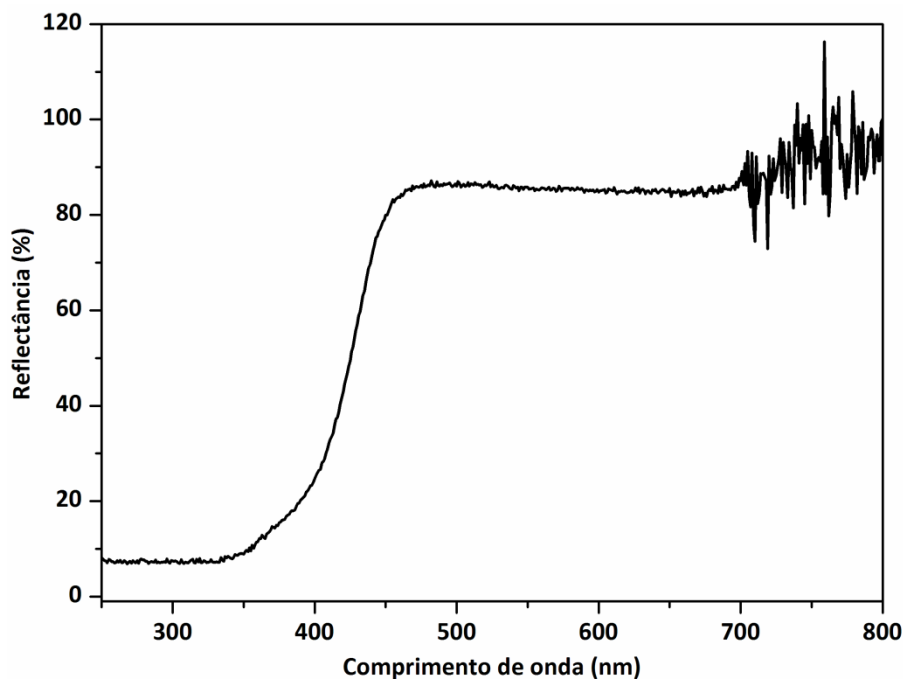


Figura 17. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$ (**7**) na região do UV-Vis.

Os dados do espectro de reflectância difusa do composto **7** foram convertidos em dados de absorção através da função Kubelka-Munk, conforme descrito na seção 3.1.4.³⁵ O valor de E_g para o composto **7** foi estimado (Figura 18) e corresponde a 3,02 eV. As propriedades óticas de *clusters* derivados de calcogenetos e calcogenolatos metálicos variam de acordo com a sua composição (elementos químicos que o formam) e o seu tamanho (quantidade de átomos que forma o núcleo do composto), sendo que quanto maior é o núcleo do composto, menor será seu *band gap* ótico, assemelhando-se cada vez mais com as propriedades do material semiconductor (*bulk material*).⁵¹ Para o *cluster* $[\text{Cu}_5\text{In}_{30}\text{S}_{52}(\text{SH})_2\text{Cl}_2]^{13-}$, descrito por Huang e colaboradores em 2012,^{51b} o valor de E_g é 2,28 eV, consideravelmente menor que o valor de E_g encontrado para o composto **7** (3,02 eV), que tem menor nuclearidade, estando de acordo com a relação esperada entre tamanho e valor E_g para *clusters* de mesma composição.

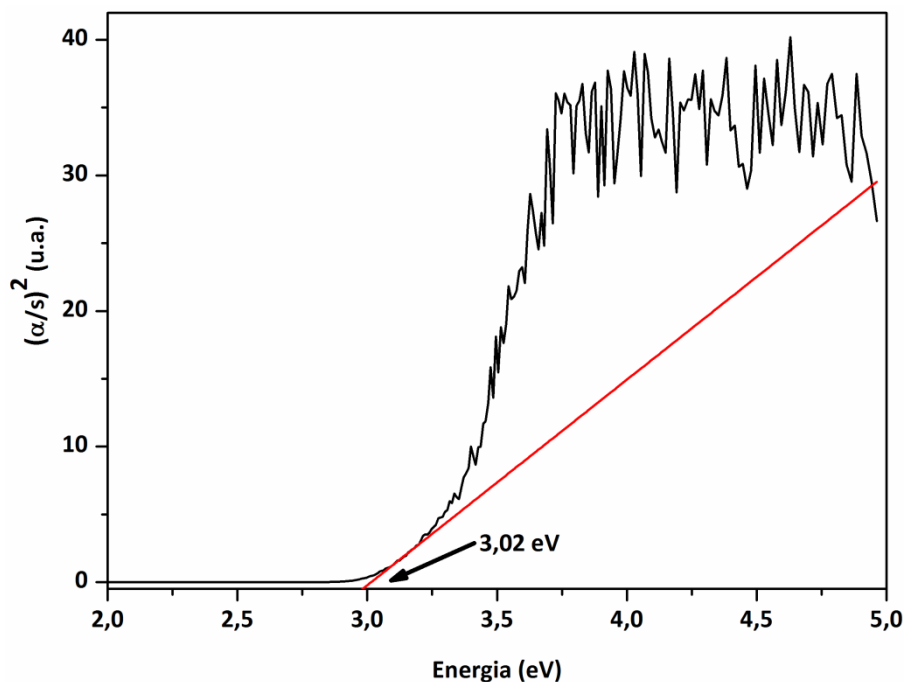


Figura 18. Espectro de absorção do composto $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$ (**7**) na região do UV-Vis.

Ao trocar-se $\text{In}(\text{SPh})_3$ por $\text{In}(\text{SePh})_3$ e utilizando-se as mesmas condições de reação que foram empregadas para obtenção do composto **7**, obteve-se o composto **8**. A análise por Difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **8** cristaliza no sistema cristalino triclinico, com os mesmos parâmetros de cela observados para o composto **7**, sendo ambos, portanto, isoestruturais. Assim sendo, procedeu-se a determinação da estrutura do composto **8** de maneira análoga ao procedimento adotado para o composto **7**. Após o refinamento, constatou-se a presença de duas moléculas do composto **8** na cela unitária.

A rede cristalina do composto **8** está de acordo com os dados da *International Tables for Crystallography*⁵⁰ para o grupo espacial $P\bar{1}$. É possível observar a relação entre o diagrama na Figura 19a e a reprodução da rede cristalina do composto **8** na Figura 19b. As moléculas em tons escuros (1 e 2) estão em um plano à frente das moléculas em tons claros (1a e 2a). A molécula 1 se relaciona com a molécula 2a através de um centro de inversão localizado no centro da cela unitária, e com a molécula 1a através de um centro de inversão no centro de aresta. A molécula 1a por sua vez, se relaciona com a molécula 2 através do centro de inversão no centro da cela unitária. A relação entre as moléculas 2 e 2a é um centro de inversão no centro de aresta da cela unitária. Considerando-se apenas os fragmentos moleculares dentro dos limites da cela unitária, observa-se a presença de duas

moléculas do composto **8** na cela unitária: uma formada pelos fragmentos das moléculas escuras e a outra formada pelos fragmentos das moléculas claras.

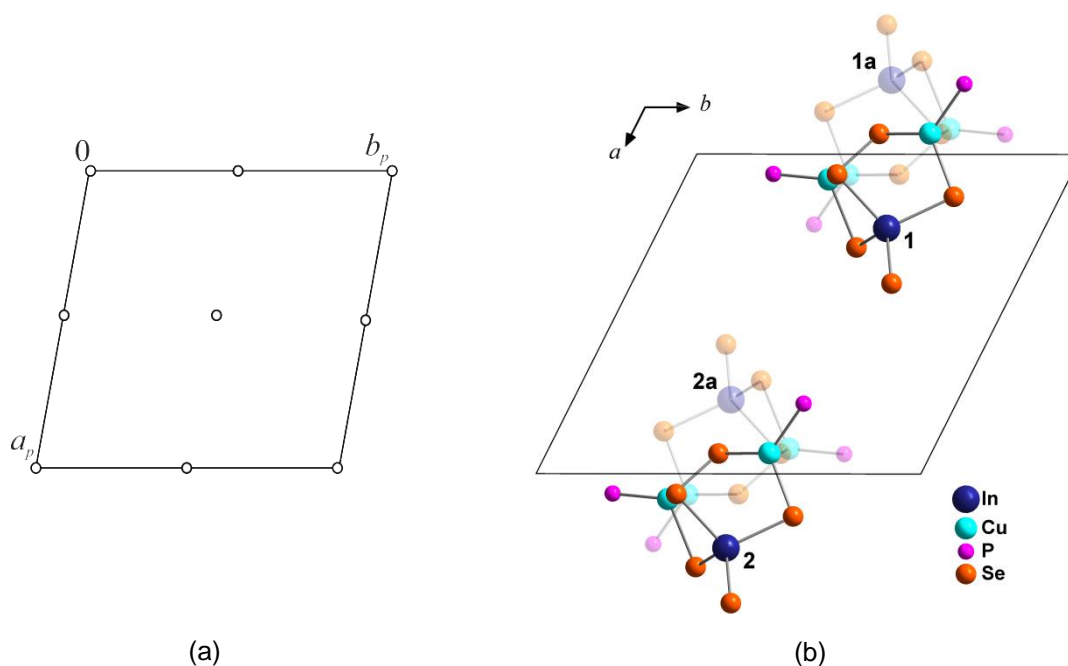


Figura 19. (a) Representação do operador de simetria contido em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P1$,⁵⁰ e (b) projeção da rede cristalina do composto **8** – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_4]$ – na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio.

Na Figura 20 está representada a estrutura molecular do composto **8**. A projeção ORTEP²⁹ correspondente é mostrada na Figura D2 do Anexo D.

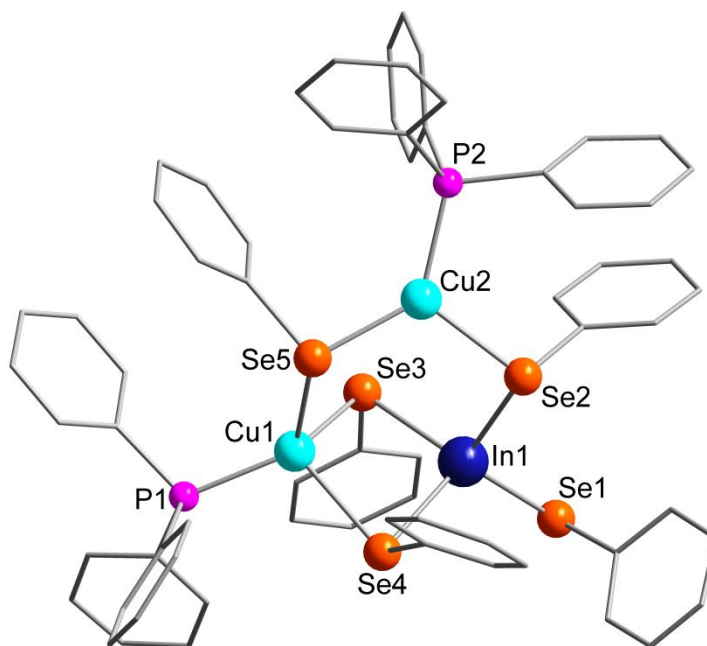


Figura 20. Representação da estrutura molecular do composto **8** – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_4]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto **8**, análogo ao composto **7**, é um *cluster* ternário In^{III}-Se-Cu^I de fórmula [Cu₂In(PPh₃)₂SePh(μ -SePh)₄]. Assim, o composto **8** é formado por duas unidades tetraédricas distorcidas, {In(SePh)₄} e {Ph₃PCu(SePh)₃} (Cu1), que estão conectadas entre si através de dois ligantes [μ -SePh] conectando os átomos de In e Cu1 (Figura 20); e ainda por uma unidade trigonal plana {Ph₃PCu(SePh)₂} (Cu2), que está conectada às unidades tetraédricas através de cada um dos dois ligantes [μ -SePh], um em ponte com o átomo de índio e outro com o átomo de Cu1. A Tabela 13 traz os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **8**.

Tabela 13. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **8**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In(1)-Se(1)	2,5402(6)	Se(1)-In(1)-Se(2)	110,77(2)
In(1)-Se(2)	2,5905(5)	Se(1)-In(1)-Se(3)	114,761(19)
In(1)-Se(3)	2,6124(5)	Se(1)-In(1)-Se(4)	114,38(2)
In(1)-Se(4)	2,5868(5)	Se(2)-In(1)-Se(3)	108,906(17)
Cu(1)-Se(3)	2,5645(7)	Se(2)-In(1)-Se(4)	109,778(17)
Cu(1)-Se(4)	2,5618(7)	Se(3)-In(1)-Se(4)	97,476(17)
Cu(1)-Se(5)	2,4310(6)	Se(3)-Cu(1)-Se(4)	99,35(2)
Cu(1)-P(1)	2,2445(11)	Se(3)-Cu(1)-Se(5)	98,34(2)
Cu(2)-Se(2)	2,4179(7)	Se(3)-Cu(1)-P(1)	126,77(3)
Cu(2)-Se(5)	2,3401(6)	Se(4)-Cu(1)-Se(5)	106,83(2)
Cu(2)-P(2)	2,2374(11)	Se(4)-Cu(1)-P(1)	108,65(4)
		Se(5)-Cu(1)-P(1)	114,62(4)
		In(1)-Se(3)-Cu(1)	77,421(18)
		In(1)-Se(4)-Cu(1)	77,931(18)
		Se(2)-Cu(2)-Se(5)	114,91(2)
		Se(2)-Cu(2)-P(2)	114,59(4)
		Se(5)-Cu(2)-P(2)	130,15(4)

Avaliou-se o comportamento do composto **8** através de Espectroscopia UV-Vis, no estado sólido (reflectância difusa), com o intuito de determinar qualitativamente o valor de sua energia de *band gap* ótico (E_g). A Figura 21 mostra o espectro de reflectância difusa obtido para o composto **8**.

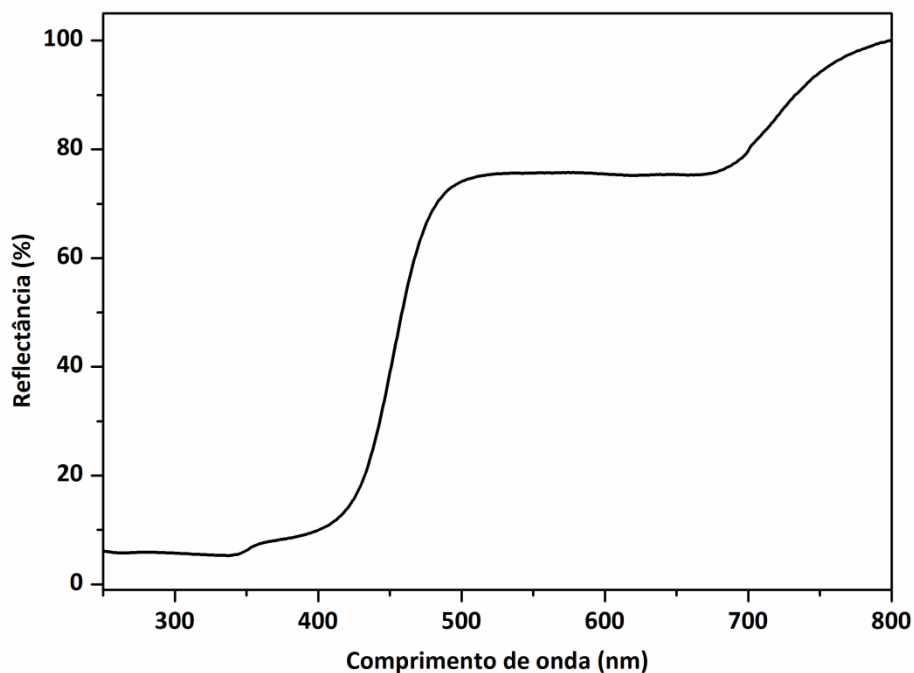


Figura 21. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_4]$ (**8**) na região do UV-Vis.

Os dados do espectro de reflectância difusa do composto **8** foram convertidos em dados de absorção através da função Kubelka-Munk, conforme descrito na seção 3.1.4.³⁵ O valor de E_g para o composto **8** foi estimado graficamente (Figura 22) e corresponde a 2,84 eV; valor este bastante próximo da faixa de valores de *band gap* de outros semicondutores já descritos na literatura.⁵²

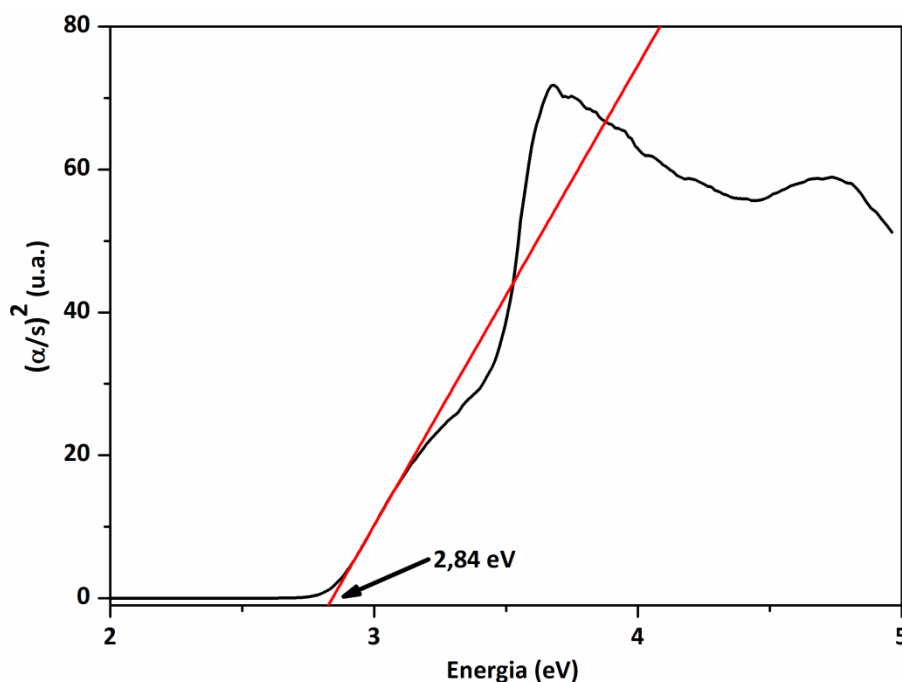


Figura 22. Espectro de absorção do composto $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_4]$ (**8**) na região do UV-Vis.

Alterando-se a condição solvotermal de reação de 6 horas a 80 °C para 4 horas a 120 °C obteve-se o composto **9**, a partir de $\text{In}(\text{SePh})_3$ e $\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$. A análise por Difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **9** cristaliza no sistema cristalino monoclinico. Verificando-se o conjunto de reflexões coletadas, não foi observada uma condição de reflexão específica para a classe integral (hkl) , o que indica um tipo de Bravais P para a cela unitária em questão. Já para as classes zonal $(h0l)$ e serial $(h00, 0k0, 00l)$ foram observadas condições de reflexão vinculadas aos operadores de simetria n e 2_1 . De acordo com informações extraídas da *International Tables for Crystallography*,⁵⁰ referente às condições de reflexão, pode-se afirmar que o composto **9** pertence ao grupo espacial $P2_1/n$ (14). Este grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 14.

Tabela 14. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica do composto **9**, pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	$h + l = 2n$	Operador $n \perp [0\ 1\ 0]$
Serial	$h00$	$h = 2n$	Operador $2_1 // [1\ 0\ 0]$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 1\ 0]$
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador $2_1 // [0\ 0\ 1]$

Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial $P2_1/n$ foi obtida empregando-se métodos diretos através do programa SHELXS-2013.²⁷ Posteriormente procedeu-se o refinamento da estrutura utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2014.²⁷ Após o refinamento, constatou-se a presença de quatro moléculas do composto na cela unitária. A organização tridimensional do composto **9** se inclui no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/n$. A rede cristalina pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo os dados da *International Tables for Crystallography*.⁵⁰ Ao comparar o diagrama da Figura 23a com a projeção da rede cristalina do composto **9** (Figura 23b), é possível encontrar a relação entre ambas.

Na Figura 23b, as moléculas em tons escuros (1, 2 e 3) estão projetadas à frente das moléculas em tons claros (1a, 2a e 3a). A molécula 1 se relaciona com as moléculas 1a e 3a através de eixos de rotação-translação de ordem 2 paralelos ao eixo cristalográfico b ($2_1 // [0\ 1\ 0]$ na Tabela 14); com a molécula 2a através de um centro de inversão no centro da cela unitária; e com a molécula 2 através de um plano de espelhamento-deslizamento diagonal perpendicular ao eixo cristalográfico b ($n \perp [0\ 1\ 0]$ na tabela 14), sendo que a operação de simetria parcial de espelhamento está evidenciada, principalmente, pelo posicionamento dos átomos Cu3 e P3, que na molécula 1 estão à frente dos átomos Cu4 e Se5, e na molécula 2 estão atrás destes. Tal posicionamento pode ser melhor visualizado na Figura 23c: os planos de espelhamento-deslizamento n estão afastados dos planos ac delimitantes da cela unitária por uma distância igual a $\frac{1}{4}$ de b , passando através das moléculas, deixando-as, por tanto, quase no mesmo plano uma em relação à outra. A operação parcial de deslizamento diagonal, ou seja a $\frac{1}{2}(a + c)$, que completa n , leva ao

posicionamento final da molécula 2 em relação à molécula 1. O operador n também relaciona as moléculas 2a e 3a.

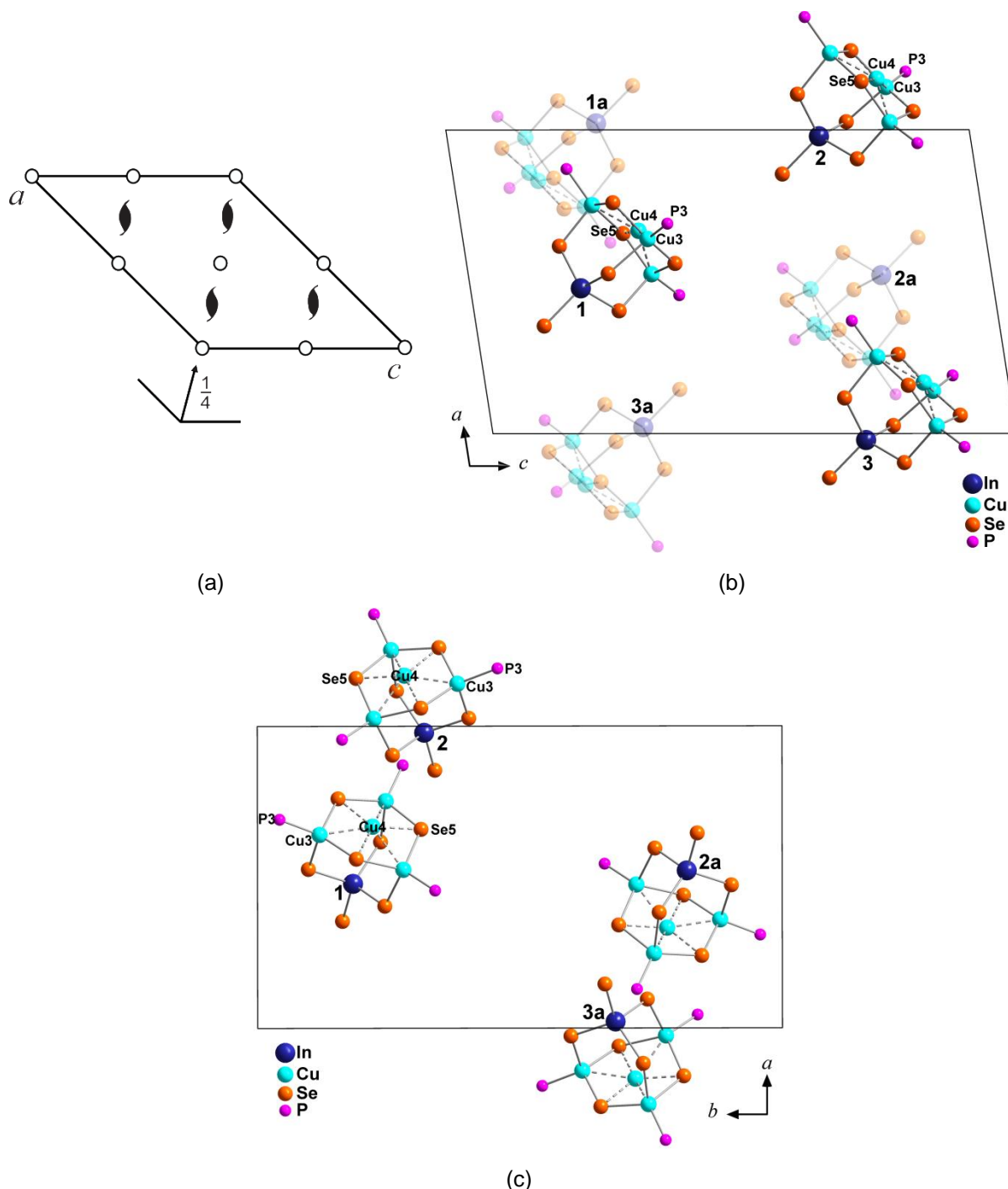


Figura 23. (a) Representação dos operadores de simetria contidos em uma célula unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$; ⁵⁰ (b) projeção da rede cristalina do composto **9** – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$ – na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$; e (c) projeção complementar de parte da rede cristalina do composto **9** na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ evidenciando a operação parcial de simetria de espelhamento perpendicular a b que compõe o operador n . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio.

