



**ELIANDRO FAORO**

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS  
DIHALOORGANOTELURATOS(II) MONOANIÔNICOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SANTA MARIA, RS - BRASIL**

**2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A  
DISSERTAÇÃO

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS**  
**DIHALOORGANOTELURATOS(II) MONOANIÔNICOS.**

ELABORADA POR:  
**ELIANDRO FAORO**

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
**MESTRE EM QUÍMICA**

COMISSÃO EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Gelson N. Manzoni de Oliveira - Orientador

---

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

---

Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, 17 de fevereiro de 2006

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE  
NOVOS DIHALOORGANOTELURATOS(II) MONOANIÔNICOS**

**Por**

**Eliandro Faoro**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, área de Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (RS) como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química.**

Santa Maria, RS-Brasil

2006

Aos meus pais Avelino  
e Genita (em memória).

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Gelson N. Manzoni de Oliveira, pela orientação, pela liberdade na condução do trabalho e pelos inestimáveis conhecimentos transmitidos.
- Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, pela orientação, e transmissão de conhecimentos.
- Ao Prof. Dr. Robert Alan Burrow por aceitar fazer parte da Banca Examinadora e pelos conhecimentos transmitidos, principalmente na área de Cristalografia.
- Aos Profs.: Dr. Clóvis Peppe, Dr. Edegar Osório da Silva, Dr<sup>a</sup>. Élide Bonfada, Dr. Herton Fenner e Dr. Manfredo Hörner, pela contribuição para minha formação profissional.
- Ao Aduino e Eliane, e em especial aos meus sobrinhos: Bárbara e Bernardo, presentes mesmo na distância, pelo carinho e compreensão durante estes anos.
- Aos funcionários Ademir e Valeria, da Secretaria da Pós-Graduação em Química.
- Aos colegas de laboratório: Aline, Eduardo, Gabriel, Lara e Milton, pela amizade e auxílio nas atividades de laboratório.
- Aos demais colegas do LMI: Aline, Bárbara, Carolina, Claudia, Davi, Fabiano, Gleison, Greice, Jaqueline, Lenice, Lia, Liérson, Manuela, Melina, Rafael e Sailer, pelo companheirismo e amizade.
- Aos meus amigos, pelo apoio, força e acima de tudo companheirismo.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

## RESUMO

### **Título: Síntese e Análise Estrutural de Novos Dihaloorganoteluratos(II) Monoaniônicos.**

Autor: Eliandro Faoro

Orientador: Prof. Dr. Gelson N. Manzoni de Oliveira

Nesta dissertação descreve-se a síntese e caracterização estrutural de uma série de novos compostos dihaloorganoteluratos(II) monoaniônicos, com fórmula geral  $(C_5H_6N)[mesTeX_2]$ .

Ditelureto de dimesitila  $(mesTe)_2$  reage com iodo ressublimado em tolueno e posteriormente com  $(C_5H_6N)^+X^-$  ( $X = I, Br$  e  $Cl$ ), gerando os compostos:  $(C_5H_6N)[mesTeI_2]$  (**1**),  $(C_5H_6N)[mesTeIBr]$  (**2**) e  $(C_5H_6N)[mesTeICl]$  (**3**).

A síntese de  $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$  (**4**) e  $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$  (**5**) ocorre a partir da reação de ditelureto de dimesitila  $(mesTe)_2$ , bromo e haletos de piridônio  $(C_5H_6N)^+X^-$ , onde  $X = Br$  (**4**) e  $Cl$  (**5**), em tolueno.

O composto  $(C_5H_6N)[mesTeCl_2]$  (**6**) foi obtido da reação de ditelureto de dimesitila, gás cloro e cloreto de piridônio  $(C_5H_6N)^+Cl^-$ , em tolueno.

Os compostos **1** e **2** pertencem ao grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ , o **3** ao ortorrômbico  $P2_12_12_1$ . Os compostos **4**, **5** e **6** cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ .

De forma geral, as características estruturais apresentadas por estes compostos são muito peculiares e encontram-se vinculadas à presença de ligações secundárias  $Te \cdots X$  e ligações de hidrogênio  $H \cdots X$ . Os fragmentos aniônicos  $[mesTeI_2]^-$  e  $[mesTeIBr]^-$  de **1** e **2** formam arranjos estruturais diméricos, devido à ligações secundárias  $Te \cdots X$ , também se observa a presença de ligações de hidrogênio  $\mu-NH \cdots X$ , com os cátions piridônios.

Os compostos **3**, **4**, **5** e **6** não apresentam ligações secundárias  $Te \cdots X$ , apenas ligações de hidrogênio  $NH \cdots X$ , entre os fragmentos aniônicos  $[mesTeX_2]^-$  e os cátions piridônios  $(C_5H_6N)^+$ .

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Autor: Eliandro Faoro

Orientador: Prof. Dr. Gelson N. Manzoni de Oliveira

Título: Síntese e Análise Estrutural de Novos Dihaloorganoteluratos(II)  
Monoaniônicos.

Dissertação de Mestrado em Química

Santa Maria, 17 de fevereiro de 2006



## ABSTRACT

**Title: Synthesis and structural analysis of new monoanionic dihaloorganyltellurates(II).**

Author: Eliandro Faoro

Academic Advisor: Prof. Dr. Gelson N. Manzoni de Oliveira

In this dissertation the synthesis and structural characterization of the new series of monoanionic dihaloorganyltellurates(II) compounds with a general formula  $(C_5H_6N)[mesTeX_2]$  is presented.

Dimesitylditelluride  $(mesTe)_2$  reacts with resublimed iodine in toluene and then with  $(C_5H_6N)^+X^-$  ( $X = I, Br \text{ e } Cl$ ), to give the compounds:  $(C_5H_6N)[mesTeI_2]$  (**1**),  $(C_5H_6N)[mesTeIBr]$  (**2**) and  $(C_5H_6N)[mesTeICl]$  (**3**).

The synthesis of  $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$  (**4**) and  $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$  (**5**) occurred by the reaction of dimesitylditelluride  $(mesTe)_2$ , bromine and pyridinium halides  $(C_5H_6N)^+X^-$ ,  $X = Br$  (**4**) and  $Cl$  (**5**), in toluene.

The compound  $(C_5H_6N)[mesTeCl_2]$  (**6**) was obtained by the reaction of dimesitylditelluride, chlorine e pyridinium chloride  $(C_5H_6N)^+Cl^-$ , in toluene.

The compounds **1** and **2** belong to the monoclinic space group  $P2_1/n$ , **3** to the orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ . The compounds **4**, **5** and **6** crystallizes in the space group  $P2_1/c$ , monoclinic system.

The compounds show general structural characteristic and are very similar because they present a relationship tellurium-halide secondary bond and hydrogen bonds with the halides. The anionic fragments  $[mesTeI_2]^-$  and  $[mesTeIBr]^-$  of **1** and **2** are assembled as dimers by reciprocal, secondary  $Te \cdots X$  interactions, linked also to the pyridinium cations through  $\mu-NH \cdots X$  bonding.

The compounds **3**, **4**, **5** and **6** do not presents secondary bonds  $Te \cdots X$ , only  $(NH \cdots X)$  hydrogen bonds, between the anionic fragments  $[mesTeX_2]^-$  and the pyridinium cations  $(C_5H_6N)^+$ .

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Title: Synthesis and structural analysis of new monoanionic dihaloorganyltellurates(II).

Author: Eliandro Faoro

Academic Advisor: Prof. Dr. Gelson N. Manzoni de Oliveira

Master Dissertation in Chemistry

Santa Maria, February 17<sup>th</sup>, 2006

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xiv
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b> .....	xvi
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS</b> .....	3
<b>CAPITULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
3.1. Generalidades.....	4
3.2. Formação de Espécies Aniônicas [RTeXY] <sup>-</sup> .....	7
<b>CAPITULO 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	20
4.1. Metodologia Sintética.....	20
4.2. Determinação das Estruturas Cristalinas dos Compostos (1) a (6).....	22
4.3. Discussão das Estruturas Cristalinas dos compostos (1) a (6).....	24
4.4. Ligações Químicas e Geometria de Coordenação para o Átomo de Te(II) nos compostos (1) a (6).....	33
4.5. Discussão dos Espectros de Infravermelho dos Compostos (1) a (6).....	47
<b>CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	52
5.1. Aspectos Gerais.....	52
5.2. Materiais e Métodos.....	52
5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho.....	52
5.2.2. Análise Elementar.....	52
5.2.3. Ponto de Fusão.....	52
5.2.4. Difração de Raios-X.....	52
5.3. Procedimentos Experimentais.....	55
5.3.1. Síntese de Ditelureto de Dimesitila (mesTe) <sub>2</sub> – Método I.....	55
5.3.2. Síntese de Ditelureto de Dimesitila (mesTe) <sub>2</sub> – Método II.....	56
5.3.3. Preparação de (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeI <sub>2</sub> ] (1).....	56
5.3.4. Preparação de (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeIBr] (2).....	57
5.3.5. Preparação de (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeICl] (3).....	57
5.3.6. Preparação de (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeBr <sub>2</sub> ] (4).....	58
5.3.7. Preparação de (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeBrCl] (5).....	58
5.3.8. Preparação de (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeCl <sub>2</sub> ] (6).....	59
<b>CAPITULO 6. CONCLUSÕES</b> .....	60
<b>CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	61
<b>ANEXO</b> .....	64
<b>ANEXO I. Tabelas Complementares</b> .....	64
<b>ANEXO II. Espectros de Infravermelho</b> .....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Energias de ligação C–E e E–E (kJ·mol <sup>-1</sup> ).	5
Tabela 2.	Dialo(aril)teluratos(II) de tetraorganilfosfônio obtidos por Petragnani e colaboradores.	9
Tabela 3.	Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados para o ânion [PhTeBrI] <sup>-10</sup> .	14
Tabela .4.	Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> .	23
Tabela 5.	Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> .	23
Tabela 6.	Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> .	24
Tabela 7.	Comprimentos de ligação (Å) Te-I em dialoorganoteluroatos(II).	34
Tabela 8.	Ângulos de ligação (°) selecionados para (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeI <sub>2</sub> ] (1).	35
Tabela 9.	Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeIBr] (2)	36
Tabela 10.	Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (3)	38
Tabela 11.	Comprimentos (Å) para as ligações Te-I e Te-S nos compostos (1) a (3) e em exemplos da literatura.	39
Tabela 12.	Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (4)	40
Tabela 13.	Somatório dos raios covalentes e de van der Waals (Å).	41
Tabela 14.	Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (5).	42
Tabela 15.	Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto (6)	43
Tabela 16.	Comprimentos de ligação (Å) Te-C em dihaloorganoteluratos (II).	44
Tabela 17.	Ângulos de ligação (°) X-Te-X em dihaloorganoteluratos (II).	45
Tabela 18.	Comprimentos de ligação (Å) Te-X para os compostos 1 a 6, com fórmula geral [mesTeXX’].	46
Tabela 19.	Comprimentos de ligação (Å) Te-X’ para os compostos 1 a 6, com fórmula geral [mesTeXX’].	46
Tabela 20.	Comprimentos de ligação (Å) Te-X em dihaloorganoteluratos(II), encontrados na literatura.	46
Tabela 21.	Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho dos compostos (1) a (6).	49
Tabela 22.	Correlação entre força da ligação N-H e frequência dos estiramentos N-H.	50
Tabela 23.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeI <sub>2</sub> ] (1), (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeIBr] (2) e (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeICl] (3).	53
Tabela 24.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeBr <sub>2</sub> ] (4), (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeBrCl] (5) e (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N)[mesTeCl <sub>2</sub> ] (6).	54

Tabela A.1.	Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides, $U(eq)^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$ para o complexo <b>(1)</b> .	64
Tabela A.2.	Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(1)</b> .	64
Tabela A.3.	Ângulos de ligação ( $^\circ$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(1)</b> .	65
Tabela A.4.	Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para <b>(1)</b> . Os parâmetros $U_{ij}$ correspondentes a expressão: $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvios padrão entre parênteses.	66
Tabela A.5.	Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de <b>(1)</b> .	66
Tabela A.6.	Comprimentos de ligações de hidrogênio (Å) para o composto <b>(1)</b> .	67
Tabela A.7.	Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides, $U(eq)^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$ para o complexo <b>(2)</b> .	67
Tabela A.8.	Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(2)</b> .	68
Tabela A.9.	Ângulos de ligação ( $^\circ$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(2)</b> .	69
Tabela A.10.	Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para <b>(2)</b> . Os parâmetros $U_{ij}$ correspondentes a expressão: $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvios padrão entre parênteses.	70
Tabela A.11.	Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de <b>(2)</b> .	70
Tabela A.12.	Comprimentos de ligações de hidrogênio (Å) para o composto <b>(2)</b> .	71
Tabela A.13.	Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides, $U(eq)^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$ para o complexo <b>(3)</b> .	71
Tabela A.14.	Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(3)</b> .	72
Tabela A.15.	Ângulos de ligação ( $^\circ$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(3)</b> .	72
Tabela A.16.	Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para <b>(3)</b> . Os parâmetros $U_{ij}$ correspondentes a expressão: $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvios padrão entre parênteses.	73
Tabela A.17.	Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de <b>(3)</b> .	73
Tabela A.18.	Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides, $U(eq)^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$ para o complexo <b>(4)</b> .	74
Tabela A.19.	Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(4)</b> .	75
Tabela A.20.	Ângulos de ligação ( $^\circ$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(4)</b> .	76
Tabela A.21.	Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos	

	átomos não hidrogenóides para <b>(4)</b> . Os parâmetros $U_{ij}$ correspondentes a expressão: $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvios padrão entre parênteses.	77
Tabela A.22.	Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de <b>(4)</b> .	77
Tabela A.23.	Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides, $U(\text{eq})^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$ para o complexo <b>(5)</b> .	78
Tabela A.24.	Comprimentos de ligação ( $\text{Å}$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(5)</b> .	78
Tabela A.25.	Ângulos de ligação ( $^\circ$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(5)</b> .	79
Tabela A.26.	Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para <b>(5)</b> . Os parâmetros $U_{ij}$ correspondentes a expressão: $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvios padrão entre parênteses.	79
Tabela A.27.	Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de <b>(5)</b> .	80
Tabela A.28.	Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides, $U(\text{eq})^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$ para o complexo <b>(6)</b> .	80
Tabela A.29.	Comprimentos de ligação ( $\text{Å}$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(6)</b> .	81
Tabela A.30.	Ângulos de ligação ( $^\circ$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto <b>(6)</b> .	81
Tabela A.31.	Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para <b>(6)</b> . Os parâmetros $U_{ij}$ correspondentes a expressão: $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvios padrão entre parênteses.	82
Tabela A.32.	Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de <b>(6)</b> .	82

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estabilização de haletos de ariltelurenila	6
Figura 2.	Projeção da estrutura cristalina do ânion $[\text{PhTe}(\text{SCN})_2]^-$ . <sup>14</sup>	8
Figura 3.	Projeção da estrutura cristalina do ânion $[\text{PhTe}(\text{SeCN})_2]^-$ . <sup>14</sup>	8
Figura 4.	Geometria esperada para compostos do tipo $[\text{ArTeI}_2]^-$ . <sup>15</sup>	9
Figura 5.	Projeção da estrutura do ânion $[4\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Cl}]^-$ , mostrando uma cadeia supramolecular unidimensional infinita, formada ao longo do eixo cristalográfico $a$ . <sup>18</sup> Operação de simetria utilizada: ( $'$ ) = $1+x, y, z$ ; ( $''$ ) = $-1+x, y, z$ .	11
Figura 6.	Projeção da estrutura do ânion $[4\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Br}]^-$ na sua forma polimérica contendo ligações secundárias ( $\text{Te}\cdots\text{O}$ ). <sup>18</sup> Operação de simetria utilizada: ( $'$ ) = $1+x, y, z$ ; ( $''$ ) = $-1+x, y, z$ .	12
Figura 7.	Projeção da estrutura cristalina do ânion $[4\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Br}]^-$ . <sup>18</sup>	12
Figura 8.	Projeção da estrutura molecular do ânion $[\text{PhTeI}_2]^-$ . <sup>13</sup>	13
Figura 9.	Projeção da estrutura molecular do ânion $[\text{PhTeBrI}]^-$ . <sup>13</sup>	13
Figura 10.	Projeção da estrutura do ânion $[2,4,6\text{-}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2]^-$ . <sup>17</sup>	15
Figura 11.	Projeção da estrutura do composto $[(\text{mes})\text{BrTe}(\mu\text{-Br})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ mostrando a existência de ligações secundárias ( $\text{Te}\cdots\text{Br}$ ) e interações ( $\text{Te}\cdots\text{Centróide}$ ). <sup>20</sup>	16
Figura 12.	Projeção da estrutura do composto $[(\text{mes})\text{ITe}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ . <sup>20</sup>	17
Figura 13.	Projeção da estrutura do composto $\beta\text{-nafTe}(\text{tmtu})\text{I}$ demonstrando as interações secundárias ( $\text{Te}\cdots\text{I}$ ) com uma molécula adjacente. <sup>21</sup> Operação de simetria utilizada: ( $'$ ) = $-x, -y, 1-z$ .	18
Figura 14.	Projeção no plano cristalográfico $ac$ do $\text{mesTe}(\text{tmtu})\text{I}$ , mostrando a formação de cadeias através de interações intermoleculares. Operações de simetria utilizadas: ( $'$ ) = $-0,5+x, 1,5-y, z$ ; ( $''$ ) = $x, y, z$ . Os demais átomos da tetrametiltiouréia foram omitidos para fins de clareza. <sup>21</sup>	19
Figura 15.	Projeção ORTEP <sup>24</sup> da unidade assimétrica do composto $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{mesTeI}_2]$ ( <b>1</b> ).	24
Figura 16.	Projeção ORTEP <sup>24</sup> da unidade assimétrica do composto $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{mesTeIBr}]$ ( <b>2</b> ).	25
Figura 17.	Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$ . Direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ .	25
Figura 18.	Projeção no plano $ac$ da cela unitária de ( <b>1</b> ). Para maior clareza, excluiu-se os cátions piridônios e os átomos hidrogenóides.	26
Figura 19.	Projeção no plano $ac$ da cela unitária de ( <b>2</b> ). Para maior clareza, excluiu-se os cátions piridônios e os átomos hidrogenóides.	26
Figura 20.	Projeção ORTEP <sup>24</sup> da estrutura molecular do complexo $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{mesTeICl}]$ ( <b>3</b> ).	27
Figura 21.	Projeções Diamond <sup>25</sup> da cela elementar do composto <b>3</b> em $P2_12_12_1$ nas diferentes direções cristalográficas ( <b>a</b> ) $[100]$ , ( <b>b</b> ) $[010]$ e ( <b>c</b> ) $[001]$ . Para fins de clareza os cátions piridônios e os átomos hidrogenóides foram omitidos.	28

Figura 22.	Operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica vinculados ao grupo espacial $P2_12_12_1$ .	29
Figura 23.	Projeção ORTEP <sup>24</sup> da unidade assimétrica do complexo $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$ ( <b>4</b> ).	29
Figura 24.	Projeção ORTEP <sup>24</sup> da unidade assimétrica do composto $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$ ( <b>5</b> ).	30
Figura 25.	Projeção ORTEP <sup>24</sup> da unidade assimétrica do composto $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$ ( <b>6</b> ).	30
Figura 26.	Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1/c$ . Direção cristalográfica apresentada [010].	31
Figura 27.	Projeção Diamond <sup>25</sup> da cela elementar do composto ( <b>4</b> ) na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, os cátions e os átomos hidrogenóides foram excluídos.	31
Figura 28.	Projeção Diamond <sup>25</sup> da cela elementar do composto ( <b>5</b> ) na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, excluíram-se os cátions e os átomos hidrogenóides.	32
Figura 29.	Projeção Diamond <sup>25</sup> da cela elementar do composto ( <b>6</b> ) na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza os cátions e os átomos hidrogenóides foram omitidos.	32
Figura 30.	Projeção Diamond <sup>25</sup> para o composto ( <b>1</b> ), destacando as interações secundárias Te <sup>III</sup> -I e ligações de hidrogênio presentes. Operação de simetria utilizada ( $'$ ) = $2-x, -y, 2-z$ .	33
Figura 31.	Projeção Diamond <sup>25</sup> para o composto ( <b>2</b> ), destacando as interações secundárias Te <sup>III</sup> -I e ligações de hidrogênio presentes. Operação de simetria utilizada ( $'$ ) = $-x-1, -y+1, -z$ .	35
Figura 32.	Projeção Diamond <sup>25</sup> para o composto ( <b>3</b> ), destacando a presença da ligação de hidrogênio entre o átomo de Cl1 e H21.	37
Figura 33.	Projeção Diamond <sup>25</sup> para o composto ( <b>4</b> ), destacando a presença da ligação de hidrogênio entre o átomo de Br1 e H21.	39
Figura 34.	Projeção Diamond <sup>25</sup> para o composto ( <b>5</b> ), destacando a presença de ligações de hidrogênio.	41
Figura 35.	Projeção Diamond <sup>25</sup> para o composto ( <b>6</b> ), destacando a presença de ligações de hidrogênio.	42
Figura A.1.	Espectro de IV de $(C_5H_6N)[mesTeI_2]$ ( <b>1</b> ) na região espectral de 4000 a $400\text{ cm}^{-1}$ .	83
Figura A.2.	Espectro de IV de $(C_5H_6N)[mesTeIBr]$ ( <b>2</b> ) na região espectral de 4000 a $400\text{ cm}^{-1}$ .	83
Figura A.3.	Espectro de IV de $(C_5H_6N)[mesTeICl]$ ( <b>3</b> ) na região espectral de 4000 a $400\text{ cm}^{-1}$ .	84
Figura A.4.	Espectro de IV de $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$ ( <b>4</b> ) na região espectral de 4000 a $400\text{ cm}^{-1}$ .	84
Figura A.5.	Espectro de IV de $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$ ( <b>5</b> ) na região espectral de 4000 a $400\text{ cm}^{-1}$ .	85
Figura A.6.	Espectro de IV de $(C_5H_6N)[mesTeCl_2]$ ( <b>6</b> ) na região espectral de 4000 a $400\text{ cm}^{-1}$ .	85



**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

AE	análise elementar
EM	Espectroscopia de Massas
etu	Etilenotiouréia
fig.	Figura
IV	Infravermelho
Lit.	Literatura
M	concentração Molar
MeOH	Metanol
mes	Mesitol
Pf.	ponto de fusão
pág.	página(s)
sol.	Solução
t.a.	temperatura ambiente
tmtu	N,N,N',N'-tetrametiltiouréia
tu	Tiouréia

---

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

---

## 1. INTRODUÇÃO

O telúrio é encontrado na natureza associado a minérios do grupo dos sulfetos, perfazendo uma abundância relativa de aproximadamente  $10^{-7}$  % da crosta terrestre. A maior parte do telúrio utilizado comercialmente é obtido através do processo de refino eletrolítico de cobre.

Compostos orgânicos de telúrio são conhecidos desde o início do século XIX, quando Wöhler<sup>1</sup> e Mallet<sup>2</sup> introduziram pela primeira vez o átomo de telúrio em uma molécula orgânica, produzindo assim, telureto de dietila, com ditelureto de dietila como subproduto.

Pesquisas sobre os compostos orgânicos de telúrio produziram substâncias e métodos com aplicações úteis. Os compostos orgânicos de telúrio com o isótopo  $^{123m}\text{Te}$ ,  $\gamma$ -ativo, foram usados como agentes farmacêuticos e formuladores de imagem. A procura de condutores orgânicos levou à síntese de telurofulvalenos, bem como outros compostos orgânicos de telúrio voláteis foram investigados como precursores de teluretos metálicos e de semicondutores<sup>3</sup>. As vantagens especiais dos compostos orgânicos de telúrio, como reagentes para introduzir e modificar grupos funcionais em moléculas orgânicas, foram exploradas e continuam despertando grande interesse.

Devido à facilidade do átomo de telúrio em acomodar cargas positivas ou negativas (caráter bifílico),<sup>4</sup> é possível obter-se várias espécies orgânicas ou inorgânicas deste elemento, as quais podem ser classificadas, de forma geral, como espécies eletrofílicas ou nucleofílicas.

A versatilidade do átomo de telúrio, com relação aos estados de oxidação  $-II$  a  $+VI$ , e números de coordenação (2 a 8) permitem o seu desdobramento em inúmeras classes, entre elas, os sub-haletos de telúrio, haletos de telúrio e os haletos de organitelúrio.

Nas últimas duas décadas, a química estrutural dos haletos de organitelúrio, apresentou um grande desenvolvimento. À medida que foram sintetizados novos compostos, muitos aspectos estruturais puderam ser analisados e relacionados com as suas propriedades. Esta classe de compostos apresenta uma grande variedade estrutural, contribuindo muito para o desenvolvimento da química supramolecular.<sup>5</sup>

Em contrapartida ao desenvolvimento ocorrido na química dos derivados de telúrio, constata-se, na literatura, a existência de poucos estudos estruturais para a classe de dihaloorganoteluratos(II) monoaniônicos. Neste contexto, esta dissertação procurou explorar caminhos que levassem à síntese e a caracterização estrutural de novos representantes desta classe,  $Q[R\text{TeX}_2]$  ( $Q = \text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$  e  $R = 2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ), com ênfase na determinação de estruturas cristalinas pelo método de difração de raios X em monocristais, visando compreender a relação entre a estrutura no estado sólido e suas possíveis propriedades.