Ainda na Figura 23b, a relação entre as moléculas 1a e 3 e entre as moléculas 2 e 3a é o centro de inversão localizado no centro da cela unitária. Já os centros de inversão localizados nos centros de arestas, relacionam as moléculas 3 e 3a e as moléculas 1a e 2. A relação da molécula 2a com as moléculas 2 e 3 são operadores 2_1 . Considerando-se somente os fragmentos moleculares dentro dos limites da cela unitária, existem quatro moléculas do composto **9** na cela unitária: as moléculas inteiras 1 e 2a, uma molécula formada pelos fragmentos das moléculas escuras, e outra gerada pelos fragmentos das moléculas claras.

Na Figura 24 está representada a estrutura molecular do composto **9**. A projeção ORTEP²⁹ correspondente é mostrada na Figura D3 do Anexo D.

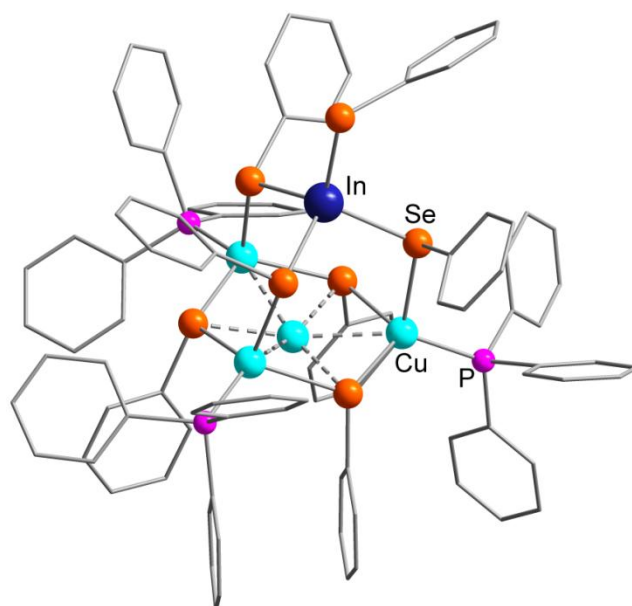


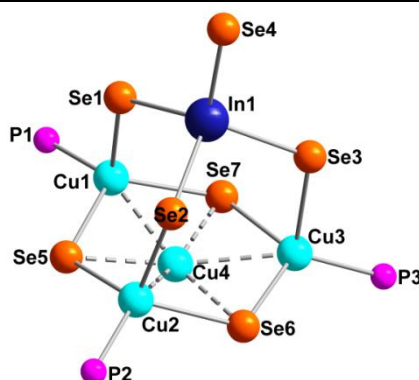
Figura 24. Representação da estrutura molecular do composto **9** – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Conforme pode ser visto na Figura 24, a estrutura molecular do composto **9** é constituída por um *cluster* ternário In-Se-Cu com um átomo de índio(III), quatro átomos de cobre(I) e sete átomos de selênio. O átomo de índio possui uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida formada por um ligante $[\text{SePh}]^-$ terminal e três ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ conectados a três átomos de cobre. Se considerarmos apenas os átomos de cobre unidos ao átomo de índio por ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$, estes também possuem uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida, formada por três ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ e um ligante PPh_3 terminal. Assim, o átomo de índio, os três átomos de cobre e os seis átomos de selênio que conectam

estes metais, formam uma estrutura semelhante a um adamantano distorcido. No entanto, um quarto átomo de cobre está presente no centro do anel de seis membros presente na base do *cluster*, formado por três átomos de cobre e três átomos de selênio (Cu_3Se_3). Considerando as ligações realizadas com o átomo de cobre central, o número de coordenação dos demais átomos de cobre aumenta de 4 para 5, e os ligantes $[\text{SePh}]^-$ entre os átomos de cobre realizam pontes do tipo μ_3 . Desta forma, pode-se dizer que a fórmula do composto **9** é $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$.

A característica mais marcante na estrutura do composto **9** é a presença de um átomo de cobre(I) aparentemente isolado no centro do anel Cu_3Se_3 na base do *cluster*. Este átomo de cobre interage com os átomos de selênio dos ligantes $[\text{SePh}]^-$ e também com os demais átomos de cobre, conforme distâncias inter-atômicas descritas na Tabela 15. Outros compostos já foram descritos na literatura apresentando estrutura semelhante, como no caso do *cluster* aniônico $[\text{Cu}_7\text{In}_4(\text{SePh})_{20}]^-$, com distâncias Cu-Se variando entre 2,353 e 2,638 Å e distâncias Cu-Cu variando de 2,274 a 2,284 Å;²⁴ e o *cluster* $[\text{CdCu}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-TePh})_3(\mu_3\text{-TePh})_3]$, com distâncias Cu-Te de 2,601 a 2,690 Å e distâncias Cu-Cu de 2,580 a 2,676 Å⁵³. Outras distâncias de ligação e ângulos de ligação pertinentes do composto **9** estão listados na Tabela 16.

Tabela 15. Distâncias inter-atômicas (Å) selecionadas para o composto **9**. (continua)



Átomos	Distância observada	Soma dos raios covalentes ⁵⁴	Soma dos raios de van der Waals ⁵⁵
Cu1-Cu4	2,5977(5)	2,64	4,00
Se5-Cu4	2,4285(5)	2,52	3,90
Cu2-Cu4	2,5907(5)	2,64	4,00

Se6-Cu4	2,4407(5)	2,52	3,90
Cu3-Cu4	2,5995(5)	2,64	4,00
Se7-Cu4	2,4455(4)	2,52	3,90

Tabela 16. Outras distâncias de ligação e ângulos de ligação pertinentes no composto **9**.

Distâncias de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In(1)-Se(1)	2,5972(10)	Se(1)-In(1)-Se(2)	107,19(3)
In(1)-Se(2)	2,5951(10)	Se(1)-In(1)-Se(3)	114,09(3)
In(1)-Se(3)	2,5884(10)	Se(1)-In(1)-Se(4)	111,94(4)
In(1)-Se(4)	2,5433(12)	Se(2)-In(1)-Se(3)	103,75(3)
Cu(1)-Se(1)	2,5006(15)	Se(2)-In(1)-Se(4)	107,69(4)
Cu(1)-Se(5)	2,6093(13)	Se(3)-In(1)-Se(4)	111,56(4)
Cu(1)-Se(7)	2,4822(13)	Se(1)-Cu(1)-Se(5)	90,73(4)
Cu(1)-P(1)	2,248(2)	Se(1)-Cu(1)-Se(7)	101,03(5)
Cu(2)-Se(2)	2,4829(14)	Se(1)-Cu(1)-P(1)	107,22(8)
Cu(2)-Se(5)	2,5003(13)	Se(5)-Cu(1)-Se(7)	112,90(5)
Cu(2)-Se(6)	2,5567(13)	Se(5)-Cu(1)-P(1)	117,59(7)
Cu(2)-P(2)	2,240(2)	Se(7)-Cu(1)-P(1)	120,69(7)
Cu(3)-Se(3)	2,5482(15)	Se(2)-Cu(2)-Se(5)	109,03(5)
Cu(3)-Se(6)	2,4689(13)	Se(2)-Cu(2)-Se(6)	95,52(4)
Cu(3)-Se(7)	2,5402(13)	Se(2)-Cu(2)-P(2)	107,12(7)
Cu(3)-P(3)	2,247(2)	Se(5)-Cu(2)-Se(6)	112,28(4)
		Se(5)-Cu(2)-P(2)	115,59(7)
		Se(6)-Cu(2)-P(2)	115,08(7)
		Se(3)-Cu(3)-Se(6)	103,41(5)
		Se(3)-Cu(3)-Se(7)	92,00(4)
		Se(3)-Cu(3)-P(3)	109,64(7)
		Se(6)-Cu(3)-Se(7)	114,48(4)
		Se(6)-Cu(3)-P(3)	122,21(7)
		Se(7)-Cu(3)-P(3)	110,32(7)
		Cu(1)-Cu(4)-Se(6)	166,75(6)
		Cu(2)-Cu(4)-Se(7)	158,28(6)
		Cu(3)-Cu(4)-Se(5)	165,85(6)

Para confirmar a existência das interações Cu4-Cu e Cu4-Se descritas na Tabela 15, foram feitos cálculos de *Density Functional Theory* (DFT). Cabe salientar que todas as distâncias inter-atômicas Cu4-Cu e Cu4-Se se encontram abaixo da soma dos raios covalentes normalmente considerados⁵⁴ e bem abaixo da soma dos raios de van der Waals⁵⁵ para os átomos envolvidos.

O resultado dos cálculos teóricos mostrou a natureza deslocalizada das ligações que compõem a base do composto **9**. A Figura 25 representa o orbital natural calculado para a base do *cluster*, indicando que todos os seis átomos que formam o anel hexagonal basal contribuem para a estabilização do átomo de cobre central (Cu4).

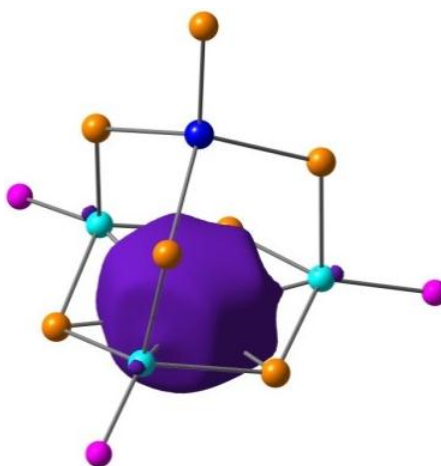


Figura 25. Representação do orbital natural localizado no átomo de cobre central (Cu4) mostrando a natureza deslocalizada das ligações entre este átomo e os seis átomos vizinhos na base do composto **9** – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$. Os fragmentos orgânicos foram omitidos para maior clareza.

O composto **9** também foi submetido à Espectroscopia UV-Vis, assim como os compostos **7** e **8**, e seu espectro de reflectância difusa é apresentado na Figura 26.

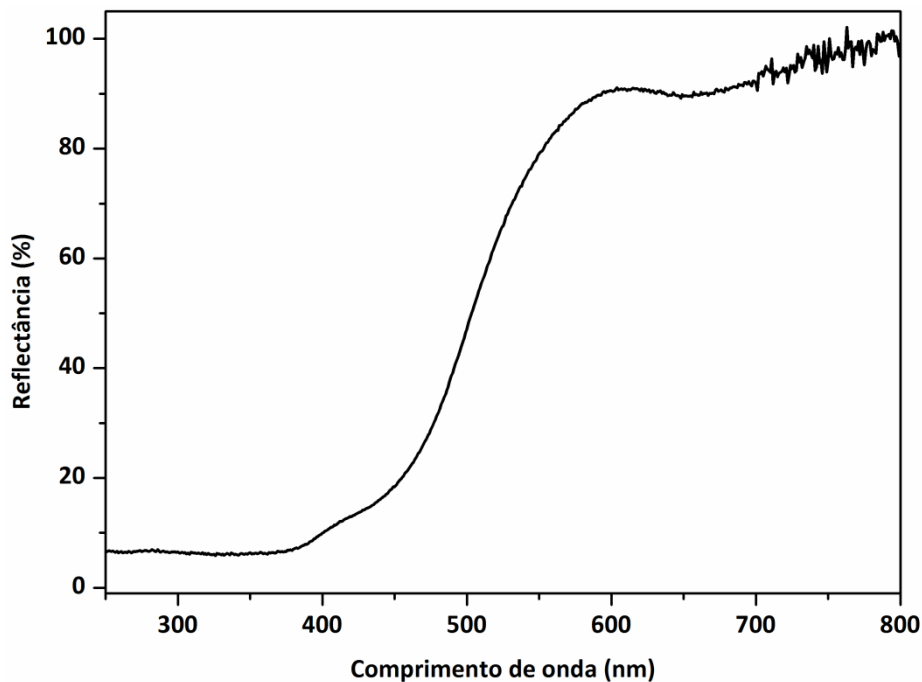


Figura 26. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$ (**9**) na região do UV-Vis.

O valor de E_g para o composto **9** foi determinado como sendo 2,50 eV (Figura 27); valor este dentro da faixa de valores de *band gap* de outros semicondutores já descritos na literatura.⁵²

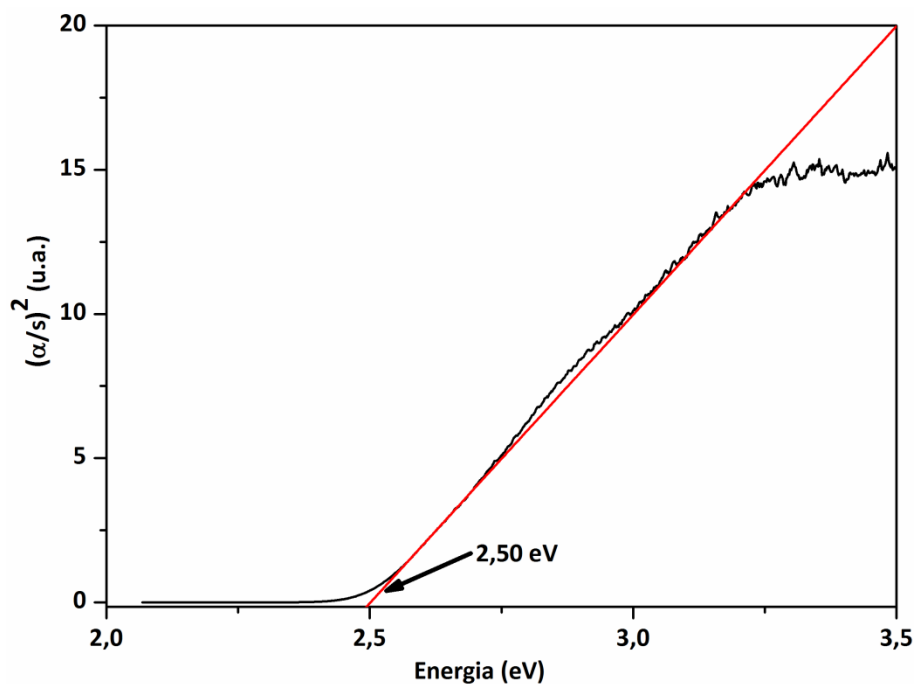


Figura 27. Espectro de absorção do composto $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$ (**9**) na região do UV-Vis.

No caso dos compostos **8** e **9**, que apresentam a mesma composição (In, Se e Cu), é possível relacionar os valores de E_g : para o composto **8** – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_4]$, que contém o menor núcleo, $E_g = 2,84$ eV; enquanto que para o composto **9** – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$, de maior nuclearidade, $E_g = 2,50$ eV. Estes valores estão de acordo com o esperado para compostos derivados de calcogenolatos metálicos de mesma composição, uma vez que quanto maior é o núcleo do composto, menor será seu *band gap*, assemelhando-se cada vez mais com as propriedades do material semiconductor (*bulk material*).^{51a}

Acredita-se que a mudança na estrutura do composto **9** em relação ao composto **8** tenha sido efeito da mudança de temperatura. Para a formação do composto **9**, a utilização de uma temperatura maior (120 °C) permitiu a formação de agregados moleculares maiores, pois possibilitou uma maior migração de ligantes $[\text{SePh}]^-$ (centros macios) da esfera de coordenação do átomo de índio(III) (centro duro) para a esfera de coordenação do átomo de cobre(I) (centro macio).

O fato de nenhum dos três compostos derivados de $\text{In}(\text{EPh})_3$ e $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_m\text{Cl}$ (compostos **7**, **8** e **9**) conter o íon cloreto na sua estrutura sugere que uma provável força motriz da reação seja a formação de espécies InCl_3 e derivados como Cl_2InEPh ou $\text{ClIn}(\text{EPh})_2$, uma vez que o íon cloreto apresenta maior afinidade pelo centro duro – In^{III} – enquanto os íons calcogenolato apresentam maior afinidade pelo centro macio de Cu^{I} . Outra evidência disto é a presença de apenas um átomo de índio em cada composto.

Testou-se a abrangência da metodologia proposta substituindo-se o derivado de cobre(I) por prata(I). Procederam-se reações solvotermiais nas mesmas condições descritas para obtenção dos compostos **7** a **9**, porém foi obtido apenas um composto derivado de Ag^{I} (composto **10**).

A análise por Difração de raios X mostrou que o composto **10** é um *cluster* ternário $\text{In}^{\text{III}}\text{-S-Ag}^{\text{I}}$, isoestrutural ao composto **7**. Assim sendo, o composto **10** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, número 2 da *International Tables for Crystallography*.⁵⁰ A Figura 28b mostra a rede cristalina do composto **10** na direção do eixo cristalográfico c , sendo que são encontradas duas moléculas do composto na cela unitária, ao final do refinamento da estrutura com o pacote de programas SHELXL-2014²⁷. Comparando-se as Figuras 28a e 28b é possível

observar a relação entre ambas. Na Figura 28b, a molécula em tons escuros está em um plano à frente da molécula em tons claros, sendo que ambas estão relacionadas através de um centro de inversão no centro da cela unitária.

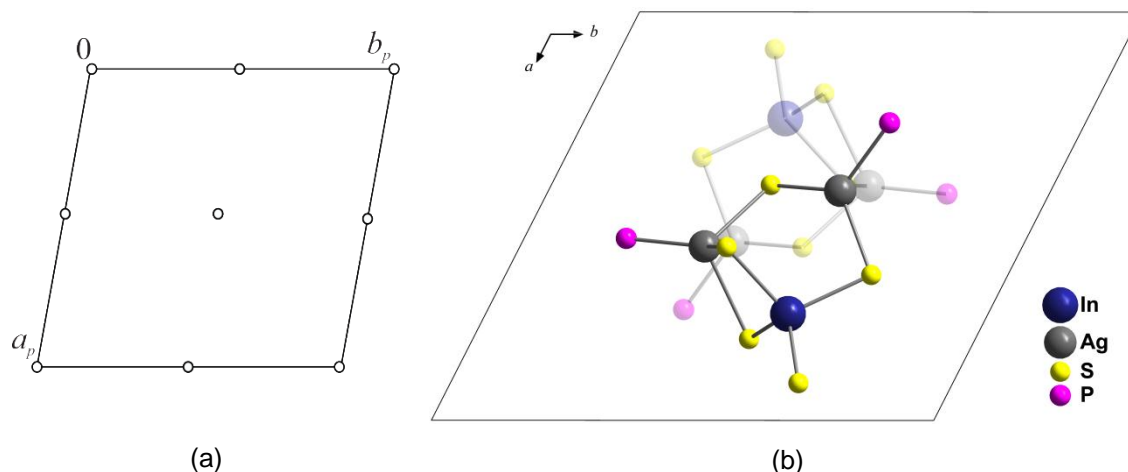


Figura 28. (a) Representação do operador de simetria contido em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P1$;⁵⁰ e (b) projeção da rede cristalina do composto **10** – $[Ag_2In(PPh_3)_2SPh(\mu-SPh)_4]$ – na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio.

Na Figura 29 está representada a estrutura molecular do composto **10**. A projeção ORTEP²⁹ correspondente é mostrada na Figura D4 do Anexo D.

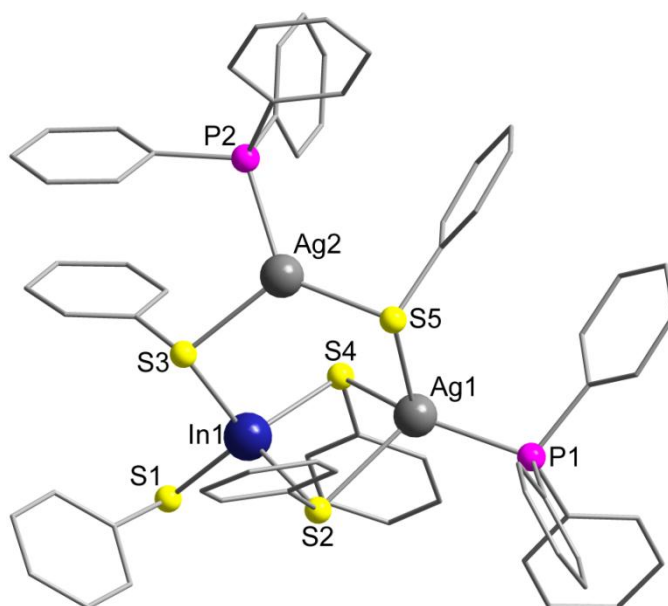


Figura 29. Representação da estrutura molecular do composto **10** – $[Ag_2In(PPh_3)_2SPh(\mu-SPh)_4]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto **10** é análogo ao composto **7**, porém alterando-se os átomos de cobre(I) por átomos de prata(I). Conforme se pode observar na Figura 29, o composto **10** é formado por duas unidades tetraédricas distorcidas, $\{\text{In}(\text{SPh})_4\}$ e $\{\text{Ph}_3\text{P}(\text{Ag}(\text{SPh})_3)\}$ (Ag1), que estão conectadas entre si através de dois ligantes $[\mu\text{-SPh}]$ em ponte entre os átomos de índio e prata (Ag1); e ainda por uma unidade trigonal plana distorcida $\{\text{Ph}_3\text{P}(\text{Ag}(\text{SPh})_2)\}$ (Ag2), que está conectada às unidades tetraédricas através de cada um dos ligantes $[\mu\text{-SPh}]$ em ponte entre os átomos metálicos. Assim o composto **10** tem fórmula $[\text{Ag}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$. Na Tabela 17, estão descritos os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **10**.

Tabela 17. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **10**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In(1)-S(1)	2,4253(5)	S(1)-In(1)-S(2)	113,553(19)
In(1)-S(2)	2,4625(5)	S(1)-In(1)-S(3)	108,234(19)
In(1)-S(3)	2,4671(5)	S(1)-In(1)-S(4)	115,943(16)
In(1)-S(4)	2,4978(5)	S(2)-In(1)-S(3)	110,917(15)
Ag(1)-S(2)	2,7274(5)	S(2)-In(1)-S(4)	98,640(16)
Ag(1)-S(4)	2,6875(5)	S(3)-In(1)-S(4)	109,284(17)
Ag(1)-S(5)	2,5633(5)	S(2)-Ag(1)-S(4)	88,003(15)
Ag(1)-P(1)	2,4413(5)	S(2)-Ag(1)-S(5)	104,687(15)
Ag(2)-S(3)	2,5469(5)	S(2)-Ag(1)-P(1)	114,275(17)
Ag(2)-S(5)	2,4425(5)	S(4)-Ag(1)-S(5)	102,088(15)
Ag(2)-P(2)	2,4344(5)	S(4)-Ag(1)-P(1)	133,362(15)
		S(5)-Ag(1)-P(1)	110,054(15)
		In(1)-S(2)-Ag(1)	83,109(15)
		In(1)-S(4)-Ag(1)	83,283(14)
		S(3)-Ag(2)-S(5)	121,989(16)
		S(3)-Ag(2)-P(2)	109,354(17)
		S(5)-Ag(2)-P(2)	128,655(16)

O composto **10** foi obtido sob as mesmas condições solvotermiais utilizadas na síntese do composto **9** (temperatura máxima de 120 °C, durante 4 horas, conforme descrito na seção experimental 3.2.3.4). A diferença de tamanho

(nuclearidade) entre os compostos **9** – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$ e **10** – $[\text{Ag}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$ – pode ser entendida considerando-se que um ligante $[\text{SPh}]^-$ tem menor afinidade pelo centro metálico de prata(I) do que pelo centro metálico de cobre(I) devido a diferença de maciez dos centros metálicos envolvidos. Dessa forma, é necessária uma temperatura maior para se obter compostos $\text{In}^{\text{III}}\text{-S-Ag}^{\text{I}}$ do que para se obter compostos $\text{In}^{\text{III}}\text{-S-Cu}^{\text{I}}$.

Determinou-se o valor de E_g do composto **10** através de Espectroscopia UV-Vis, da mesma forma que para os demais *clusters* descritos anteriormente. A Figura 30 mostra o espectro de reflectância difusa do composto **10**, enquanto a Figura 31 evidencia o valor de *band gap* ótico encontrado: 3,10 eV. O *band gap* do semicondutor AgInS_2 descrito na literatura⁵⁶ é 1,87 eV.

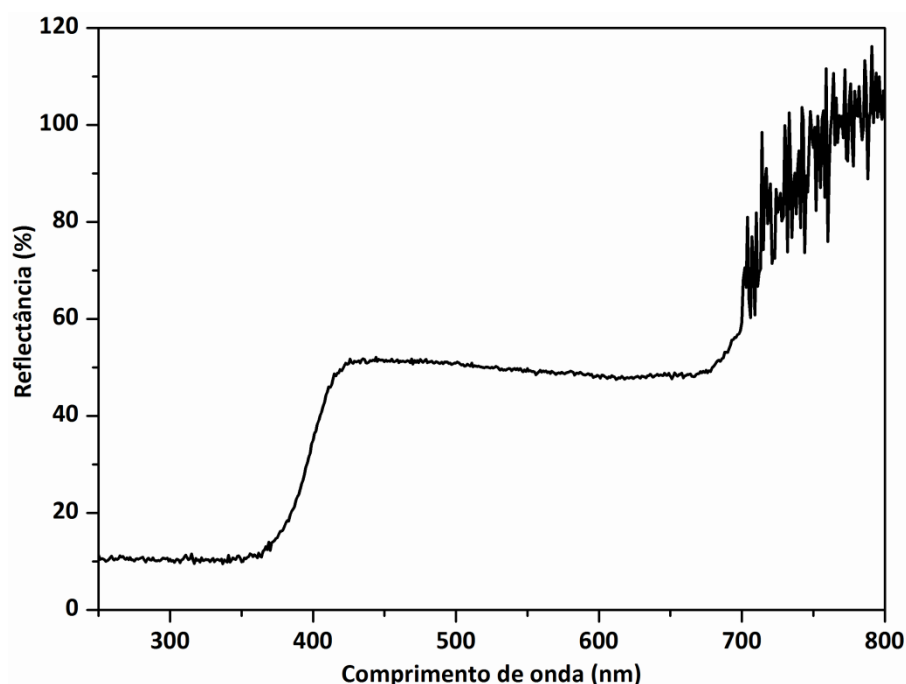


Figura 30. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Ag}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SPh}(\mu\text{-SPh})_4]$ (**10**) na região do UV-Vis.

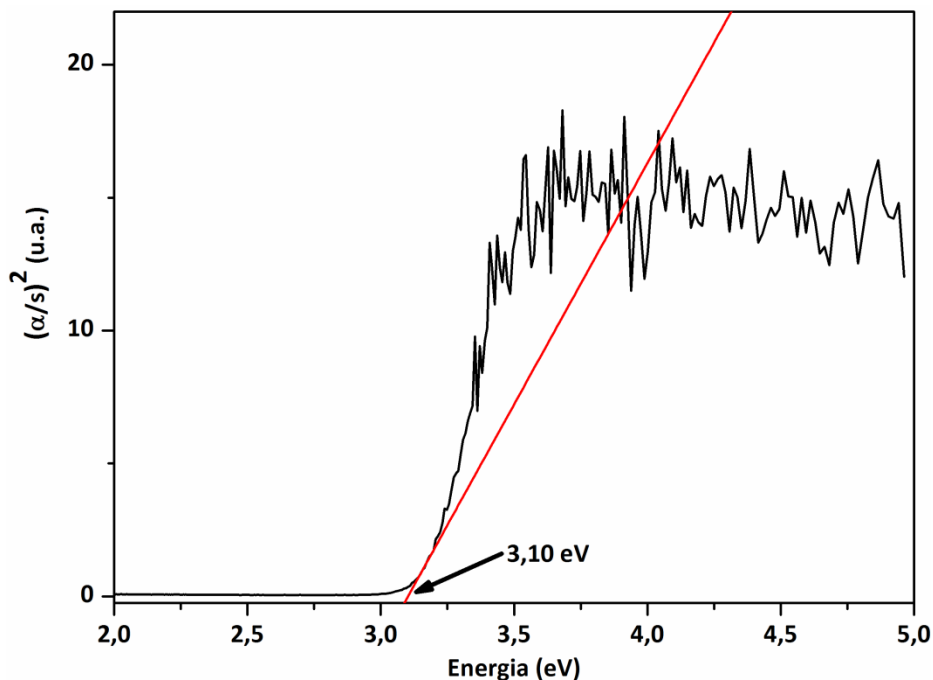


Figura 31. Espectro de absorção do composto $[Ag_2In(PPh_3)_2SPh(\mu-SPh)_4]$ (**10**) na região do UV-Vis.

Outra variação estudada ao longo da realização deste trabalho foi a utilização de um grupamento arílico substituído ligado ao átomo de selênio nos ligantes $[SeR]$. Para tanto, sintetizou-se o disseleneto de *bis(p-N,N-dimetil-anilina)* e tentou-se sintetizar o respectivo selenolato de índio(III) – $In(p-SeC_6H_4NMe_2)_3$. No entanto, todas as rotas sintéticas testadas para a síntese de $In(p-SeC_6H_4NMe_2)_3$ falharam. Então se utilizou a espécie $BrIn(p-SeC_6H_4NMe_2)_2$, obtida *in situ* a partir de $InBr$ e do disseleneto de *bis(p-N,N-dimetil-anilina)*.

A partir da reação de $BrIn(p-SeC_6H_4NMe_2)_2$ com $Cu(PPh_3)Br$, em THF, obteve-se o composto **11**, conforme descrito na seção 3.2.3.5. A análise por Difração de raios X em monocristal revelou que o composto **11** cristaliza no sistema cristalino triclinico, a exemplo dos compostos **7**, **8** e **10**. A organização tridimensional do composto **11** se enquadra no grupo espacial $P\bar{1}$, número 2 da *International Tables for Crystallography*.⁵⁰ A Figura 32b mostra a rede cristalina do composto **11** na direção do eixo cristalográfico c , sendo que são encontradas duas moléculas do composto na cela unitária, após o refinamento da estrutura com o pacote de programas SHELXL-2014²⁷.

Comparando-se as Figuras 32a e 32b é possível observar a relação entre ambas. Na Figura 32b, as moléculas em tons escuros (1, 1a, 1b, e 1c) estão em um plano à frente das moléculas em tons claros (2, 2a, 2b e 2c). A molécula 1 se

relaciona com a molécula 2 através de um centro de inversão localizado no centro da cela unitária; com as moléculas 2a e 2c através de centros de inversão localizados nos centros de arestas; e com a molécula 2b através de um centro de inversão localizado no vértice da cela unitária. A mesma análise pode ser feita para a molécula 2, que se relaciona com as moléculas 1a e 1c através de centros de inversão nos centros de arestas; e com a molécula 1b através de um centro de inversão no vértice da cela unitária. A relação entre as moléculas 1a e 2a e entre as moléculas 1c e 2c são centros de inversão nos vértices da cela unitária. Considerando-se apenas os fragmentos moleculares dentro dos limites da cela unitária, existem duas moléculas do composto **11** na cela unitária: uma formada pelos fragmentos das moléculas escuras e a outra formada pelos fragmentos das moléculas claras.

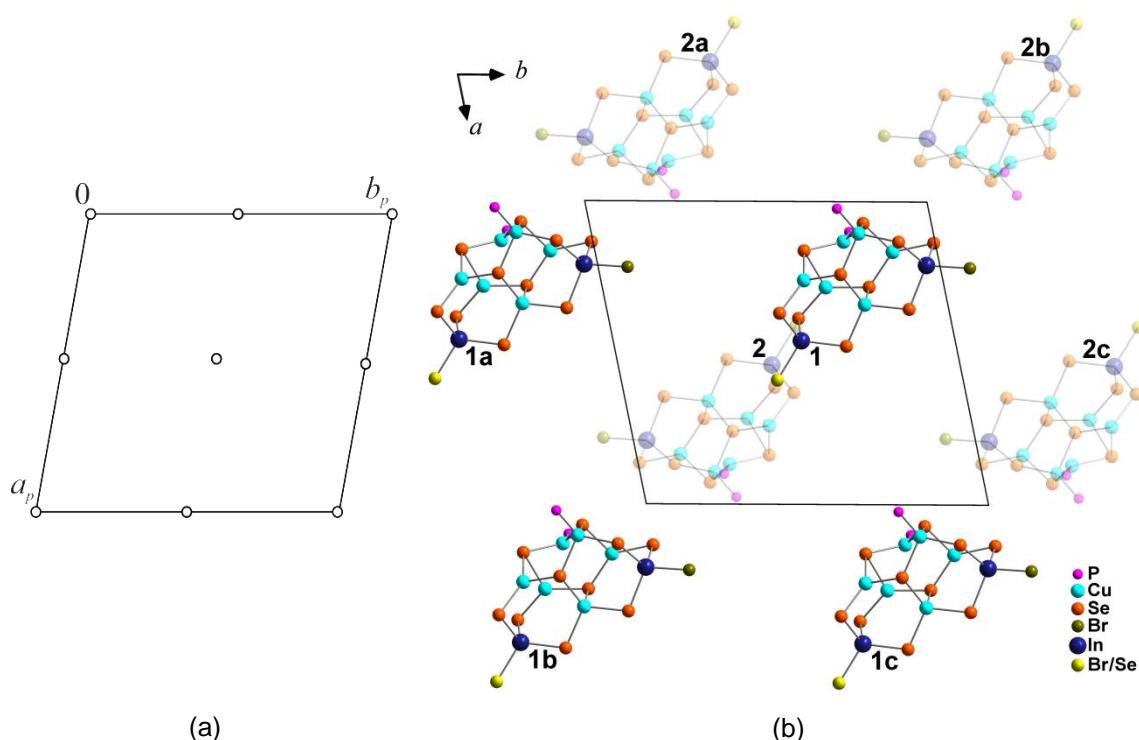


Figura 32. (a) Representação do operador de simetria contido em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$,⁵⁰ e (b) projeção da rede cristalina do composto **11** – $[\text{Cu}_6\text{In}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SeR})_6(\mu_3\text{-SeR})_4\text{Br}(\text{Br}/\text{SeR})]$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) – na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio.

A Figura 33 mostra a estrutura molecular do composto **11**, enquanto que na Figura 34 está representada a projeção ORTEP²⁹ do núcleo do composto **11**, com os parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

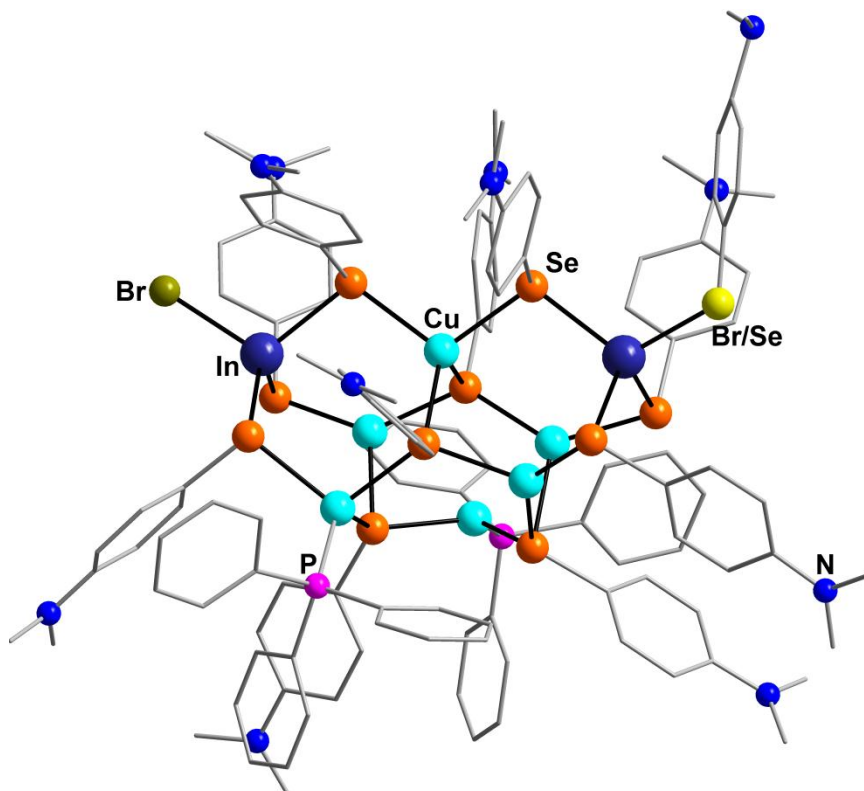


Figura 33. Representação da estrutura molecular do composto **11** – $[\text{Cu}_6\text{In}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SeR})_6(\mu_3\text{-SeR})_4\text{Br}(\text{Br}/\text{SeR})]$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

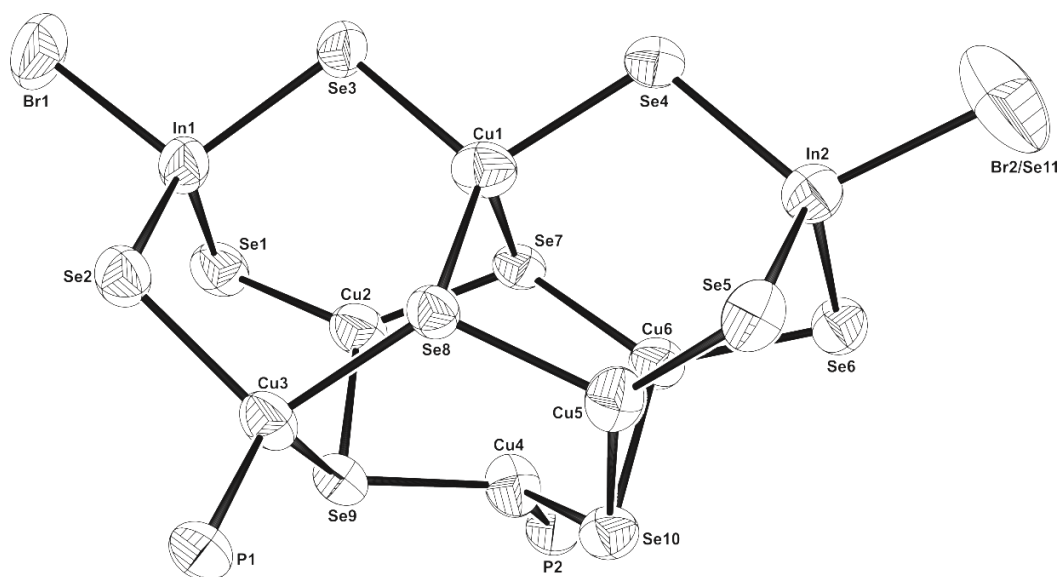


Figura 34. Projeção ORTEP²⁹ do núcleo do composto **11** – $[\text{Cu}_6\text{In}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SeR})_6(\mu_3\text{-SeR})_4\text{Br}(\text{Br}/\text{SeR})]$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) – com parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional. Os fragmentos orgânicos foram omitidos para maior clareza.

Conforme se pode observar na Figura 34, o composto **11** apresenta uma desordem substitucional na posição denominada como Br2/Se11. Para resolução desta desordem, utilizaram-se os comandos EXYZ e EADP para executar o refinamento da densidade eletrônica localizada nessa posição ora como um átomo de bromo, ora como um átomo de selênio de um grupamento arilselenolato.⁵⁷ Definiu-se a ocupação dos átomos como 21.0 para Br2 e -21.0 para Se11. As densidades eletrônicas correspondentes ao fragmento C₆H₄NMe₂ foram localizadas e tiveram suas ocupações definidas como -21.0 juntamente com o átomo Se11. Atribuiu-se o valor inicial de 0.5 para uma variável livre (FVAR) correspondente aos átomos envolvidos na desordem (Figura 35).

```

TITL p-1_a.res in P-1
CELL 0.71073 17.9966 19.9472 23.0597 69.160 69.258 72.283
ZERR 2.00 0.0006 0.0006 0.0007 0.001 0.001 0.001
LATT 1
SFAC C H N P Cu Se Br In
UNIT 232 260 20 4 12 20 4 4
MERG 2
L.S. 10
ACTA
FMAP 2
PLAN 20
SIZE 0.082 0.206 0.615
EADP Br2 Se11
EXYZ Br2 Se11
TEMP 23.00
WGHT 0.109600 35.180000
FVAR 0.12476 0.5

... (demais átomos)
BR2 7 0.590030 0.456756 0.712275 21.00000 0.08479 0.17617 =
0.12098 -0.06378 -0.04652 0.04585
SE11 6 0.590030 0.456756 0.712275 -21.00000 0.08479 0.17617 =
0.12098 -0.06378 -0.04652 0.04585
AFIX 66
C121 1 0.681225 0.485758 0.671832 -21.00000 0.13436 0.10250 =
0.12337 -0.04312 -0.05909 -0.00916
C122 1 0.744069 0.456076 0.701053 -21.00000 0.11323 0.17954 =
0.16134 -0.00184 -0.05760 -0.02605
C123 1 0.817247 0.479570 0.671102 -21.00000 0.11058 0.18668 =
0.21688 -0.01922 -0.03932 -0.02768
C124 1 0.827581 0.532748 0.611929 -21.00000 0.11495 0.14565 =
0.21160 -0.04197 -0.02667 -0.03835
C125 1 0.764738 0.562431 0.582708 -21.00000 0.13672 0.12077 =
0.20391 -0.03035 -0.03637 -0.01892
C126 1 0.691559 0.538937 0.612658 -21.00000 0.11951 0.10094 =
0.15640 -0.02071 -0.05156 0.00150
AFIX 0
N12 3 0.907331 0.551032 0.575043 -21.00000 0.16344 0.22313 =
0.22780 -0.05271 -0.01263 -0.07959
C127 1 0.899909 0.617262 0.521586 -21.00000 0.41129 0.19928 =
0.16967 -0.01984 -0.10027 -0.12453
C128 1 0.972345 0.506429 0.611289 -21.00000 0.12477 0.21948 =
0.43635 -0.06370 -0.11211 -0.00716
HKLF 4

```

Figura 35. Imagem do arquivo usado no cálculo da desordem envolvendo a posição Br2/Se11 no composto **11**.

Após o refinamento da estrutura com o programa SHELXL-2014,²⁷ a variável livre indicou uma ocupação da posição Br2/Se11 de 0,35 para o átomo associado ao

comando inicial 21.0 (Br2), o que implica que a mesma posição tem ocupação de 0,65 para os átomos associados ao comando -21.0 (Se11 e fragmento C₆H₄NMe₂ correspondente). Procedeu-se um novo refinamento da estrutura removendo-se a variável livre adicionada anteriormente e fixando-se a ocupação dos átomos envolvidos em 10.35 para Br2 e 10.65 para Se11 e para todos os átomos do fragmento C₆H₄NMe₂ correspondente, conforme pode ser observado na Figura 36. Considerando-se a ocupação dos átomos envolvidos na desordem, pode-se dizer que, no sólido como um todo, há 35% de moléculas com um átomo de bromo e 65% de moléculas com um grupamento *p*-SeC₆H₄NMe₂ na posição indicada como Br2/Se11. Após a resolução da desordem, convencionou-se que a fórmula do composto **11** é [Cu₆In₂(PPh₃)₂(SeR)₆(μ₃-SeR)₄Br(Br/SeR)] (R = *p*-C₆H₄NMe₂), onde Br/SeR corresponde ao fragmento desordenado.

BR2	7	0.589996	0.456676	0.712345	10.35000	0.08443	0.17652 =
		0.12095	-0.06410	-0.04640	0.04563		
SE11	6	0.589996	0.456676	0.712345	10.65000	0.08443	0.17652 =
		0.12095	-0.06410	-0.04640	0.04563		
AFIX	66						
C121	1	0.681051	0.485979	0.671811	10.65000	0.16002	0.11336 =
		0.13136	-0.03276	-0.07375	-0.02086		
C122	1	0.743780	0.456192	0.701155	10.65000	0.12192	0.20575 =
		0.18228	0.02648	-0.06414	-0.03022		
AFIX	43						
H122	2	0.736896	0.420331	0.740577	10.65000	-1.20000	
AFIX	65						
C123	1	0.816797	0.480003	0.671578	10.65000	0.11610	0.21957 =
		0.23350	0.00778	-0.03995	-0.03090		
AFIX	43						
H123	2	0.858767	0.460073	0.691211	10.65000	-1.20000	
AFIX	65						
C124	1	0.827087	0.533601	0.612658	10.65000	0.12714	0.16225 =
		0.21358	-0.02717	-0.03204	-0.04173		
C125	1	0.764359	0.563388	0.583314	10.65000	0.15292	0.13532 =
		0.20342	-0.02918	-0.04240	-0.02832		
AFIX	43						
H125	2	0.771243	0.599249	0.543892	10.65000	-1.20000	
AFIX	65						
C126	1	0.691341	0.539578	0.612889	10.65000	0.14083	0.11891 =
		0.15824	-0.01365	-0.06270	-0.01314		
AFIX	43						
H126	2	0.649372	0.559507	0.593256	10.65000	-1.20000	
AFIX	0						
N12	3	0.914034	0.542871	0.580854	10.65000	0.45927	0.27147 =
		0.26739	-0.09165	0.15487	-0.25946		
C127	1	0.906724	0.605826	0.529193	10.65000	0.25469	0.36683 =
		0.32015	-0.22813	0.03557	-0.17152		
AFIX	133						
H12A	2	0.861120	0.609125	0.515202	10.65000	-1.50000	
H12B	2	0.955285	0.603189	0.494149	10.65000	-1.50000	
H12C	2	0.898754	0.648340	0.542800	10.65000	-1.50000	
AFIX	0						
C128	1	0.961465	0.500211	0.642368	10.65000	0.24700	0.37272 =
		1.21295	-0.26134	-0.34784	0.12762		
AFIX	133						
H12D	2	0.992622	0.452849	0.638068	10.65000	-1.50000	
H12E	2	0.921187	0.494677	0.683405	10.65000	-1.50000	
H12F	2	0.996783	0.529546	0.639604	10.65000	-1.50000	
HKLF	4						

Figura 36. Imagem do arquivo usado no cálculo da desordem envolvendo a posição Br2/Se11 no composto **11** após definição da ocupação dos átomos envolvidos em 10.35 (Br2) e 10.65 (Se11 e fragmento C₆H₄NMe₂ correspondente).

O composto **11** é um *cluster* ternário In^{III}-Se-Cu^I que tem o núcleo constituído por dois átomos de índio, seis átomos de cobre e dez átomos de selênio (Figura 37). Ambos os átomos de índio possuem geometria tetraédrica distorcida formada por três ligantes $[\mu\text{-}p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^-$ em ponte com átomos de cobre e um átomo de bromo terminal (ou um ligante $[\text{Br}]^-/[\text{SeR}]^-$ terminal). Dentre os átomos de cobre, dois deles apresentam geometria tetraédrica distorcida, sendo uma (Cu1) formada por dois ligantes $[\mu\text{-}p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^-$ e dois ligantes $[\mu_3\text{-}p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^-$ e a outra (Cu3) por um ligante $[\mu\text{-}p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^-$, dois ligantes $[\mu_3\text{-}p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^-$ e um átomo de fósforo de um ligante PPh₃ terminal. Dos quatro átomos de cobre restantes, todos apresentam geometria trigonal plana distorcida, sendo que os átomos Cu2, Cu5 e Cu6 estão conectados a dois ligantes $[\mu_3\text{-}p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^-$ e um ligante $[\mu\text{-}p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^-$ em pontes com os átomos de índio, enquanto o átomo Cu4 está conectado a dois ligantes $[\mu_3\text{-}p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^-$ e a um átomo de fósforo de um ligante PPh₃ terminal. A Tabela 18 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **11**.

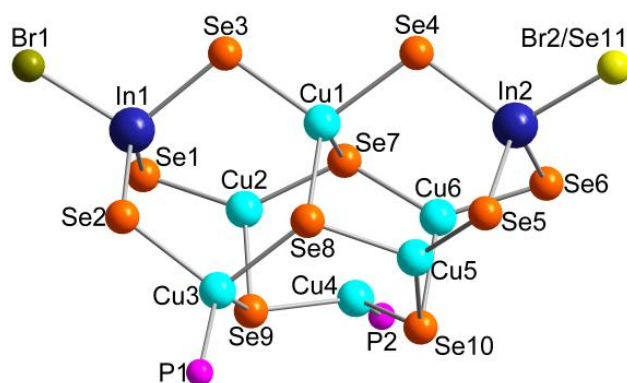


Figura 37. Representação do núcleo do composto **11** – $[\text{Cu}_6\text{In}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SeR})_6(\mu_3\text{-SeR})_4\text{Br}(\text{Br}/\text{SeR})]$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$).

Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **11**.