Nos capítulos seguintes, serão apresentados os objetivos detalhados deste trabalho, bem como uma revisão bibliográfica direcionada à classe de compostos que constitui o tema central desta dissertação, os dihaloorganoteluratos(II) monoaniônicos.

---

**CAPÍTULO 2**  
**OJETIVOS**

---

## 2. OBJETIVOS

Como contribuição para pesquisas direcionadas a aspectos estruturais de compostos de telúrio, pretendemos introduzir um estudo sistemático, priorizando os seguintes objetivos:

1. Desenvolver métodos sintéticos para a obtenção de compostos pertencentes à classe dos dihaloorganoteluratos(II) monoaniônicos,  $Q[R\text{TeX}_2]$ .
2. Usar bases nitrogenadas em processos com gerações de cátions, como possíveis auxiliares na estabilização das unidades  $[R\text{TeX}_2]^-$ .
3. Avaliar a influência do tipo de halogênio (Cl, Br, I) sobre a geometria de coordenação preferencial adotada pelo átomo de telúrio.
4. Com base nos dados cristalográficos obtidos, analisar a ocorrência de associações supramoleculares e de ligações *inter* e *intramoleculares*, responsáveis pela ordenação das arquiteturas cristalinas no estado sólido.

---

**CAPÍTULO 3**  
**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O telúrio mostra diferentes estados de oxidação (–II a VI) e variados números de coordenação (desde 2 a 8), o que leva seus compostos a apresentarem uma grande variedade estrutural, contribuindo muito para o desenvolvimento da química supramolecular<sup>3</sup>. As ligações secundárias responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares foram conceituadas por Alcock, em meados de 1972<sup>6</sup>. São distâncias interatômicas contendo valores numéricos acima da soma dos raios covalentes e inferiores a soma dos raios de van der Waals, podendo ser de natureza *intra* ou *intermoleculares*.

#### 3.1. Generalidades

Nos haletos e pseudohaletos de organitelurenila, (RTeX) (X = Cl, Br, I, OCOMe, SCN, N<sub>3</sub>), o átomo de calcogênio assume o estado de oxidação (+II) e, em contraste aos análogos de selênio e especialmente de enxofre, os derivados organitelurenila são compostos relativamente instáveis, os quais se decompõem à temperatura ambiente.<sup>7</sup> Os haletos de organitelurenila, contendo ligações Te–C e Te–X (X= halogênio), são uma importante classe de compostos de interesse intrínseco e estratégico, como materiais de partida para a síntese de outros derivados funcionais de telúrio.

Dentre os derivados de telurenila, os haletos têm sido os mais extensivamente investigados, principalmente os aromáticos, devido à sua maior estabilidade quando comparados com os alquílicos.

A estabilidade dos haletos de ariltelurenila ArTeX aumenta na seqüência Cl < Br < I, sugerindo que a estabilidade está relacionada com a semelhança das eletronegatividades dos átomos que participam na ligação Te–X e também com a semelhança na energia e simetria dos orbitais envolvidos. Os derivados de cloro são estáveis apenas em solução e devem ser gerados “*in situ*”. Os bromados decompõem totalmente à temperatura ambiente, no máximo em 24 horas, enquanto que os iodetos de telurenila no estado sólido podem ser guardados durante várias semanas sem sinais de decomposição<sup>8</sup>. O mecanismo geral da decomposição de haletos de ariltelurenila envolve o desproporcionamento e formação de dialeto de diorganitelúrio e telúrio elementar (equação 1)<sup>9</sup>.





A instabilidade cinética destes compostos é induzida por dois fatores: a dissociação da ligação calcogênio–halogênio que ocorre relativamente fácil em meio solvatante quando se compara com outros haletos de calcogenila, e a capacidade que os compostos de telúrio dicoordenado apresentam em sofrer reações de adição oxidativa.

As reações individuais de decomposição de haletos de organiltelurenila também são favorecidas pela facilidade de eliminação do átomo de telúrio. As ligações C–Te possuem a menor energia entre as ligações carbono–calcogênio (Tabela.1)<sup>10</sup>.

**Tabela 1.** Energias de ligação C–E e E–E ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), para compostos com fórmula geral  $(\text{PhE})_2$ , onde E = S, Se ou Te<sup>10</sup>.

	S	Se	Te
C- E	287,0	246,9	213,4
E-E	264,0	202,0	149,8

Como resultado da diminuição da energia de ligação carbono–calcogênio, na seqüência  $S > Se > Te$ , algumas reações, que no caso de compostos de organoenxofre e organoselênio verificam-se com a retenção da ligação C–E, nos compostos organotelúrio são acompanhadas pela ruptura das ligações C–Te. Por isto, algumas reações que conduzem a tipos particulares de compostos acíclicos e cíclicos de enxofre e selênio, são inaplicáveis à síntese de derivados de telúrio estruturalmente relacionados. Por outro lado, esta peculiaridade foi bem aproveitada, uma vez que a aplicação de compostos de organotelúrio na química orgânica preparativa está baseada precisamente na facilidade de dissociação da ligação C–Te, acompanhada pela eliminação do átomo de telúrio.

Os principais métodos para a obtenção de haletos de organiltelurenila estáveis, estão associados com:

– a geração de moléculas com um significativo impedimento estérico em relação ao acesso do nucleófilo aos grupos Te-X;

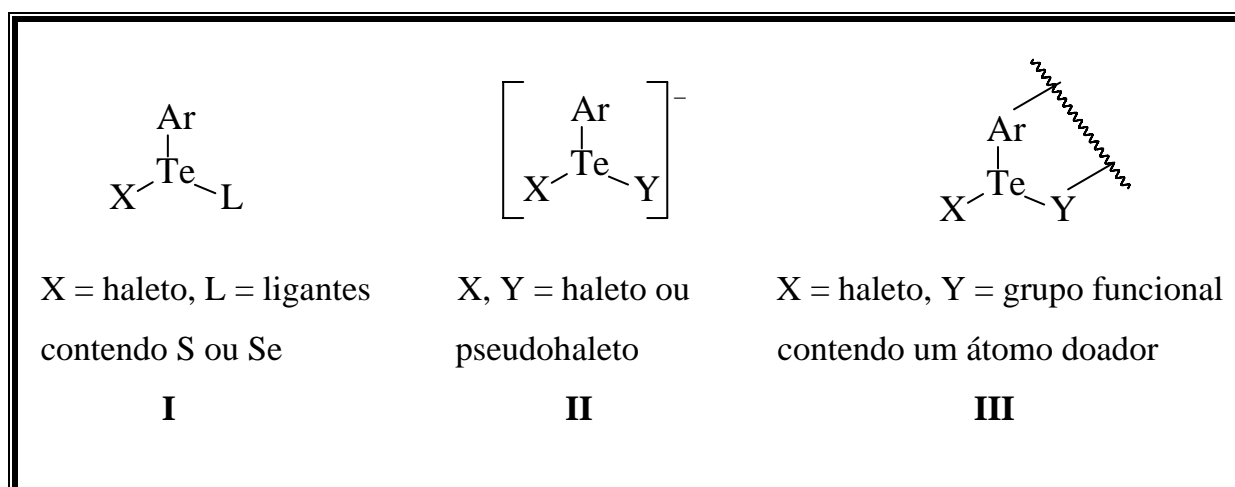
– a coordenação de ligantes externos ao Te(II), que resulta em um número de coordenação maior, mais estável.

O aumento da estabilidade dos iodetos de 2-naftiltelurenila<sup>11</sup> e 2-bifeniltelurenila,<sup>12</sup> comparada com outros haletos de ariltelurenila pode ser explicada pela blindagem estérica, causada pelos grupamentos orgânicos volumosos, sobre a ligação Te-I. O composto, iodo-( $\beta$ -naftil)telúrio(II), foi sintetizado em 1959 sendo o primeiro

iodeto de ariltelurenila (com núcleo aromático) a ser isolado em uma forma analiticamente pura.<sup>11</sup>

Após análise dos haletos de ariltelurenila sintetizados até o momento e a partir dos dados que se encontram disponíveis na literatura, é possível classificar as estratégias utilizadas para estabilizá-los, que podem ser divididas em três tipos (figura 1):

- I) Formação de complexos com ligantes auxiliares externos (como uréia ou selenouréia) onde o átomo de telúrio desempenha o papel de centro de coordenação, para gerar complexos de telúrio(II) neutros, com átomos de telúrio tricoordenados;
- II) Formação de espécies aniônicas  $[\text{RTeXY}]^-$ , pela adição de um segundo haleto ou pseudohaleto;
- III) Coordenação intramolecular entre o átomo de telúrio e átomos doadores de grupos funcionais (Y), previamente incorporados na molécula.



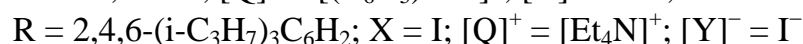
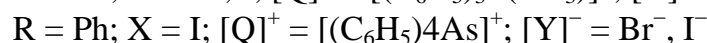
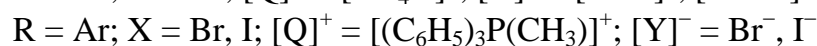
**Figura 1.** Estabilização de haletos de ariltelurenila

Nesta revisão bibliográfica será enfatizada a segunda metodologia, descrevendo um relato sobre a química preparativa e a análise estrutural para compostos estabilizados pela formação de espécies aniônicas do tipo  $[\text{RTeXY}]^-$ .

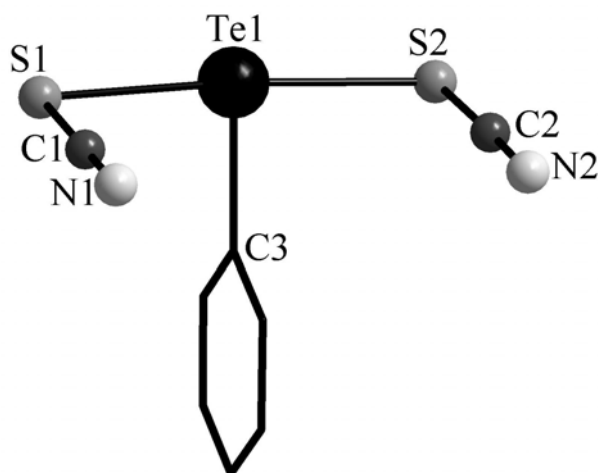
### 3.2. Formação de espécies aniônicas [RTeXY]<sup>-</sup>

Haleto de ariltelurenila podem ser estabilizados mediante a formação de espécies aniônicas [RTeXY]<sup>-</sup> (Figura 1, forma II), quando adicionado um segundo haleto<sup>13</sup> ou pseudohaleto<sup>14</sup>. A rota sintética empregada para a obtenção destas espécies baseia-se na reação entre o ditelureto de diarila com diferentes sais (tiocianato ou selenocianato de tetrametilamônio<sup>14</sup>, haleto de organilfosfônio<sup>15-16</sup>, haleto de tetrafenilarsônio<sup>13</sup> ou iodeto de tetraetilamônio<sup>17</sup>) e em presença de halogênio (esquema 1).

#### *Esquema 1*

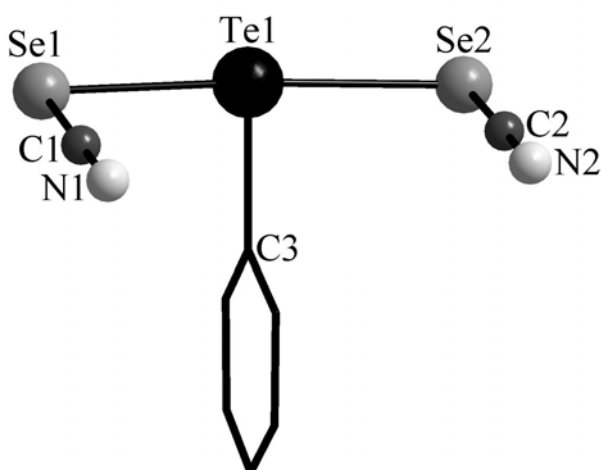


Na literatura, a classe de complexos aniônicos de telúrio(II), Q[RTeXY] apresenta poucos relatos estruturais, quando comparada com a classe dos complexos aniônicos de telúrio(IV), Q[RTeX<sub>4</sub>]. O primeiro relato para a síntese e análise estrutural de um representante desta classe foi descrito por Vikane e colaboradores,<sup>14</sup> em 1973, quando obtiveram [PhTe(SCN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> e [PhTe(SeCN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, como sais de tetrametilamônio com rendimentos superiores a 65 %. Os compostos foram identificados por análise elementar, e os dados estruturais relacionados aos grupos espaciais e às dimensões das celas unitárias, também foram determinados. As figuras 2 e 3 mostram as estruturas moleculares destes ânions.<sup>14</sup>



**Figura 2.** Projeção da estrutura cristalina do ânion  $[\text{PhTe}(\text{SCN})_2]^-$ .<sup>14</sup>

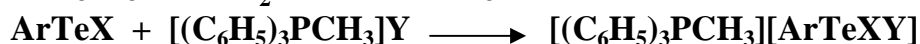
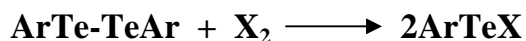
A geometria do átomo de telúrio se apresenta na forma de “T” e o ângulo S1-Te1-S2 é praticamente linear. O comprimento da ligação Te1-S1 é de 2,670(1) Å e Te1-S2 de 2705(1) Å, a ligação Te1-C3 apresenta distância de 2,103(48) Å.



**Figura 3.** Projeção da estrutura cristalina do ânion  $[\text{PhTe}(\text{SeCN})_2]^-$ .<sup>14</sup>

O comprimento da ligação Te1-Se1 é de 2,763(1) Å e para Te1-Se2 de 2,822(1) Å, a ligação Te1-C3 apresenta um comprimento de 2,100(2) Å. O ângulo de ligação Se1-Te1-Se2 linear, comprova a geometria na forma de “T” para o átomo de telúrio.

Posteriormente, Petragani e colaboradores<sup>15</sup> sintetizaram dihalo(aril)teluratos(II) de metiltrifenilfosfônio, contendo os ânions  $[\text{ArTeI}_2]^-$  e  $[\text{ArTeBrI}]^-$  através da reação de  $\text{Ar}_2\text{Te}_2$  com  $\text{I}_2$  seguido pelo tratamento da solução resultante com um haleto de metiltrifenilfosfônio (esquema 2). Os sólidos estáveis e cristalinos obtidos segundo este procedimento estão listados na tabela 2.

**Esquema 2**

Ar = 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, X = I, Y = I; Rend. = 98 %

Ar = *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = I, Y = I; Rend. = 85 %

Ar = *p*-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = I, Y = I; Rend. = 95 %

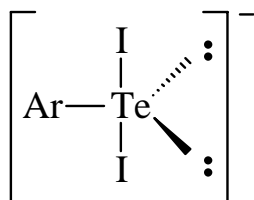
Ar = *p*-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = I, Y = Br; Rend. = 90 %

Ar = *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Br, Y = Br; Rend. = 96 %

**Tabela 2.** Dihalo(aril)teluratos(II) de metiltrifenilfosfônio obtidos por Petragani e colaboradores.<sup>15</sup>

Composto	[ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CH}_3)$ ][ArTeXY]		
	Ar	X	Y
<b>I</b>	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	I	I
<b>II</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	I
<b>III</b>	<i>p</i> -EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	I
<b>IV</b>	<i>p</i> -EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	Br
<b>V</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Br

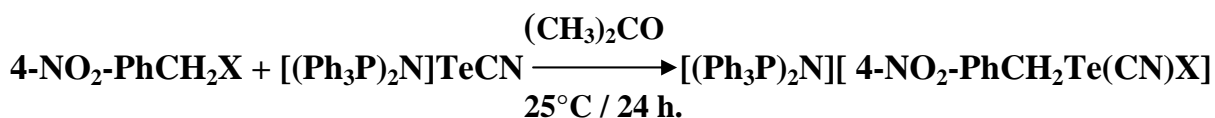
Informações obtidas a partir de espectroscopia vibracional Raman, indicaram a presença do grupamento I–Te–I linear nos ânions [ArTeI<sub>2</sub>]<sup>−</sup>. Os autores não mencionaram outras características estruturais destes compostos, mas esta indicação é consistente com a geometria em forma de “T” esperada para uma molécula com três pares de elétrons coordenantes, e dois pares não coordenantes, conforme figura 4.<sup>15</sup>



**Figura 4.** Geometria esperada para compostos do tipo [ArTeI<sub>2</sub>]<sup>−</sup>.<sup>15</sup>

Em 1982, Maartmann-Moe e colaboradores<sup>18</sup> relataram a síntese e análise estrutural dos compostos  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{4-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{X}]^-$ , onde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ . Estes compostos foram obtidos através de duas metodologias, representadas nos esquemas 3 e 4.

### Esquema 3

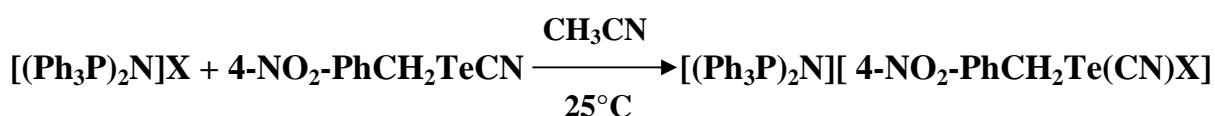


$\text{X} = \text{Cl}; \text{Rend.} = 76 \%$

$\text{X} = \text{Br}; \text{Rend.} = 83 \%$

$\text{X} = \text{I}; \text{Rend.} = 80 \%$

### Esquema 4



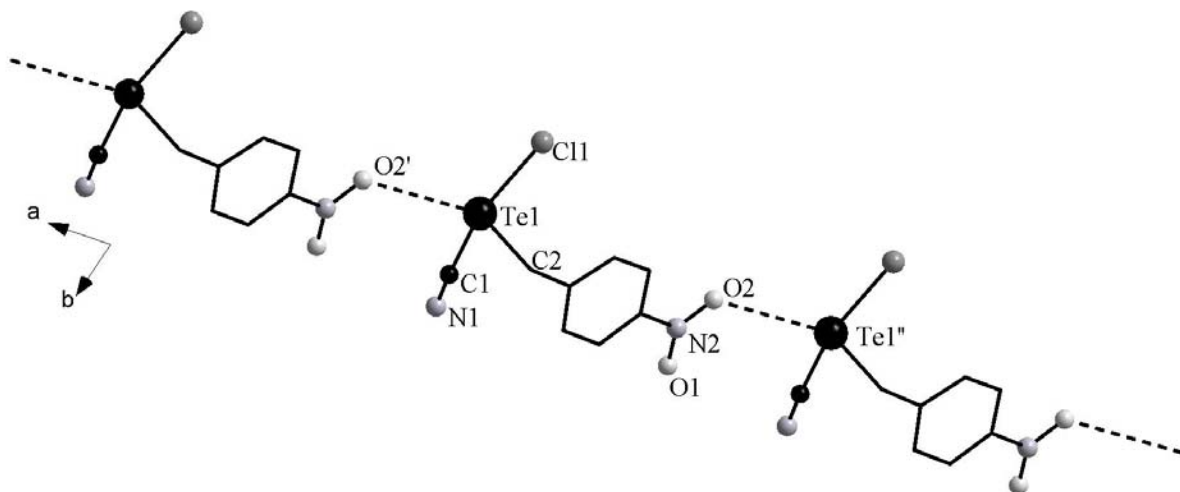
$\text{X} = \text{Cl}; \text{Rend.} = 68 \%$

$\text{X} = \text{Br}; \text{Rend.} = 70 \%$

$\text{X} = \text{I}; \text{Rend.} = 68 \%$

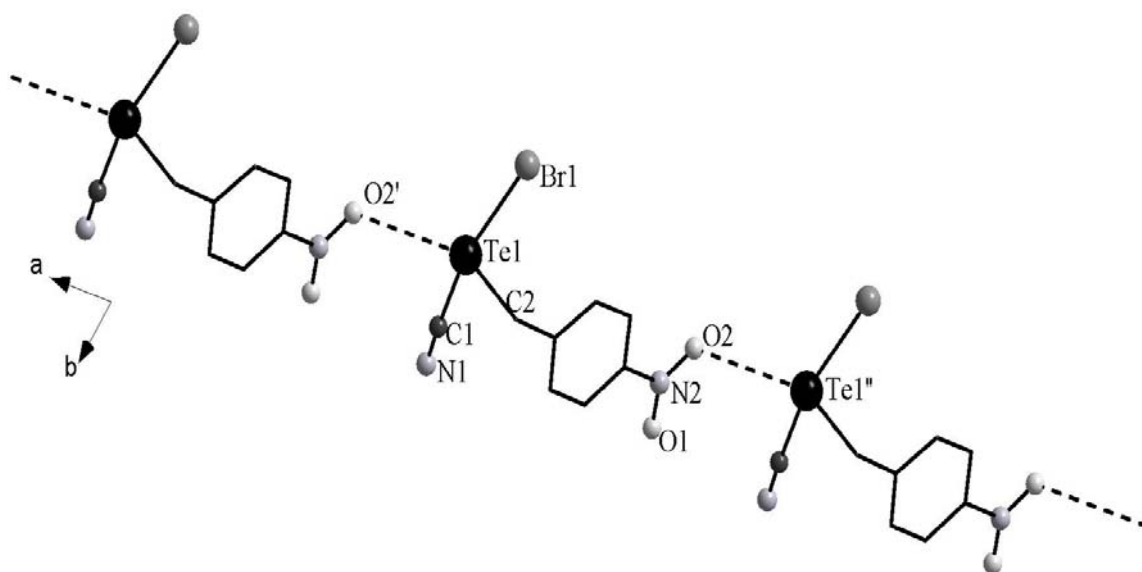
Estes compostos foram caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , AE, IV (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), UV ( $8 \times 10^{-4}$  M em MeCN) e a determinação da estrutura cristalina foi feita por difração de raios-X. A análise estrutural do  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{4-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Cl}]$  demonstra uma geometria quadrada planar distorcida para o ânion  $[\text{4-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Cl}]^-$ , destacando a presença de uma interação  $\text{Te1} \cdots \text{O2}'$  com distância de 3,449(5) Å, sendo um comprimento de ligação maior que a soma dos raios covalentes (2,07 Å), porém menor que a soma dos raios de van der Waals para estes átomos (3,60 Å).<sup>19</sup> A figura 5 ilustra o empacotamento parcial para o ânion  $[\text{4-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Cl}]^-$ , mostrando uma cadeia supramolecular unidimensional infinita, formada ao longo do eixo cristalográfico *a*. A distância de ligação  $\text{Te1-Cl1}$  é de 2,923(2) Å, este distância é

ligeiramente maior que a soma dos raios covalentes (2,34 Å), contudo, encontra-se dentro do intervalo da soma dos raios de van der Waals dos dois átomos (4,00 Å).<sup>19</sup> O ângulo de ligação Cl1-Te1-C1 é de 167,9(2)°, enquanto que os ângulos formados entre as ligações Cl1-Te1-O2' e C1-Te1-O2' apresentam valores de 122,8(7)° e 68,7(2)°, respectivamente.



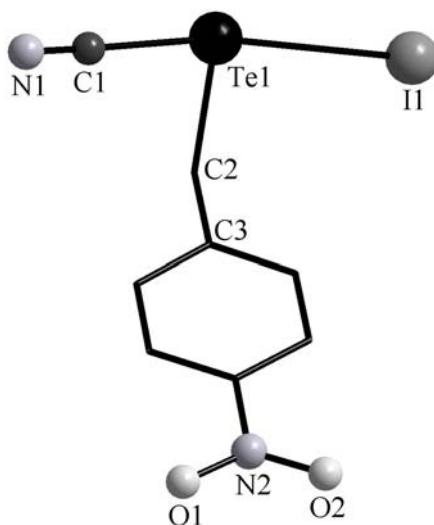
**Figura 5.** Projeção da estrutura do ânion  $[4\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Cl}]^-$ , mostrando uma cadeia supramolecular unidimensional infinita, formada ao longo do eixo cristalográfico *a*.<sup>18</sup> Operação de simetria utilizada: (‘) = 1+x, y, z; (‘‘) = -1+x, y, z.

A projeção do ânion  $[4\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Br}]^-$  esta representa na figura 6, mostrando sua forma polimérica contendo ligações secundárias (Te $\cdots$ O), formando uma cadeia supramolecular unidimensional infinita, ao longo do eixo cristalográfico *a*. A geometria apresentada para o átomo de telúrio, considerando-se as ligações secundárias Te1 $\cdots$ O2', pode ser considerada como quadrada planar distorcida. No ânion  $[4\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Br}]^-$  a distância de ligação Te1-Br1 é de 3,100(1) Å, e a interação Te1 $\cdots$ O2' de 3,435(7) Å. Os ângulos formados entre as ligações Br1-Te1-C1, Br1-Te1-O2' e C1-Te1-O2' apresentam valores de 167,6(3)°, 120,2(1)° e 71,5(3)°, respectivamente.