(continua)

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
In(1)-Se(1)	2,5995(13)	Br(1)-In(1)-Se(1)	101,55(4)
In(1)-Se(2)	2,5604(10)	Br(1)-In(1)-Se(2)	110,60(4)
In(1)-Se(3)	2,5865(11)	Br(1)-In(1)-Se(3)	109,11(4)
In(1)-Br(1)	2,5431(12)	Se(1)-In(1)-Se(2)	114,30(4)
In(2)-Se(4)	2,5706(10)	Se(1)-In(1)-Se(3)	112,42(4)

In(2)-Se(5)	2,6004(11)	Se(2)-In(1)-Se(3)	108,64(4)
In(2)-Se(6)	2,5855(11)	Br(2)/Se(11)-In(2)-Se(4)	114,88(6)
Cu(1)-Se(3)	2,5161(14)	Br(2)/Se(11)-In(2)-Se(5)	108,47(5)
Cu(1)-Se(4)	2,5063(14)	Br(2)/Se(11)-In(2)-Se(6)	106,74(5)
Cu(1)-Se(7)	2,4584(14)	Se(4)-In(2)-Se(5)	108,45(4)
Cu(1)-Se(8)	2,4085(12)	Se(4)-In(2)-Se(6)	110,64(3)
Cu(2)-Se(1)	2,3286(15)	Se(5)-In(2)-Se(6)	107,40(4)
Cu(2)-Se(7)	2,3615(14)	Se(3)-Cu(1)-Se(4)	109,45(5)
Cu(2)-Se(9)	2,3625(13)	Se(3)-Cu(1)-Se(7)	100,50(5)
Cu(3)-Se(2)	2,5097(14)	Se(3)-Cu(1)-Se(8)	117,88(5)
Cu(3)-Se(8)	2,4504(13)	Se(4)-Cu(1)-Se(7)	104,22(5)
Cu(3)-Se(9)	2,4686(14)	Se(4)-Cu(1)-Se(8)	118,23(5)
Cu(3)-P(1)	2,241(2)	Se(7)-Cu(1)-Se(8)	103,68(5)
Cu(4)-Se(9)	2,4264(15)	Se(1)-Cu(2)-Se(7)	136,56(5)
Cu(4)-Se(10)	2,4400(14)	Se(1)-Cu(2)-Se(9)	117,31(5)
Cu(4)-P(2)	2,217(3)	Se(7)-Cu(2)-Se(9)	104,02(5)
Cu(5)-Se(5)	2,3547(14)	Se(2)-Cu(3)-Se(8)	103,15(5)
Cu(5)-Se(8)	2,3779(13)	Se(2)-Cu(3)-Se(9)	112,66(5)
Cu(5)-Se(10)	2,3738(14)	Se(2)-Cu(3)-P(1)	107,11(8)
Cu(6)-Se(6)	2,3791(14)	Se(8)-Cu(3)-Se(9)	97,68(4)
Cu(6)-Se(7)	2,3919(13)	Se(8)-Cu(3)-P(1)	114,34(8)
Cu(6)-Se(10)	2,4309(12)	Se(9)-Cu(3)-P(1)	120,52(8)
		Se(9)-Cu(4)-Se(10)	97,54(5)
		Se(9)-Cu(4)-P(2)	127,54(8)
		Se(10)-Cu(4)-P(2)	125,57(9)
		Se(5)-Cu(5)-Se(8)	113,84(5)
		Se(5)-Cu(5)-Se(10)	138,58(6)
		Se(8)-Cu(5)-Se(10)	107,51(5)
		Se(6)-Cu(6)-Se(7)	131,66(5)
		Se(6)-Cu(6)-Se(10)	112,44(5)
		Se(7)-Cu(6)-Se(10)	115,71(5)

A maior nuclearidade do composto **11** – $[\text{Cu}_6\text{In}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SeR})_6(\mu_3\text{-SeR})_4\text{Br}(\text{Br}/\text{SeR})]$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) – em relação aos demais *clusters* $\text{In}^{\text{III}}\text{-Se-Cu}^{\text{I}}$ obtidos (compostos **8** – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_4]$ – e **9** – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$) pode estar relacionada à presença de um grupo doador de elétrons (NMe_2) ligado ao anel aromático, o que aumenta a disponibilidade eletrônica no átomo de selênio permitindo assim a ocorrência de pontes $\mu_3\text{-SeR}$ capazes de manter unidos um maior número de átomos metálicos.

Assim como os demais *clusters* $\text{In}^{\text{III}}\text{-Se-Cu}^{\text{I}}$ descritos neste trabalho (compostos **8** e **9**), o composto **11** teve seu *band gap* ótico (E_g) estimado a partir de Espectroscopia UV-Vis. A Figura 38 mostra o espectro de reflectância difusa obtido para o composto **11**. O valor de E_g foi estimado (Figura 39) e corresponde a 2,51 eV; valor este dentro da faixa de valores de *band gap* de outros semicondutores já descritos na literatura.⁵²

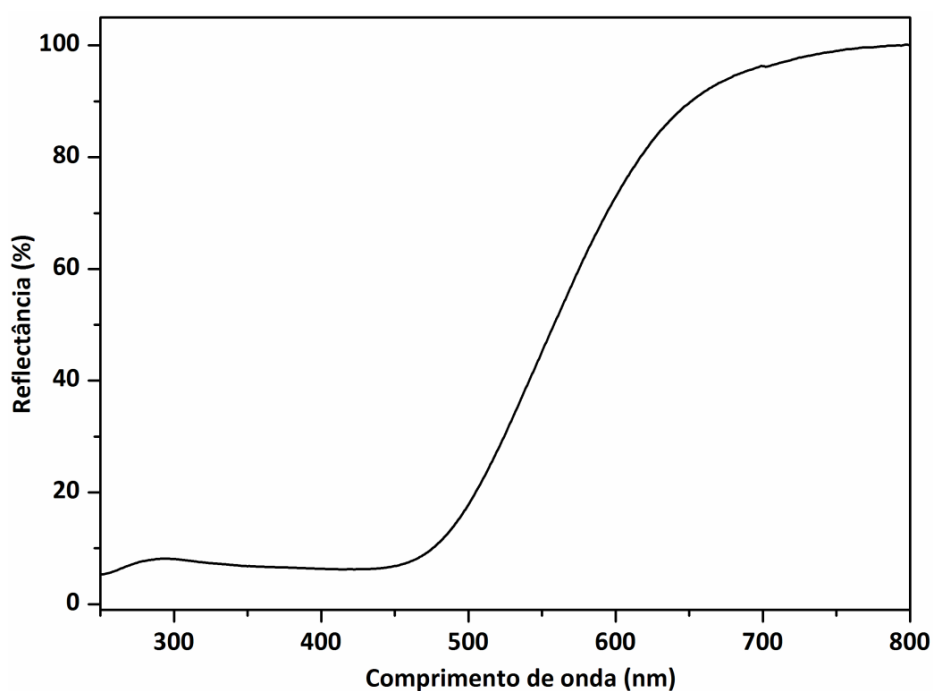


Figura 38. Espectro de reflectância difusa do composto $[\text{Cu}_6\text{In}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SeR})_6(\mu_3\text{-SeR})_4\text{Br}(\text{Br}/\text{SeR})]$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) (**11**) na região do UV-Vis.

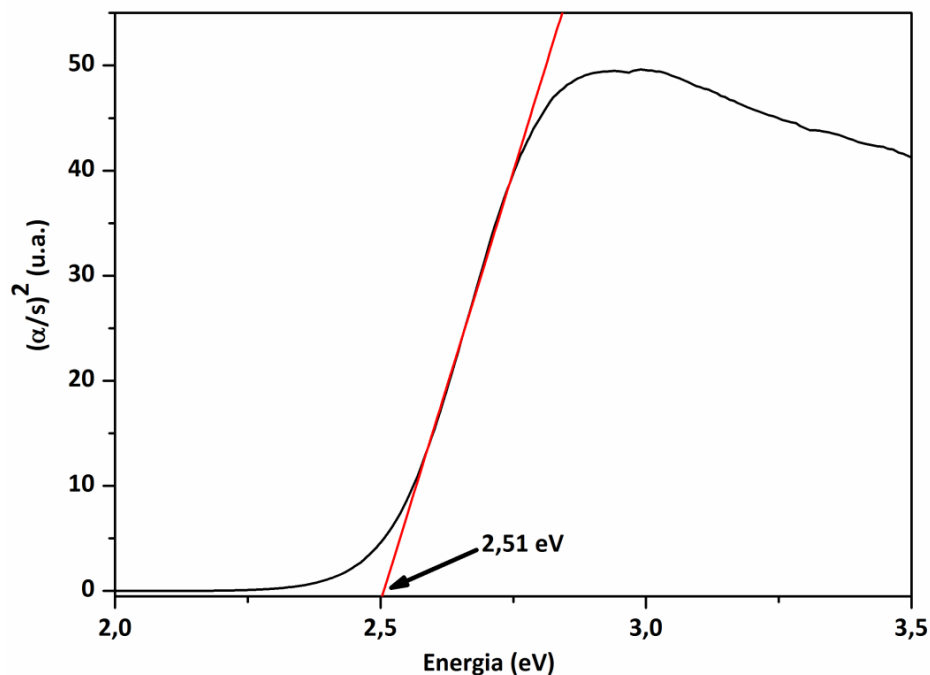


Figura 39. Espectro de absorção do composto $[\text{Cu}_6\text{In}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SeR})_6(\mu_3\text{-SeR})_4\text{Br}(\text{Br}/\text{SeR})]$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) (**11**) na região do UV-Vis.

Comparando-se os valores de E_g dos compostos **8**, **9** e **11** (Figura 40), seria esperado o menor valor para o composto **11** devido ao seu maior núcleo, conforme já citado anteriormente neste trabalho. Esta premissa é válida com relação ao composto **8** – $[\text{Cu}_2\text{In}(\text{PPh}_3)_2\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_4]$, que possui um núcleo acentuadamente menor e, portanto, um maior valor de *band gap* ótico (2,84 eV). No entanto, com relação ao composto **9** – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$, o valor de E_g é praticamente o mesmo: 2,50 eV para **9** e 2,51 eV para **11** – $[\text{Cu}_6\text{In}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{SeR})_6(\mu_3\text{-SeR})_4\text{Br}(\text{Br}/\text{SeR})]$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$). Este fato pode ser explicado pela pequena diferença de composição entre os compostos: o composto **11** apresenta átomos de bromo ligados aos metais que formam seu núcleo, demonstrando que uma pequena variação na composição do composto pode causar mudanças no valor esperado de *band gap* ótico.

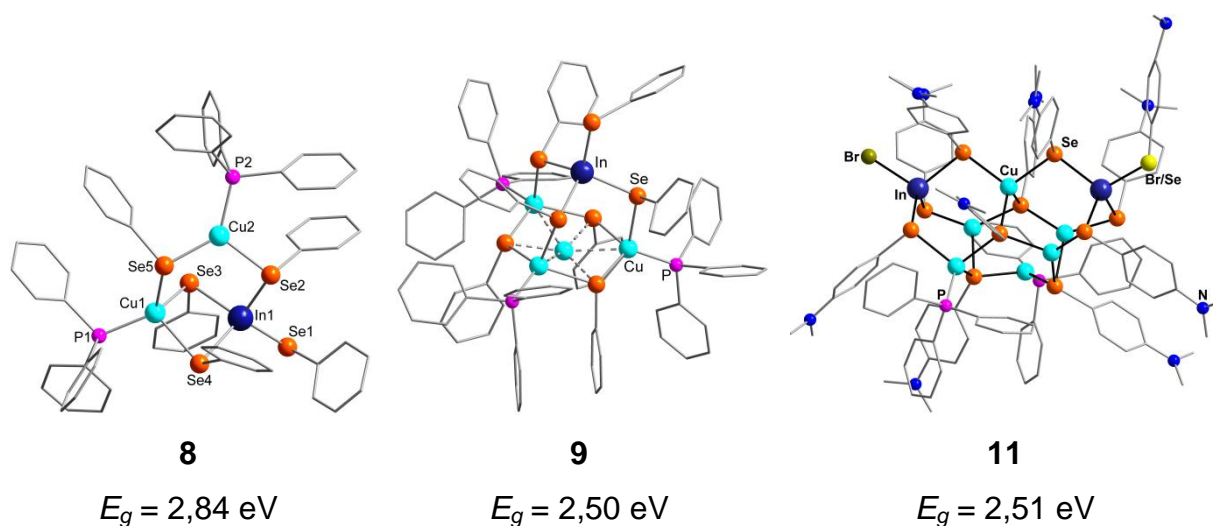


Figura 40. Comparação dos valores de E_g dos compostos **8**, **9** e **11**.

Os compostos que envolvem cobre(I), **7** a **9** e **11**, foram submetidos à técnica de RMN de ^1H . Os espectros correspondentes são apresentados nas Figuras B1 a B4 do Anexo B. Todos os espectros apresentam boa resolução de sinais, tanto para os hidrogênios aromáticos dos grupamentos arílicos quanto para os hidrogênios metílicos dos substituintes NMe_2 presentes no composto **11**, evidenciando o estado de oxidação (I) para os átomos de cobre presentes nos compostos.

4.2.3. Utilização do composto **9** como fotocatalisador para produção de hidrogênio a partir da fotólise da água

Com a intenção de contribuir no desenvolvimento de materiais que possam ser utilizados como fotocatalisadores na produção de hidrogênio a partir da decomposição fotolítica da água utilizando a luz visível, o composto **9** foi utilizado como agente sensibilizador do TiO_2 . O compósito **9a** foi preparado a partir de *iso*-propóxido de titânio(IV) e 5% (mol/mol) do respectivo sensibilizador (composto **9**), conforme descrito na seção 3.2.4. Os experimentos para avaliar o desempenho deste compósito na produção de hidrogênio a partir da fotólise da água foram conduzidos conforme descrito na seção 3.2.5., utilizando-se uma lâmpada de xenônio como simulador solar. Uma análise por Fluorescência de raios X (XRF) do compósito **9a** revelou uma composição percentual em massa de Ti = 20,71%; Se = 16,54%; Cu = 4,83%; In = 2,24%; e P = 1,72%. A proporção aproximada entre os elementos no compósito **9a** é, então, Ti : Se : Cu : In : P = 22 : 11 : 4 : 1 : 3, o que

corresponde à uma molécula do composto **9** – $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$ – para cada 22 moléculas de TiO_2 , aproximadamente.

Com o compósito **9a**, conduziu-se um experimento de fotocatalise durante seis horas, o qual gerou as quantidades de H_2 mostradas na Figura 41.

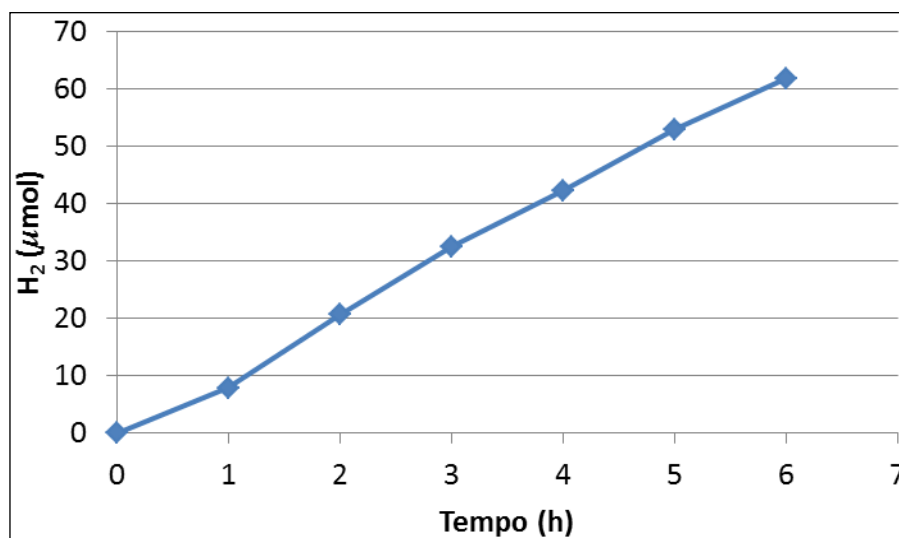


Figura 41. Evolução de H_2 utilizando 0,010 g do compósito **9a** durante 6 horas.

É possível observar na Figura 41 que a quantidade de H_2 produzida em seis horas de fotocatalise é significativamente maior do que a quantidade de hidrogênio produzida por uma possível decomposição do compósito **9a**. Em 2010, Melo relatou experimentos semelhantes envolvendo a utilização de 0,060 g de TiO_2 sensibilizado com CdS como fotocatalisador. A quantidade de H_2 produzida após seis horas de fotocatalise foi então de, no máximo, $30 \mu\text{mol}$.^{10a} Considerando-se os experimentos de Melo, o compósito **9a** produz cerca do dobro de H_2 , com uma quantidade de fotocatalisador seis vezes menor.

Para fins de comparação, realizou-se um novo experimento, seguindo o mesmo procedimento descrito na seção 3.2.5., porém com um tempo total de apenas 2 horas de fotocatalise. Neste experimento, foram obtidas as quantidades de hidrogênio mostradas na Figura 42.

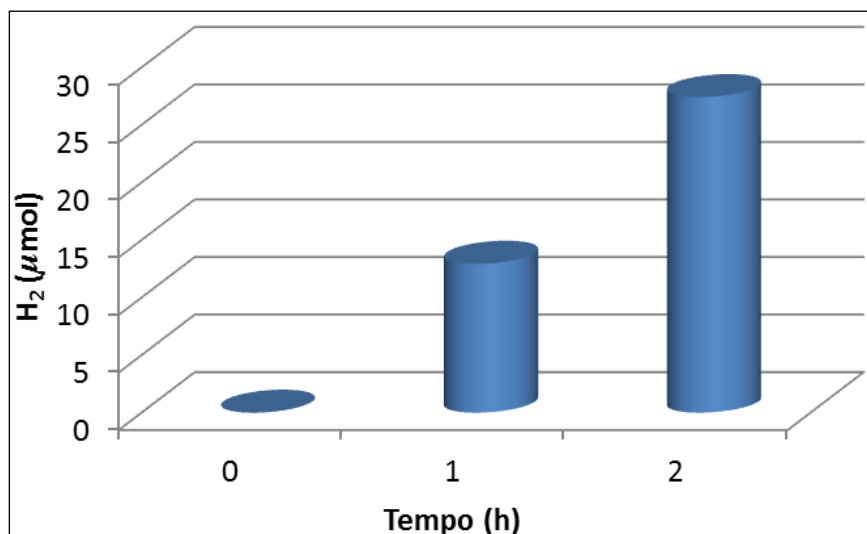


Figura 42. Evolução de H₂ utilizando 0,010 g do compósito **9a** durante 2 horas.

Procedeu-se um segundo experimento comparativo, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, utilizando-se TiO₂ gerado da mesma forma como o compósito **9a**, porém sem o emprego do composto **9** (sensibilizador). As quantidades de hidrogênio geradas utilizando-se TiO₂ não sensibilizado são mostradas na Figura 43.

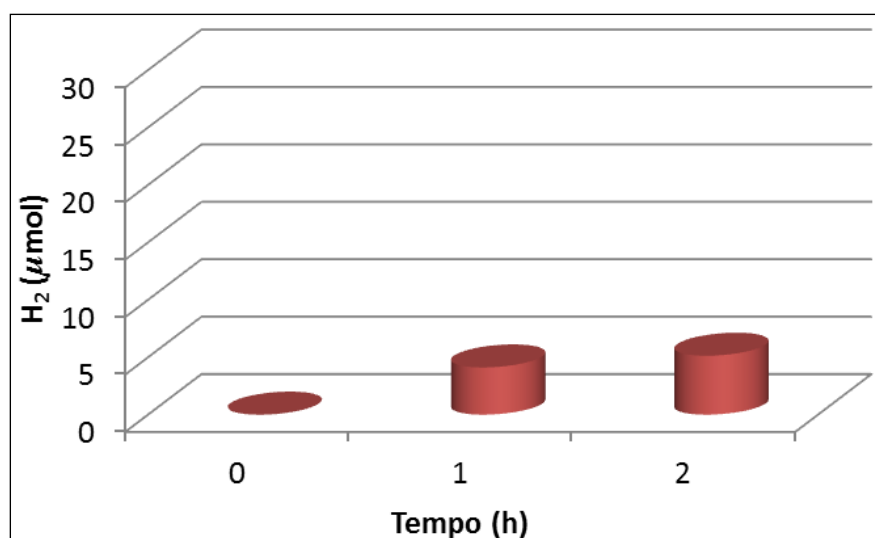


Figura 43. Evolução de H₂ utilizando 0,010 g de TiO₂ não sensibilizado durante 2 horas.

Em um terceiro experimento comparativo, quando se usou o catalisador comercial DEGUSSA P25 (TiO₂ 21nm Sigma-Aldrich), as quantidades de hidrogênio produzidas foram aquelas mostradas na Figura 44.

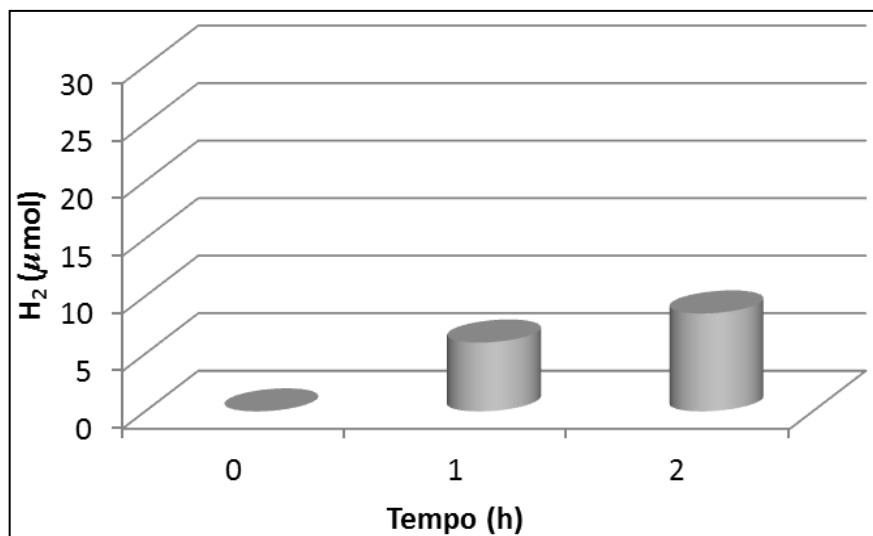


Figura 44. Evolução de H₂ utilizando 0,010 g de DEGUSSA P25 (TiO₂ 21nm Sigma-Aldrich) durante 2 horas.

Analisando-se os resultados dos experimentos de fotocatalise (Figuras 42, 43 e 44), fica claro o desempenho promissor do composto **9a** como fotocatalisador, indicando que a sensibilização do TiO₂ com o composto **9** é uma forma eficiente de melhorar a produção de H₂ a partir da fotólise da água utilizando a luz visível.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões

O trabalho desenvolvido permitiu sintetizar racionalmente derivados de índio com calcogênios, tanto derivados organometálicos quanto *clusters*, considerando-se sempre a relação de dureza entre os reagentes empregados.

Em um primeiro momento foi possível explorar uma rota de síntese para compostos inéditos derivados de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ contendo dicalcogenoéteres como ligantes. Tanto o calcogênio (E) quanto o número de átomos de carbono (n) entre os átomos de calcogênio nos ligantes dicalcogenoéteres – $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$ – pode variar, dando origem a diferentes compostos, mas seguindo a mesma metodologia de síntese. Quando $n = 1$, o produto final da reação depende da relação estequiométrica utilizada entre $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ e RECH_2ER . Quando $E = \text{Te}$ e a relação estequiométrica é de 1:1 (organometálico:ligante), obtém-se um composto contendo apenas um átomo de In (composto **4**). Já quando a relação estequiométrica entre o organometálico e o ligante diteluroéter é 2:1, obtém-se o composto bimetálico **5**. Para $E = \text{Se}$, observa-se a mesma tendência de reação quando a relação $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}:\text{RSeCH}_2\text{SeR}$ é 1:1 (obtenção do composto **2**), porém não é possível isolar o produto da reação quando esta relação é de 2:1. Para $n = 3$, obtém-se compostos bimetálicos tanto para $E = \text{Se}$ quanto para $E = \text{Te}$ (compostos **1** e **3**). Já com relação ao grupamento orgânico (R) ligado ao calcogênio, a substituição de Ph por *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ não traz nenhuma alteração na metodologia de síntese, levando à obtenção do composto **6** como esperado.

Não foi possível a determinação exata da estrutura cristalina dos compostos **1** a **6** através da técnica de Difração de raios X em monocristal, porém os compostos foram identificados e caracterizados através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear e Espectrometria de Massas. A dificuldade de cristalização destes compostos pode estar relacionada a uma possível decomposição dos mesmos em solução. Outro fator que pode ser relacionado é a possibilidade de formação de agregados intermoleculares bastante insolúveis na presença dos solventes

utilizados. Isto também pode explicar o fato de alguns compostos não apresentarem sinais no RMN de calcogênio.

Com relação à síntese de derivados de calcogenolatos de In^{III} , este trabalho proporcionou a obtenção de cinco novos *clusters* ternários $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$) através de reações baseadas na diferença do caráter duro/macio dos centros metálicos e dos ligantes envolvidos, tanto para $\text{E} = \text{S}$ quanto para $\text{E} = \text{Se}$. O fato de nenhum dos três compostos derivados de $\text{In}(\text{EPh})_3$ e $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_m\text{Cl}$ (**7**, **8** e **9**) conter o íon cloreto na sua estrutura sugere que uma provável força motriz da reação seja a formação de espécies InCl_3 e derivados como Cl_2InEPh ou $\text{ClIn}(\text{EPh})_2$, uma vez que o íon cloreto apresenta maior afinidade pelo centro duro – In^{III} – enquanto os íons calcogenolato apresentam maior afinidade pelo centro macio de Cu^{I} . Outra evidência disto é a presença de apenas um átomo de índio em cada composto.

A utilização de diferentes temperaturas para sintetizar os compostos também é um fator relevante, pois a utilização de uma temperatura maior para a síntese do composto **9** em relação à síntese do composto **8** levou a um *cluster* de maior nuclearidade (composto **9**). Quando se utiliza Ag^{I} no lugar de Cu^{I} , foi possível isolar apenas um *cluster*, derivado de $\text{In}(\text{SPh})_3$ (composto **10**, um *cluster* ternário $\text{In}^{\text{III}}\text{-S-Ag}^{\text{I}}$). O composto **10**, que é análogo ao composto **7** (um *cluster* ternário $\text{In}^{\text{III}}\text{-S-Cu}^{\text{I}}$), foi obtido utilizando-se uma temperatura mais elevada em relação a temperatura utilizada na obtenção do composto **7**. A partir disto, pode-se dizer que quando a diferença de dureza entre os átomos metálicos envolvidos é muito grande, a formação de *clusters* não é favorecida, mesmo em altas temperaturas.

Para a utilização de grupamentos arílicos substituídos, como $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$, foi necessária a utilização do derivado $\text{BrIn}(p\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2$. Este derivado segue a mesma tendência de reação observada na síntese dos compostos **7** a **9**, levando à obtenção do composto **11** através da diferença de dureza entre In^{III} e Cu^{I} . A presença do grupamento ativante NMe_2 no anel aromático aumenta a disponibilidade eletrônica no átomo de selênio permitindo, assim, a ocorrência de pontes $\mu_3\text{-SeR}$ capazes de manter unidos um maior número de átomos metálicos, e resultando na obtenção de um *cluster* de maior nuclearidade (composto **11**) em relação aos derivados contendo o grupamento fenila (compostos **7** a **9**).

A possibilidade de controlar o tamanho dos *clusters* formados através da metodologia proposta neste trabalho levou à obtenção de compostos com diferentes valores de *band gap* ótico (E_g). De acordo com o valor de E_g , é possível direcionar os compostos para diferentes aplicações. Neste sentido, demonstrou-se que o composto **9** tem potencial promissor para participar como agente sensibilizador do dióxido de titânio na produção de hidrogênio a partir da fotólise da água utilizando a luz visível.

5.2. Perspectivas de continuidade

O trabalho descrito nesta tese, embora já bastante explorado, permite perspectivas de continuidade.

Com relação aos derivados de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ com ligantes dicalcogenoéteres – $\text{RE}(\text{CH}_2)_n\text{ER}$, é pertinente fazer um estudo destes em solução. Uma possível instabilidade dos compostos **1** a **6** em solução pode ser objeto de estudos a luz da química orgânica para averiguar o emprego dos compostos **1** a **6** como promotores de reações de formação de moléculas orgânicas, como descrito por Peppe e colaboradores em 2009.⁷

Além disso, a utilização simultânea de ligantes bidentados duros – como *bisfosfinóxidos*, $\text{OP}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Ph})_2\text{O}$ – e macios pode ser também estudada a fim de investigar a formação de arranjos bi ou tridimensionais, e até mesmo a formação de arranjos metal-orgânicos, como pode ser visto na Figura 45.

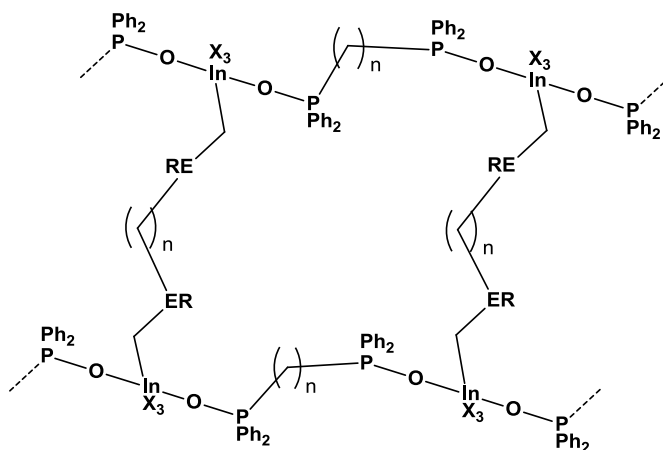


Figura 45. Sugestão de estrutura para o produto da reação dos compostos **1** a **6** com ligantes bidentados duros (*bisfosfinóxidos*).

No que tange a síntese de *clusters* $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$, cabe ainda estudar o emprego de calcogenolatos arílicos substituídos na posição *orto*, como aqueles derivados dos dicalcogenetos de diarila mostrados na Figura 46.

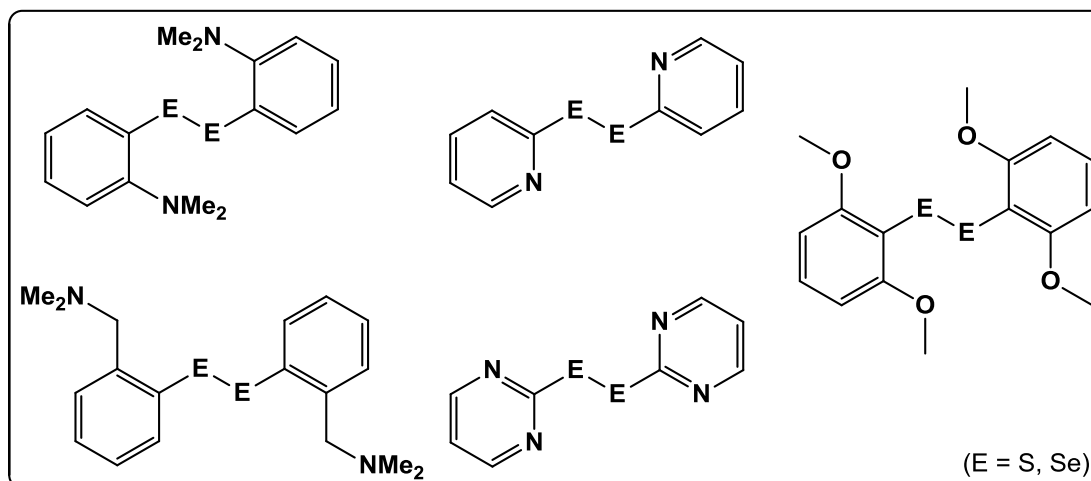


Figura 46. Dicalcogenetos de diarila sugeridos para ampliação da metodologia proposta neste trabalho para síntese de *clusters* $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$.

Acredita-se que o uso destes calcogenolatos possa levar a uma nova gama de *clusters* $\text{In}^{\text{III}}\text{-E-M}^{\text{I}}$, uma vez que podem apresentar os grupamentos na posição *orto* coordenados ao átomo de índio atuando como um ligante quelato (Figura 47).

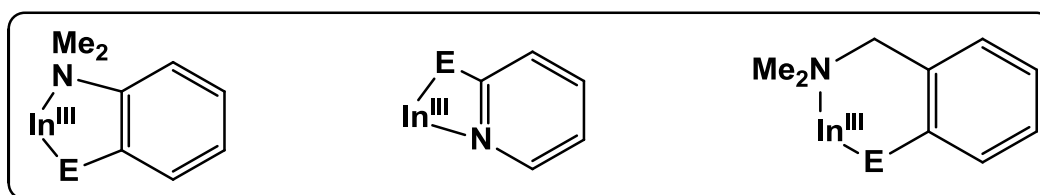


Figura 47. Modos de coordenação esperados para os calcogenolatos propostos anteriormente.

A presença do ligante calcogenolato ligado ao átomo de índio na forma de quelato pode provocar mudanças significativas na metodologia proposta neste trabalho, uma vez que a relação de dureza entre os átomos metálicos envolvidos deixa de ser o único fator atuante no meio de reação. Isto pode levar a um maior número de átomos de índio presentes na estrutura dos *clusters*, a obtenção de *clusters* $\text{In}^{\text{III}}\text{-Se-Ag}^{\text{I}}$, ou ainda, permitir a utilização de metais ainda mais macios como Au^{I} .

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Enghag, P. *Encyclopedia of the Elements: Technical Data, History, Processing and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Alemanha, 2004.
2. Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*. Fifth Edition; W. H. Freeman and Company: New York, 2010.
3. Shen, Z.-L.; Wang, S.-Y.; Chok, Y.-K.; Xu, Y.-H.; Loh, T.-P. *Chem. Rev.* **2013**, 271.
4. das Chagas, R. P. *Estudo da aplicação de brometo de índio(I) em reações para a formação de ligações carbono-carbono*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, Brasil, 2011.
- 5.eppe, C. *Curr. Org. Synth.* **2004**, 1, 227.
6. (a)eppe, C.; das Chagas, R. P.; Burrow, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3441; (b)eppe, C.; Mello, P. de A.; das Chagas, R. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2335; (c)eppe, C.; das Chagas, R. P. *Synlett* **2006**, 605; (d)eppe, C.; das Chagas, R. P. *Synlett* **2004**, 1187.
- 7.eppe, C.; de Andrade, F. M.; Vargas, J. P.; Mello, M. de A.; Barcellos, R. A.; Burrow, R. A.; da Silva, R. M. S. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2228.
8. (a) Tyrrell, S.; Behrendt, G.; Nockemann, P. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4495; (b) Santner, S.; Dehnen, S. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1188; (c) Fernando, A.; Weerawardene, K. L. D. M.; Karimova, N. V.; Aikens, C. M., *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6112; (d) Zhang, Y.; Ozoliņš, V.; Morelli, D.; Wolverton, C. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3427; (e) You, Z.; Bergunde, J.; Gerke, B.; Pöttgen, R.; Dehnen, S. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 12512; (f) Wu, T.; Zhang, Q.; Hou, Y.; Wang, L.; Mao, C.; Zheng, S.-T.; Bu, X.; Feng, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10250; (g) Coughlan, C.; Singh, A.; Ryan, K. M. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 653.
9. Ma, Y.; Wang, X.; Jia, Y.; Chen, X.; Han, H.; Li, C. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9987.
10. (a) Melo, M. de O. *Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA, Brasil, 2010; (b) Strataki, N.; Bekiari, V.; Kondorides, D. I.; Lianos, P. *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, 77, 184.
11. da Silva, P. M. *Nanotubos de TiO₂ aplicados a geração de H₂ a partir da fotólise da água*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS/Brasil, 2013.
12. Dahl, M.; Liu, Y.; Yin, Y. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9853.

13. Kluge, O.; Krautscheid, H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6655.
14. Albero, J.; Clifford, J. N.; Palomares, E. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *263-264*, 53.
15. Mallik, M. A.; Afzaal, M.; O'Brien, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4417.
16. Kuchta, M. C.; Rheingold, A. L.; Parkin, G. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 957.
17. Annan, T. A.; Kumar, R.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G.; Chadha, R. K. *Polyhedron* **1989**, *8*, 865.
18. (a)eppe, C.; Nóbrega, J. A.; Hernandez, M. Z.; Longo, R. L.; Tuck, D. G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 68; (b) 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. (a) de Andrade, F. M.; Massa, W.; Peppe, C.; Uhl, W. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1294; (b) Felix, L. D.; 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; (c) de Souza, A. C.; Peppe, C.; Tian, Z. G.; Tuck, D. G. *Organometallics* **1993**, *12*, 3354.
20. Stieler, R. *Síntese e análise estrutural de clusters binários e ternários derivados de bis(fenilselenolato) de mercúrio - Hg(SePh)₂*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS/Brasil, 2012.
21. Hirpo, W.; Dhingra, S.; Sutorik, A. C.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1597.
22. Ng, M. T.; Vittal, J. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10147.
23. Margulieux, K. R.; Sun, C.; Zakharov, L. N.; Holland, A. W.; Pak, J. J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3959.
24. Ahlrichs, R.; Crawford, N. R. M.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Hampe, O.; Kappes, M. M.; Olkowska-Oetzel, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 345.
25. Williams, M.; Okasha, R. M.; Nairn, J.; Twamley, B.; Afifi, T. H.; Shapiro, P. J. *Chem. Commun.* **2007**, 3177.
26. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. Third Edition; Pergamon Press: Grã Bretanha, 1988.
27. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
28. Brandenburg, K.; Putz, H. *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization - Crystal Impact 3.2k*; Bonn/Alemanha.
29. Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849.

30. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
31. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
32. Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
33. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
34. Allouche, A.-R. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174.
35. Tirloni, B.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Piquini, P.; Hörner, M. *New J. Chem.* **2014**, *38*.
36. Reich, H. J.; Cohen, M. L.; Clark, P. S. *Organic Syntheses* **1988**, *Coll. Vol. 6*, 533.
37. Haller, W. S.; Irgolic, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 97.
38. Bublitz, F. *Síntese e caracterização de novos compostos derivados de bis(4-aminobenzenoselenolato) de mercúrio(II) e bis(4-N,N-dimetilaminobenzenoselenolato) de mercúrio(II)*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS/Brasil, 2014.
39. Patai, S.; Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*. John Wiley & Sons: Nova York, 1987; Vol. 2.
40. Kumar, R.; Mabrouk, H. E.; Tuck, D. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1045.
41. Yu, Z.; Tan, L.-S.; Fossum, E. *Arkivoc* **2009**, (xiv), 255.
42. Stein, R. A.; Knobler, C. *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (2), 242.
43. Wu, J. C.-S.; Chen, C.-H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *163*, 509.

44. (a) *SciFinder Web* - American Chemical Society, 12 de maio de 2015, às 14:15 horas; (b) *Cambridge Structural Database - CSD version 5.36 updates (November, 2014)*, Cambridge Crystallographic Data Centre, 11 e 12 de maio de 2015.
45. (a) Duddeck, H.; Wagner, P.; Rys, B. *Magnetic Resonance in Chemistry* **1993**, *31*, 736; (b) Gulliver, D. J.; Hope, E. G.; Levason, W.; Murray, S. G.; Potter, D. M.; Marshall, G. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 429.
46. Hope, E. G.; Kemmitt, T.; Levason, W. *Organometallics* **1988**, *7*, 78.
47. Briand, G. G.; Davidson, R. J.; Decken, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9914.
48. Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581.
49. Ho, T.-L. *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 1.
50. Hahn, T. *International Tables for Crystallography, Vol. A Space-Group Symmetry*. Fifth Edition; Springer: 2005.
51. (a) Tirloni, B. *Síntese e análise estrutural de compostos derivados de calcogenolatos metálicos - MER (M = Hg^{II}, Pd^{II}; E = Se, Te; R = aril)*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS/Brasil, 2013; (b) Xiong, W.-W.; Li, J.-R.; Hu, B.; Tan, B.; Li, R.-F.; Huang, X.-Y. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1200.
52. (a) Sharma, R. K.; Kedarnath, G.; Kushwah, N.; Pal, M. K.; Wadawale, A.; Vishwanadh, B.; Paul, B.; Jain, V. K. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *747*, 113; (b) Lazell, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, J.-H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4479.
53. Xu, C.; Zhang, J.-J.; Chen, Q.; Duan, T.; Leung, W.-H.; Zhang, Q.-F. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *21*, 1.
54. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
55. Batsanov, S. S. *Inorganic Materials* **2001**, *9*, 871.
56. You, S. H.; Hong, K. J.; Lee, B. J.; Jeong, T. S.; Youn, C. J.; Park, J. S.; Baek, S. N. *J. Cryst. Growth* **2002**, *245*, 261.
57. Müller, P.; Herbst-Irmer, R.; Spek, A. L.; Schneider, T. R.; Sawaya, M. R. *Crystal structure refinement: a crystallographer's guide to SHELXL*. First Edition; Oxford University Press: 2006.

ANEXO A – Espectros de massas dos compostos 1 a 6

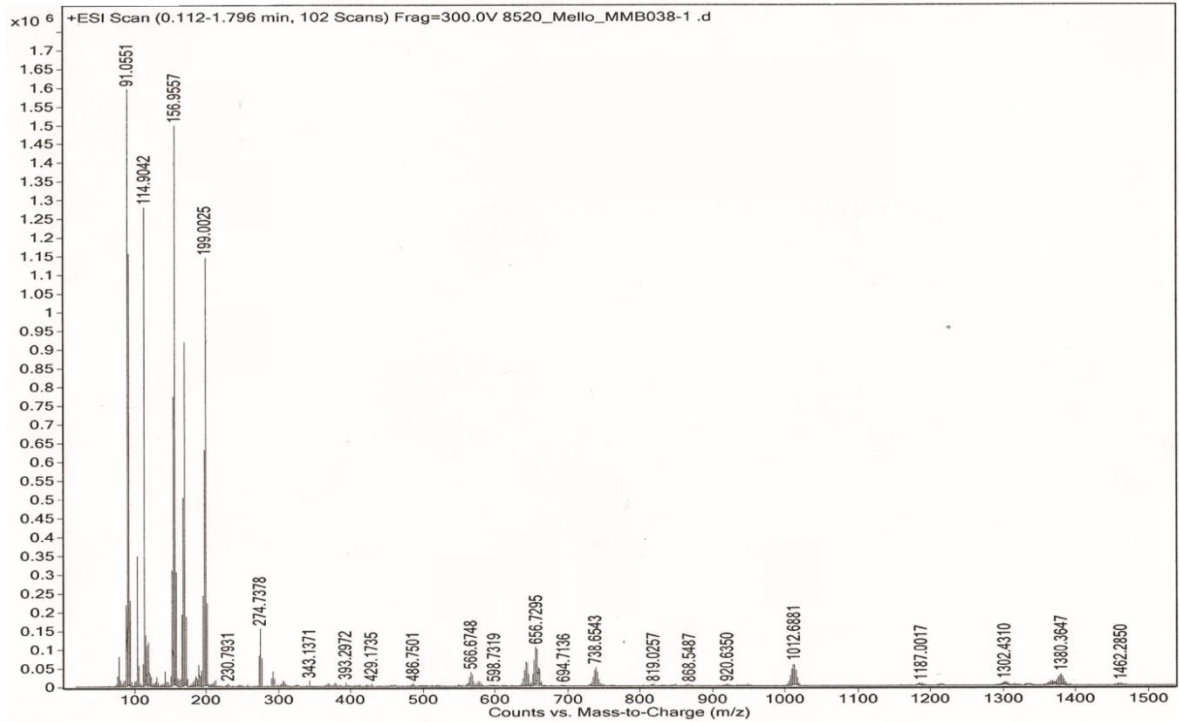


Figura A1. Espectro de massas do composto 1.

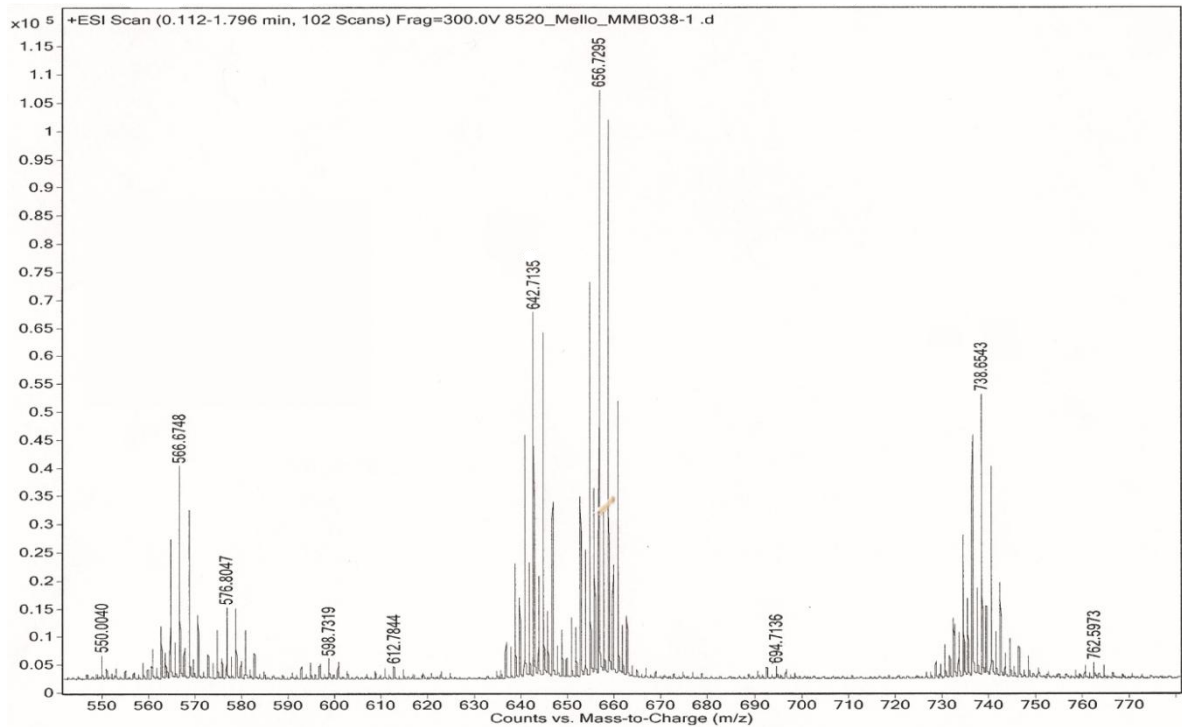


Figura A2. Primeira expansão do espectro de massas do composto 1 evidenciando os fragmentos citados na Tabela 5, seção 4.1.2.

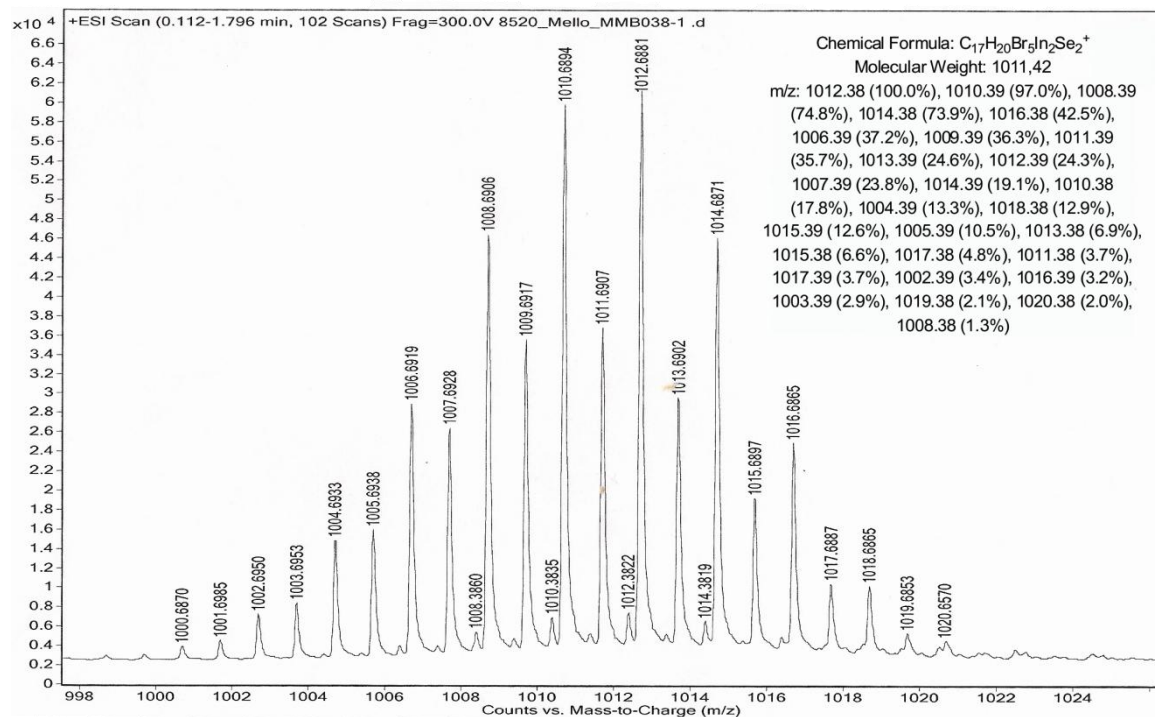


Figura A3. Segunda expansão do espectro de massas do composto 1 evidenciando os fragmentos citados na Tabela 5, seção 4.1.2.

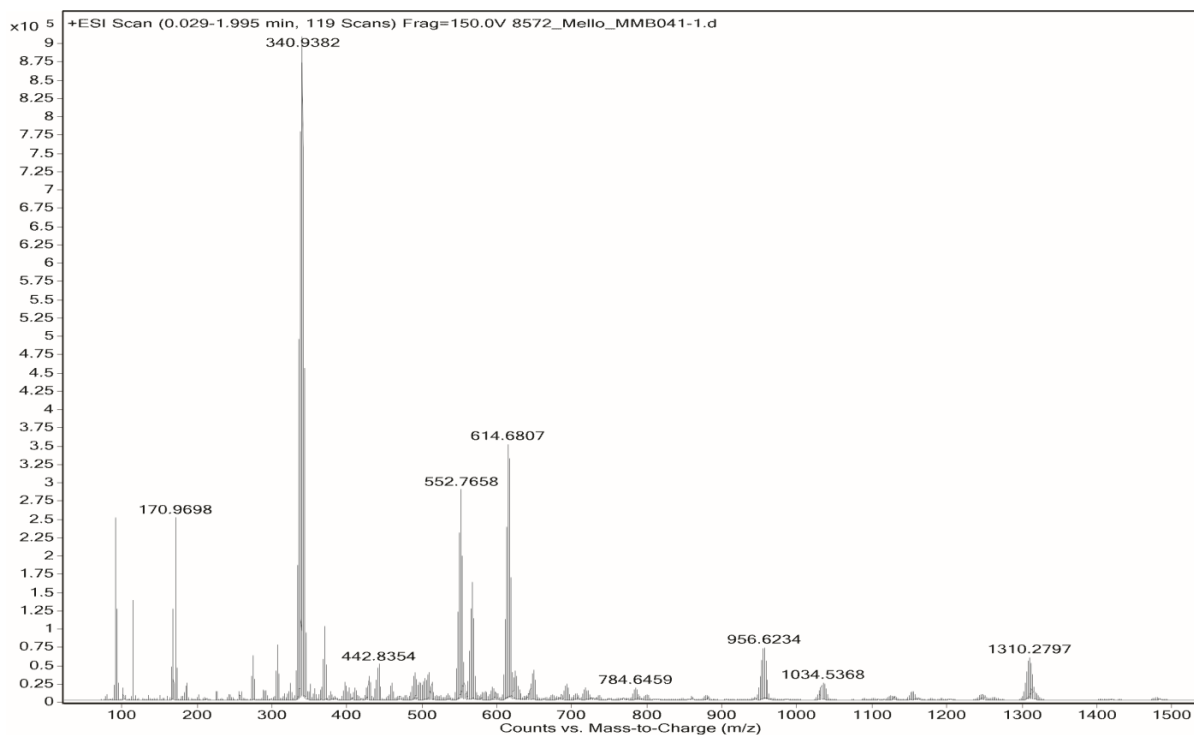


Figura A4. Espectro de massas do composto 2.