**Figura 6.** Projeção da estrutura do ânion  $[4\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Br}]^-$  na sua forma polimérica contendo ligações secundárias ( $\text{Te}^{\text{III}}\text{O}$ ).<sup>18</sup> Operação de simetria utilizada: ( $'$ ) =  $1+x, y, z$ ; ( $''$ ) =  $-1+x, y, z$ .

A análise estrutural do composto  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][4\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{I}]$  (figura 7), revelou que a geometria do átomo de telúrio se apresenta na forma de “T”, devido a inexistência de interações  $\text{Te}^{\text{III}}\text{O}$ . O ângulo de ligação  $\text{I1-Te1-C1}$  é de  $170,9(1)^\circ$  e a distância de ligação  $\text{Te1-I1}$  é de  $3,299(0) \text{ \AA}$ , esta distância encontra-se dentro do intervalo da soma dos raios de van der Waals para estes átomos ( $4,35 \text{ \AA}$ ).

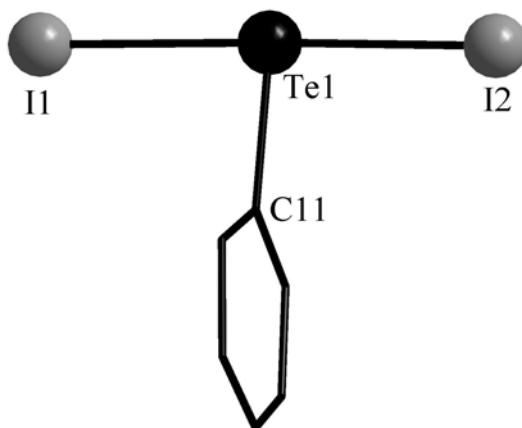


**Figura 7.** Projeção da estrutura cristalina do ânion  $[4\text{-NO}_2\text{-PhCH}_2\text{Te}(\text{CN})\text{Br}]^-$ .<sup>18</sup>



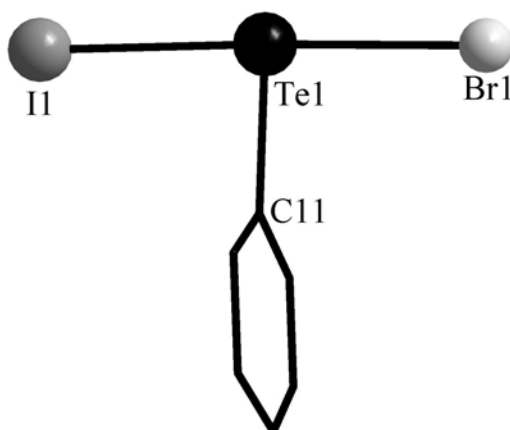
Utilizando a rota sintética mostrada no esquema 1 (página 3), Hauge e colaboradores<sup>13</sup> sintetizaram e caracterizaram estruturalmente outros dois complexos aniônicos de telúrio(II):  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{PhTeI}_2]$  e  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{PhTeBrI}]$ .

As estruturas cristalinas ilustradas nas figuras 8 e 9 confirmam que a geometria de coordenação do átomo de telúrio, apresenta-se na forma de “T”.



**Figura 8.** Projeção da estrutura molecular do ânion  $[\text{PhTeI}_2]^-$ .<sup>13</sup>

O ânion  $[\text{PhTeI}_2]^-$  encontra-se isolado, não apresentando ligações secundárias  $\text{Te}\cdots\text{X}$ . O cátion tetrafenilarsônio, apresenta um impedimento estérico elevado, não permitindo a aproximação das unidades aniônicas. As distâncias de ligação  $\text{Te1-I1}$  e  $\text{Te1-I2}$  são respectivamente 2,9634(13) e 2,9456(14) Å, enquanto que a ligação  $\text{Te1-C11}$  apresenta uma distância de 2,120(12) Å. O ângulo de ligação  $\text{I1-Te1-I2}$  é de 178,03(4)°, para  $\text{I1-Te1-C11}$  o valor encontrado é 89,00(3)°, semelhante ao ângulo de ligação  $\text{I2-Te1-C11}$  de 89,40(3)°.



**Figura 9.** Projeção da estrutura molecular do ânion  $[\text{PhTeBrI}]^-$ .<sup>13</sup>

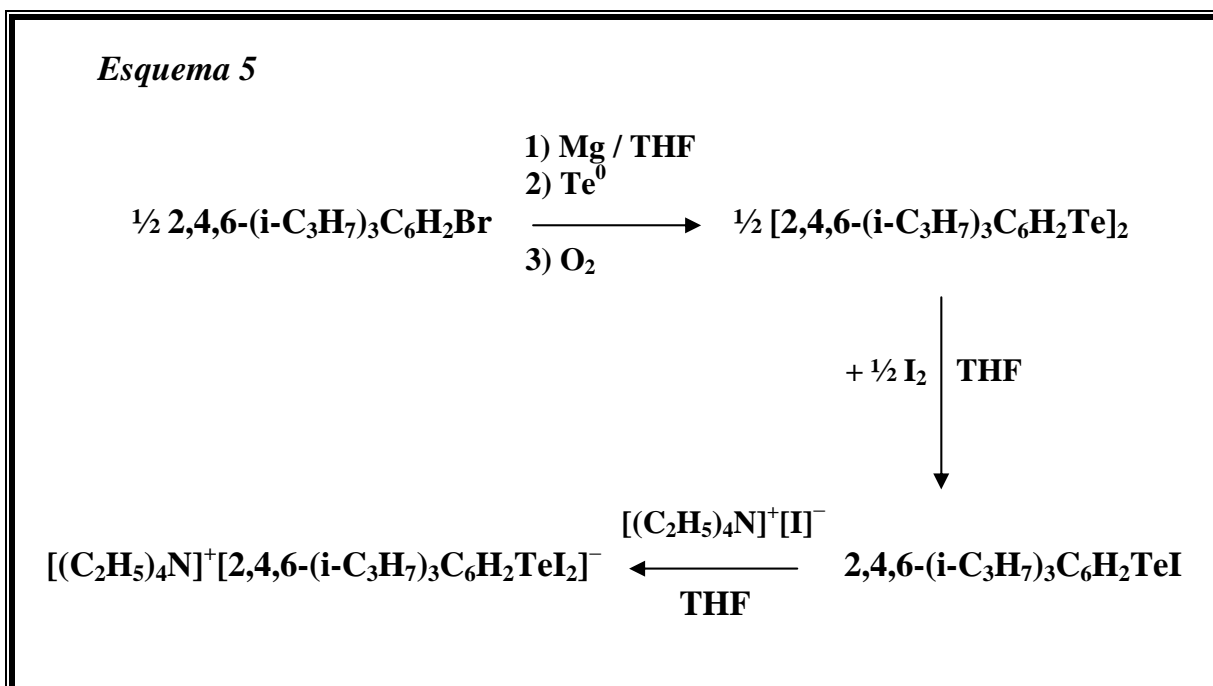
O ânion  $[\text{PhTeBrI}]^-$  também não apresenta nenhum tipo de ligações secundárias. Os comprimentos e ângulos das principais ligações deste composto encontram-se destacados na tabela 3.

**Tabela 3.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o ânion  $[\text{PhTeBrI}]^-$ .<sup>13</sup>

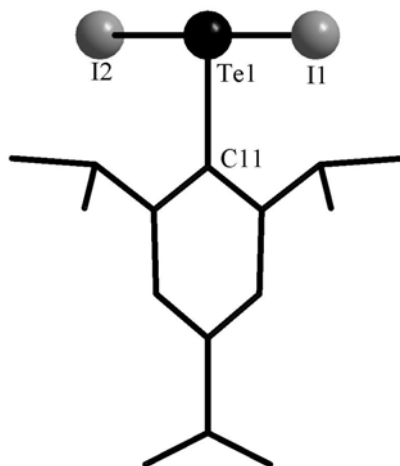
Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te1-I1	2,903(18)	I1-Te1-Br1	177,9(6)
Te1-Br1	2,867(22)	I1-Te1-C11	88,5(4)
Te1-C11	2,119(14)	Br1-Te1-C11	89,7(4)

Em 1991, du Mont e colaboradores comunicaram a síntese do ditelureto aromático  $(2,4,6\text{-R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te})_2$  onde  $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ , segundo mostra o esquema 5.<sup>17</sup>

Posteriormente foi efetuada a ruptura da ligação Te–Te do volumoso ditelureto de di(2,4,6-tri-*i*-propilfenila) com iodo em THF. A seguinte etapa foi a adição de uma solução de  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{I}]$  em THF. Após concentração da solução e recristalização do produto em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , foi obtido o aduto estável  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ [2,4,6\text{-}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2]^-$  com um rendimento de 87 %.



O produto foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{125}\text{Te}$ , AE, EM e IV. A determinação da estrutura cristalina foi feita por difração de raios-X, como visto na figura 10.



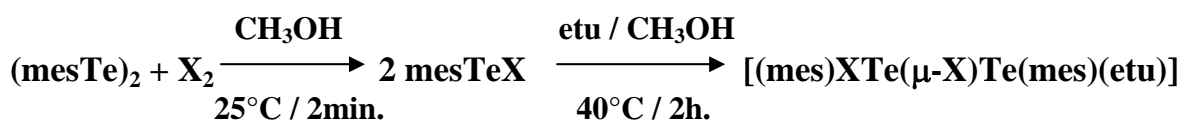
**Figura 10.** Projeção da estrutura do ânion  $[2,4,6-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2]^-$ .<sup>17</sup>

A geometria do átomo de telúrio se apresenta também em forma de “T” com o ângulo I1-Te1-I2 de  $180,00^\circ$ . As distâncias Te1-I1 e Te1-I2 são iguais e correspondem a  $2,958(1)\text{\AA}$ . Estas ligações são mais longas que a soma dos raios covalentes ( $2,66\text{\AA}$ ) porém estão dentro do intervalo da soma dos raios de van der Waals para estes dois átomos ( $4,35\text{\AA}$ )<sup>19</sup>.

Lang e colaboradores<sup>20</sup> informaram a síntese e análise estrutural dos compostos:  $[(\text{mes})\text{BrTe}(\mu\text{-Br})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ , figura 11 e  $[(\text{mes})\text{ITe}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ , figura 12, onde: mes = mesitol e etu = etilenotiouréia.

Estes compostos foram obtidos a partir da reação do ditelureto de dimesitila,  $(\text{mesTe})_2$  com bromo ou iodo, seguida pela adição de etilenotiouréia (esquema 6), e caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , AE e IV, suas estruturas cristalinas foram determinadas por difração de raios-X.

#### Esquema 6

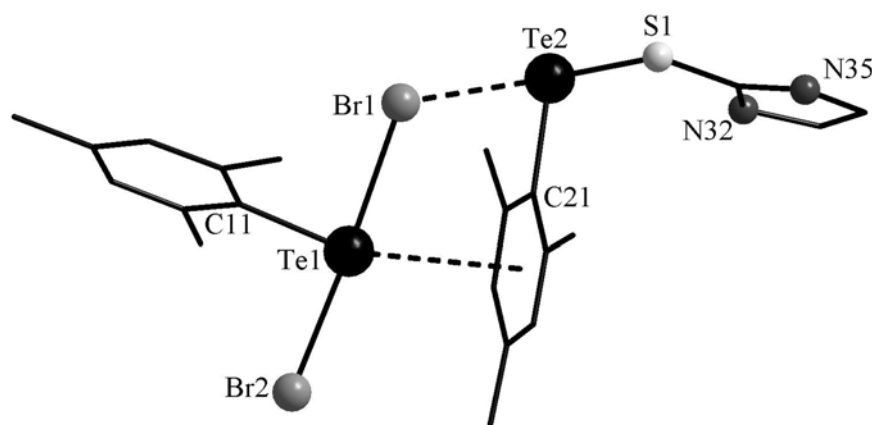


X = Br; Rend. = 75 %

X = I; Rend. = 72 %

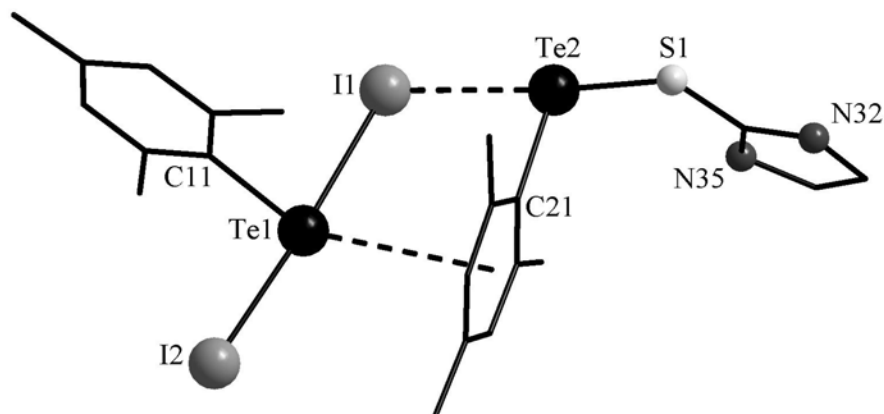
Analisando os dados cristalográficos do complexo  $[(\text{mes})\text{BrTe}(\mu\text{-Br})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$  os autores observaram uma forte interação entre o Te2 do cátion  $[(\text{mes})\text{Te}(\text{etu})]^+$  e o Br1 do ânion  $[(\text{mes})\text{TeBr}_2]^-$ , com distância de interação 3,1514(11) Å, esta distância é significativamente menor que a soma dos raios covalentes para estes dois átomos (4,15 Å)<sup>19</sup>. As ligações Te1-Br1 e Te1-Br2 apresentam comprimentos de 2,8180(12) Å e 2,7068(15) Å, respectivamente. O ângulo formado entre as ligações S1-Te2...Br1 é de 174,06(9)°, admitindo-se assim que este átomo de telúrio apresenta geometria em forma de “T”.

Esta geometria também é observada para o Te1, visto que o ângulo de ligação Br1-Te1-Br2 é quase linear [176,90(4) Å], e a interação entre Te1 e o centróide do anel mesitil é fraca, com distância de 3,681 Å.



**Figura 11.** Projeção da estrutura do composto  $[(\text{mes})\text{BrTe}(\mu\text{-Br})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$  mostrando a existência de ligações secundárias (Te...Br) e interações (Te...Centróide).<sup>20</sup>

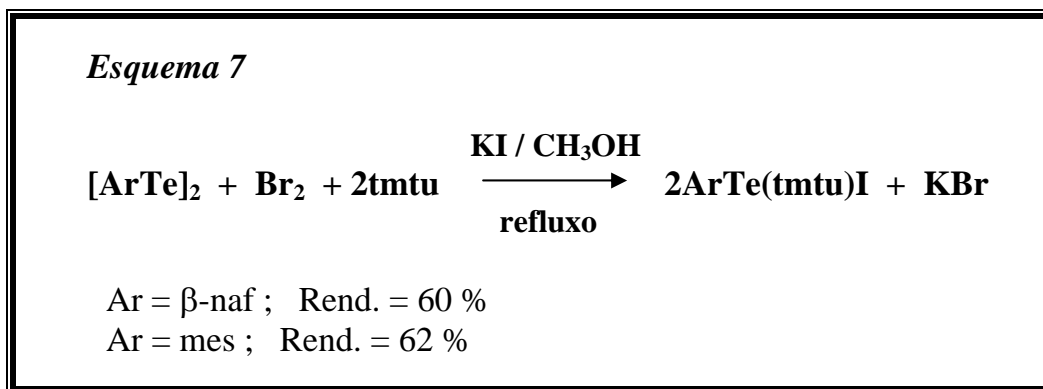
Para o  $[(\text{mes})\text{ITe}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ , os autores observaram interações semelhantes aquelas descritas anteriormente para o composto bromado. Neste caso, a interação intermolecular Te2...I1 apresenta uma distância de 3,3163(6) Å. A ligação Te1-I1 apresenta distância de 3,0125(8) Å, enquanto que a ligação Te1-I2 apresenta 2,9189(8) Å de comprimento. O ângulo S1-Te2-I1 é de 172,94(5)°. O ângulo formado entre as ligações I1-Te1-I2 é de 176,09(2)°, e a interação Te1...Centróide apresenta uma distância de 3,762 Å.



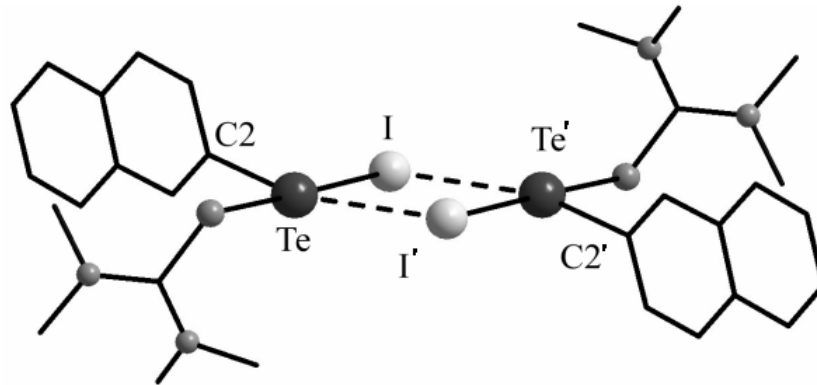
**Figura 12.** Projeção da estrutura do composto [(mes)ITe(μ-I)Te(mes)(etu)].<sup>20</sup>

Recentemente, Lang e colaboradores<sup>21</sup> relataram a síntese e análise estrutural dos compostos neutros β-nafTe(tmtu)I e mesTe(tmtu)I, (tmtu = N,N,N',N'-tetrametiltiouréia; mes = mesitil; naf = naftil).

Estes compostos foram obtidos através da reação dos respectivos diteluretos, com bromo e solução de tetrametiltiouréia em metanol, e posterior troca de halogênio com iodeto de potássio (esquema 7).



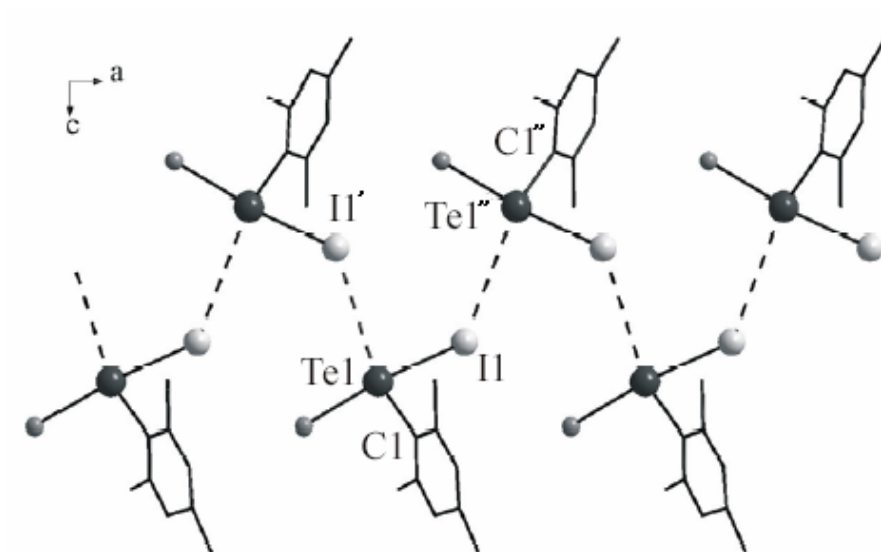
No complexo β-nafTe(tmtu)I, a quarta posição de coordenação do átomo de telúrio, *trans* ao grupamento orgânico naftila, está ocupada por um átomo de iodo de uma molécula adjacente (Figura 13). A distância de ligação Te...I' é de 3,774(9) Å e o ângulo C2-T...I' é de 164,28(9)°. Os outros ângulos, nos quais o átomo I' está envolvido, são I-Te...I' [93,90(1)°] e S-Te...I' [87,19(2)°]. A ocorrência desta interação intermolecular Te...I' eleva o número de coordenação do átomo de telúrio para quatro, e sua geometria apresenta-se na forma quadrada planar.



**Figura 13.** Projeção da estrutura do composto  $\beta$ -nafTe(tmtu)I demonstrando as ligações secundárias (Te $\cdots$ I) com uma molécula adjacente.<sup>21</sup> Operação de simetria utilizada: ( $'$ ) =  $-x, -y, 1-z$ .

Para o composto mesTe(tmtu)I (figura 14), os autores destacaram a existência de duas ligações secundárias do tipo Te $\cdots$ I. Uma delas relaciona os átomos Te1 e I1' de uma molécula vizinha, com uma distância Te $\cdots$ I de 4,177(1) Å e ângulo da ligação C1–Te1 $\cdots$ I1' de 159,34(2)°. A distância de ligação  $d(\text{Te}\cdots\text{I})$  é consideravelmente maior que a soma dos raios covalentes (2,70 Å) porém levemente menor que a soma dos raios de van der Waals (4,35 Å)<sup>19</sup>, razão pela qual este contato não pode ser considerado como ligação covalente, mas sim como uma interação.

Ainda foi detectada uma outra interação Te $\cdots$ I mais fraca que a anterior, desta vez entre os átomos I1 e Te1'' de uma molécula adjacente. Neste caso, a distância de ligação  $d(\text{Te}\cdots\text{I})$  é de 4,374(1) Å, quase idêntica à soma dos raios de van der Waals (4,35 Å) e o ângulo I1 $\cdots$ Te1''–C1'' é de 163,83(2)°. Estes átomos [I1' e Te1'] estão localizados a distâncias que indicam apenas interações fracas com telúrio e iodo respectivamente e aproximam à quarta posição de coordenação da estrutura quadrado planar. Sendo assim, a existência destas duas ligações secundárias do tipo Te $\cdots$ I propiciam a ocorrência de cadeias estendidas ao longo do eixo cristalográfico *a*.



**Figura 14.** Projeção no plano cristalográfico *ac* do *mesTe(tmtu)I*, mostrando a formação de cadeias através de interações intermoleculares. Operações de simetria utilizadas: ( ' ) =  $-0,5+x, 1,5-y, z$ ; ( '' ) =  $x, y, z$ . Os demais átomos da tetrametiltiouréia foram omitidos para fins de clareza.<sup>21</sup>

---

**CAPÍTULO 4**  
**APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

---



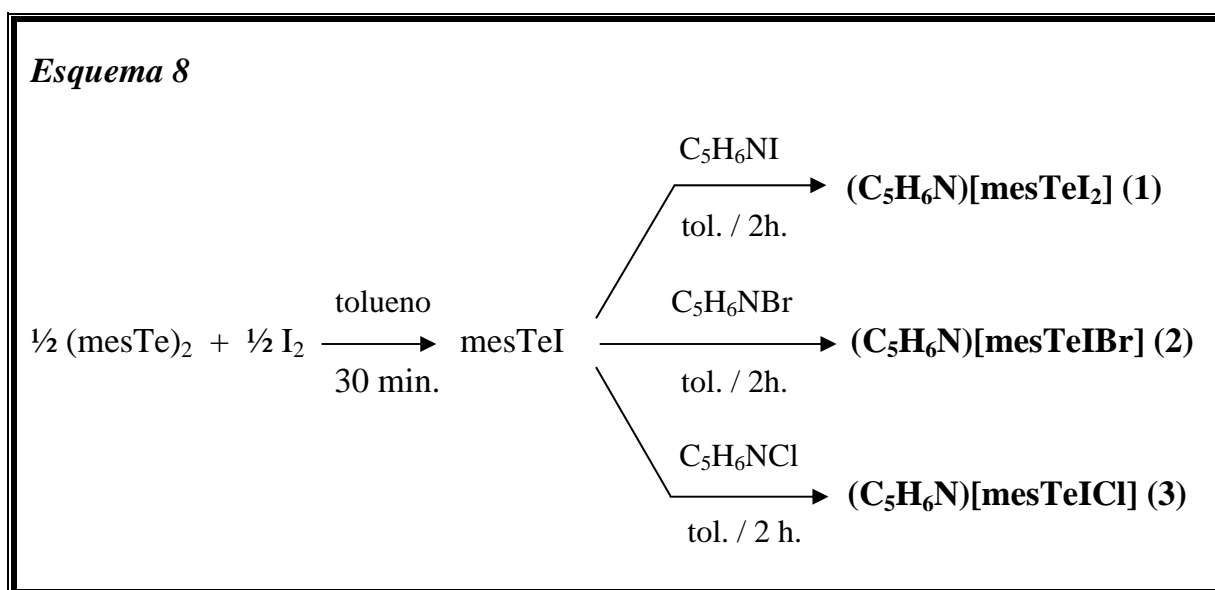
## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho:

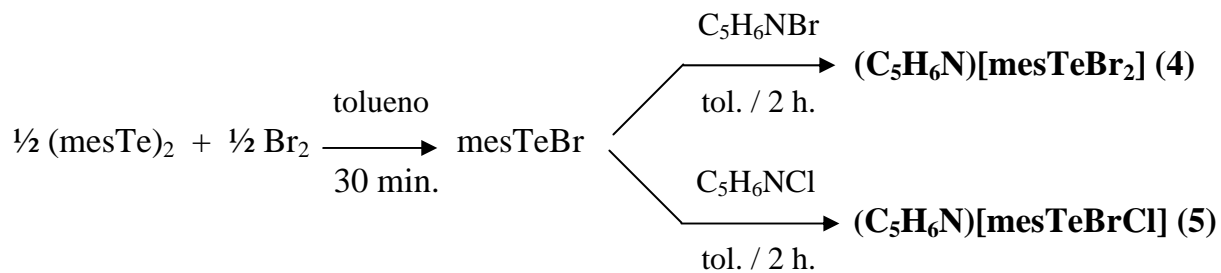
### 4.1. Metodologia Sintética

Os compostos de telúrio(II) sintetizados são:  $(C_5H_6N)[mesTeI_2]$  (**1**),  $(C_5H_6N)[mesTeIBr]$  (**2**),  $(C_5H_6N)[mesTeICl]$  (**3**),  $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$  (**4**),  $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$  (**5**) e  $(C_5H_6N)[mesTeCl_2]$  (**6**).