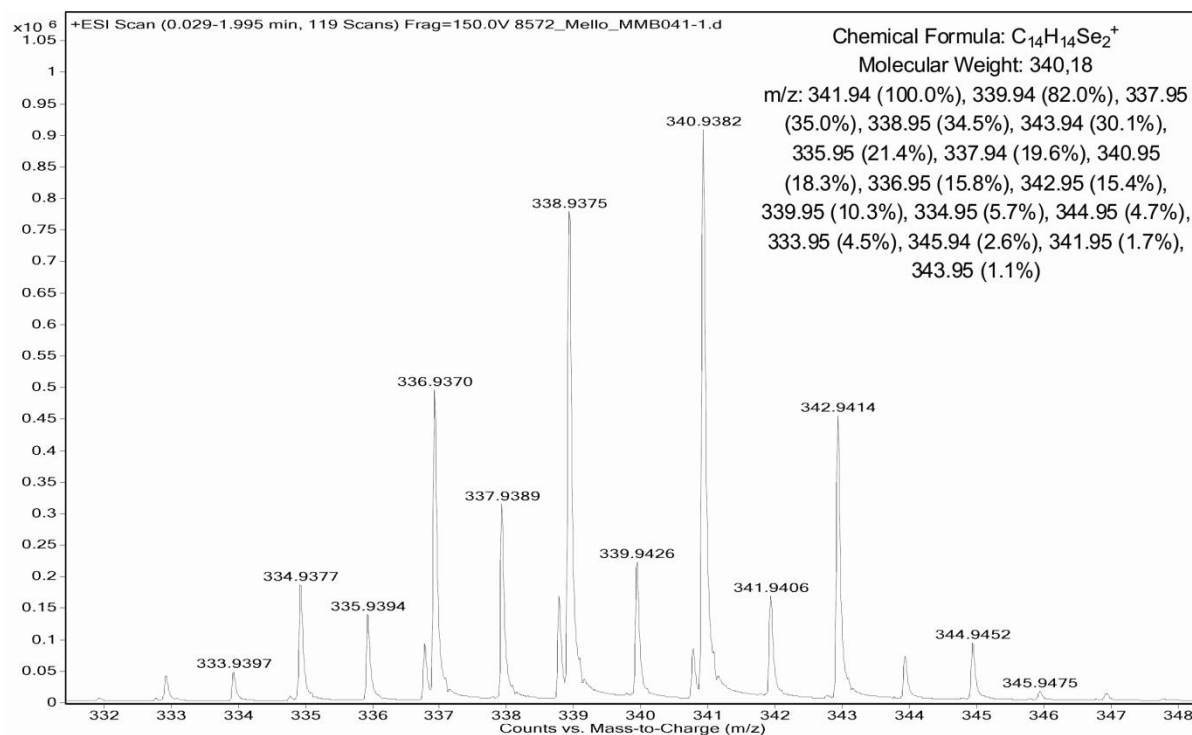


Figura A5. Primeira expansão do espectro de massas do composto **2** evidenciando os fragmentos citados na Tabela 6, seção 4.1.2.

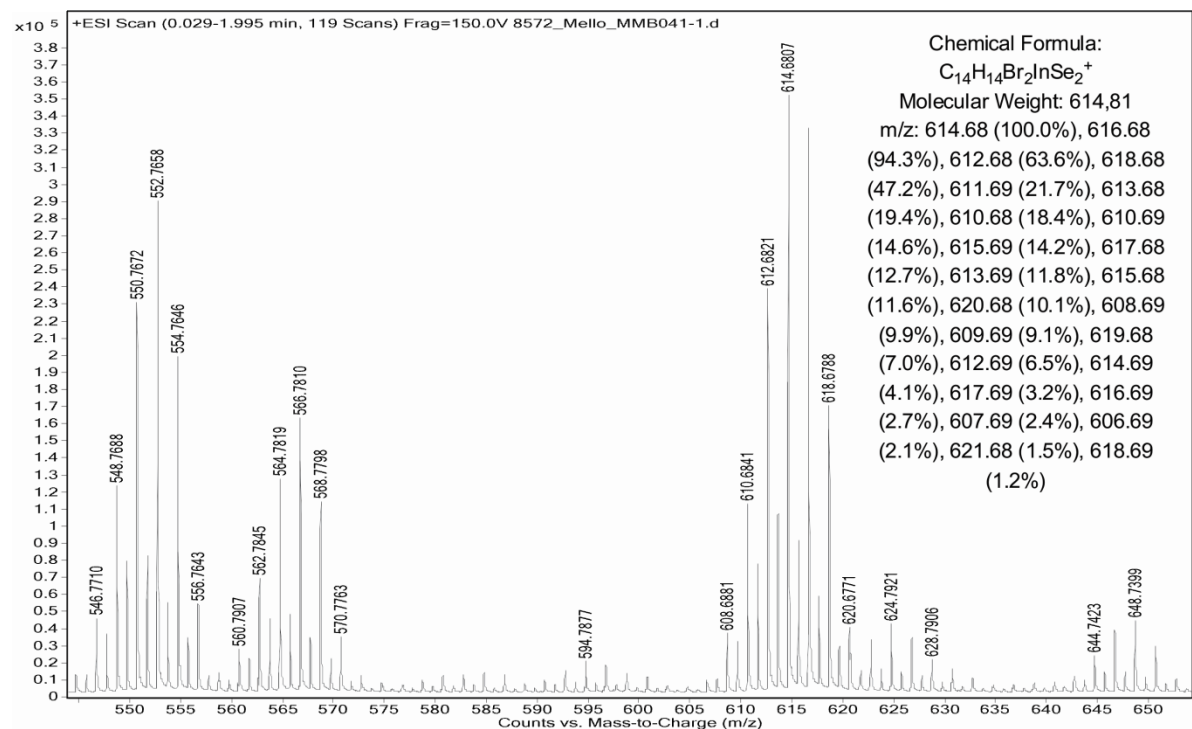


Figura A6. Segunda expansão do espectro de massas do composto **2** evidenciando os fragmentos citados na Tabela 6, seção 4.1.2.

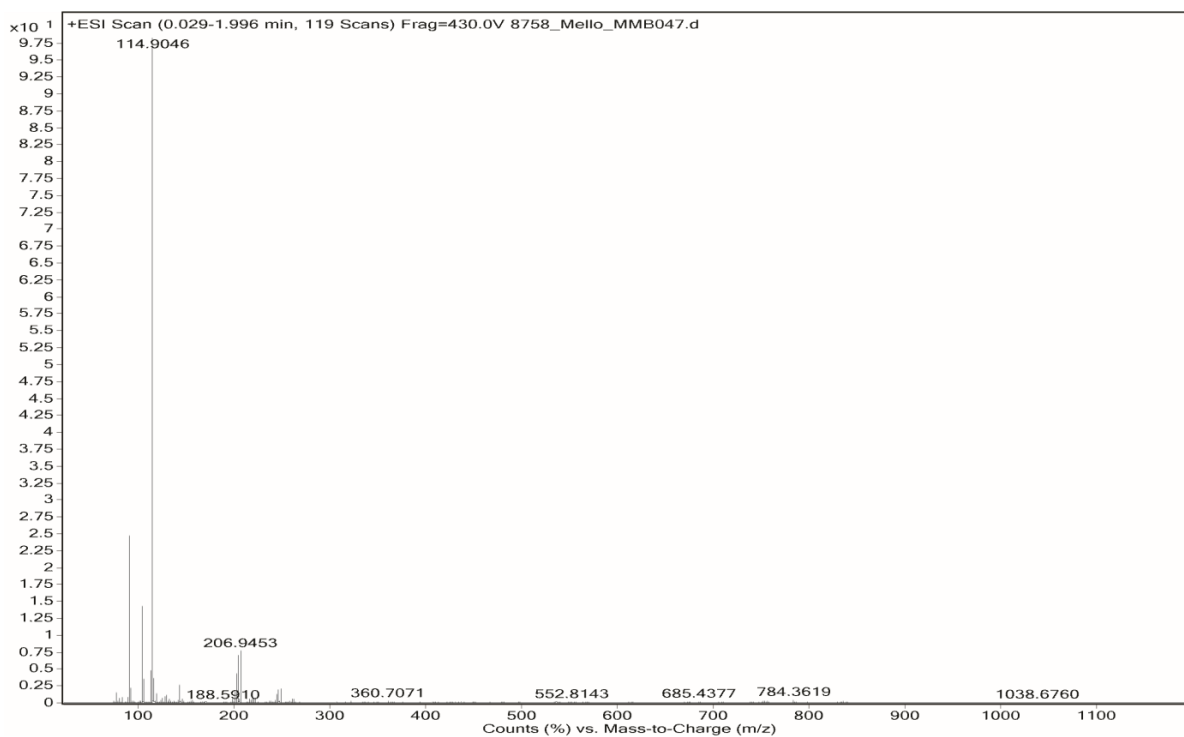


Figura A7. Espectro de massas do composto 3.

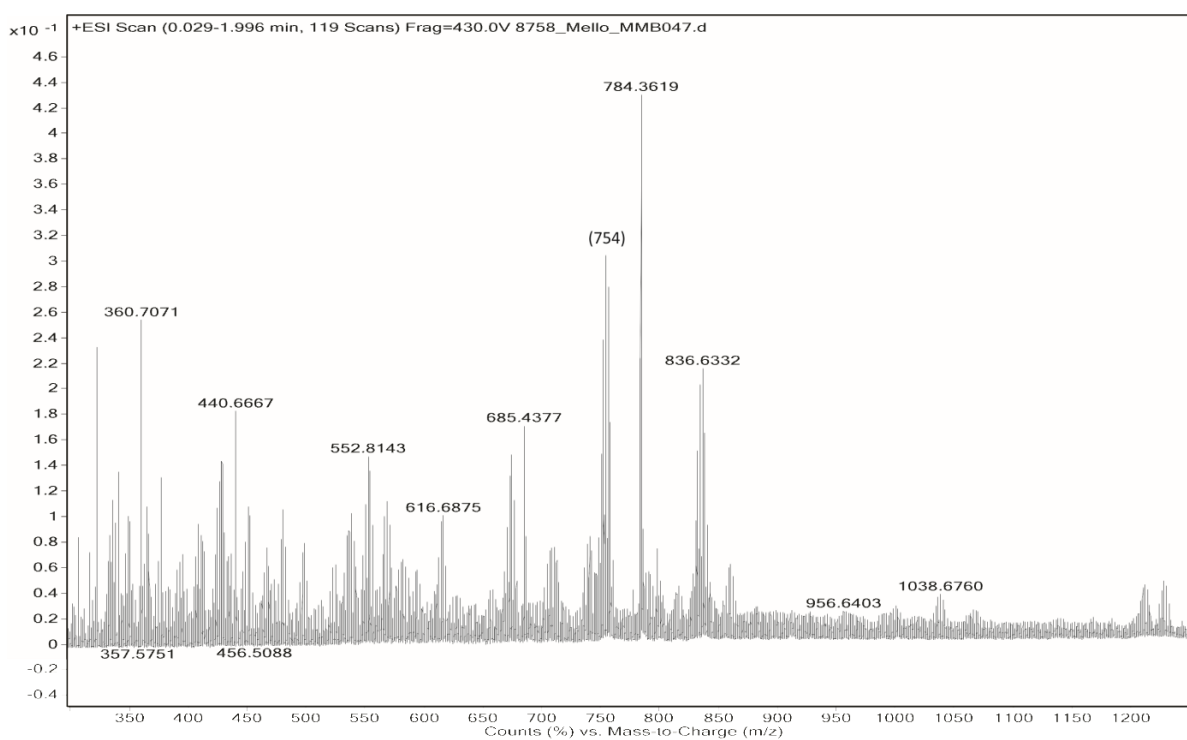


Figura A8. Expansão do espectro de massas do composto 3 evidenciando os fragmentos citados na Tabela 8, seção 4.1.2.

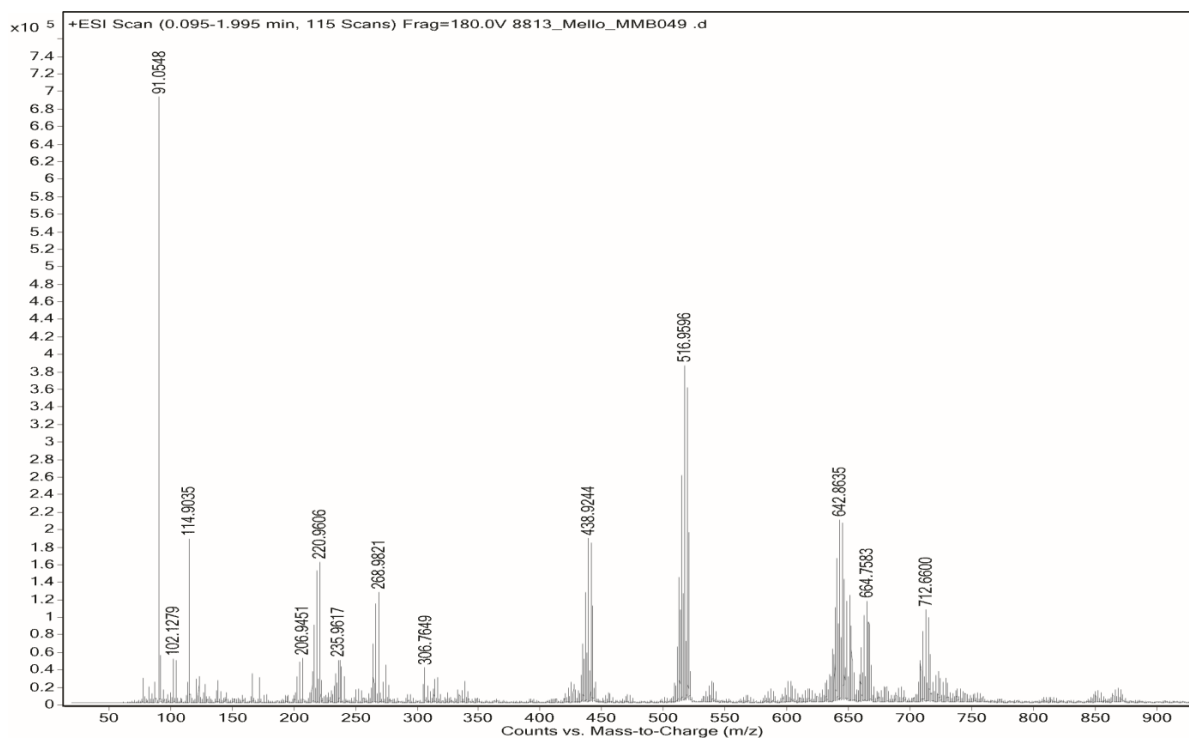


Figura A9. Espectro de massas do composto 4.

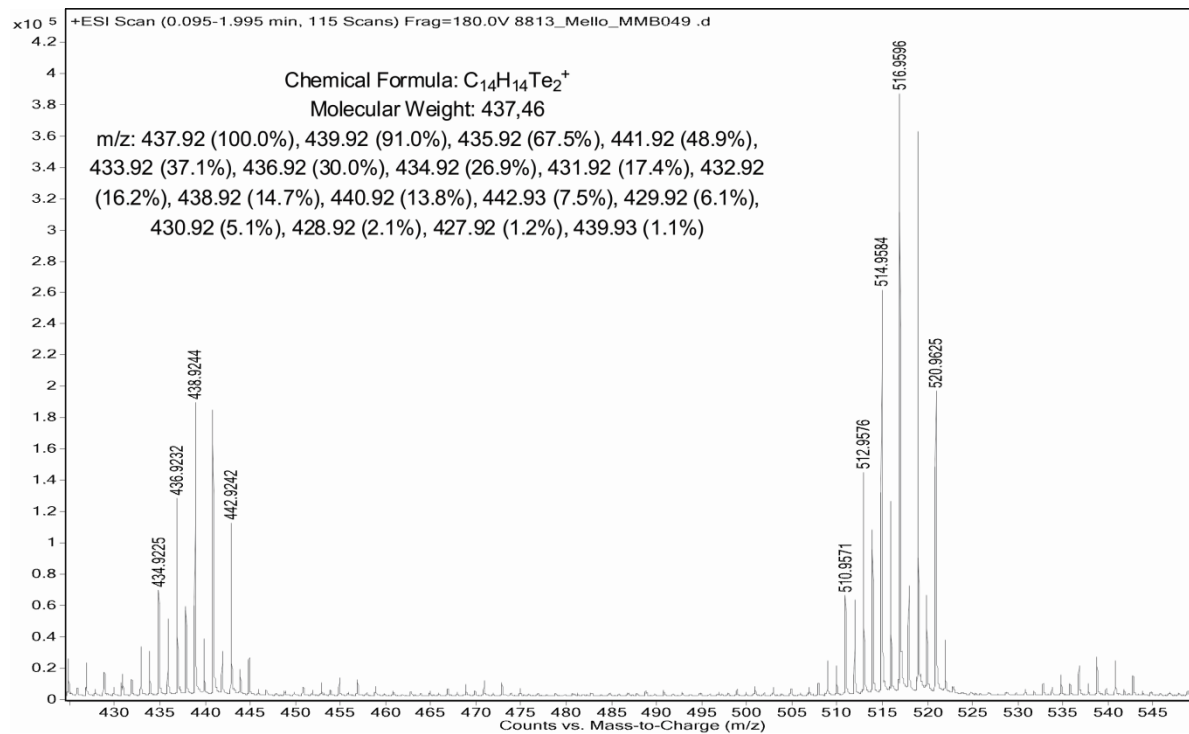


Figura A10. Primeira expansão do espectro de massas do composto 4 evidenciando os fragmentos citados na Tabela 9, seção 4.1.2.

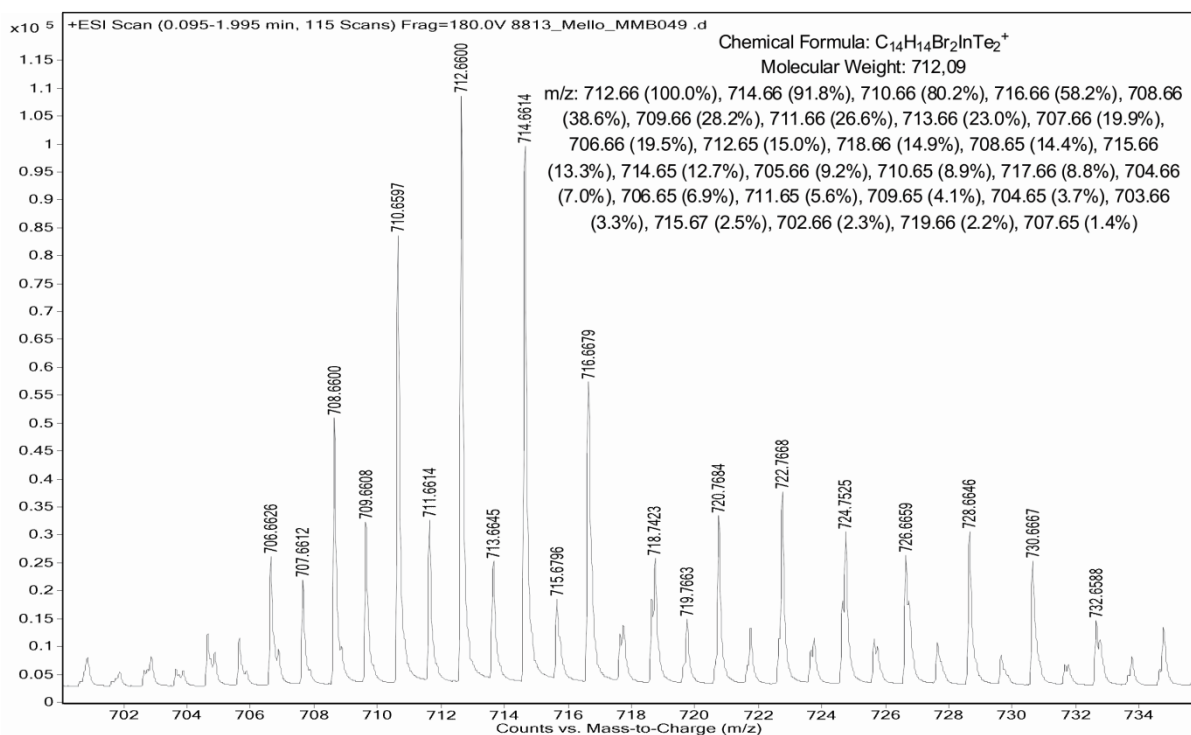


Figura A11. Segunda expansão do espectro de massas do composto 4 evidenciando os fragmentos citados na Tabela 9, seção 4.1.2.

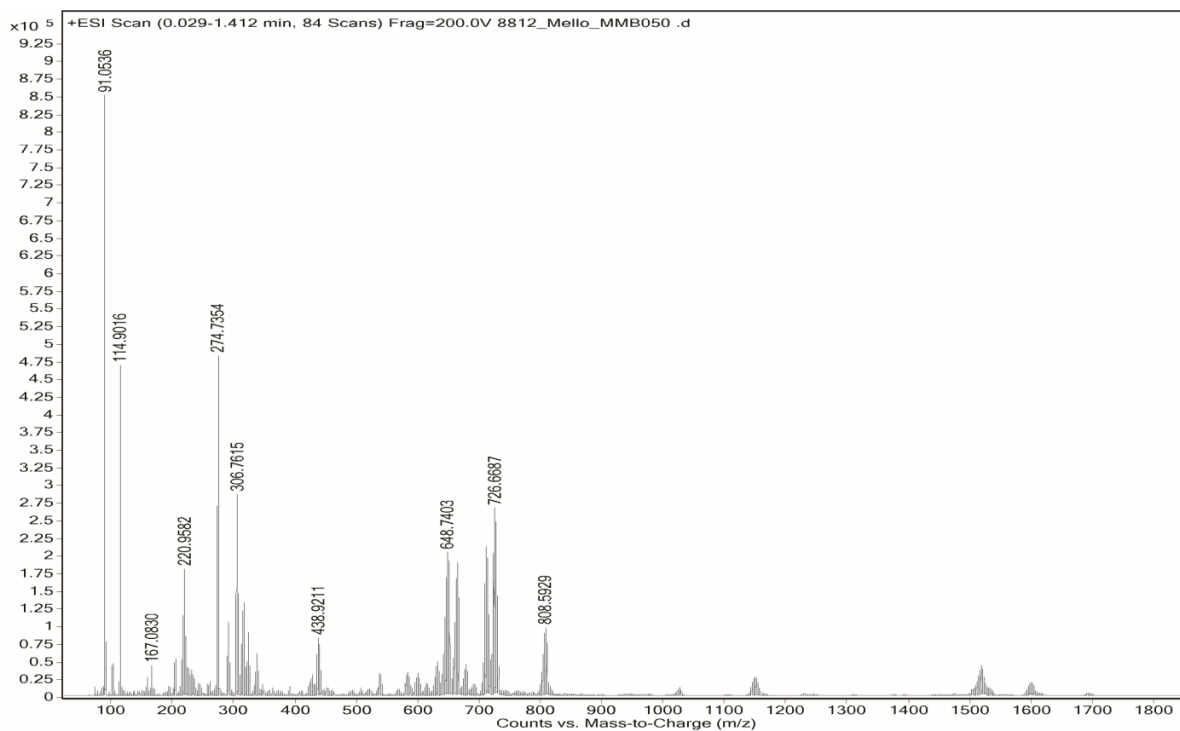


Figura A12. Espectro de massas do composto 5.