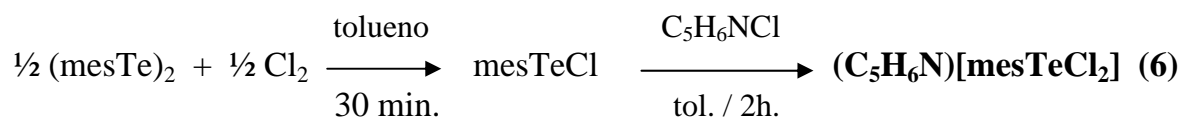
A síntese dos compostos **1** a **3** envolveu a reação de ditelureto de dimesitila,  $(mesTe)_2$ , com  $I_2$  e solução dos respectivos haletos de piridônio em tolueno, sob atmosfera de nitrogênio, conforme ilustra o esquema 8.



Os compostos **4** e **5** foram obtidos através da reação do ditelureto de dimesitila,  $(mesTe)_2$ , com  $Br_2$  e solução dos respectivos haletos de piridônio em tolueno, sob atmosfera de nitrogênio, esquema 9.

**Esquema 9**

O composto **6** foi sintetizado a partir da reação do ditelureto de dimesitila,  $(\text{mesTe})_2$ , com  $\text{Cl}_2$  e solução de cloreto de piridônio,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{NCl}$ , sob atmosfera de nitrogênio, conforme mostra o esquema 10.

**Esquema 10**

## 4.2. Determinação das estruturas cristalinas dos compostos 1 a 6.

As estruturas foram resolvidas empregando-se métodos diretos.<sup>22</sup> Os parâmetros estruturais foram obtidos através do refinamento, baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados. Os átomos não hidrogenóides foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos<sup>23</sup>.

As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram calculadas com base na geometria da molécula completa após o refinamento anisotrópico de todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente, na forma de grupos vinculados aos respectivos átomos não hidrogenóides. As projeções gráficas foram executadas utilizando-se os programas ORTEP 3<sup>24</sup> e Diamond.<sup>25</sup>

Os dados referentes as coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides e as coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes, podem ser encontradas nas tabelas em anexo.

Os compostos  $(C_5H_6N)[mesTeI_2]$  (**1**) e  $(C_5H_6N)[mesTeIBr]$  (**2**), cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (N° 14 - *International Tables for Crystallography*)<sup>26</sup>. Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue  $2/m$  e inclui quatro unidades assimétricas ( $Z'$ ) na cela unitária. Para a solução das estruturas foi escolhido o grupo espacial  $P2_1/n$  e não  $P2_1/c$ , porque o valor do ângulo monoclinico  $\beta$  torna-se mais próximo de  $90^\circ$  no primeiro caso.

Das reflexões coletadas e analisando-se especificamente a classe integral ( $hkl$ ), não ocorrem extinções sistemáticas. Desta observação, deduz-se que a cela unitária dos dois complexos está atrelada ao tipo de Bravais  $P$ . A tabela 4 mostra as condições de reflexão observadas para as classes: integral ( $hkl$ ), zonal ( $h0l$ ) e serial ( $0k0$ ), vinculados ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e  $n$ .

**Tabela 4.** Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ .

Classe	Reflexão	Condição de reflexão	Informação obtida
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais - $P$
Zonal	$h0l$	$h + l = 2n + 1$	Oper. de Simetria - $n$
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	Oper. de Simetria - $2_1$

O composto  $(C_5H_6N)[mesTeICl]$  (**3**) cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial não centro-simétrico  $P2_12_12_1$  (N° 19 - *International Tables for Crystallography*)<sup>26</sup>, apresentando uma simetria de Laue  $mmm$ , com quatro unidades assimétricas ( $Z'$ ) em cada cela unitária.

A classe das reflexões  $h, k, l$  coletadas não apresenta uma sistemática na condição de reflexão, deduzindo-se um Tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária. A tabela 5 resume as condições de reflexões observadas para as classes integrais ( $hkl$ ) e seriais ( $h00, 0k0, 00l$ ), vinculadas ao tipo de Bravais e ao operador de simetria  $2_1$ .

**Tabela 5.** Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico  $P2_12_12_1$ .

Classe	Reflexão	Condição de reflexão	Informação Obtida
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais - $P$
Serial	$h00$	$h = 2n + 1$	Oper. de Simetria - $2_1$
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	Oper. de Simetria - $2_1$
Serial	$00l$	$l = 2n + 1$	Oper. de Simetria - $2_1$

Os compostos  $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$  (**4**),  $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$  (**5**) e  $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$  (**6**) cristalizam no sistema monoclinico pertinente ao grupo espacial  $P2_1/c$  (N° 14 - *International Tables for Crystallography*)<sup>26</sup>. Este grupo espacial apresenta simetria de Laue  $2/m$  e inclui quatro unidades assimétricas em cada cela unitária.

O Tipo de Bravais Primitivo  $P$  foi deduzido a partir da inexistência de uma sistemática na condição de reflexão, quando analisada a classe integral ( $hkl$ ). Os dados contidos na tabela 6 resumem as condições de reflexão nas classes integrais, seriais e zonais, vinculados ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria  $2_1$  e  $c$ .

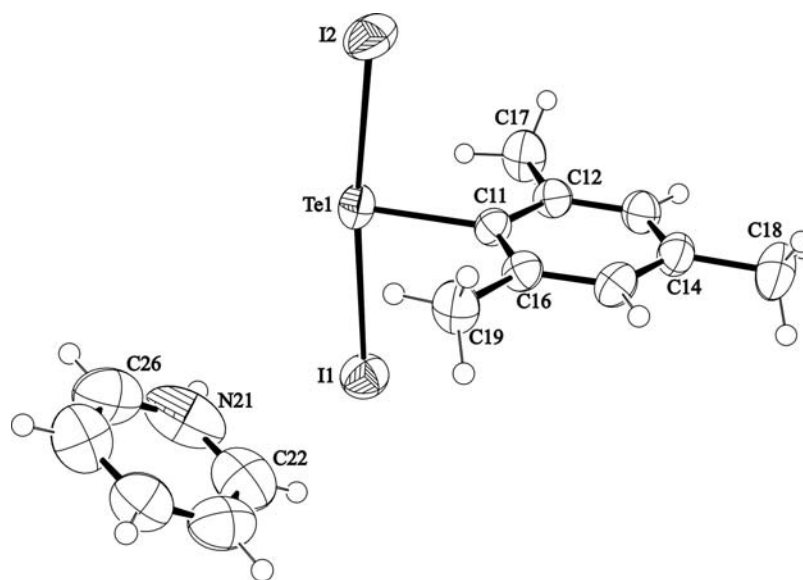
**Tabela 6.** Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$ .

Classe	Reflexão	Condição de reflexão	Informação Obtida
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais - $P$
Zonal	$h0l$	$l = 2n + 1$	Oper. de Simetria - $c$
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	Oper. de Simetria - $2_1$

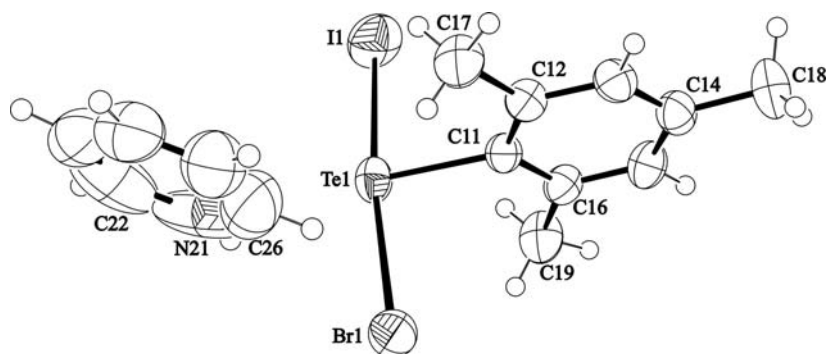
Informações complementares referentes à coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos (1) a (6) podem ser obtidas nas tabelas 23 e 24 (Capítulo 5, páginas 53 e 54).

### 4.3. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos 1 a 6.

Os compostos 1 e 2 apresentam simetria local 1 – nenhum átomo encontra-se em posição cristalográfica especial. Nestes compostos, os grupamentos  $(C_5H_6N)[mesTeI_2]$  (1) e  $(C_5H_6N)[mesTeIBr]$  (2) constituem a parte assimétrica de cada cela unitária monoclinica, conforme mostram as figuras 15 e 16.

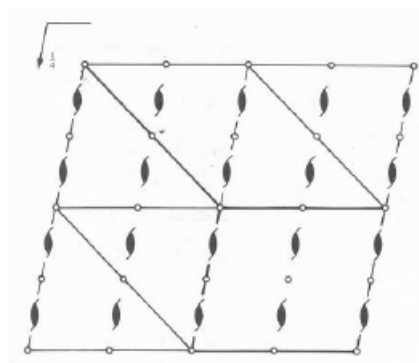


**Figura 15.** Projeção ORTEP<sup>24</sup> da unidade assimétrica do composto  $(C_5H_6N)[mesTeI_2]$  (1).



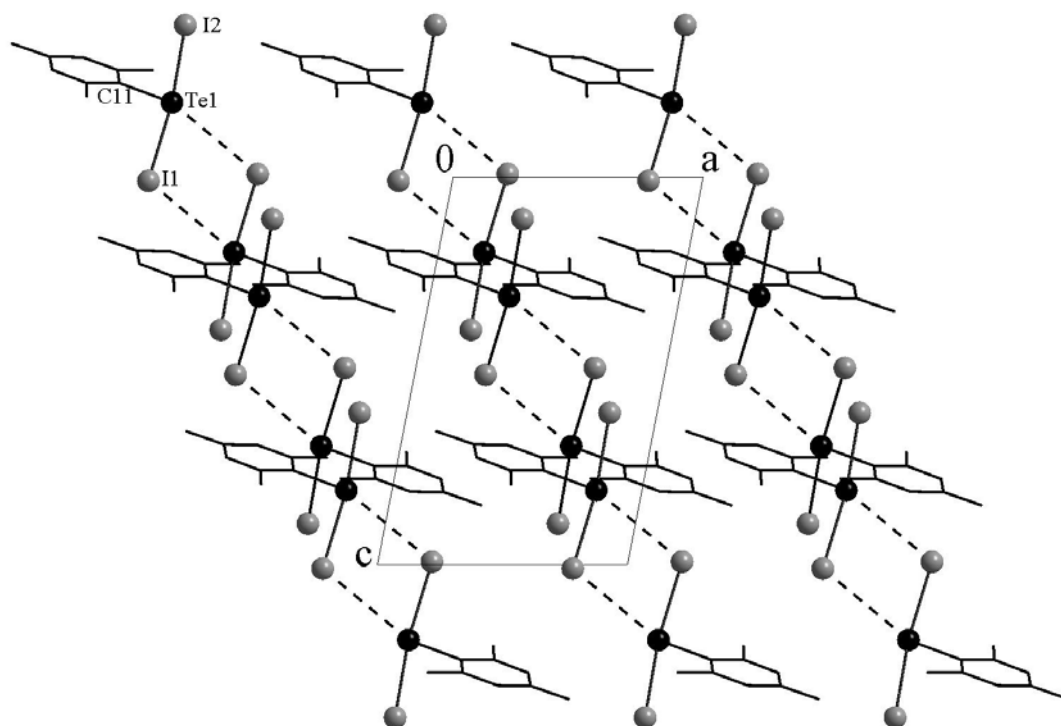
**Figura 16.** Projeção ORTEP<sup>24</sup> da unidade assimétrica do composto  $(C_5H_6N)[mesTeIBr]$  (**2**).

As celas unitárias monoclinicas dos compostos **1** e **2** são constituídas por quatro unidades assimétricas. A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial centrossimétrico  $P2_1/n$ , conforme ilustra a figura 17.

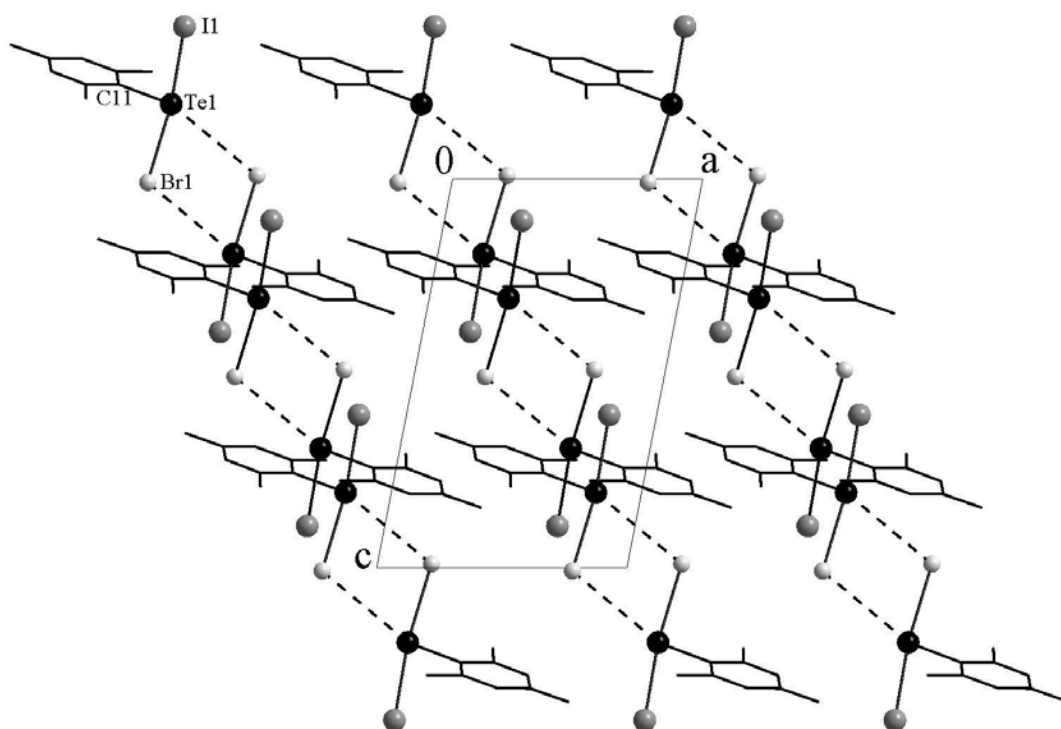


**Figura 17.** Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial  $P2_1/n$ . Direção cristalográfica  $[0\ 1\ 0]$ .

Comparando-se o diagrama da figura 17 retirado da *International Tables for Crystallography*<sup>26</sup> com as projeções dos compostos **1** e **2** mostradas nas figuras 18 e 19 é possível encontrar uma relação entre ambas e verificar a presença dos elementos de simetria: eixos helicoidais ( $2_1$ ) e centros de inversão localizados no centro da face  $ac$  e na metade dos segmentos  $a$  e  $c$ . As projeções seguintes ilustram a cela unitária e mostram a reprodução a sistemática dos ânions a partir dos operadores de simetria presentes. Para fins de clareza, os cátions piridônios e os átomos hidrogenóides foram omitidos nestas projeções.

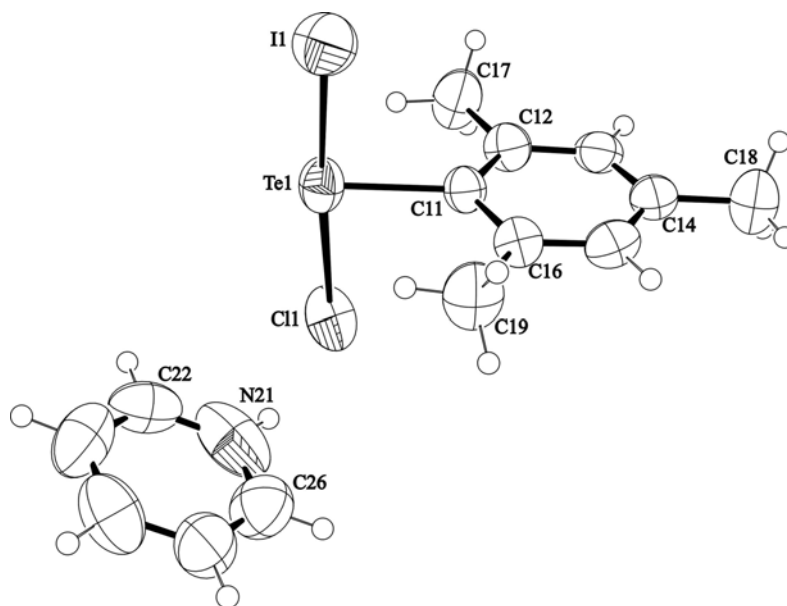


**Figura 18.** Projeção no plano *ac* da cela unitária de (1). Para maior clareza, excluiu-se os cátions piridônios e os átomos hidrogenóides.



**Figura 19.** Projeção no plano *ac* da cela unitária de (2). Para maior clareza, excluiu-se os cátions piridônios e os átomos hidrogenóides.

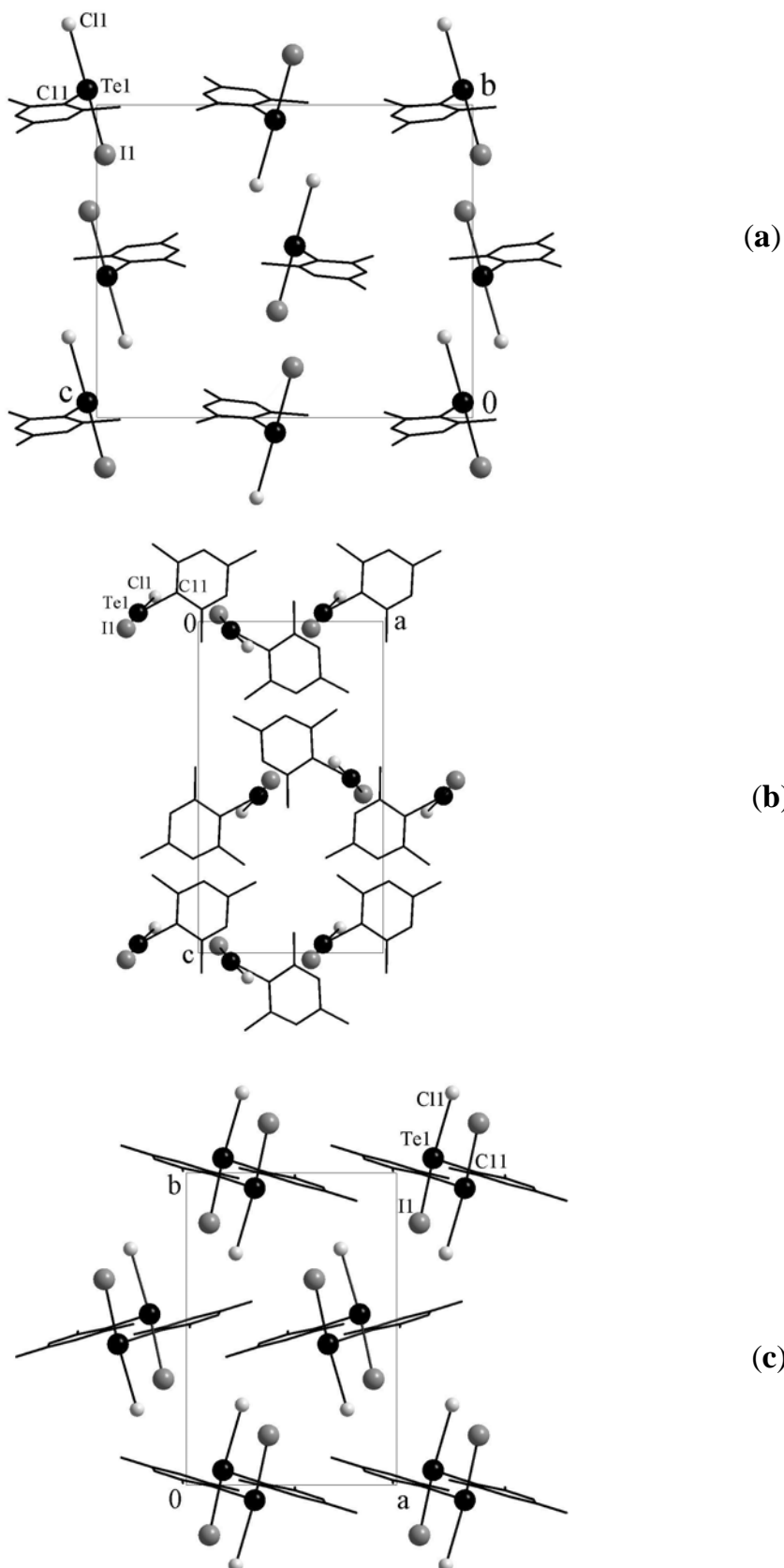
Para o composto **3**, a simetria local é 1, razão pela qual nenhum átomo encontra-se em uma posição cristalográfica especial. Desta maneira a parte assimétrica da cela unitária está constituída por uma molécula inteira do composto  $(C_5H_6N)[mesTeICl]$ . A figura 20 ilustra uma projeção da unidade assimétrica de **3**, com a respectiva simbologia dos principais átomos.



**Figura 20.** Projeção ORTEP<sup>24</sup> da estrutura molecular do composto  $(C_5H_6N)[mesTeICl]$  (**3**).

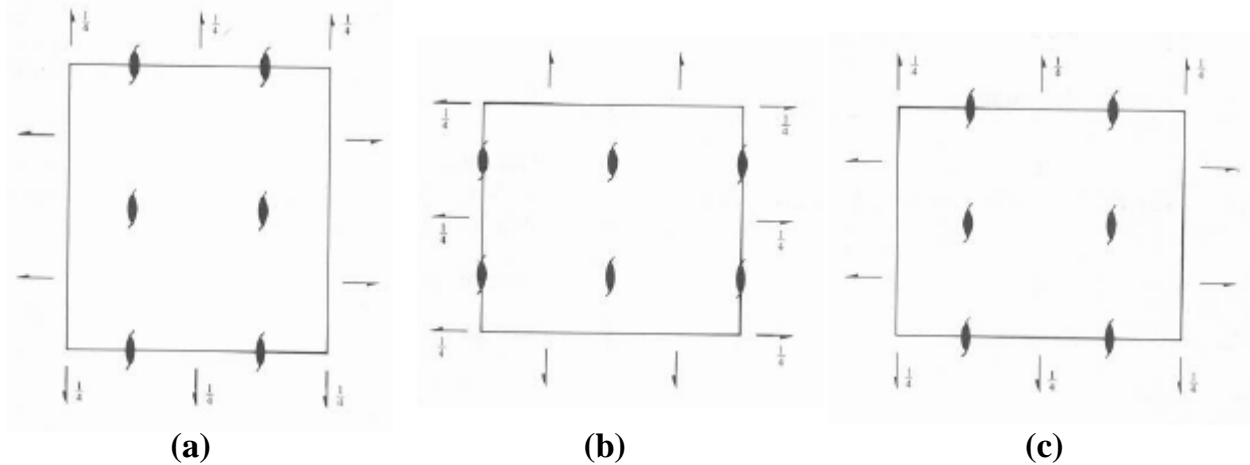
A cela unitária ortorrômbica de **3** inclui quatro unidades assimétricas, que são relacionadas por três eixos de rotação-translation (2<sub>1</sub>), ortogonais entre si. Na figura 21, tem-se a representação das diferentes projeções do conteúdo da cela elementar em função dos eixos cristalográficos do sistema cristalino ortorrômbico. Nestas projeções, representam-se apenas os ânions, a fim de maior clareza para a disposição espacial dos fragmentos que compõem as quatro fórmulas elementares da cela unitária.