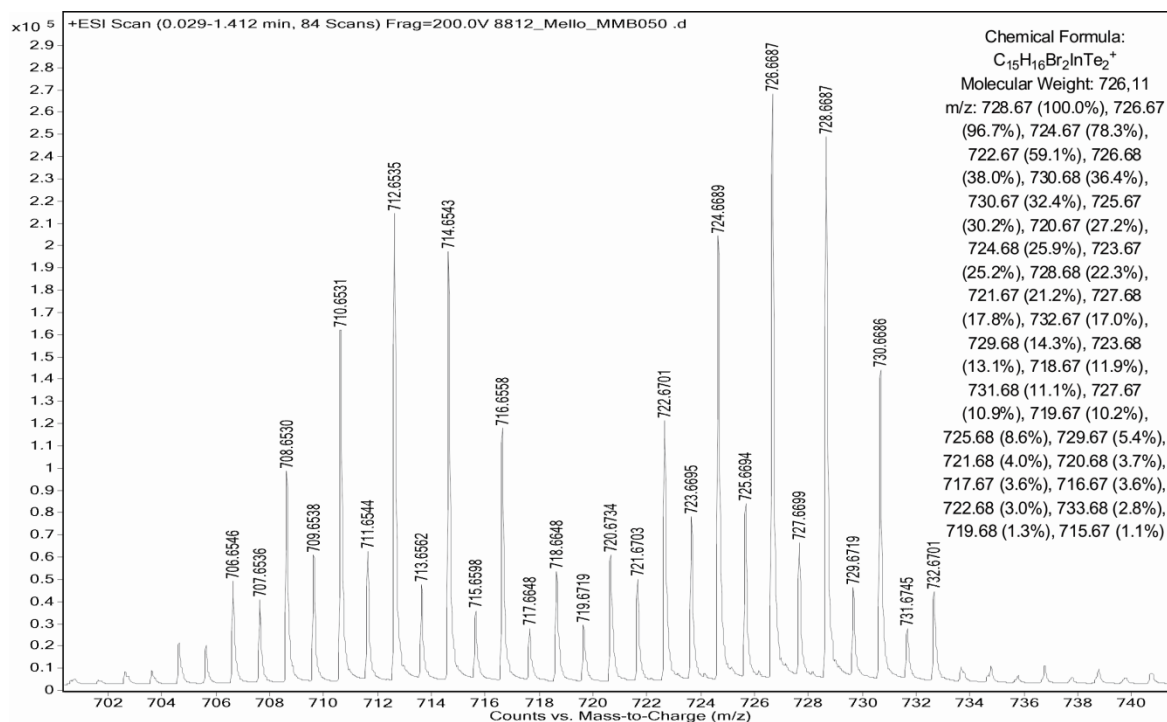


Figura A13. Primeira expansão do espectro de massas do composto **5** evidenciando os fragmentos citados na Tabela 10, seção 4.1.2.

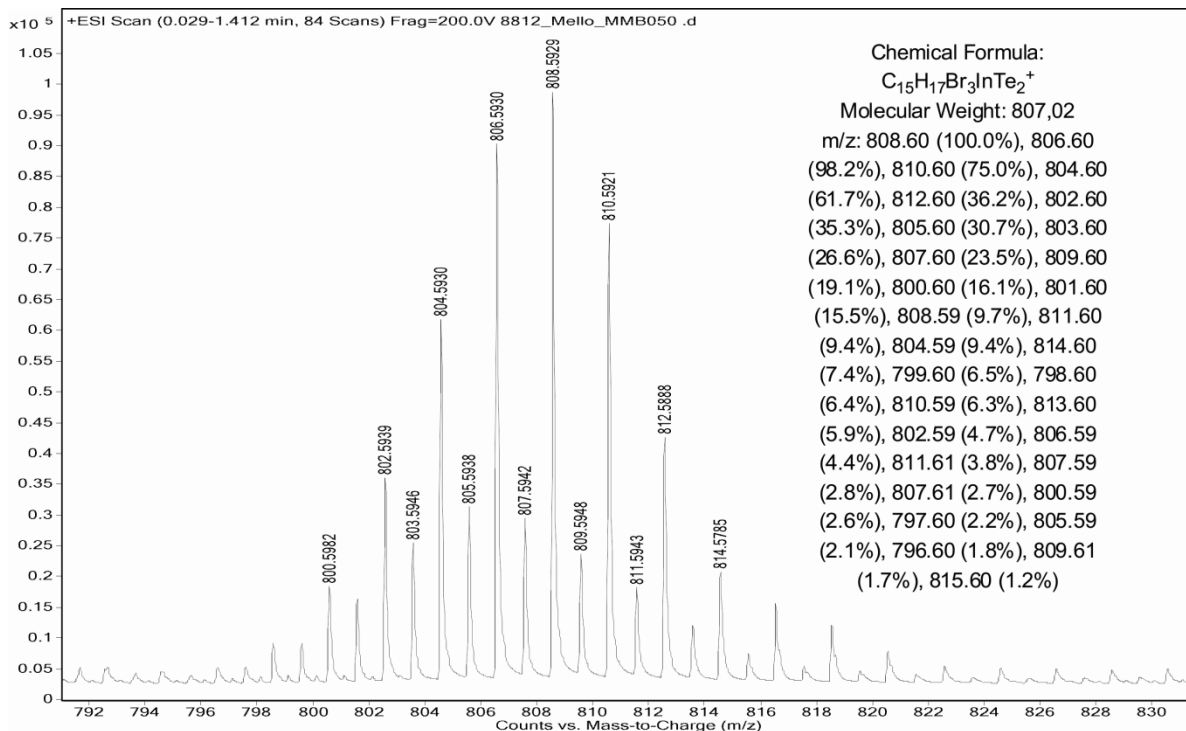


Figura A14. Segunda expansão do espectro de massas do composto **5** evidenciando os fragmentos citados na Tabela 10, seção 4.1.2.

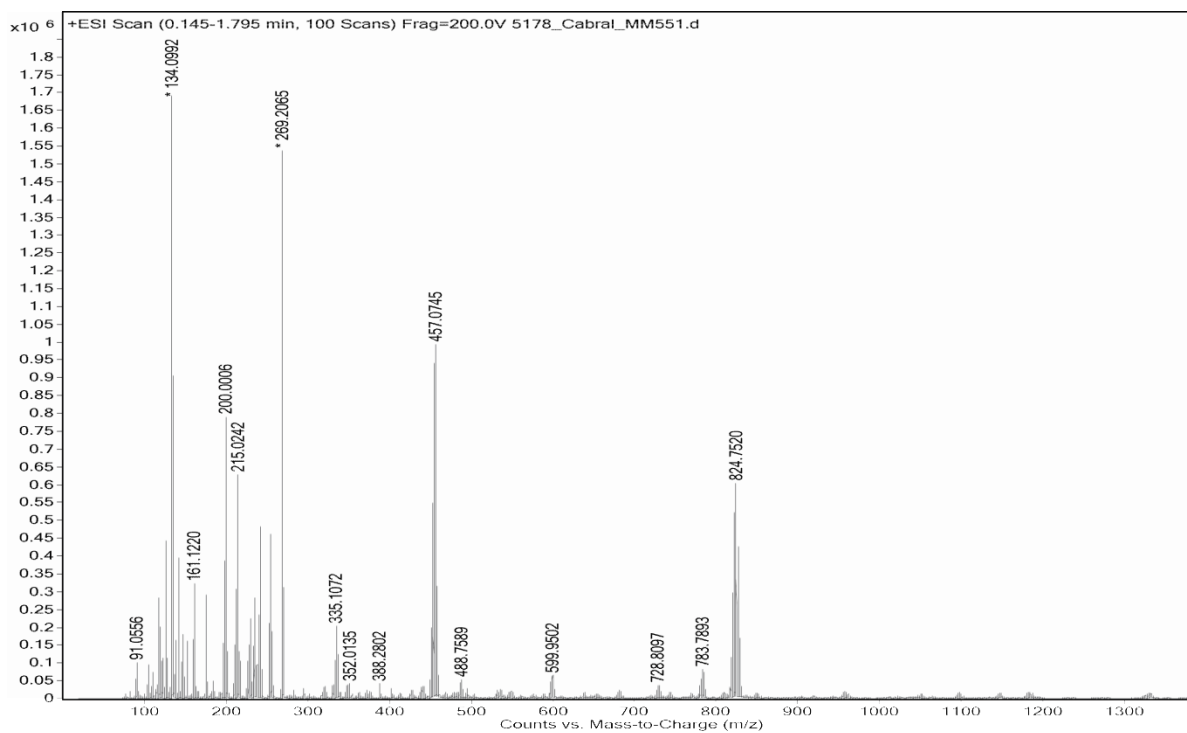


Figura A15. Espectro de massas do composto 6.

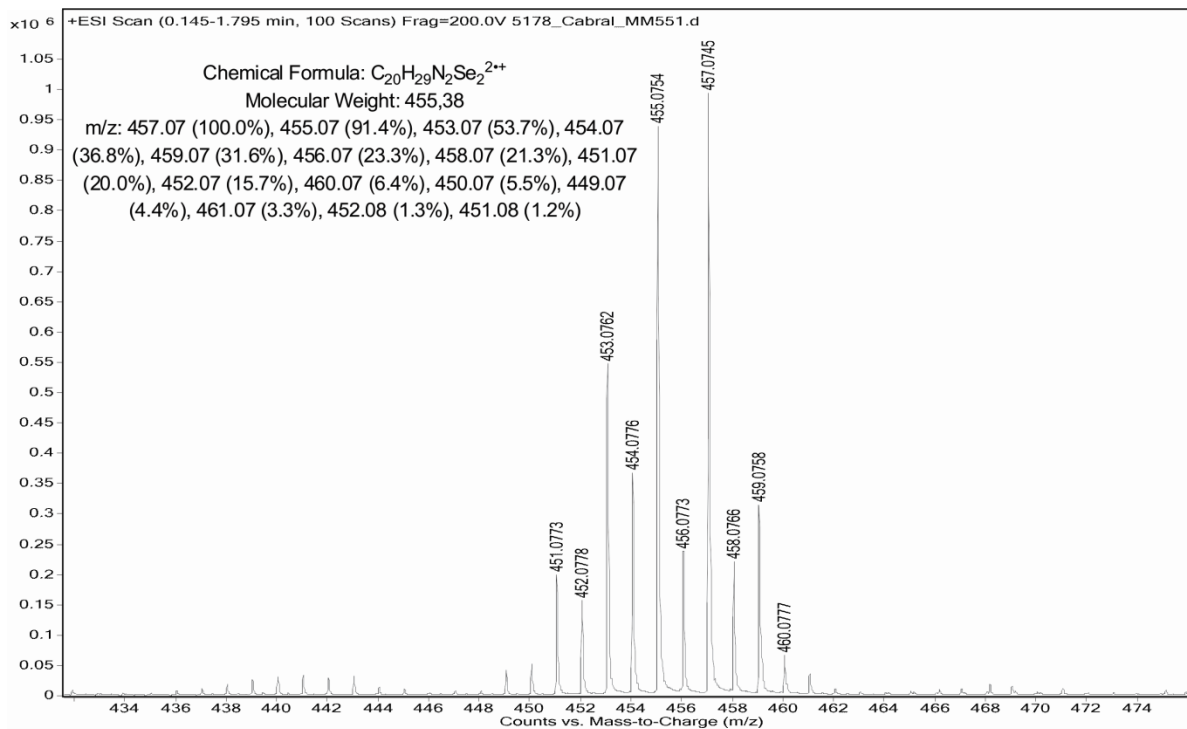


Figura A16. Primeira expansão do espectro de massas do composto 6 evidenciando os fragmentos citados na Tabela 11, seção 4.1.2.

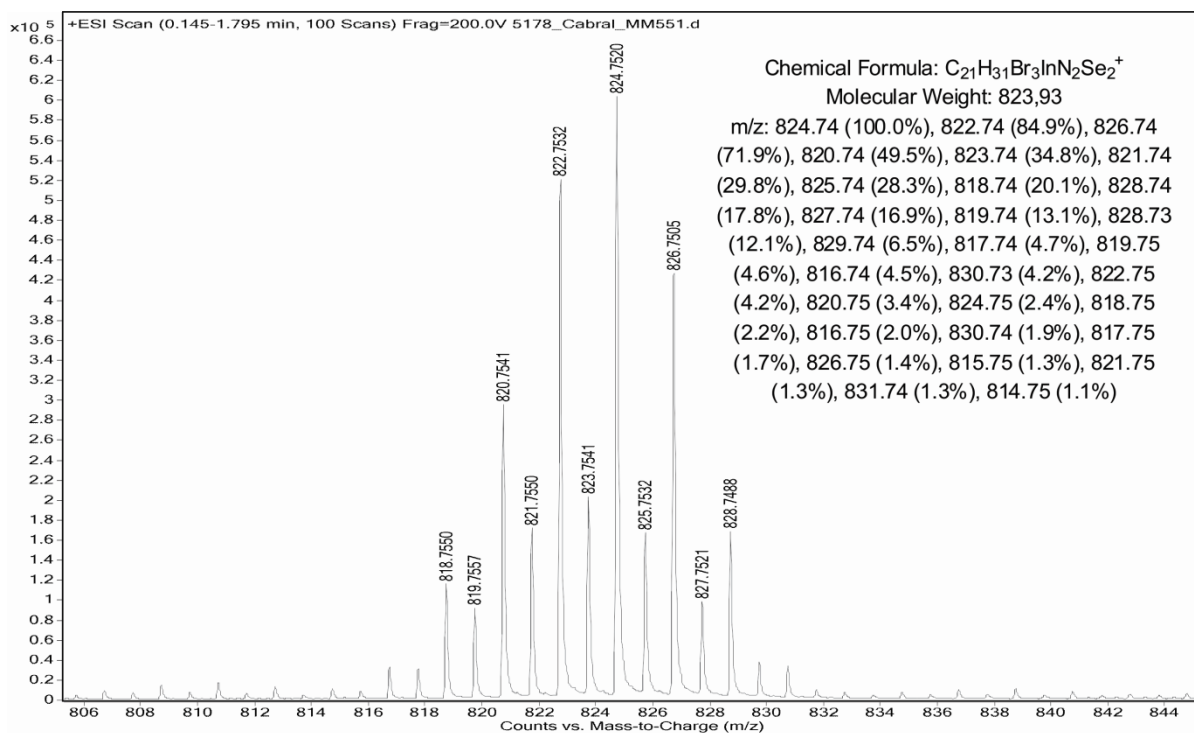


Figura A17. Segunda expansão do espectro de massas do composto **6** evidenciando os fragmentos citados na Tabela 11, seção 4.1.2.

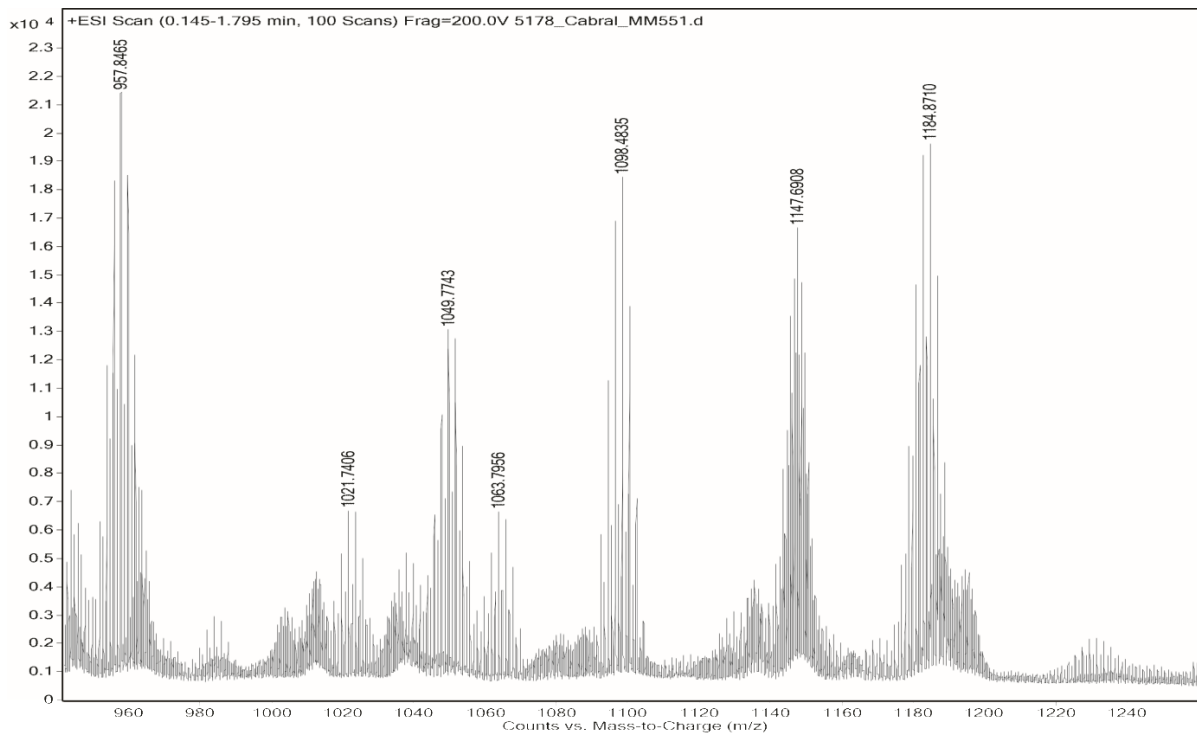
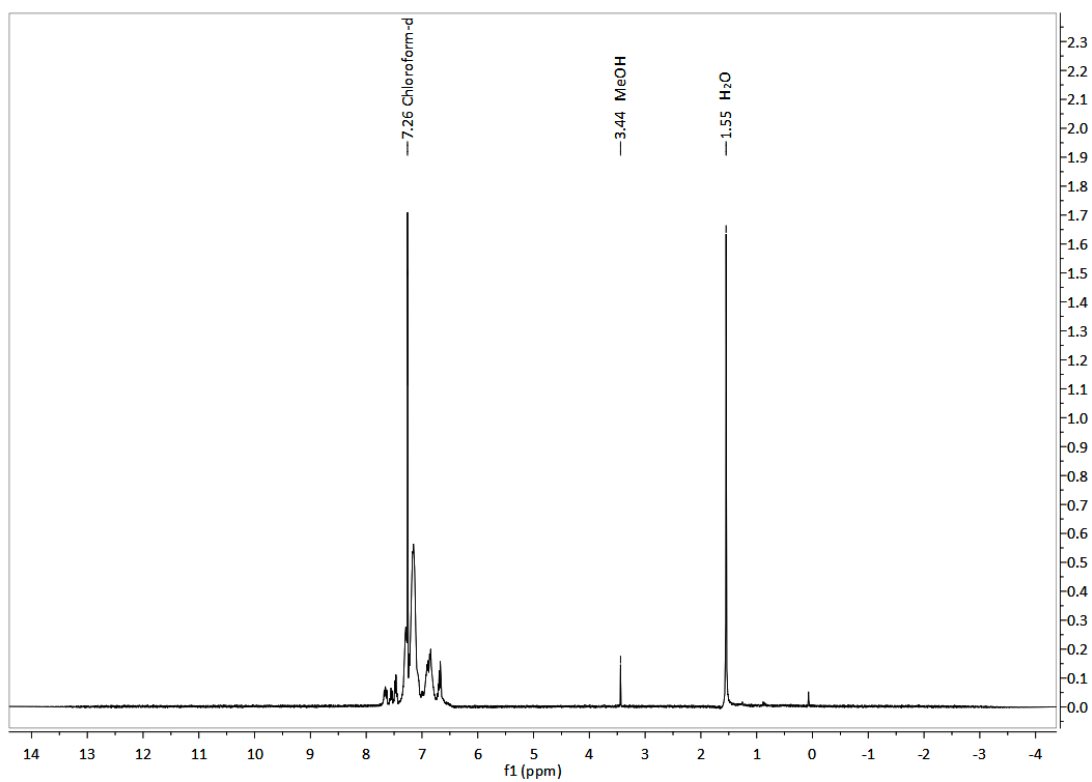
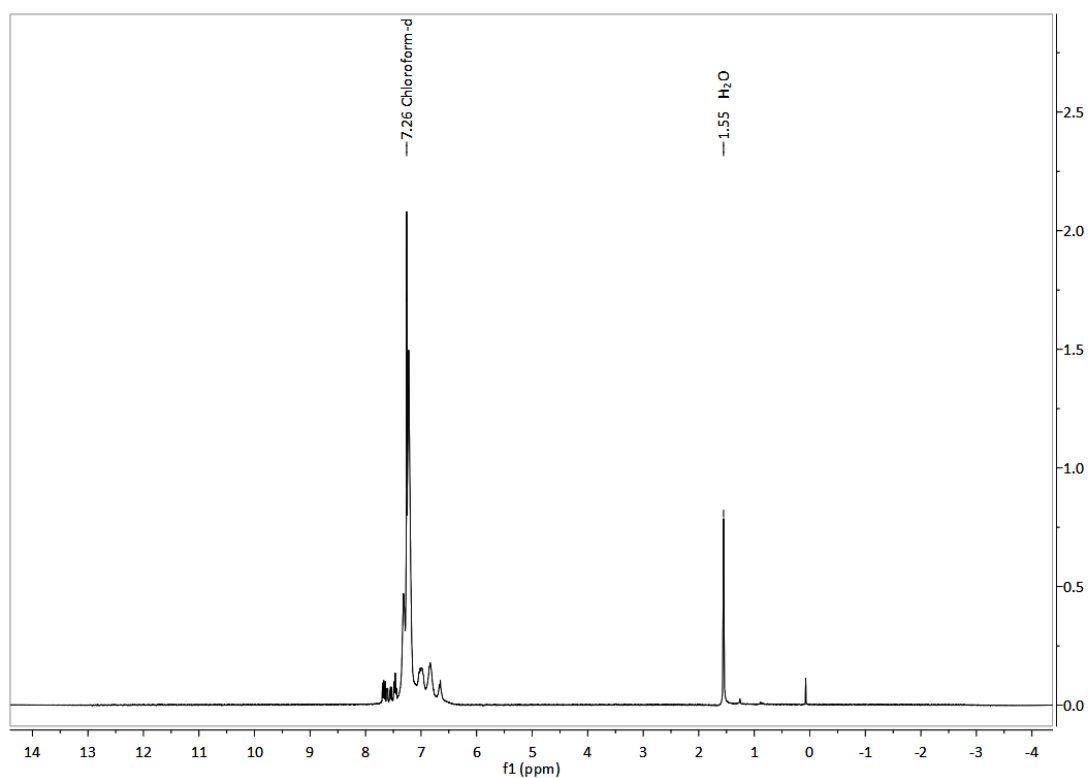


Figura A18. Terceira expansão do espectro de massas do composto **6** evidenciando os fragmentos citados na Tabela 11, seção 4.1.2.

ANEXO B – Espectros de RMN ^1H dos compostos 7 a 9 e 11**Figura B1.** Espectro de RMN ^1H do composto 7.**Figura B2.** Espectro de RMN ^1H do composto 8.

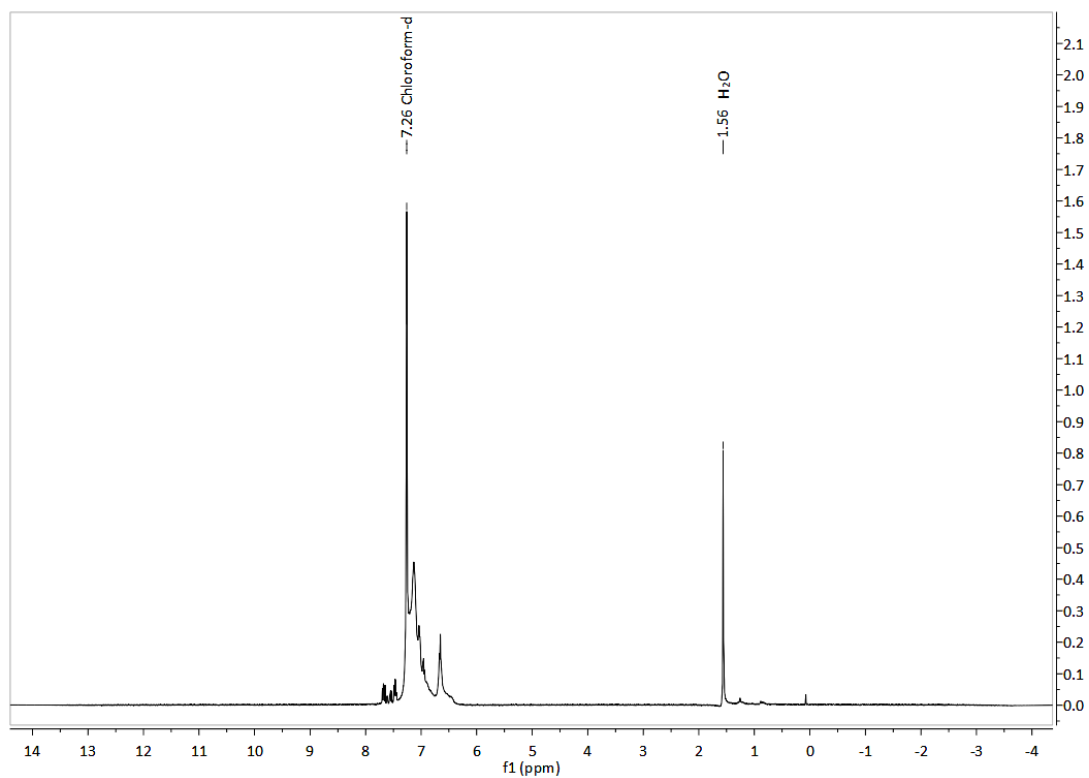


Figura B3. Espectro de RMN ¹H do composto 9.

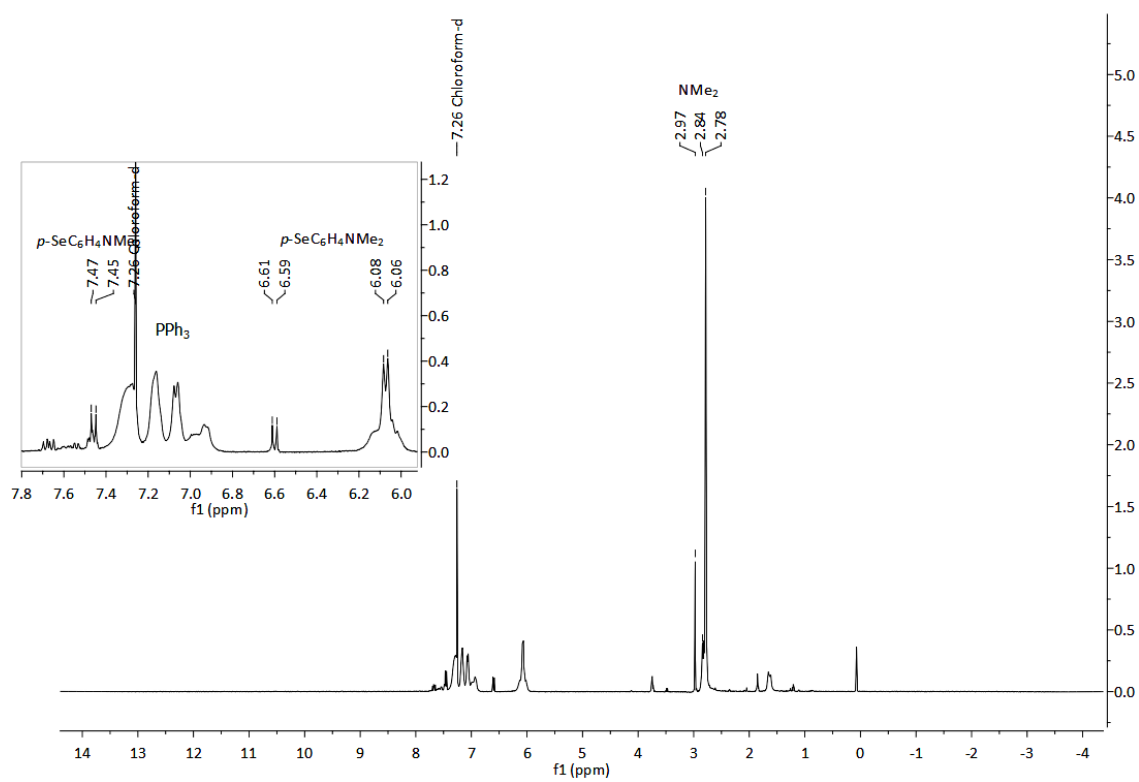
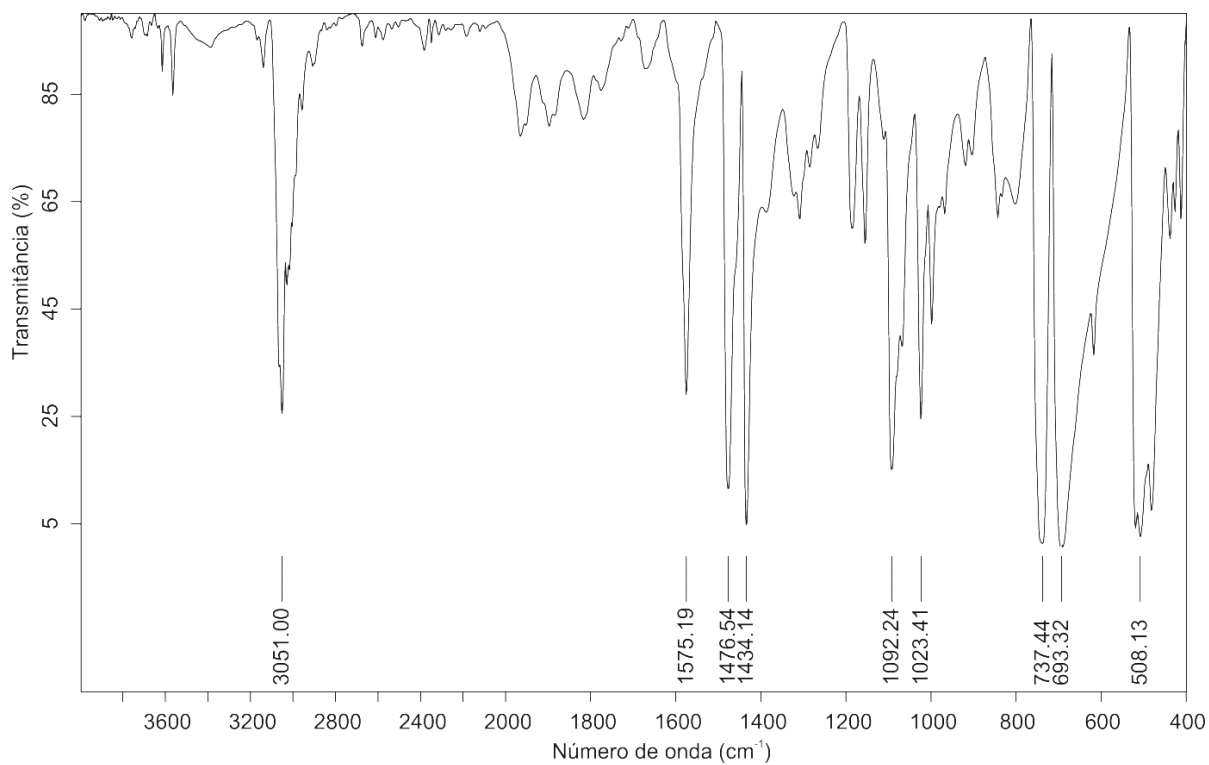
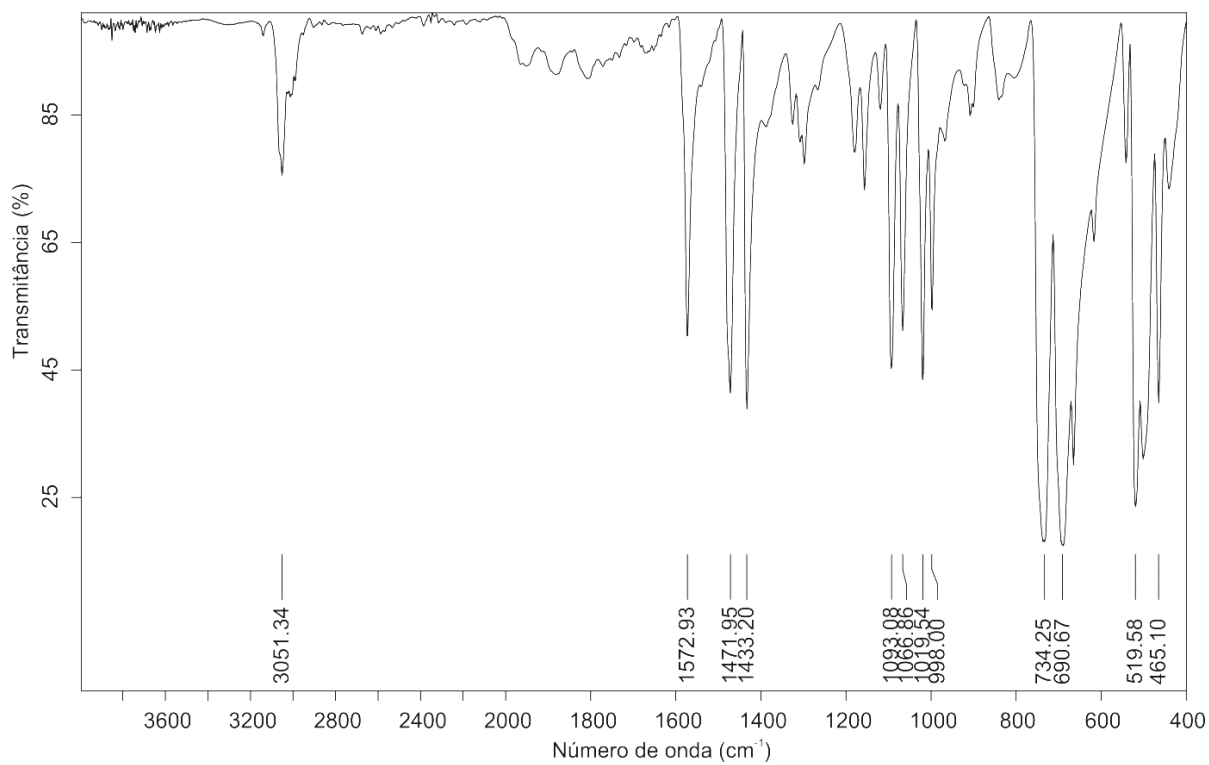


Figura B4. Espectro de RMN ¹H do composto 11.

ANEXO C – Espectros de infravermelho dos compostos 7 a 11**Figura C1. Espectro de infravermelho do composto 7.****Figura C2. Espectro de infravermelho do composto 8.**

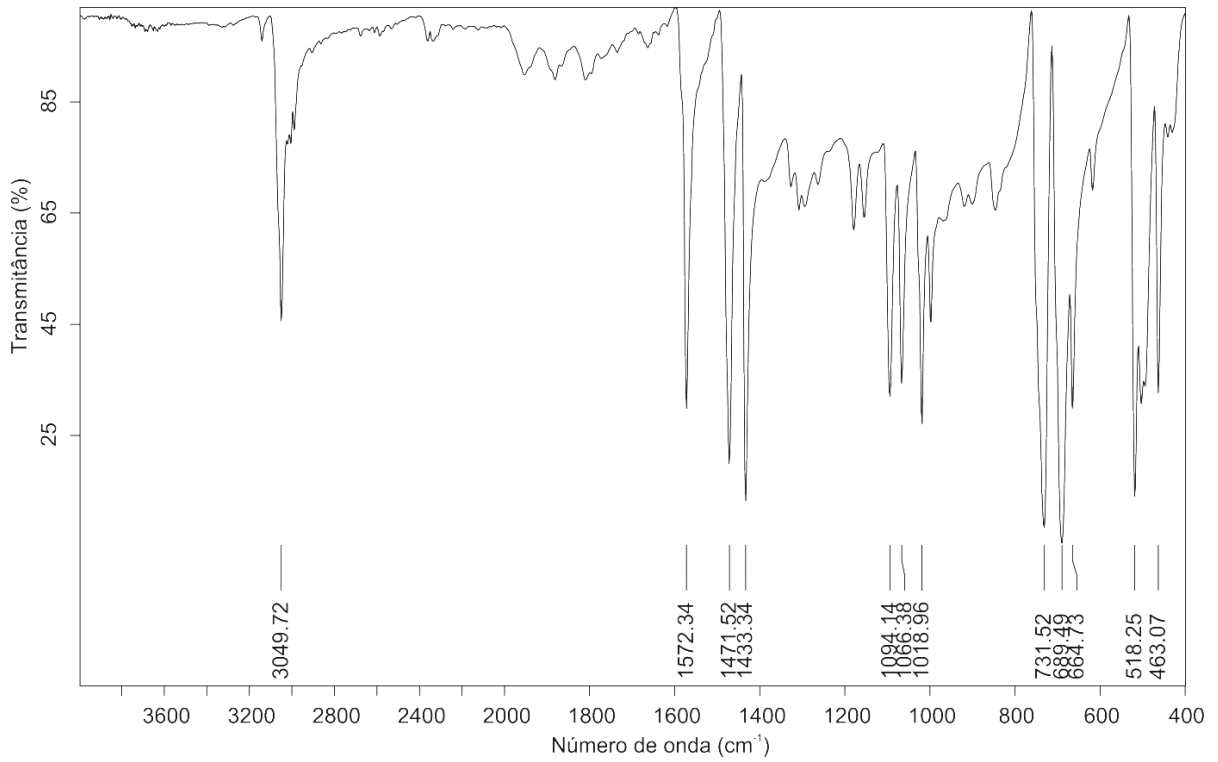


Figura C3. Espectro de infravermelho do composto 9.

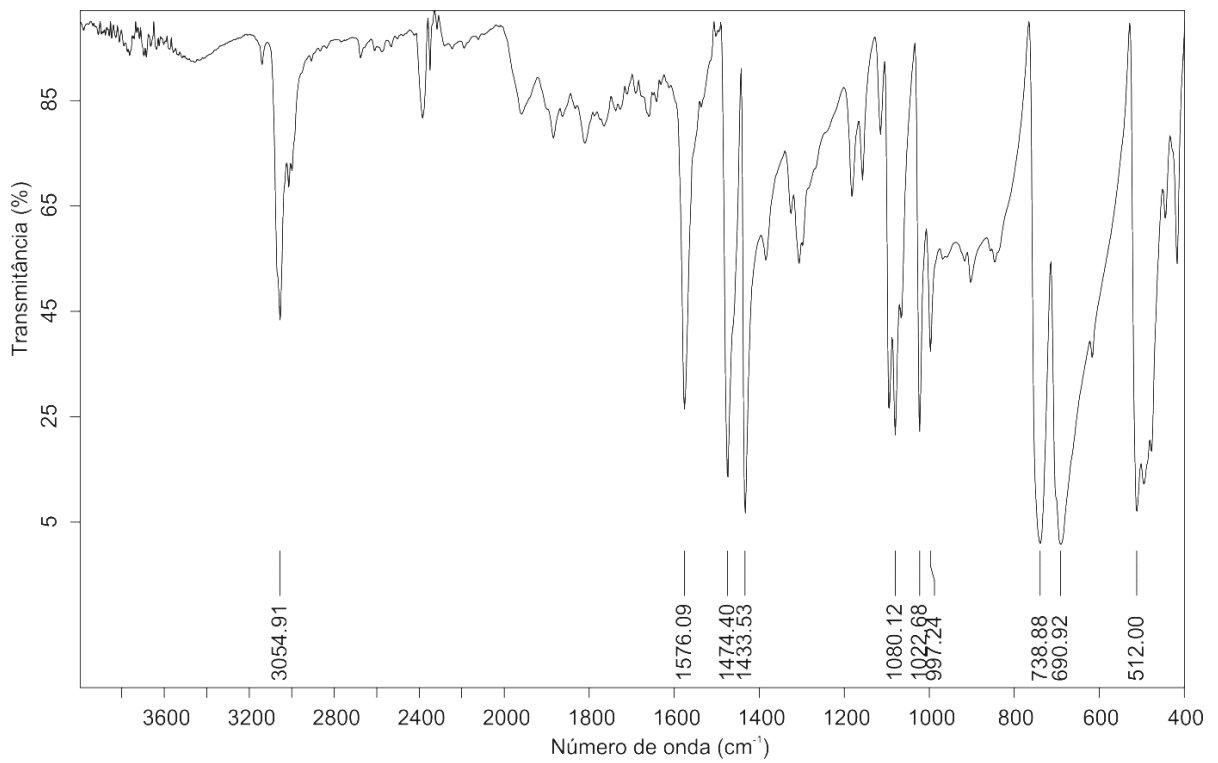


Figura C4. Espectro de infravermelho do composto 10.

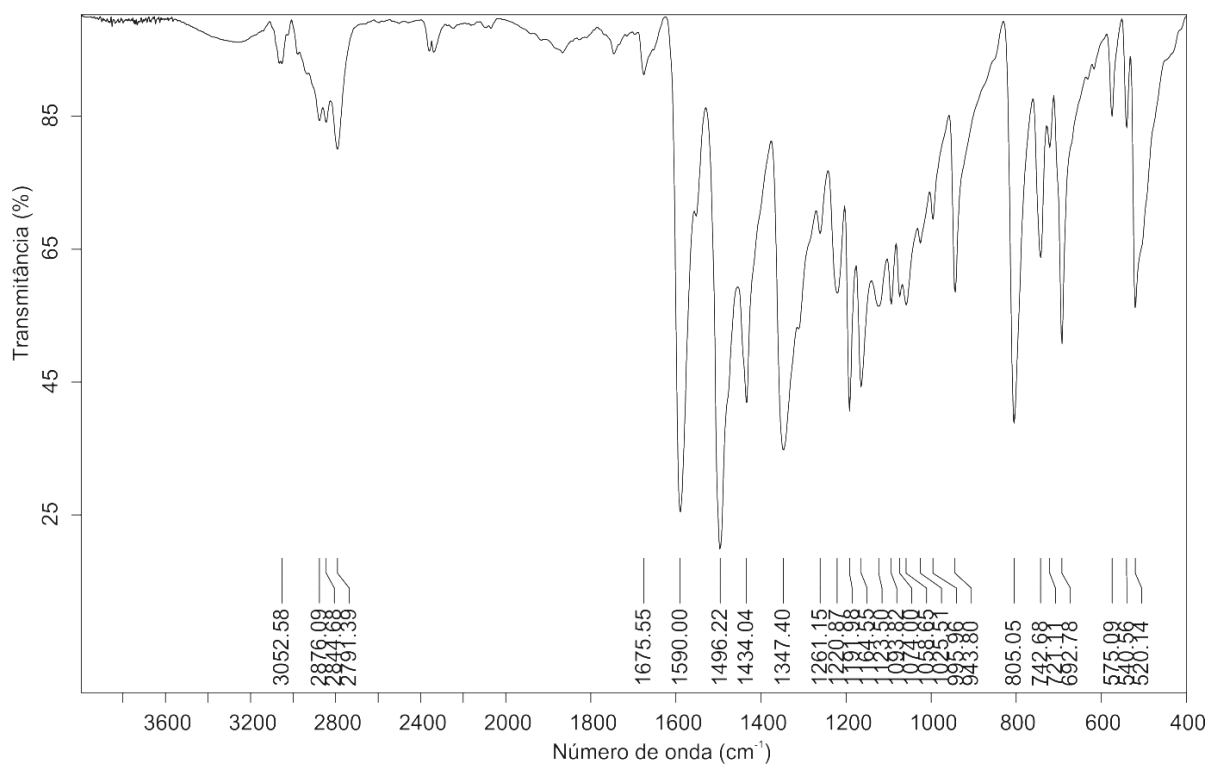


Figura C5. Espectro de infravermelho do composto 11.

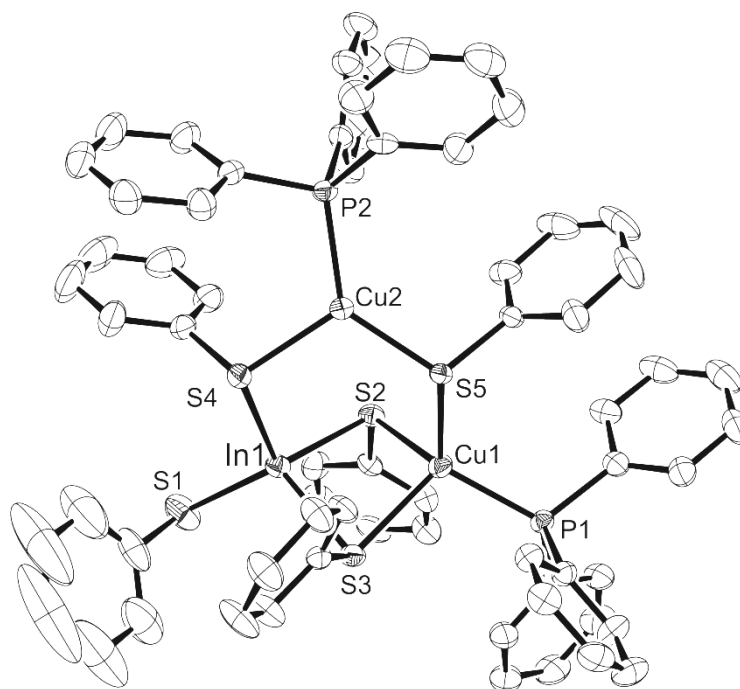
ANEXO D – Projeções ORTEP dos compostos 7 a 10

Figura D1. Projeção ORTEP²⁹ da estrutura molecular do composto **7** com os parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

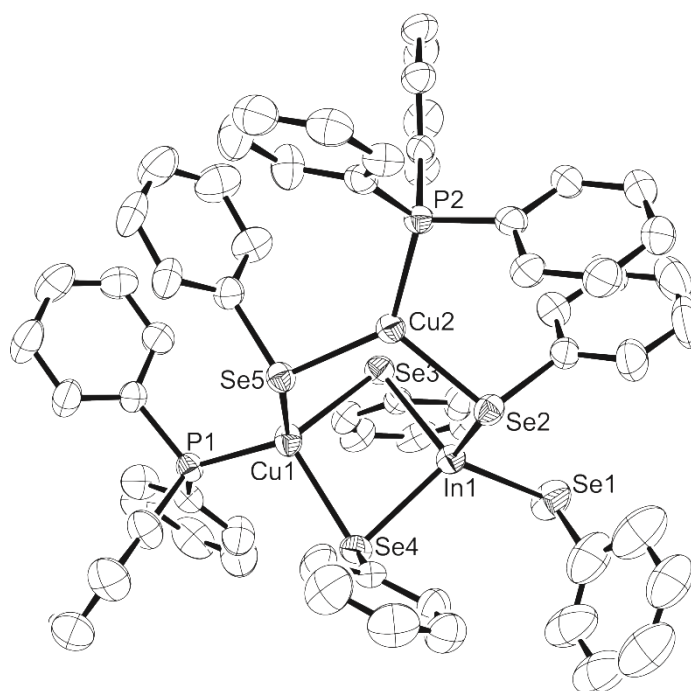


Figura D2. Projeção ORTEP²⁹ da estrutura molecular do composto **8** com os parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

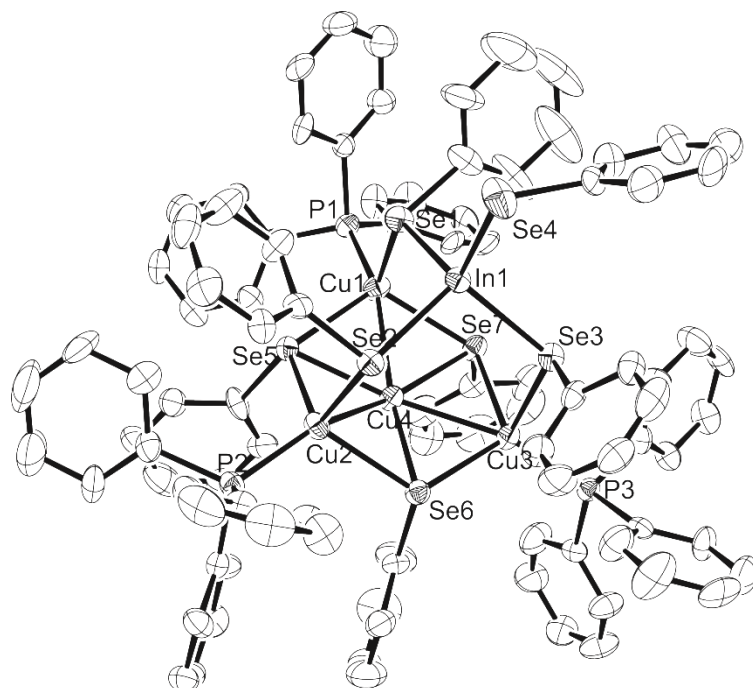


Figura D3. Projeção ORTEP²⁹ da estrutura molecular do composto **9** com os parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

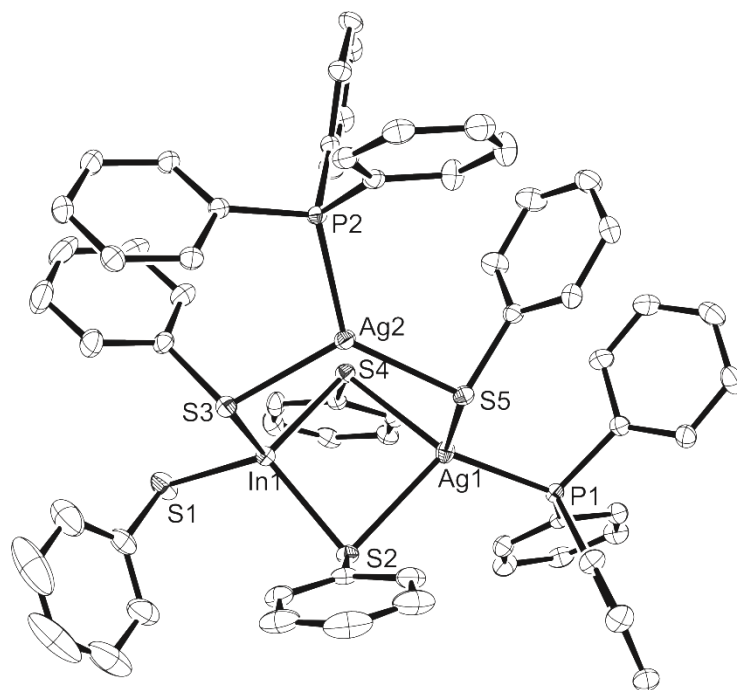


Figura D4. Projeção ORTEP²⁹ da estrutura molecular do composto **10** com os parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.