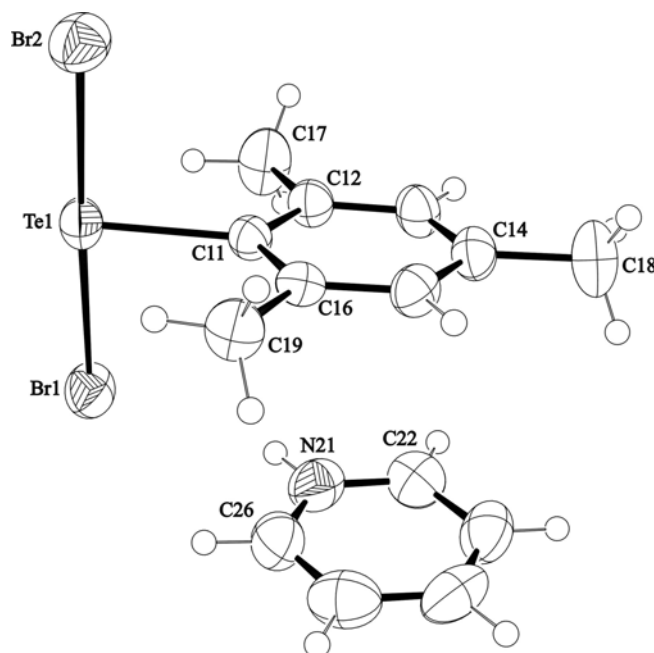
**Figura 21.** Projeções Diamond<sup>25</sup> da célula elementar do composto **3** em  $P2_12_12_1$  nas diferentes direções cristalográficas **(a)** [100], **(b)** [010] e **(c)** [001]. Para fins de clareza os cátions piridônios e os átomos hidrogenóides foram omitidos.

A reprodução do conteúdo de célula para o grupo espacial não centrossimétrico  $P2_12_12_1$  pode ser vista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede ortorrômbica, conforme mostra a figura 22.

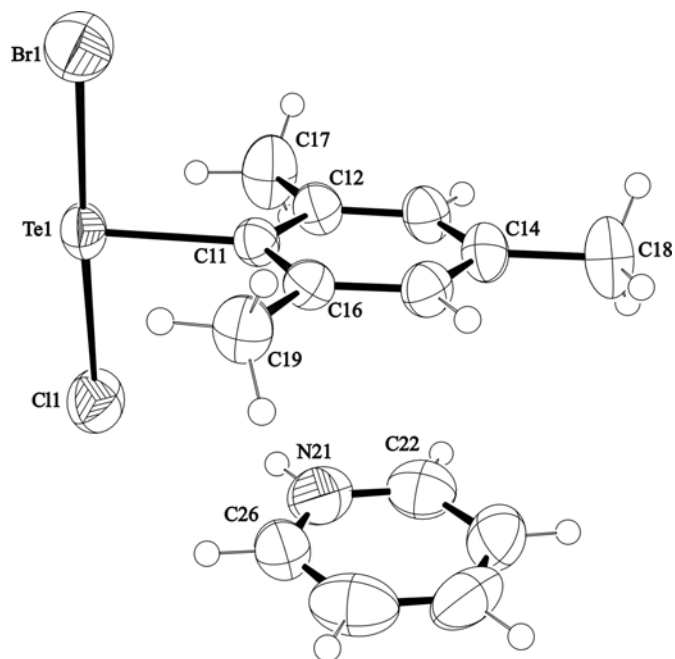


**Figura 22.** Operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica vinculados ao grupo espacial  $P2_12_12_1$ , nas diferentes direções cristalográficas: (a) [100], (b) [010] e (c) [001].

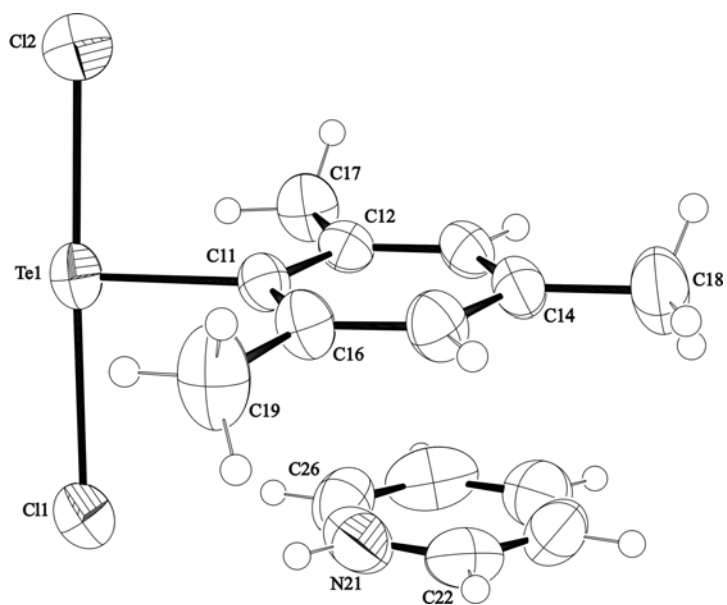
Para os compostos **4**, **5** e **6** nenhum átomo encontra-se em posição cristalográfica especial, apresentando assim uma simetria local 1. As células unitárias monoclinicas incluem quatro fórmulas elementares,  $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$  em **4**,  $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$  em **5** e  $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$  em **6**. As figuras 23, 24 e 25 mostram as projeções ORTEP<sup>24</sup> dos referidos compostos com a simbologia dos principais átomos.



**Figura 23.** Projeção ORTEP<sup>24</sup> da unidade assimétrica do complexo  $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$  (**4**).



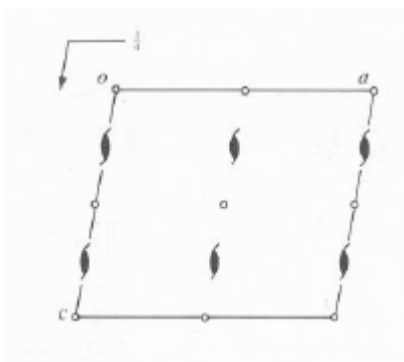
**Figura 24.** Projeção ORTEP<sup>24</sup> da unidade assimétrica do composto  $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$  (**5**).



**Figura 25.** Projeção ORTEP<sup>24</sup> da unidade assimétrica do composto  $(C_5H_6N)[mesTeCl_2]$  (**6**).

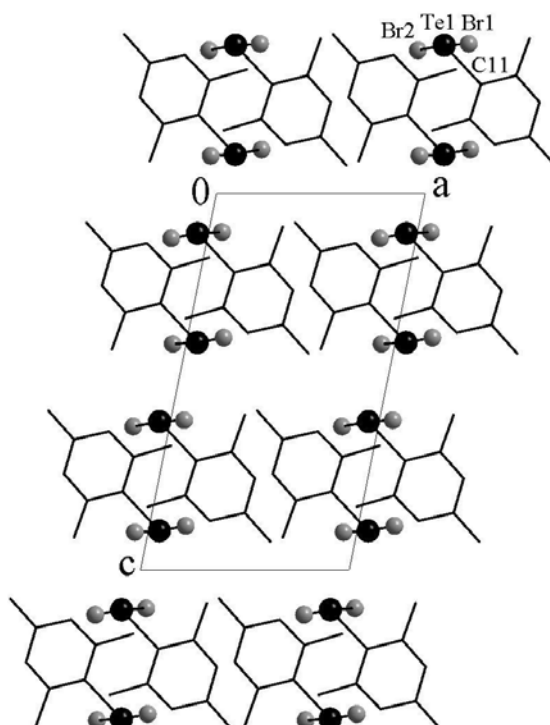
Para o grupo espacial centrossimétrico  $P2_1/c$ , a reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos

nesta rede monoclinica. A figura 26 ilustra a projeção de cela na direção cristalográfica [010], segundo dados retirados da *International Tables for Crystallography*.<sup>26</sup>

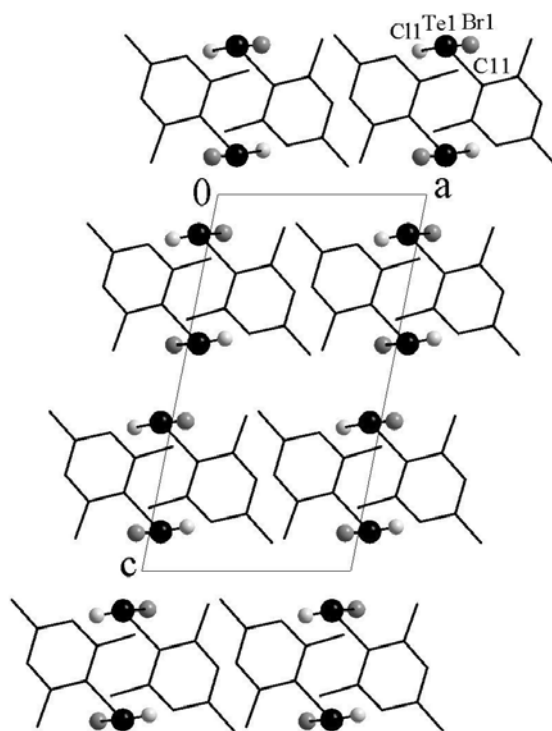


**Figura 26.** Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial  $P2_1/c$ . Direção cristalográfica apresentada [010].

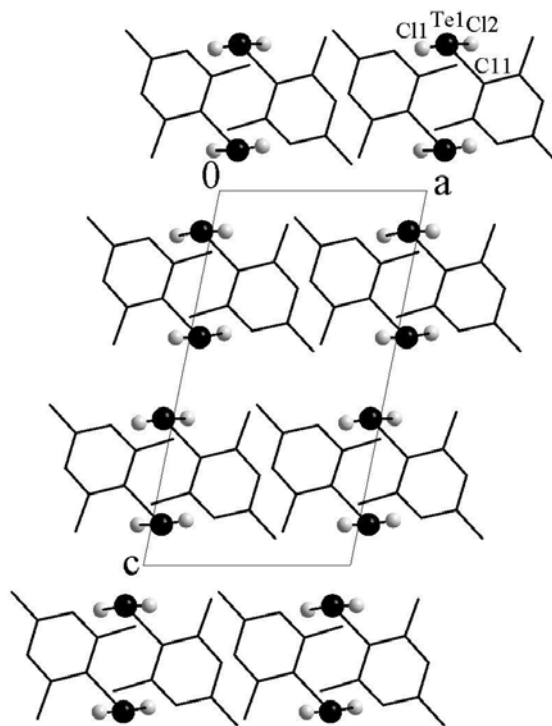
Comparando-se o diagrama da figura 26 com as projeções dos compostos **4**, **5** e **6** mostradas nas figuras 27 a 29, é possível verificar a presença dos elementos de simetria: eixos helicoidais ( $2_1$ ) e centros de inversão.



**Figura 27.** Projeção Diamond<sup>25</sup> da cela elementar do composto **4** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, os cátions e os átomos hidrogenóides foram excluídos.



**Figura 28.** Projeção Diamond<sup>25</sup> da cela elementar do composto **5** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, excluíram-se os cátions e os átomos hidrogenóides.

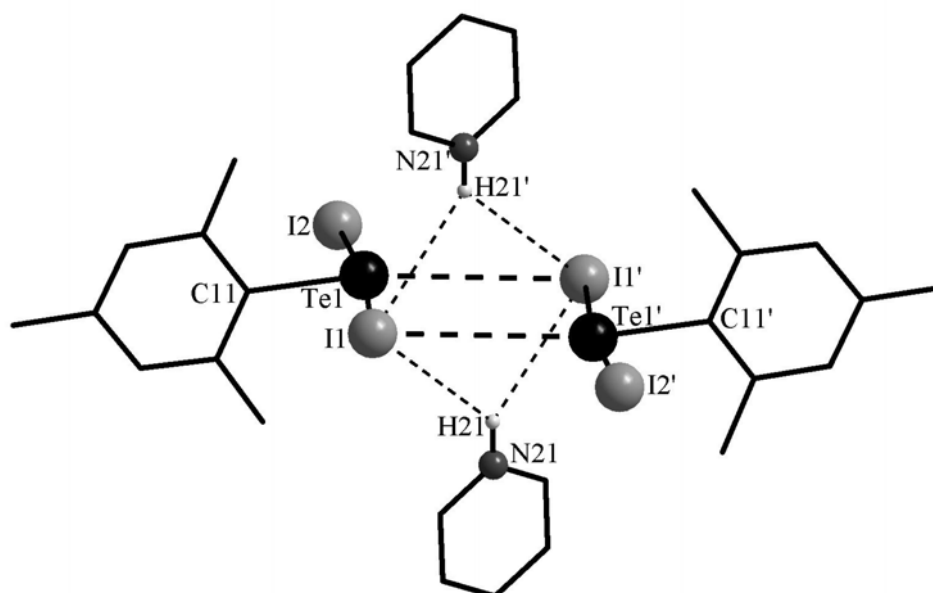


**Figura 29.** Projeção Diamond<sup>25</sup> da cela elementar do composto **6** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza os cátions e os átomos hidrogenóides foram omitidos.

#### 4.4. Ligações químicas e geometria de coordenação para o átomo de Te(II) nos compostos 1 a 6.

Conforme descrito no capítulo III – Revisão Bibliográfica, as ligações secundárias podem ser de natureza *intra* ou *intermolecular*. São distâncias interatômicas contendo valores acima da soma de seus raios covalentes e inferiores a soma dos seus raios de van der Waals.<sup>19</sup> Para as estruturas 1 a 6, foram verificadas ligações de diferentes tipos e forças: ligações covalentes, ligações secundárias, interações intermoleculares e ligações de hidrogênio.

Analisando o composto 1, observam-se ligações secundárias do tipo Te<sup>···</sup>I e ligações de hidrogênio I<sup>···</sup>H, conforme mostra a figura 30.



**Figura 30.** Projeção Diamond<sup>25</sup> para o composto (1), destacando as interações secundárias Te<sup>···</sup>I e ligações de hidrogênio presentes. Operação de simetria utilizada (‘) =  $2-x, -y, 2-z$ .

A quarta posição de coordenação do átomo de telúrio, *trans* ao grupamento orgânico mesitil, esta ocupada por um átomo de iodo de uma molécula adjacente, que pode ser reproduzida operando-se o centro de inversão, localizado no centro da figura 30. Os comprimentos das ligações secundárias Te1<sup>···</sup>I1' e Te1'<sup>···</sup>I1 são equivalentes e correspondem a 4.0712(16) Å. Estas ligações apresentam distâncias Te<sup>···</sup>I inferiores a soma dos raios de van der Waals para estes átomos (4,35 Å)<sup>19</sup> e são semelhantes aquelas

descritas em exemplos da literatura, como para [(mes)ITe( $\mu$ -I)Te(mes)(etu)], 3,774(9) Å,<sup>20</sup> [ $\beta$ -nafTe(tmtu)I], 4,177(1) Å<sup>21</sup> e [mesTe(tmtu)I], 4,374(1) Å.<sup>21</sup>

As ligações de hidrogênio H21 $\cdots$ I1 e H21 $\cdots$ I1' apresentam comprimentos de 3,17 Å e 3,06 Å respectivamente. Os ângulos de ligação são: N21-H21 $\cdots$ I1 = 132,9° e N21-H21 $\cdots$ I1' = 134,7°. As ligações de hidrogênio envolvendo o átomo de H21' são equivalentes a estas descritas anteriormente. Estes dados são concordantes quando comparados com diferentes estudos envolvendo ligações de hidrogênio.<sup>27-29</sup>

Os comprimentos de ligações Te-I em **1** são de 3,047(5) Å, para Te1-I1 e 2,898(5) Å para Te1-I2. Observa-se uma assimetria relacionada aos valores dos comprimentos destas ligações Te-I. Este fato pode ser associado aos halogênios que estão comprometidos com ligações secundárias e ligações de hidrogênio. Neste caso, o átomo de I1 apresentou um maior comprimento de ligação Te-I, pois participa de uma ligação secundária com o átomo de Te1', além de ligações de hidrogênio com os átomos H21 e H21'. Comparativamente, as distâncias de ligações Te-I para o composto **1** são semelhantes àsquelas descritas em exemplos da literatura, conforme a tabela 7.

**Tabela 7.** Comprimentos de ligação (Å) Te-I em dialoorganotelurolatos(II).

Ânion ou Molécula	Te-I (Å)	Literatura
[PhTeI2] <sup>-</sup>	2,9634(13) e 2,9456(14)	ref. 13
[PhTeIBr] <sup>-</sup>	2,9033(18)	ref. 13
[2,4,6-( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> TeI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,9580(1)	ref. 17
[(mes)ITe( $\mu$ -I)Te(mes)(etu)]	2,9189(08) e 3,0125(8)	ref. 20
[ $\beta$ -nafTe(tmtu)I]	3,0311 (8)	ref. 21

A existência de interações intermoleculares Te $\cdots$ I no complexo **1** eleva o número de coordenação do átomo de telúrio para (3 + 1), adquirindo assim uma geometria de coordenação quadrada planar distorcida. Os ângulos de ligações C11-Te1 $\cdots$ I1' e I1-Te1-I2 são 160,97(9)° e 173,18(1)° respectivamente. A tabela 8 contém os principais ângulos de ligações para o composto **1**.

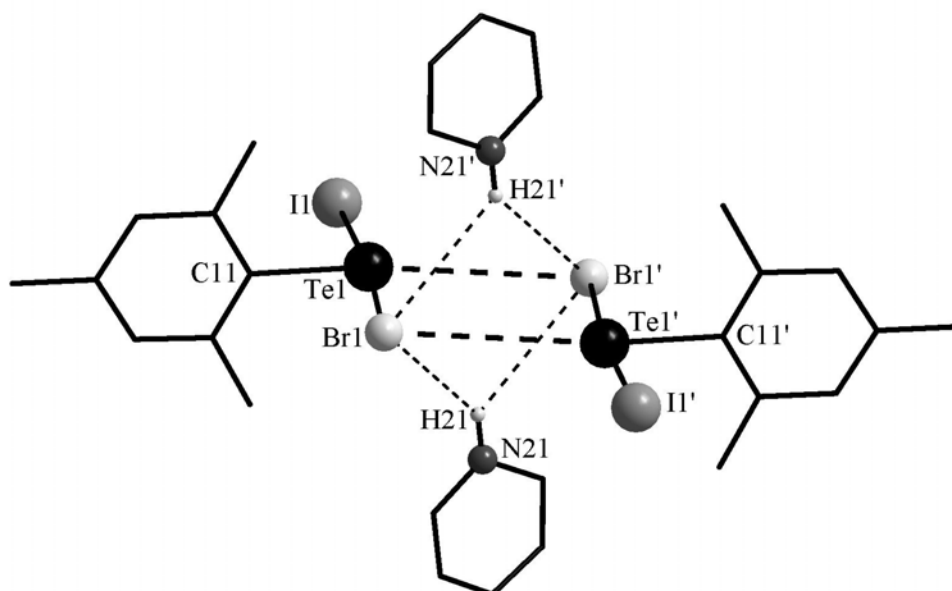
**Tabela 8.** Ângulos de ligação (°) selecionados para (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[mesTeI<sub>2</sub>] (**1**).

C11-Te1-I1	85,62(9)	Te1-I1-H21'	68,6
I1-Te1-I2	173,18(1)	Te1-I1-H21	73,3
C11-Te1-I1'	160,97(9)	H21'-I1-H21	89,2
I2-Te1-I1'	111,19(2)	N21-H21...I1	132,9
I1-Te1-I1'	75,49(2)	N21-H21...I1'	134,7
Te1-I1-Te1'	104,51(2)		

Operação de simetria utilizada (') =  $2-x, -y, 2-z$ .

Demais comprimentos e ângulos de ligações podem ser observados nas talelas A.2. e A.3. (em anexo, páginas 64 e 65).

Para o composto **2**, figura 31, o arranjo estrutural é similar ao composto **1** quanto às ligações secundárias telúrio-halogênio e ligações de hidrogênio. As unidades aniônicas [mesTeIBr]<sup>-</sup> estão conectadas por ligações secundárias Te...Br, formando uma estrutura cristalina dimérica. Os comprimentos das ligações secundárias Te1...Br1' e Te1'...Br1 são de 4.0196(12) Å, estas distâncias estão abaixo da soma dos raios de van der Waals para estes dois átomos (4,15 Å).<sup>19</sup> Nos exemplos buscados na literatura, não se observou a presença de ligações secundárias desta natureza.



**Figura 31.** Projeção Diamond<sup>25</sup> para o composto (**2**), destacando as interações secundárias Te...I e ligações de hidrogênio presentes. Operação de simetria utilizada (') =  $-x-1, -y+1, -z$ .



A ligação de hidrogênio H21...Br1 apresentou um comprimento de 2,92 Å e um ângulo N21-H21...Br1 de 132,5°, enquanto que para H21...Br1' o comprimento de ligação foi de 2,99 Å, com um ângulo N21- H21...Br1' de 134,1. Estes dados são concordantes quando comparados com diferentes estudos envolvendo ligações de hidrogênio.<sup>27-29</sup>

Os comprimentos das ligações Te-I em **2** são de 2,8235(11) Å e Te-Br 2,9283(12) Å. Estes valores são compatíveis aos relatados para o composto [Ph<sub>4</sub>As][PhTeBrI],<sup>13</sup> contendo ligações Te-I e Te-Br com comprimentos de 2,934(13) Å e 2,8676(22) Å respectivamente. Observa-se para o composto **2** que a ligação Te-Br apresenta um comprimento maior que Te-I, devido à ocorrência de ligações de hidrogênio e ligações secundárias entre o átomo de telúrio e o bromo de uma molécula adjacente. Para o composto [Ph<sub>4</sub>As][PhTeBrI]<sup>13</sup> o ânion [PhTeBrI]<sup>-</sup> encontra-se isolado, não apresentando ligações secundárias Te...X. O cátion tetrafenilarsônio, apresenta um impedimento estérico elevado, não permitindo a aproximação das unidades aniônicas.

Para o arranjo dimérico de **2**, percebe-se que o átomo de telúrio(II) apresenta uma geometria quadrada planar distorcida, devido a ligação secundária Te...Br, que eleva o número de coordenação do átomo de telúrio para (3+1). Os ângulos de ligações I1-Te1-Br1 e C11-Te1...Br1' são respectivamente 173,90(4)° e 158,8(2)°. Os principais comprimentos e ângulos de ligação para **2** podem ser visualizados na tabela 9. Nesta figura, também se observa um centro de inversão.

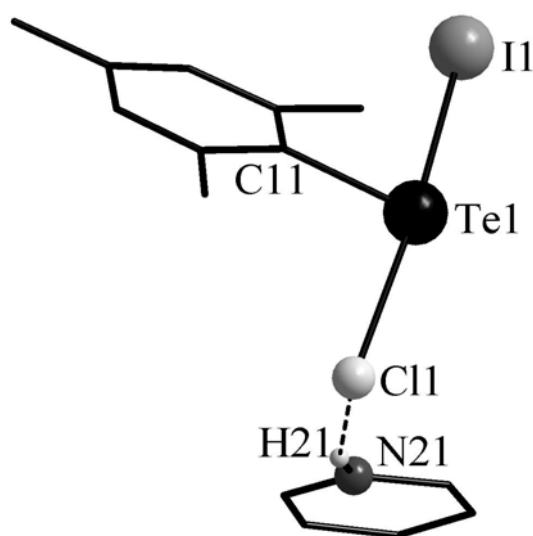
**Tabela 9.** Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[mesTeIBr] (**2**).

Ângulo de ligação (°)		Comprimentos de ligação (Å)	
C11-Te1-I1	88,00(2)	Te1-C11	2,143(09)
C11-Te1-Br1	86,00(2)	Te1-I1	2,823(11)
I1-Te1-Br1	173,90(4)	Te1-Br1	2,928(12)
C11-Te1-Br1'	159,80(2)	Te1-Br1'	4,019(12)
I1-Te1-Br1'	112,09(3)	H21-Br1	2,92
Te1-Br1-Te1'	106,08(3)	H21-Br1'	2,99
N21-H21-Br1	132,5		
N21-H21-Br1'	134,1		

Operação de simetria utilizada (') =  $-x -1, -y +1, -z$ .

Demais comprimentos e ângulos de ligações podem ser observados nas tabelas A.8. e A.9. (em anexo, páginas 68 e 69).

Analisando a estrutura do composto **3**, figura 32, observa-se a inexistência de ligações secundárias do tipo  $\text{Te}^{\text{II}}\text{X}$ , apenas ocorre à formação de uma ligação de hidrogênio entre os átomos de C11 e H21, com comprimento de 2,378 Å e ângulo N21-H21...C11 de 159,16°. O menor comprimento, bem como, o ângulo formado de 159,16°, mais próximo da linearidade, evidencia uma ligação de hidrogênio bem mais intensa que aquelas observadas para os compostos **1** e **2**.



**Figura 32.** Projeção Diamond<sup>25</sup> para o composto (**3**), destacando a presença da ligação de hidrogênio entre o átomo de C11 e H21.

Devido à inexistência de ligações secundárias, o número de coordenação para átomo de telúrio(II) permanece 3, e a esfera de coordenação pode ser associada a uma geometria em forma de “T”. Os comprimentos das ligações Te1-I1 e Te1-C11 são de 2,807(1) Å e 2,882(3) Å respectivamente, enquanto que o ângulo formado pelo fragmento I1-Te1-C11 é de 175,84(5)°. O maior comprimento da ligação Te1-C11, em relação a ligação Te1-I1, deve-se à ligação de hidrogênio existente entre o átomo de C11 e H21. A tabela 10 contém os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **3**, demais dados podem ser observados nas tabelas completas (em anexo, pág. 72).

**Tabela 10.** Comprimentos (Å) e ângulos de ligação<sup>o</sup> selecionados para o composto **3**.

Ângulo de ligação (°)		Comprimentos de ligação (Å)	
C11-Te1-I1	91,48(19)	Te1-C11	2,113(6)
C11-Te1-C11	84,71(19)	Te1-I1	2,8078(13)
I1-Te1-C11	175,84(5)	Te1-C11	2,882(3)
N21-H21-C11	159,8	H21-C11	2,3776
H21-C11-Te1	84,8		

Quando analisamos os comprimentos das ligações Te-I nos fragmentos X-Te-I (onde X = I, Br e Cl; para os compostos **1**, **2** e **3** respectivamente), tabela 11, observa-se uma leve tendência na influência *trans*, na série Cl < Br < I. Isto significa que a substituição do átomo de cloro por bromo ou iodo, causa um pequeno alongamento na ligação Te-I na posição *trans*. Assim, o átomo de cloro parece ter influência *trans* menos pronunciada que no caso dos compostos que possuem bromo ou iodo. Esta menor influência deve-se ao fato do átomo de cloro ser mais eletronegativo, a ligação Te-Cl é mais polarizada, deixando o telúrio com um caráter mais eletrofílico, atraindo assim, mais fortemente a nuvem eletrônica do átomo de iodo em posição *trans*.

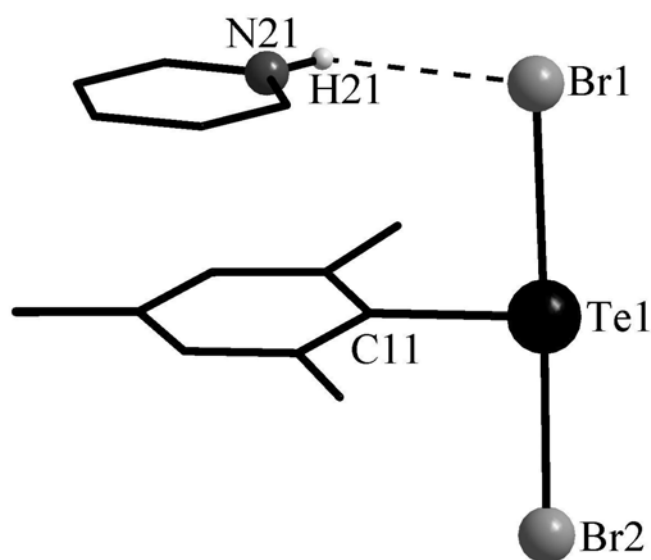
Este fato indica que a ordem do efeito de alongamento da ligação *trans* dos halogênios sobre a ligação Te-I é a seguinte: I > Br > Cl, quando o grupamento orgânico permanece inalterado.

Esta tendência era esperada, e está em concordância com a observada na série dos compostos (AsPh<sub>4</sub>)[PhTeIX] (X = Br e I)<sup>13</sup>, e PhTe(etu)X (X = Cl, Br e I),<sup>30,31</sup> onde a influência *trans* também aumenta na ordem I > Br > Cl, conforme ilustra a tabela 11.

**Tabela 11.** Comprimentos (Å) para as ligações Te-I e Te-S nos compostos **1** a **3** e em exemplos da literatura.

Composto	Fragmento	Ligação Te-I (Å)	Ligação Te-S (Å)	Literatura
<b>1</b>	I-Te-I	2,898(05)	--	--
<b>2</b>	Br-Te-I	2,823(11)	--	--
<b>3</b>	Cl-Te-I	2,807(13)	--	--
(AsPh <sub>4</sub> )[PhTeI <sub>2</sub> ]	I-Te-I	2,945(14)	--	ref. 13
(AsPh <sub>4</sub> )[PhTeBrI]	Br-Te-I	2,903(18)	--	ref. 13
PhTe(etu)Cl	Cl-Te-S	--	2,521(1)	ref. 30
PhTe(etu)Br	Br-Te-S	--	2,523(3)	ref. 30
PhTe(etu)I	I-Te-S	--	2,614(2)	ref. 31

O composto **4**, (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[mesTeBr<sub>2</sub>], figura 33, apresenta uma geometria de coordenação em forma de “T” devido a inexistência de ligações secundárias envolvendo o átomo de telúrio. Observa-se apenas uma ligação de hidrogênio, entre os átomos Br1 e H21, com comprimento de 2,601(2) Å e ângulo N21-H21...C11 de 142,75°.



**Figura 33.** Projeção Diamond<sup>25</sup> para o composto (**4**), destacando a presença da ligação de hidrogênio entre o átomo de Br1 e H21.

O ângulo de ligação Br1-Te1-Br2 é de 177,209(11)°, semelhante àquele de 176,90(4)° observado por Lang e colaboradores<sup>20</sup>, para o composto [(mes)BrTe( $\mu$ -Br)Te(mes)(etu)].

Os comprimentos de ligações Te-Br em **4** são de 2,8398(3) Å para Te1-Br1 e 2,6816(4) Å, para Te1-Br2. Observa-se uma assimetria relacionada aos valores dos comprimentos destas ligações Te-Br. Este fato pode ser associado ao átomo de bromo que está comprometido com a ligação de hidrogênio. Neste caso, o átomo de Br1 apresentou um maior comprimento de ligação Te-Br, pois participa de uma ligação de hidrogênio com o átomo H21. Comparativamente, as distâncias de ligações Te-Br para o composto **4** são levemente menores que aquelas descritas na literatura para o composto [(mes)BrTe( $\mu$ -Br)Te(mes)(etu)]<sup>20</sup>, onde as distâncias Te-Br são de 3,1514(11) Å e 2,8180(12) Å. A ligação com maior comprimento está relacionada ao átomo de bromo, que forma uma ligação tipo ponte, gerando uma forte interação entre o cátion [(mes)Te(etu)]<sup>+</sup> e o ânion [(mes)TeBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Os principais comprimentos e ângulos de ligação para **4** podem ser visualizados na tabela 12.

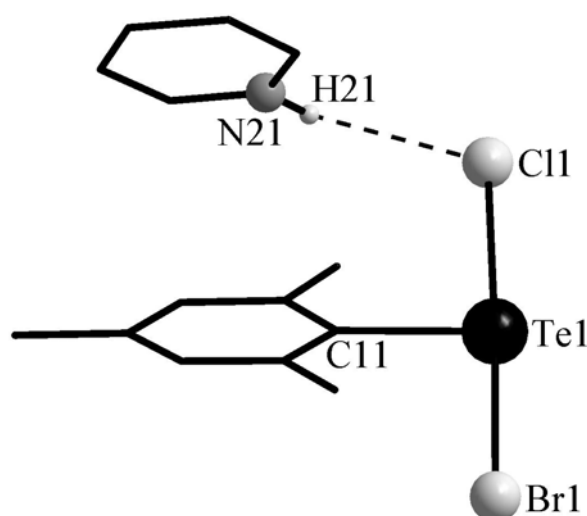
**Tabela 12.** Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto **4**.

Ângulo de ligação (°)		Comprimentos de ligação (Å)	
C11-Te1-Br1	88,04(7)	Te1-C11	2,123(2)
C11-Te1-Br2	90,27(7)	Te1-Br1	2,840(3)
Br1-Te1-Br2	177,21(11)	Te1-Br2	2,682(4)
N21-H21-Br1	142,75	H21-Br1	2,601(2)

Demais comprimentos e ângulos de ligações para o composto **4** podem ser observados nas tabelas A.19. e A.20. (em anexo, páginas 75 e 76).

Analisando a estrutura do composto **5**, observa-se a formação de uma ligação de hidrogênio, entre os átomos C11 e H21, com comprimento de 2,494(1) Å. O ângulo de ligação N21-H21-C11 é de 144,47°. Estes dados são concordantes quando comparados com diferentes estudos envolvendo ligações de hidrogênio.<sup>27-29</sup>

As distâncias de ligações Te-Cl e Te-Br apresentam valores de 2,7625(7) Å e 2,6307(5) Å, respectivamente. O maior comprimento para a ligação Te-Cl, em relação a Te-Br deve-se ao fato do átomo de cloro estar participando de uma ligação de hidrogênio, com o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio do cátion piridônio, conforme ilustra a figura 34. Estes comprimentos de ligações estão acima da soma dos raios covalentes para estes átomos, porém, bem abaixo da soma dos raios de van der Waals, conforme mostra a tabela 13.



**Figura 34.** Projeção Diamond<sup>25</sup> para o composto (5), destacando a presença de ligações de hidrogênio.

**Tabela 13.** Somatório dos raios covalentes e de van der Waals (Å).<sup>19</sup>

Átomos envolvidos	Soma dos raios covalentes	Soma dos raios de van der Waals
Te-Cl	2,34	4,00
Te-Br	2,51	4,15
Te-I	2,66	4,35

O número de coordenação para átomo de telúrio(II) do composto **5** permanece 3, devido à inexistência de ligações secundárias. A esfera de coordenação para este átomo de telúrio pode ser associada a uma geometria em forma de “T” levemente distorcida, pois o ângulo Cl1-Te1-Br1 é de 177,082(19)°. Este ângulo é praticamente linear devido à repulsão causada pelos dois pares de elétrons livres do átomo de telúrio.

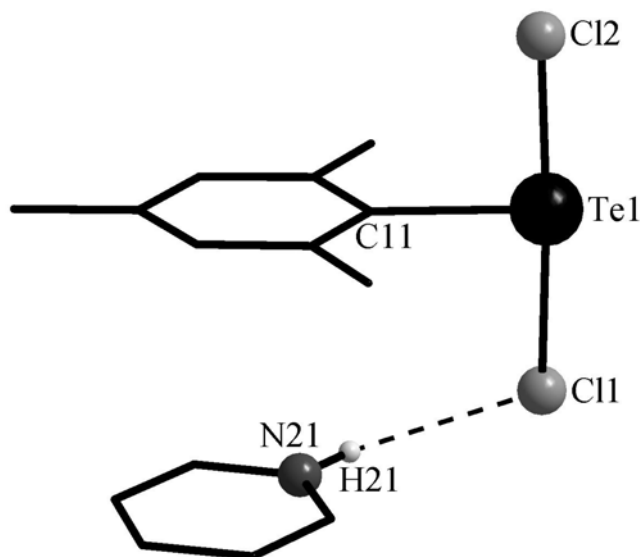
A tabela 14 contém os principais comprimentos e ângulos de ligações para o composto **5**, demais dados podem ser observados nas tabelas A.24. e A.25. (em anexo, páginas 78 e 79).

**Tabela 14.** Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto **5**.

Ângulo de ligação (°)		Comprimentos de ligação (Å)	
C11-Te1-C11	88,03(7)	Te1-C11	2,124(2)
C11-Te1-Br1	90,16(7)	Te1-Br1	2,631(5)
Br1-Te1-C11	177,08(19)	Te1-C11	2,763(7)
N21-H21-C11	144,47	H21-C11	2,494(1)
H21-Te1-C11	100,38		

A geometria de coordenação para o átomo de telúrio(II) no composto **6** também apresenta-se em forma de “T”, figura 35. Os comprimentos das ligações Te-Cl são de 2,7023(9) Å para a ligação Te1-Cl1 e 2,5258(9) Å para Te1-Cl2. Esta diferença deve-se ao fato do átomo Cl1 estar realizando uma ligação de hidrogênio, com o átomo H21. Estes comprimentos de ligação são levemente maiores que a soma dos raios covalentes, porém, inferiores à soma dos raios de van der Waals para estes dois átomos, conforme mostrado na tabela 13 (pág. 41). O ângulo C11-Te1-Cl2 é de 176,77(3).

O comprimento da ligação de hidrogênio C11...H21 é de 2,446(1) Å e o ângulo formado entre as ligações N21-H21...C11 é de 144,23°. Estes valores são concordantes quando comparadas com diferentes estudos envolvendo ligações de hidrogênio.<sup>27-29</sup>



**Figura 35.** Projeção Diamond<sup>25</sup> para o composto (**6**), destacando a presença de ligações de hidrogênio.

A tabela 15 contém os principais comprimentos e ângulos de ligações para o composto **6**, demais dados podem ser observados nas tabelas complementares, em anexo, pág. 81.

**Tabela 15.** Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto **6**.

Ângulo de ligação (°)		Comprimentos de ligação (Å)	
C11-Te1-C11	87,85(8)	Te1-C11	2,1240(2)
C11-Te1-Cl2	89,44(8)	Te1-Cl2	2,6307(5)
Cl1-Te1-Cl2	176,77(3)	Te1-Cl1	2,7625(7)
N21-H21-Cl1	144,23	H21-Cl1	2,494(1)
H21-Te1-Cl1	100,12		

Nos compostos estudados **1** a **6** a ligação Te-C pode ser considerada como covalente simples. A distância da ligação Te-C apresentou valores esperados, inferiores à soma dos raios covalentes (2,142 Å) para uma ligação entre um átomo de carbono com hibridização  $sp^2$  e um átomo de telúrio.<sup>19</sup> Os comprimentos das ligações Te-C são semelhantes para os seis compostos analisados, devido ao fato das ligações Te-X (X = Cl,



Br e I) apresentarem comprimentos bem superiores a soma dos raios covalentes, sendo assim, não exercem influências significativas sobre a ligação Te-C.

Os valores das ligações Te-C nos compostos **1** a **6** podem ser comparados com valores encontrados em outros representantes da classe, conforme ilustra a tabela 16.

**Tabela 16.** Comprimentos de ligação (Å) Te-C em dihaloorganoteluratos (II).

Ânion ou molécula	Te-C (Å)	Literatura
[PhTeI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,120(12)	ref. 13
[PhTeIBr] <sup>-</sup>	2,119(14)	''
[2,4,6-( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> TeI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2,136	ref. 17
[(mes)ITe(μ-I)Te(mes)(etu)]	2,125(8) – 2,130(9)	ref. 20
[(mes)BrTe(μ-Br)Te(mes)(etu)]	2,130(6) – 2,122(6)	''
[mesTeI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>1</b> )	2,125(3)	--
[mesTeIBr] <sup>-</sup> ( <b>2</b> )	2,143(8)	--
[mesTeICl] <sup>-</sup> ( <b>3</b> )	2,113(6)	--
[mesTeBr <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>4</b> )	2,123(2)	--
[mesTeBrCl] <sup>-</sup> ( <b>5</b> )	2,124(2)	--
[mesTeCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>6</b> )	2,125(3)	--

A geometria de coordenação em forma de “T”, dos fragmentos [mesTeX<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dos compostos **1** a **6** resulta provavelmente da adição oxidativa de halogênio molecular ao átomo de Te(I) e os mesmos podem ser considerados compostos hipervalentes de Te(II), para os quais a linearidade do sistema X-Te-X é esperada, juntamente com a similaridade das distâncias de ligações Te-X.<sup>32</sup> Os ângulos de ligação X-Te-X para os compostos estudados e para outros representantes da classe podem ser observados na tabela 17.

O pequeno desvio da linearidade dos sistemas X-Te-X é provavelmente resultado da repulsão causada pelos pares de elétrons isolados do átomo de telúrio. Para os compostos **1** e **2**, observa-se uma diminuição significativa no ângulo de ligação I-Te-X, X = I (**1**) e Br (**2**), em decorrência da ligação secundária entre o átomo de telúrio e o halogênio de uma molécula adjacente.

**Tabela 17.** Ângulos de ligação (°) X-Te-X em dihaloorganoteluratos (II).

Ânion ou molécula	X-Te-X (°)	Literatura
[PhTeI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	178,03(4)	ref. 13
[PhTeIBr] <sup>-</sup>	177,93(6)	''
[2,4,6-( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> TeI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	180	ref. 17
[(mes)ITe(μ-I)Te(mes)(etu)]	176,09(2)	ref. 20
[(mes)BrTe(μ-Br)Te(mes)(etu)]	176,90(4)	''
[mesTeI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>1</b> )	173,184(13)	--
[mesTeIBr] <sup>-</sup> ( <b>2</b> )	173,90(4)	--
[mesTeICl] <sup>-</sup> ( <b>3</b> )	175,84(5)	--
[mesTeBr <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>4</b> )	177,209(12)	--
[mesTeBrCl] <sup>-</sup> ( <b>5</b> )	177,084(19)	--
[mesTeCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>6</b> )	176,77(3)	--

Recentemente, Aragoni e colaboradores<sup>33</sup> analisando o composto iônico [RSeCN]<sup>+I</sup> ou o composto hipervalente R(I)SeCN, com geometria em forma de “T”, característico de um aduto ICN com selênio doador, relataram apenas um caráter covalente parcial, para a ligação Se-I. Estes resultados sugerem que ocorre uma forte polarização da ligação Se-I, com o átomo de selênio em um estado hipervalente parcial. Com base nestes resultados, os autores concluíram que o composto pode ser descrito como produto de interação doador-aceptor, entre o I<sup>-</sup> e o átomo de selênio do cátion orgânico [RSeCN]<sup>+</sup>. Segundo os autores, devido ao alto valor encontrado para a distância de ligação Se<sup>...I</sup> [3,300(1) Å], este composto apresenta uma natureza iônica.

Os estudos desenvolvidos por Aragoni e colaboradores<sup>33</sup> dão suporte para uma nova interpretação das estruturas dos íons **1** a **6**, visto que as ligações Te-X (tabelas 18 e 19) são bastante longas, quando comparadas com a soma dos raios covalentes para os átomos envolvidos (tabela 13, pág. 41). Estes dados sugerem que estas ligações também apresentam um caráter iônico.

**Tabela 18.** Comprimentos de ligação (Å) Te-X para os compostos **1** a **6**, com fórmula geral [mesTeXX’].

<b>X</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
<b>Cl</b>	2,5258(9)		
<b>Br</b>	2,6307(5)	2,6816(4)	
<b>I</b>	2,8078(13)	2,8235(11)	2,8976(16)

**Tabela 19.** Comprimentos de ligação (Å) Te-X’ para os compostos **1** a **6**, com fórmula geral [mesTeXX’].

<b>X’</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
<b>Cl</b>	2,7023(9)		
<b>Br</b>	2,7625(7)	2,8393(3)	
<b>I</b>	2,8820(3)	2,9283(12)	3,0477(10)

Os comprimentos de ligação Te-X para estes compostos estudados são semelhantes aqueles observados na literatura para outros representantes da classe dos dihaloorganoteluratos(II), conforme mostrado na tabela 20.

**Tabela 20.** Comprimentos de ligação (Å) Te-X em dihaloorganoteluratos(II) encontrados na literatura.

<b>Ânion ou molécula</b>	<b>Te-X (Å)</b>	<b>Literatura</b>
[PhTeI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Te-I1 = 2,963(13) Te-I2 = 2,946(14)	ref. 13
[PhTeIBr] <sup>-</sup>	Te-I1 = 2,903(18) Te-Br1 = 2,963(13)	ref. 13
[2,4,6-( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> TeI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Te-I1 = 2,958(1) Te-I2 = 2,958(1)	ref. 17
[(mes)ITe(μ-I)Te(mes)(etu)]	Te-I1 = 3,013(8) Te-I2 = 2,919(8)	ref. 20
[(mes)BrTe(μ-Br)Te(mes)(etu)]	Te-Br1 = 2,818(12) Te-Br2 = 2,707(15)	ref. 20

A diferença no comprimento da ligação Te-X em um mesmo composto, pode ser atribuído às ligações secundárias e ligações de hidrogênio.

Os cátions piridônios destes compostos não apresentaram nenhum tipo de desordem, apesar das densidades eletrônicas serem muito semelhantes, para os átomos de C e N. Os átomos de nitrogênio foram facilmente localizados devido às ligações de hidrogênio, que ocorrem entre o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio do cátion piridônio, com um halogênio do ânion dihalomesitiltelurato.

#### 4.5. Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos 1 a 6.

A partir da análise estrutural via difração de raios X dos compostos **1** a **6** ficou evidenciado que os sistemas são constituídos por ânions dihalomesitilteluratos e cátions piridônios. Os espectros de infravermelho destes compostos foram registrados numa janela espectral de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção com as respectivas correlações existentes segundo a literatura<sup>34</sup>:

A) Região de absorção ( $3200-3000\text{ cm}^{-1}$ ): Nesta região observam-se as bandas de estiramento da ligação N-H para sais de amônio. Nos espectros de infravermelho observam-se duas bandas situadas nesta região, que ocorrem devido à interação que acontece no estado sólido e correspondem ao estiramento N-H do  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$ . Estas bandas apresentam as seguintes frequências: [3193,9] e [3138,9] em **1**; [3202,9] e [3145,2] em **2**; [3210,8] e [3147,2] em **3**; [3202,4] e [3143,4] em **4**; [3203,9] e [3143,9] em **5**; [ $\sim 3200$ ] em **6**.

As bandas de estiramento N-H são descritas, geralmente, em frequências mais elevadas que estas observadas nestes compostos. A diminuição na frequência destas vibrações deve-se às ligações de hidrogênio. A formação da ligação de hidrogênio altera a constante de força de ambos os grupos nela envolvidos, e assim alteram-se as frequências. As bandas de estiramento N-H deslocam-se para menores frequências (maiores comprimentos de onda), usualmente com aumento de intensidade e alongamento da banda<sup>35</sup>.

B) Região de absorção (3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ ): Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ). Esta banda apresenta as seguintes frequências: [3054,6] em **1**; [3054,1] em **2**; [3053,9] em **3**; [3055,9] em **4**; [3062,1] em **5**; [3063,1] em **6**.

C) Região de absorção (2900-3000  $\text{cm}^{-1}$ ): Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento ( $\text{C}_{\text{Me}}\text{-H}$ ). Estas bandas apresentam as seguintes frequências: [2940,6; 2908,8] em **1**; [2946,3] em **2**; [2959,8] em **3**; [2948] em **4**; [2944,6; 2911] em **5**; [2847,1] em **6**.

D) Região de absorção (1630-1565  $\text{cm}^{-1}$ ): Bandas originadas por vibrações de estiramentos ( $\text{C}=\text{C}$ ) e ( $\text{C}=\text{N}$ ). Estas bandas apresentam as seguintes frequências: [1628,7; 1594,2] em **1**; [1630,9; 1598,0] em **2**; [1631,7; 1606,4] em **3**; [1629; 1597,7] em **4**; [1631,3; 1598,5] em **5**; [1632,9; 1601,7] em **6**.

E) Região de absorção (1550-1420  $\text{cm}^{-1}$ ): Vibrações características de deformações ( $\text{C-N-H}$ ) e ( $\text{C-C-H}$ ). Estas bandas apresentam as seguintes frequências: [1523,6; 1476,6] em **1**; [1527,3; 1480,7] em **2**; [1534,7; 1482,4] em **3**; [1528,2; 1479,2] em **4**; [1527,5; 1479,3] em **5**; [1530,2; 1482] em **6**.

F) Região de absorção (900-700  $\text{cm}^{-1}$ ): Bandas originadas pelas vibrações de deformações C-H fora do plano de anéis aromáticos substituídos. Nos anéis tetra-substituídos nas posições 1, 2, 3 e 5, o modo vibracional mais útil é aquele onde os dois átomos de hidrogênio movimentam-se em fase, gerando uma intensa mudança no momento dipolar e uma forte banda de absorção em torno de 855  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda apresenta as seguintes frequências: [855,4] em **1**; [856,5] em **2**; [865,1] em **3**; [858,5] em **4**; [857,5] em **5**; [858,5] em **6**.

G) Região de absorção (750-670  $\text{cm}^{-1}$ ): Vibrações características de deformações de anéis fora do plano, para os íons piridônios. Estas bandas apresentam as seguintes frequências: [743,8; 674,5] em **1**; [747,6; 677,7] em **2**; [749,2; 678,0] em **3**; [747,1; 677,3] em **4**; [743,1; 673,8] em **5**; [745,5; 676,7] em **6**.

**Tabela 21.** Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho dos compostos **1** a **6**. (F = forte, md = média e fr = fraca)

<b>Modo Vibracional</b>	<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intensidade</b>	<b>Composto</b>
v(N-H)	3193,9 ; 3138,9	fr	<b>1</b>
”	3202,9 ; 3145,2	fr	<b>2</b>
”	3210,8 ; 3147,2	fr	<b>3</b>
”	3202,4 ; 3143,4	fr	<b>4</b>
”	3203,9 ; 3143,9	fr	<b>5</b>
”	~3200	fr	<b>6</b>
v(C-H) <sub>Ar.</sub>	3054,6	fr	<b>1</b>
”	3054,1	fr	<b>2</b>
”	3053,9	fr	<b>3</b>
”	3055,9	fr	<b>4</b>
”	3062,1	fr	<b>5</b>
”	3063,1	fr	<b>6</b>
v(C-H) <sub>Me.</sub>	2940,6 ; 2908,8	fr	<b>1</b>
”	2946,3	fr	<b>2</b>
”	2959,8	fr	<b>3</b>
”	2948,0	fr	<b>4</b>
”	2944,6 ; 2911,0	fr	<b>5</b>
”	2847,1	fr	<b>6</b>
v(C=C) ; v(C=H)	1628,7 ; 1594,2	md	<b>1</b>
”	1630,9 ; 1598,0	md	<b>2</b>
”	1631,7 ; 1606,4	md	<b>3</b>
”	1629,0 ; 1597,7	md	<b>4</b>
”	1631,3 ; 1598,5	md	<b>5</b>
”	1632,9 ; 1601,7	md	<b>6</b>
δ(C-C-H) ; δ(C-N-H)	1523,6 ; 1476,6	md	<b>1</b>
”	1527,3 ; 1480,7	md	<b>2</b>
”	1534,7 ; 1482,4	md	<b>3</b>
”	1528,2 ; 1479,2	md	<b>4</b>
”	1527,5 ; 1479,3	md	<b>5</b>
”	1530,2 ; 1482,0	md	<b>6</b>
δ <sub>f. pl.</sub> (C-C-H) <sub>mes.</sub>	855,4	md	<b>1</b>
”	856,5	md	<b>2</b>
”	865,1	md	<b>3</b>
”	858,5	md	<b>4</b>
”	857,5	md	<b>5</b>
”	858,5	md	<b>6</b>
δ <sub>f. pl.</sub> (C-C-H) <sub>pir.</sub>	743,8 ; 674,5	F	<b>1</b>
”	747,6 ; 677,7	F	<b>2</b>
”	749,2 ; 678,0	F	<b>3</b>
”	747,1 ; 677,3	F	<b>4</b>
”	743,1 ; 673,8	F	<b>5</b>
”	745,5 ; 676,7	F	<b>6</b>

A ligação de hidrogênio é mais forte quando o grupo doador de prótons (nitrogênio) e o eixo do par de elétron isolado estão em uma mesma linha. A força da ligação é inversamente proporcional à distância entre N e X, (X = Cl, Br, I)<sup>36</sup>.

Observando a tabela 20, percebe-se que a força das ligações de hidrogênio para os três primeiros compostos aumenta na ordem: **1** < **2** < **3**. Para o composto **5**, a força da ligação de hidrogênio é maior que a observada para o composto **4**, devido a maior eletronegatividade do átomo de cloro, em relação ao átomo de bromo.

**Tabela 22.** Correlação entre força da ligação N-H e frequência vibracional dos estiramentos N-H.

Composto	Ângulo N-H...X (°)	(X)	Distância entre N e X (Å)	Frequência (cm <sup>-1</sup> )
(1)	132,9 – 134,7	I	3,805 – 3,712	3193,9 ; 3138,9
(2)	132,5 – 134,1	Br	3,645 – 3,561	3202,9 ; 3145,2
(3)	159,16	Cl	3,196	3210,8 ; 3147,2
(4)	142,75	Br	3,326	3202,4 ; 3143,4
(5)	144,47	Cl	3,233	3203,9 ; 3143,9
(6)	144,23	Cl	3,185	~3200

Analisando os dados encontrados na tabela 22, observa-se que as frequências dos estiramentos N-H aumentam para os compostos onde a ligação de hidrogênio é mais forte, pois a constante de força da ligação N-H é maior.

A equação 2, derivada da lei de Hooke, estabelece a relação entre a frequência de oscilação, as massas atômicas e a constante de força da ligação. Quanto maior for a constante de força, maior será a frequência vibracional.

$$\nu = \frac{1}{2\pi \cdot c} \left( \frac{f}{(M_x \cdot M_y)(M_x + M_y)} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 2}$$

onde:  $\nu$  = frequência vibracional (cm<sup>-1</sup>)

$c$  = velocidade da luz (cm/s)

$f$  = constante de força da ligação (dinas/cm)

$M_x$  e  $M_y$  = massa (g) dos átomos x e y, respectivamente.

A banda de estiramento N-H para o composto **6** mostrou-se muito fraca, observaram-se bandas típicas de estiramento O-H, isso se deve ao fato deste composto ser altamente higroscópico .



---

**CAPÍTULO 5**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

---

## **5. PARTE EXPERIMENTAL**

### **5.1. Aspectos Gerais**

Os reagentes comerciais, provenientes dos fornecedores Aldrich e Merck, foram utilizados sem purificação prévia. Os solventes empregados foram secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.<sup>37,38</sup>

Os compostos sensíveis à umidade e oxidação pelo ar foram manipulados sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio.

### **5.2. Materiais e Métodos**

#### **5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho**

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados na forma de pastilha sólida de KBr, utilizando-se de 2 a 3 mg de amostra por 100 mg de KBr. A calibração dos aparelhos foi realizada mediante um filme de poliestireno de 0,05 mm, utilizando a absorção presente em  $1601\text{ cm}^{-1}$ . Empregou-se a seguinte convenção para classificar as bandas de absorção quanto a sua intensidade relativa: forte (F); média (md); fraca (fr).

Espectrofotômetro Shimadzu FT-IR com janela espectral de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ .  
Universidade de São Paulo – SP.

#### **5.2.2. Análise Elementar**

A análise elementar dos compostos foi realizada em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*) - Universidade de São Paulo – SP. Os resultados foram determinados em forma de réplicas.

#### **5.2.3. Ponto de Fusão**

Os valores relativos a pontos de fusão (pf) ou faixa de decomposição dos produtos foram determinados em réplica por um aparelho digital MQAPEF-301.

#### **5.2.4. Difração de Raios-X**

Para a coleta dos dados de difração de raios-X dos compostos **1** a **6** foi utilizado um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$ ).

A tabela 23 reúne as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1** a **3**.

**Tabela 23.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[mesTeI<sub>2</sub>] (**1**), (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[mesTeIBr] (**2**) e (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[mesTeICl] (**3**).

Composto	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Fórmula molecular	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> I <sub>2</sub> NTe	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> BrINTe	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> ClINTe
Peso molecular (g)	580,69	533,70	489,24
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrômico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (N° 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (N° 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (N° 19)
Parâmetros de cela			
<i>a</i> (Å)	8,728(5)	8,6507(2)	8,624(5)
<i>b</i> (Å)	14,704(5)	14,6145(4)	12,760(5)
<i>c</i> (Å)	13,799(5)	13,6002(4)	15,390(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	101,047(5)	100,1130(10)	90
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1738,1(13)	1692,70(8)	1693,6(13)
<i>Z</i>	4	4	4
Coefficiente linear de absorção μ (mm <sup>-1</sup> )	5,250	5,927	3,722
Dimensão do crystal (mm)	0,52 x 0,33 x 0,24	0,13 x 0,12 x 0,08	0,24 x 0,11 x 0,11
F(000)	1064	992	920
Região de varredura angular θ (°)	2,04 – 35,04	2,06 – 24,65	2,07 – 28,08
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Número de reflexos coletados	28380	27430	6251
Número de reflexos independentes	7250 [R <sub>int</sub> =0,0202]	2852 [R <sub>int</sub> =0,0263]	3827 [R <sub>int</sub> =0,0200]
Critério de observação	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,69 T <sub>max</sub> = 1,00	Multi-scan (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,78 T <sub>max</sub> = 1,00	Multi-scan (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,59 T <sub>max</sub> = 1,00
Método de refinamento	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
Dado / restrições / parâmetros	7250 / 0 / 163	2852 / 0 / 151	3827 / 0 / 163
Goodness-of-fit ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,136	1,150	1,063
Índices de discordância finais	R <sub>1</sub> = 0,0335 wR <sub>2</sub> = 0,1150	R <sub>1</sub> = 0,0449 wR <sub>2</sub> = 0,1775	R <sub>1</sub> = 0,0375 wR <sub>2</sub> = 0,1033
Índices de discordância final (dados totais)	R <sub>1</sub> = 0,0591 wR <sub>2</sub> = 0,1426	R <sub>1</sub> = 0,0608 wR <sub>2</sub> = 0,2063	R <sub>1</sub> = 0,0595 wR <sub>2</sub> = 0,1219
Densidade eletrônica residual (e. Å <sup>-3</sup> )	0,545 e -0,599	1,444 e -1,426	1,090 e -1,832

<sup>a</sup> matriz completa / mínimos quadrados

Os dados cristalográficos e os parâmetros de refinamento das estruturas cristalinas **4 a 6** são mostrados na tabela 24.

**Tabela 24.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[MesTeBr<sub>2</sub>] (**4**), (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[MesTeBrCl] (**5**) e (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[MesTeCl<sub>2</sub>] (**6**).

Composto	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Fórmula molecular	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>2</sub> NTe	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> BrClNTe	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NTe
Peso molecular (g)	486,71	442,25	397,79
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (N° 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (N° 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (N° 14)
Parâmetros de cela			
<i>a</i> (Å)	7,9986(2)	7,9347(1)	7,9090(2)
<i>b</i> (Å)	14,1186(4)	14,0300(3)	14,0134(3)
<i>c</i> (Å)	14,7490(4)	14,6897(3)	14,6254(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	101,369(2)	101,3660(10)	101,4770(10)
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1738,1(13)	1603,24(5)	1588,55(6)
<i>Z</i>	4	4	4
Coefficiente linear de absorção μ (mm <sup>-1</sup> )	6,700	4,498	2,192
Dimensão do crystal (mm)	0,21 x 0,11 x 0,08	0,24 x 0,17 x 0,12	0,36 x 0,10 x 0,09
F(000)	920	848	776
Região de varredura angular θ (°)	2,60 – 34,89	2,03 – 35,01	2,03 – 30,31
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Número de reflexos coletados	17766	26609	18449
Número de reflexos independentes	6400 [R <sub>int</sub> =0,0205]	6853 [R <sub>int</sub> =0,0204]	4754 [R <sub>int</sub> =0,0219]
Critério de observação	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,61 T <sub>max</sub> = 1,00	Multi-scan (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,68 T <sub>max</sub> = 1,00	Multi-scan (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,70 T <sub>max</sub> = 1,00
Método de refinamento	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
Dado / restrições / parâmetros	6400 / 0 / 163	6853 / 0 / 164	4754 / 0 / 163
Goodness-of-fit ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,019	1,088	1,078
Índices de discordância finais	R <sub>1</sub> = 0,0311 wR <sub>2</sub> = 0,0760	R <sub>1</sub> = 0,0373 wR <sub>2</sub> = 0,1180	R <sub>1</sub> = 0,0289 wR <sub>2</sub> = 0,0775
Índices de discordância finais (dados totais)	R <sub>1</sub> = 0,0570 wR <sub>2</sub> = 0,0847	R <sub>1</sub> = 0,0626 wR <sub>2</sub> = 0,1324	R <sub>1</sub> = 0,0465 wR <sub>2</sub> = 0,0952
Densidade eletrônica residual (e. Å <sup>-3</sup> )	0,610 e -0,818	0,786 e -1,371	0,550 e -0,383

<sup>a</sup> matriz completa / mínimos quadrados

Para todos os compostos **1 a 6**, as tabelas contendo as coordenadas cristalográficas dos átomos não-hidrogenóides com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes e os anisotrópicos, encontram-se no Anexo. Também são mostradas as

coordenadas dos átomos de hidrogênio com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes.

### 5.3. Procedimentos Experimentais

#### 5.3.1. Síntese de ditelureto de dimesitila ( $\text{mesTe}$ )<sub>2</sub> – Método I.<sup>39</sup>

Um balão de duas bocas sob argônio, provido de agitação magnética e funil de adição de líquidos, contendo 2-bromomesitileno (2,27 g, 1,75 mL, 11,4 mmol), e THF anidro (40 mL) é esfriado a -78 °C, onde goteja-se uma solução de *ter*-BuLi (22,4 mmol) recentemente titulada\*. A solução do ânion de cor levemente amarelada foi agitada por uma hora. Após a adição de telúrio elementar em pó (1,46 g, 11,4 mmol) de forma rápida e em uma única porção, a temperatura do sistema foi elevada lentamente até atingir a temperatura ambiente. No período de meia hora todo o telúrio é consumido, resultando uma solução de cor roxa-violeta. Agitou-se por mais uma hora, e a mistura contendo mesitiltelureto de lítio foi despejada lentamente e com agitação sobre uma solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (4,56 g, 13,8 mmol) em 100 mL de água. A fase orgânica é extraída com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 50 mL), tratada com solução de  $\text{NaCl}_{(\text{sat})}$ , seca sob  $\text{MgSO}_4$  e evaporada. O resíduo é concentrado e purificado por coluna cromatográfica em sílica gel e eluído isocriticamente com uma mistura benzeno-hexano (1:4).

Rendimento: 1,912 g (68%).

\*Titulação de *ter*-BuLi (técnica utilizada de forma geral para organolítios): é realizada utilizando-se ácido difenil-acético seco como “titulante”, em THF a 0 °C. Sobre uma solução do titulante foi gotejado o *ter*-BuLi, vagarosamente, até atingir o ponto final (persistência da coloração amarela clara, resultante da formação do diânion). Através da relação entre o volume de *ter*-BuLi utilizado para atingir o ponto de equivalência, e o número de milimóis de ácido difenilacético “neutralizado”, calcula-se a concentração do organolítio.

### 5.3.2. Síntese de ditelureto de dimesitila (mesTe)<sub>2</sub> – Método II.<sup>39</sup>

Em um balão de duas bocas, dotado de condensador de refluxo e torneira ligada a uma fonte de nitrogênio, adiciona-se 2,27 g (1,75 mL, 11,4 mmol) de 2-bromomesitileno 1,46 g (11,4 mmol) de telúrio e 0,16 g (22,8 mmol) de lítio em pó em 100 mL de THF. O sistema permanece sob agitação até o consumo total do lítio, durante aproximadamente 12h. Após, a mistura é aberta à atmosfera ambiente. Posteriormente, adicionou-se lentamente uma solução aquosa de NH<sub>4</sub>Cl. O ditelureto de dimesitila é extraído com éter etílico. O solvente foi evaporado obtendo-se um líquido oleoso de cor vermelha. A recristalização utilizando uma mistura de éter etílico e diclorometano leva à obtenção do produto puro.

Rendimento: 71 %

Características físicas de (mesTe)<sub>2</sub>: sólido cristalino vermelho-laranja. Pf: 125–127°C

### 5.3.3. Preparação de (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)[mesTeI<sub>2</sub>] (1)

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolve-se 0,148 g (0,3 mmol) de (mesTe)<sub>2</sub>, em 5 mL de tolueno e adiciona-se 0,077 g (0,3 mmol) de iodo ressublimado. Imediatamente, observa-se mudança de cor na reação, passando de vermelha para azul intensa, destacando assim a formação do intermediário ‘mesTeI’. Adiciona-se, então, 0,124 g (0,6 mmol) de iodeto de piridônio, previamente dissolvido em 4 ml de tolueno. Após 2 h de agitação, separa-se por filtração um precipitado de cor vermelha, o qual foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e recristalizado a –18°C, sob atmosfera de nitrogênio.

Rendimento: 95 %

Propriedades Físicas: Sólido cristalino preto, higroscópico. Pf: 143,1 – 144,9°C. Análise elementar: Experimental - 28,82 %C; 3,08 %H; 2,39 %N; Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>I<sub>2</sub>NTe – 28,96 %C; 2,95 %H; 2,41 %N.

### 5.3.4. Preparação de $(C_5H_6N)[mesTeIBr]$ (2)

Sob atmosfera inerte, dissolve-se 0,148 g (0,3 mmol) de  $(mesTe)_2$ , em 5 mL de tolueno e adiciona-se 0,077 g (0,3 mmol) de iodo ressublimado. Imediatamente, observa-se mudança de cor na reação, passando de vermelha para azul intensa, destacando, assim, a formação do intermediário 'mesTeI'. Adiciona-se, então, 0,096 g (0,6 mmol) de brometo de piridônio, previamente dissolvido em 4 ml de tolueno. Após 2 h de agitação, separa-se por filtração um precipitado de coloração vermelha, que foi dissolvido em  $CH_2Cl_2$  e recristalizado a  $-18^\circ C$ , sob atmosfera de nitrogênio.

Rendimento: 94 %

Propriedades Físicas: Cristais retangulares pretos, higroscópico. Pf:  $154,2 - 155,8^\circ C$ . Análise elementar: Experimental – 32,66 %C; 3,54 %H; 2,73 %N; Calculado para  $C_{14}H_{17}IBrNTe$  – 31,51 %C; 3,21 %H; 2,62 %N.

### 5.3.5. Preparação de $(C_5H_6N)[mesTeICl]$ (3)

Sob atmosfera inerte, dissolve-se 0,197 g (0,4 mmol) de  $(mesTe)_2$ , em 5 mL de tolueno e adiciona-se 0,103 g (0,4 mmol) de iodo ressublimado. Imediatamente, observa-se mudança de cor na reação, passando de vermelha para azul intensa, destacando, assim, a formação do intermediário 'mesTeI'. Adiciona-se, então, 0,092 g (0,8 mmol) de cloreto de piridônio, previamente dissolvido em 5 ml de tolueno. Após 2 h de agitação, separa-se por filtração um precipitado de coloração vermelha, que foi dissolvido em uma mistura 2:1 de diclorometano e acetona. A solução foi recristalizada a  $-18^\circ C$ , sob atmosfera de nitrogênio.

Rendimento: 96 %

Propriedades Físicas: Cristais prismáticos escuros, higroscópicos. Pf:  $131,7 - 134,0^\circ C$ . Análise elementar: Experimental – 34,25 %C; 3,44 %H; 2,75 %N; Calculado para  $C_{14}H_{17}IClNTe$  – 34,37 %C; 3,50 %H; 2,86 %N.

### 5.3.6. Preparação de $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$ (4)

Sob atmosfera de argônio, dimesitilditelureto (0,197 g, 0,4 mmol) e bromo (0,064, 0,4 mmol) foram dissolvidos em 10 mL de tolueno, a este sistema adicionou-se 1,280 g (0,8 mmol) de brometo de piridônio. A solução foi agitada por 2 horas, resultando um precipitado vermelho. O precipitado foi filtrado, dissolvido em uma solução 1:1 de diclorometano e acetona, e recristalizado a  $-18^\circ C$ , sob atmosfera de nitrogênio.

Rendimento: 94 %

Propriedades Físicas = Cristais cúbicos vermelhos. Ponto de Fusão:  $132,0 - 134,0^\circ C$ . Análise elementar: Experimental – 33,94 %C; 3,89 %H; 2,90 %N; Calculado para  $C_{14}H_{17}Br_2NTe$  – 34,55 %C; 3,52 %H; 2,88 %N.

### 5.3.7. Preparação de $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$ (5)

Sob atmosfera de argônio, dimesitilditelureto (0,197 g, 0,4 mmol) e bromo (0,064, 0,4 mmol) foram dissolvidos em 10 mL de tolueno, gerando o intermediário ‘mesTeBr’, de cor marrom avermelhada. A este sistema adicionou-se 0,092 g (0,8 mmol) de cloreto de piridônio. A solução foi agitada por 2 horas, resultando um precipitado vermelho claro. O precipitado foi filtrado, dissolvido em uma solução 1:1 de diclorometano e acetona, e recristalizado a  $-18^\circ C$ , sob atmosfera de nitrogênio.

Rendimento: 94 %

Propriedades Físicas = Cristais prismáticos vermelhos. Ponto de Fusão:  $126,1 - 128,0^\circ C$ . Análise elementar: Experimental – 38,64 %C; 3,90 %H; 3,28 %N; Calculado para  $C_{14}H_{17}BrClNTe$  – 38,02 %C; 3,87 %H; 3,17 %N.



### 5.3.8. Preparação de $(C_5H_6N)[mesTeCl_2]$ (6)

Sob atmosfera inerte, dissolve-se 0,197 g (0,4 mmol) de  $(mesTe)_2$ , em 5 mL de tolueno e borbulha-se 0,4 mmol de gás cloro. Imediatamente observa-se mudança de cor na reação, passando de vermelha para marrom, destacando assim, a formação do intermediário 'mesTeCl'. Adiciona-se, então, 0,092 g (0,8 mmol) de cloreto de piridônio, previamente dissolvido em 5 ml de tolueno. Após 2 h de agitação, separa-se por filtração um precipitado de cor laranja, que foi dissolvido em uma mistura 2:1 de diclorometano e acetona. A solução foi recristalizada a  $-18^\circ C$ , sob atmosfera de nitrogênio.

Rendimento: 93 %

Propriedades Físicas: Cristais prismáticos laranjados, higroscópicos. P.f.  $102,2 - 104,1^\circ C$ . Análise elementar: Experimental – 39,25 %C; 5,18 %H; 3,69 %N; Calculado para  $C_{14}H_{17}Cl_2NTe$  – 42,27 %C; 4,31 %H; 3,52 %N.

Observa-se que os valores experimentais para a análise elementar deste composto não coincidem com os valores calculados, isso se deve provavelmente por este composto ser altamente higroscópico.

---

**CAPÍTULO 6**  
**CONCLUSÕES**

---

## 6. CONCLUSÕES

Em função dos objetivos iniciais deste trabalho e baseando-se nos resultados obtidos, conclui-se que:

- 1-** Realizou-se a síntese e análise estrutural de seis novos compostos para a classe dos dihaloorganoteluratos(II),  $Q[RTeX_2]$ , ( $Q = C_5H_6N^+$ ,  $R = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$ ).
- 2-** A base nitrogenada piridina, ( $C_5H_5N$ ), mostrou-se eficaz na geração de cátions orgânicos, auxiliando na estabilização das unidades aniônicas  $[RTeX_2]^-$ .
- 3-** Os compostos **1** e **2** apresentaram-se como dímeros, devido à presença de ligações secundárias  $Te \cdots X$  e ligações de hidrogênio  $H \cdots X$ , onde  $X = I$  e  $Br$ .
- 4-** As estruturas cristalinas dos compostos **3** a **6** não apresentaram ligações secundárias, porém observaram-se fortes ligações de hidrogênio  $H \cdots X$ .
- 5-** Com base nos dados cristalográficos apresentados neste trabalho, demonstramos que a ordenação destas arquiteturas no estado sólido sofrem influências diretas das diferentes possibilidades de ligações secundárias e ligações de hidrogênio que se formam.
- 6-** Este trabalho contribui para o melhor entendimento dos fatores que afetam as forças *intra* ou *intermoleculares* que ocorrem em compostos de telúrio (II), no estado sólido e também da sua organização espacial.

---

**CAPÍTULO 7**  
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. a) Wöhler, F. *Ann. Chem.* **1840**, 35, 111. b) Wöhler, F. *Ann. Chem.* **1852**, 84, 111.
2. Mallet, J. H. *Ann. Chem.* **1851**, 79, 223.
3. Bruce, D.W.; Hare, D.O. “Inorganic Materials”, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons **1999**.
4. Irgolic, K.Y. “In Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie”, Müller, E. Ed., 4<sup>th</sup> Ed., vol. E12b; G. Thieme; Stuttgart, **1990**.
5. a) Haiduc, I.; Edelmann, F.T. “Supramolecular Organometallic Chemistry” Ed. Wiley-VCH Verlag, **1999**, Weinheim (Alemanha). b) Haiduc, I.; Zukerman-Schpector, J. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2001**, 171, 171-185.
6. Alcock, N.W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
7. Sadekov, I.D.; Minkin, V.I. *Russ. Chem. Rev.* **1995**, 64(6), 491-522.
8. Schulz, P.; Gunter, K. *Z. Naturforsch., B*, **1975**, 30, 40.
9. a) Petragnani, N.; Comasseto, J.V. *Synthesis* **1986**, 1. b) Dorn, W.L.; Knochel, A.; Schulz, P.; Klar, G. *Z. Naturforsch., B*, **1976**, 31, 1043.
10. Fraga, S.; Karwowski, J.; Saxena, K. M. S., “Handbook of Atomic Data”, Elsevier, Amsterdam, **1976**.
11. Vicentini, G.; Giesbrecht, E.; Pitombo, L.R. *Chem. Ber.* **1959**, 92, 40-46.
12. Schulz, P.; Klar, G. *Z. Naturforsch., B*, **1975**, 30, 43.
13. Hauge, S.; Vikane, O. *Acta Chem. Scand. A* **1983**, 37, 723.
14. Hauge, S.; Vikane, O. *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 3596.
15. Petragnani, N.; Torres, L.; Wynne, K.J.; Williams, D.J. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 76, 241-246.
16. a) Kirij, N.V.; Yagupolskii, Y.L.; Maggiarosa, N.; Tyrre, W.; Naumann, D. *J. Fluor. Chem.* **2001**, 112, 213-218; b) Perkins, C.W.; Martin, A.J.; Lau, W.; Alegria, A.; Kochi, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7753-7759.
17. du Mont, W.W.; Meyer, H.U.; Kubiniok, S.; Pohl, S.; Saak, W. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 761-766.
18. Maartmann-Moe, K.; Songstad, J.; *Acta Chem Scand.* **1982** A 36, 829-839.
19. Pauling, L. “The Nature of the Chemical Bond”, 3<sup>ra</sup> Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.

20. Lang, E.S.; Manzoni de Oliveira, G.; Casagrande, G.A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 59-64.
21. Lang, E.S.; Ledesma, G.N.; Abram, U.; Tejjido, M.V.; Caraceli, I.; Zukerman-Schpector, J. *Z. Kristallogr.* **2006**, 221, 166-172.
22. Sheldrick, G.M. SHELXL-97, *Program for Crystal structure Refinement*, university of Germany, **1990**.
23. Sheldrick, G.M. SHELXS-97 and SHELXL-97 – *Programmes for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, **1997**, Universidade de Göttingen, Alemanha.
24. ORTEP 3 – *Program for ellipsoid of crystal structures* – L. J. Farruja, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30.
25. Branderburg, K., DIAMOND – *Informationssystem für Kristallstrukturen*, Version 2.1c. for Windows 98, Germany **1995**.
26. Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>nd</sup> ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel publishing Company, Dordrecht, Holland **1987**.
27. Jeffrey, G.A. – “An Introduction to Hydrogen Bonding”, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
28. Jeffrey, G.A. & Saenger, W. – “Hydrogen Bonding in biological Structures” Oxford University Press, Oxford, **1997**.
29. Desiraju, G.R. & Steiner, T. – “The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology”, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
30. Vikane, O. *Acta Chem. Scand.* **1975**, 29, 150.
31. Vikane, O. *Acta Chem. Scand. A* **1975**, 29, 787.
32. a) Aragoni, M. C.; Arca, M.; Blake, A.J.; Devillanova, F.A.; du-Mont, W.-W.; Garau, A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Verani, G.; Wilson, C. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4359. b) Aragoni, M. C.; Arca, M.; Blake, A.J.; Devillanova, F.A.; du-Mont, W.-W.; Garau, A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Verani, G.; Wilson, C. *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **2001**, 40, 4229.
33. Aragoni, M. C.; Arca, M.; Demartin, F.; Devillanova, F.A.; Garau, A.; Grimaldi, P.; Isaia, F.; Lelj, F.; Lippolis, V.; Verani, G. *Eur. J. Inorg chem*, **2004**, 2363-2368.
34. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. “Introduction to Infrared and Raman spectroscopy” 2<sup>da</sup> Ed. Academic Press, New York, **1975**.

35. Silverstein, R.M.; Webster, F.X. “Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”, 6<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, **1998**.
36. Haiduc, I.; Edelman, F.T. “Supramolecular Organometallic Chemistry”, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
37. Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. “Purification of Laboratory Chemicals”, **1988**, 3<sup>ra</sup> Ed., Pergamon Press, United Kingdom.
38. Morita, T.; Assunção, R.M.V., “Manual de Soluções, Reagentes e Solventes”, ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, **1972**.
39. Akiba, M.; Lakshmikantham, M.V.; Cava, M.P. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4819-4821.

---

**ANEXO I**  
**TABELAS COMPLEMENTARES**

---



## EXO I. Tabelas Complementares

**Tabela A. 1.** Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides,  $U(\text{eq})^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$  para o complexo **(1)**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(21)	8522(9)	-1778(4)	10461(4)	96(2)
C(24)	7042(7)	-3333(4)	10618(4)	65(1)
C(23)	6312(7)	-2563(5)	10713(4)	77(2)
C(26)	9243(7)	-2539(6)	10387(5)	86(2)
C(22)	7017(10)	-1753(5)	10627(4)	87(2)
C(25)	8508(8)	-3343(5)	10474(5)	84(2)
Te(1)	8173(1)	42(1)	8069(1)	41(1)
I(1)	7843(1)	765(1)	10089(1)	57(1)
I(2)	8100(1)	-588(1)	6071(1)	64(1)
C(11)	5910(4)	592(2)	7561(2)	34(1)
C(12)	5747(4)	1504(2)	7227(3)	37(1)
C(16)	4597(4)	50(2)	7557(3)	37(1)
C(15)	3123(4)	426(2)	7224(3)	42(1)
C(14)	2922(4)	1307(3)	6885(3)	43(1)
C(13)	4248(4)	1839(2)	6894(3)	43(1)
C(19)	4716(5)	-925(3)	7905(4)	52(1)
C(17)	7138(5)	2123(3)	7239(4)	55(1)
C(18)	1326(5)	1695(3)	6547(4)	62(1)

<sup>a</sup> $U(\text{eq})$  é definido como um terço do traço tensor  $U_{ij}$  ortogonalizado.

**Tabela A. 2.** Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto **(1)**.

N(21)-C(26)	1.297(10)
N(21)-C(22)	1.377(10)
C(24)-C(23)	1.318(9)
C(24)-C(25)	1.332(9)
C(23)-C(22)	1.356(10)
C(26)-C(25)	1.361(10)
Te(1)-C(11)	2.125(3)
Te(1)-I(2)	2.8976(10)
Te(1)-I(1)	3.0477(10)
Te(1)-I(1)'	4.0712(16)
I(1)-Te(1)'	4.0712(16)
C(11)-C(16)	1.396(5)
C(11)-C(12)	1.416(4)
C(12)-C(13)	1.391(5)
C(12)-C(17)	1.515(5)
C(16)-C(15)	1.394(5)
C(16)-C(19)	1.509(5)
C(15)-C(14)	1.378(5)
C(14)-C(13)	1.395(6)
C(14)-C(18)	1.494(5)

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $-x+2, -y, -z+2$

**Tabela A. 3.** Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (1).

---

C(26)-N(21)-C(22)	121.9(6)
C(23)-C(24)-C(25)	121.4(6)
C(24)-C(23)-C(22)	120.7(6)
N(21)-C(26)-C(25)	119.9(6)
C(23)-C(22)-N(21)	117.0(6)
C(24)-C(25)-C(26)	119.1(7)
C(11)-Te(1)-I(2)	87.64(9)
C(11)-Te(1)-I(1)	85.62(9)
I(2)-Te(1)-I(1)	173.184(13)
C(11)-Te(1)-I(1)'	160.97(9)
I(2)-Te(1)-I(1)'	111.19(2)
I(1)-Te(1)-I(1)'	75.49(2)
Te(1)-I(1)-H(21)'	68.6
Te(1)-I(1)-H(21)	73.3
H(21)'-I(1)-H(21)	89.2
Te(1)-I(1)-Te(1)'	104.51(2)
H(21)'-I(1)-Te(1)'	60.8
H(21)-I(1)-Te(1)'	55.0
C(16)-C(11)-C(12)	120.6(3)
C(16)-C(11)-Te(1)	119.6(2)
C(12)-C(11)-Te(1)	119.8(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.2(3)
C(13)-C(12)-C(17)	119.5(3)
C(11)-C(12)-C(17)	122.3(3)
C(15)-C(16)-C(11)	118.7(3)
C(15)-C(16)-C(19)	119.0(3)
C(11)-C(16)-C(19)	122.4(3)
C(14)-C(15)-C(16)	122.3(3)
C(15)-C(14)-C(13)	118.2(3)
C(15)-C(14)-C(18)	121.0(4)
C(13)-C(14)-C(18)	120.7(4)
C(12)-C(13)-C(14)	122.0(3)

---

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $-x+2, -y, -z+2$

**Tabela A. 4.** Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para **(1)**. Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondentes a expressão:  $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(21)	130(5)	82(4)	71(3)	5(3)	3(3)	-53(4)
C(24)	68(3)	60(3)	65(3)	1(2)	7(2)	-16(2)
C(23)	71(3)	105(5)	53(3)	-10(3)	8(2)	-24(3)
C(26)	65(3)	116(6)	77(4)	2(4)	11(3)	-24(3)
C(22)	128(6)	69(4)	59(3)	-13(3)	3(3)	4(4)
C(25)	84(4)	73(4)	86(4)	1(3)	-5(3)	-10(3)
Te(1)	35(1)	36(1)	53(1)	1(1)	7(1)	3(1)
I(1)	57(1)	63(1)	53(1)	-8(1)	11(1)	-3(1)
I(2)	72(1)	64(1)	61(1)	-10(1)	28(1)	12(1)
C(11)	35(1)	31(1)	35(1)	-2(1)	7(1)	2(1)
C(12)	41(2)	29(1)	41(2)	0(1)	10(1)	0(1)
C(16)	41(2)	31(1)	40(2)	-1(1)	10(1)	1(1)
C(15)	35(2)	42(2)	50(2)	-6(1)	10(1)	-1(1)
C(14)	37(2)	46(2)	44(2)	-5(1)	6(1)	9(1)
C(13)	46(2)	33(2)	49(2)	2(1)	9(1)	6(1)
C(19)	47(2)	37(2)	72(3)	14(2)	11(2)	-7(2)
C(17)	50(2)	36(2)	77(3)	11(2)	12(2)	-6(2)
C(18)	43(2)	65(3)	76(3)	-4(2)	3(2)	19(2)

**Tabela A. 5.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de **(1)**.

	x	y	z	U(eq)
H(21)	8999	-1274	10405	116
H(24)	6523	-3881	10653	78
H(23)	5304	-2575	10840	92
H(26)	10260	-2535	10274	103
H(22)	6506	-1205	10677	105
H(25)	9022	-3892	10433	101
H(15)	2245	69	7232	50
H(13)	4126	2437	6671	51
H(19A)	5793	-1081	8132	78
H(19B)	4272	-1318	7369	78
H(19C)	4158	-997	8436	78
H(17A)	8080	1802	7512	82
H(17B)	7043	2648	7637	82
H(17C)	7173	2310	6578	82
H(18A)	1411	2321	6366	93
H(18B)	749	1654	7072	93
H(18C)	794	1359	5986	93

**Tabela A. 6.** Comprimentos de ligações de hidrogênio (Å) para o composto (1).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(21)-H(21)...I(1)	0.86	3.17	3.805(7)	132.9
N(21)-H(21)...I(1)'	0.86	3.06	3.712(7)	134.7

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $-x+2, -y, -z+2$

**Tabela A. 7.** Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides,  $U(\text{eq})^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$  para o complexo (2).

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	-3206(1)	4936(1)	1920(1)	45(1)
I(1)	-3168(1)	5536(1)	3898(1)	82(1)
Br(1)	-2896(1)	4256(1)	-62(1)	58(1)
C(14)	2037(11)	3646(7)	3134(7)	47(2)
C(15)	1851(10)	4536(6)	2783(7)	47(2)
C(11)	-925(9)	4359(6)	2419(6)	37(2)
C(18)	3634(12)	3245(8)	3539(10)	67(3)
C(19)	288(12)	5881(7)	2053(9)	59(3)
C(16)	377(11)	4902(6)	2419(7)	42(2)
C(13)	701(10)	3121(6)	3109(7)	45(2)
C(12)	-803(10)	3462(6)	2757(7)	42(2)
C(17)	-2193(12)	2857(7)	2765(10)	63(3)
N(21)	-6464(18)	3293(7)	431(7)	129(7)
C(22)	-8006(18)	3284(7)	593(7)	114(6)
C(23)	-8752(10)	2456(9)	697(6)	102(5)
C(24)	-7956(13)	1637(6)	638(7)	87(4)
C(25)	-6414(12)	1646(7)	476(8)	98(5)
C(26)	-5668(10)	2474(11)	372(7)	120(7)

<sup>a</sup>U(eq) é definido como um terço do traço tensor  $U_{ij}$  ortogonalizado.

**Tabela A. 8.** Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (2).

---

Te(1)-C(11)	2.143(8)
Te(1)-I(1)	2.8235(11)
Te(1)-Br(1)	2.9283(12)
Te(1)-Br(1)'	4.0196(12)
Br(1)-Te(1)'	4.0196(12)
C(14)-C(13)	1.383(13)
C(14)-C(15)	1.386(14)
C(14)-C(18)	1.513(13)
C(15)-C(16)	1.391(13)
C(11)-C(16)	1.377(12)
C(11)-C(12)	1.388(12)
C(19)-C(16)	1.512(13)
C(13)-C(12)	1.397(12)
C(12)-C(17)	1.493(13)
N(21)-C(22)	1.3900
N(21)-C(26)	1.3900
C(22)-C(23)	1.3900
C(23)-C(24)	1.3900
C(24)-C(25)	1.3900
C(25)-C(26)	1.3900

---

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $-x-1, -y+1, -z$

**Tabela A. 9.** Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (2).

---

C(11)-Te(1)-I(1)	88.0(2)
C(11)-Te(1)-Br(1)	86.0(2)
I(1)-Te(1)-Br(1)	173.90(4)
C(11)-Te(1)-Br(1)'	159.8(2)
I(1)-Te(1)-Br(1)'	112.09(3)
Br(1)-Te(1)-Br(1)'	73.92(3)
Te(1)-Br(1)-Te(1)'	106.08(3)
Te(1)-Br(1)-H(21)	70.0
Te(1)'-Br(1)-H(21)	59.5
Te(1)-Br(1)-H(21)'	74.2
Te(1)'-Br(1)-H(21)'	54.8
H(21)-Br(1)-H(21)'	87.7
C(13)-C(14)-C(15)	117.8(8)
C(13)-C(14)-C(18)	120.0(9)
C(15)-C(14)-C(18)	122.2(9)
C(14)-C(15)-C(16)	121.8(9)
C(16)-C(11)-C(12)	122.0(8)
C(16)-C(11)-Te(1)	118.7(6)
C(12)-C(11)-Te(1)	119.3(6)
C(11)-C(16)-C(15)	118.5(8)
C(11)-C(16)-C(19)	123.4(8)
C(15)-C(16)-C(19)	118.1(8)
C(14)-C(13)-C(12)	122.3(8)
C(11)-C(12)-C(13)	117.6(8)
C(11)-C(12)-C(17)	123.2(8)
C(13)-C(12)-C(17)	119.3(8)
C(22)-N(21)-C(26)	120.0
N(21)-C(22)-C(23)	120.0
C(24)-C(23)-C(22)	120.0
C(23)-C(24)-C(25)	120.0
C(26)-C(25)-C(24)	120.0
C(25)-C(26)-N(21)	120.0

---

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $-x-1, -y+1, -z$

**Tabela A. 10.** Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para (2). Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondentes a expressão:  $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	37(1)	39(1)	58(1)	1(1)	6(1)	3(1)
I(1)	89(1)	82(1)	82(1)	-11(1)	32(1)	16(1)
Br(1)	57(1)	65(1)	51(1)	-9(1)	7(1)	-5(1)
C(14)	45(5)	52(5)	44(5)	-5(4)	6(4)	11(4)
C(15)	39(5)	44(5)	59(6)	-8(4)	12(4)	-5(4)
C(11)	35(4)	37(4)	40(4)	-1(3)	7(3)	2(3)
C(18)	43(5)	66(7)	87(8)	-1(6)	-3(5)	14(5)
C(19)	51(5)	37(5)	88(8)	8(5)	11(5)	-8(4)
C(16)	42(5)	38(5)	48(5)	1(4)	13(4)	0(3)
C(13)	49(5)	34(4)	53(5)	6(4)	10(4)	7(4)
C(12)	45(5)	36(4)	46(5)	0(4)	11(4)	1(4)
C(17)	54(6)	40(5)	93(8)	24(5)	13(5)	-7(4)
N(21)	204(19)	117(12)	55(7)	2(7)	-8(9)	-92(13)
C(22)	180(19)	95(12)	54(8)	-22(8)	-15(10)	16(12)
C(23)	92(10)	153(16)	60(8)	-15(9)	10(7)	-36(11)
C(24)	91(10)	91(10)	75(8)	4(7)	5(7)	-25(8)
C(25)	99(11)	114(12)	77(9)	4(8)	1(8)	-2(10)
C(26)	80(10)	210(20)	66(9)	-2(12)	4(7)	-65(13)

**Tabela A. 11.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de (2).

	x	y	z	U(eq)
H(15)	2736	4899	2791	56
H(18A)	4431	3694	3497	101
H(18B)	3808	2717	3153	101
H(18C)	3677	3070	4223	101
H(19A)	1327	6133	2132	88
H(19B)	-330	6235	2436	88
H(19C)	-190	5897	1361	88
H(13)	808	2519	3334	54
H(17A)	-1846	2270	3035	94
H(17B)	-2754	2783	2096	94
H(17C)	-2872	3130	3171	94
H(21)	-6002	3805	367	155
H(22)	-8538	3832	633	137
H(23)	-9784	2450	806	122
H(24)	-8455	1083	708	104
H(25)	-5881	1098	436	118
H(26)	-4636	2480	263	144

**Tabela A. 12.** Comprimentos de ligações de hidrogênio ( $\text{Å}$ ) para o composto (2).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(21)-H(21)...Br(1)'	0.86	2.99	3.646(12)	134.1
N(21)-H(21)...Br(1)	0.86	2.92	3.561(12)	132.5

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) = -x-1, -y+1, -z

**Tabela A. 13.** Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides,  $U(eq)^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$  para o complexo **(3)**.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	3253(1)	9520(1)	5263(1)	58(1)
I(1)	3910(1)	11598(1)	4791(1)	85(1)
Cl(1)	2345(3)	7428(2)	5754(1)	76(1)
C(11)	1172(7)	9978(5)	5880(4)	45(1)
C(19)	-164(10)	10071(8)	4401(5)	77(3)
C(13)	-293(8)	10351(6)	7162(5)	55(2)
C(15)	-1515(8)	10457(6)	5788(5)	58(2)
C(14)	-1602(8)	10573(6)	6691(5)	58(2)
C(12)	1094(9)	10057(6)	6784(4)	52(2)
C(16)	-187(8)	10167(5)	5371(4)	49(2)
N(21)	2252(17)	7173(7)	3689(6)	110(4)
C(22)	3746(13)	7199(7)	3403(7)	80(3)
C(17)	2469(10)	9837(9)	7337(5)	75(3)
C(23)	4090(11)	7228(7)	2564(10)	97(4)
C(24)	2875(15)	7214(8)	1977(7)	96(3)
C(26)	1109(13)	7187(9)	3105(8)	89(3)
C(18)	-3088(12)	10883(9)	7130(8)	95(3)
C(25)	1390(11)	7198(9)	2286(8)	89(3)

<sup>a</sup>U(eq) é definido como um terço do traço tensor  $U_{ij}$  ortogonalizado.



**Tabela A. 14.** Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (3).

---

Te(1)-C(11)	2.113(6)
Te(1)-I(1)	2.8078(13)
Te(1)-Cl(1)	2.882(3)
Cl(1)-H(21)	2.3776
C(11)-C(12)	1.397(10)
C(11)-C(16)	1.430(9)
C(19)-C(16)	1.498(10)
C(13)-C(14)	1.370(10)
C(13)-C(12)	1.381(10)
C(15)-C(16)	1.364(9)
C(15)-C(14)	1.401(11)
C(14)-C(18)	1.502(12)
C(12)-C(17)	1.486(11)
N(21)-C(26)	1.334(16)
N(21)-C(22)	1.361(16)
C(22)-C(23)	1.326(17)
C(23)-C(24)	1.383(17)
C(24)-C(25)	1.367(15)
C(26)-C(25)	1.285(15)

---

**Tabela A. 15.** Ângulos de ligação (°), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (3).

---

C(11)-Te(1)-I(1)	91.48(18)
C(11)-Te(1)-Cl(1)	84.71(19)
I(1)-Te(1)-Cl(1)	175.84(5)
H(21)-Cl(1)-Te(1)	84.8
C(12)-C(11)-C(16)	119.6(6)
C(12)-C(11)-Te(1)	120.6(5)
C(16)-C(11)-Te(1)	119.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	123.2(7)
C(16)-C(15)-C(14)	122.7(7)
C(13)-C(14)-C(15)	117.3(7)
C(13)-C(14)-C(18)	121.4(8)
C(15)-C(14)-C(18)	121.3(8)
C(13)-C(12)-C(11)	118.7(6)
C(13)-C(12)-C(17)	120.1(6)
C(11)-C(12)-C(17)	121.2(6)
C(15)-C(16)-C(11)	118.5(6)
C(15)-C(16)-C(19)	120.1(7)
C(11)-C(16)-C(19)	121.4(6)
C(26)-N(21)-C(22)	118.8(9)
C(23)-C(22)-N(21)	121.8(9)
C(22)-C(23)-C(24)	117.8(10)
C(25)-C(24)-C(23)	118.9(10)
C(25)-C(26)-N(21)	121.5(11)
C(26)-C(25)-C(24)	121.2(11)

---

**Tabela A. 16.** Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para (3). Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondentes a expressão:  $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	54(1)	73(1)	47(1)	2(1)	8(1)	6(1)
I(1)	100(1)	86(1)	70(1)	2(1)	26(1)	-23(1)
Cl(1)	91(1)	72(1)	65(1)	13(1)	12(1)	23(1)
C(11)	46(3)	48(3)	41(3)	2(3)	3(3)	3(3)
C(19)	72(5)	113(7)	46(4)	4(5)	-18(4)	16(5)
C(13)	57(3)	56(4)	52(4)	-11(3)	5(3)	-12(4)
C(15)	57(4)	56(4)	61(4)	6(4)	-6(3)	-9(4)
C(14)	54(3)	49(4)	71(4)	-7(4)	8(3)	-8(4)
C(12)	59(3)	59(4)	37(3)	3(3)	4(3)	-2(3)
C(16)	55(3)	47(3)	44(4)	8(3)	1(3)	2(3)
N(21)	190(12)	64(5)	76(6)	4(4)	34(7)	8(7)
C(22)	97(7)	61(5)	82(7)	2(5)	-40(6)	4(5)
C(17)	58(4)	121(8)	46(4)	-5(5)	-5(3)	5(5)
C(23)	63(5)	54(5)	175(13)	22(6)	11(7)	12(4)
C(24)	130(10)	90(7)	68(6)	9(5)	14(6)	31(7)
C(26)	83(6)	96(7)	87(7)	5(6)	6(6)	-11(6)
C(18)	61(5)	100(7)	123(9)	-15(7)	14(5)	10(5)
C(25)	75(6)	106(8)	86(7)	-13(6)	-16(5)	21(5)

**Tabela A. 17.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de (3).

	x	y	z	U(eq)
H(19A)	848	9852	4215	116
H(19B)	-407	10737	4145	116
H(19C)	-918	9562	4221	116
H(13)	-341	10400	7764	66
H(15)	-2399	10584	5458	70
H(21)	2050	7149	4236	132
H(22)	4546	7196	3808	96
H(17A)	3329	9642	6975	112
H(17B)	2235	9274	7729	112
H(17C)	2732	10453	7663	112
H(23)	5115	7257	2376	117
H(24)	3066	7216	1382	115
H(26)	85	7188	3296	106
H(18A)	-3873	11003	6699	142
H(18B)	-2926	11514	7458	142
H(18C)	-3416	10332	7513	142
H(25)	567	7196	1895	107

**Tabela A. 18.** Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides,  $U(\text{eq})^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$  para o complexo (4).

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Te(1)	9479(1)	7846(1)	1048(1)	40(1)
Br(1)	8265(1)	9721(1)	1181(1)	53(1)
Br(2)	10639(1)	6068(1)	1012(1)	56(1)
C(11)	11616(3)	8204(2)	2092(2)	33(1)
C(16)	13220(3)	8364(2)	1856(2)	34(1)
C(12)	11429(3)	8273(2)	3014(2)	38(1)
C(15)	14592(3)	8580(2)	2561(2)	40(1)
C(14)	14447(3)	8646(2)	3477(2)	42(1)
C(13)	12846(3)	8489(2)	3689(2)	42(1)
C(19)	13498(4)	8310(2)	873(2)	49(1)
C(17)	9745(4)	8135(3)	3310(2)	61(1)
C(18)	15948(4)	8863(3)	4240(2)	67(1)
N(21)	12013(3)	10650(2)	2151(2)	55(1)
C(22)	13084(4)	10838(2)	2938(2)	56(1)
C(26)	12469(4)	10717(2)	1335(2)	59(1)
C(25)	14070(5)	10999(3)	1284(3)	66(1)
C(24)	15205(4)	11196(2)	2092(3)	64(1)
C(23)	14693(4)	11113(2)	2917(2)	60(1)

**Tabela A. 19.** Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (4).

---

Te(1)-C(11)	2.123(2)
Te(1)-Br(2)	2.6816(4)
Te(1)-Br(1)	2.8398(3)
C(11)-C(12)	1.400(3)
C(11)-C(16)	1.413(3)
C(16)-C(15)	1.389(3)
C(16)-C(19)	1.512(3)
C(12)-C(13)	1.387(3)
C(12)-C(17)	1.508(3)
C(15)-C(14)	1.382(4)
C(15)-H(15)	0.9300
C(14)-C(13)	1.394(4)
C(14)-C(18)	1.506(4)
C(13)-H(13)	0.9300
C(19)-H(19A)	0.9600
C(19)-H(19B)	0.9600
C(19)-H(19C)	0.9600
C(17)-H(17A)	0.9600
C(17)-H(17B)	0.9600
C(17)-H(17C)	0.9600
C(18)-H(18A)	0.9600
C(18)-H(18B)	0.9600
C(18)-H(18C)	0.9600
N(21)-C(26)	1.327(4)
N(21)-C(22)	1.327(4)
N(21)-H(21)	0.8600
C(22)-C(23)	1.351(5)
C(22)-H(22)	0.9300
C(26)-C(25)	1.357(5)
C(26)-H(26)	0.9300
C(25)-C(24)	1.376(5)
C(25)-H(25)	0.9300
C(24)-C(23)	1.364(5)
C(24)-H(24)	0.9300
C(23)-H(23)	0.9300

---

**Tabela A. 20.** Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (4).

---

C(11)-Te(1)-Br(2)	90.27(7)
C(11)-Te(1)-Br(1)	88.04(7)
Br(2)-Te(1)-Br(1)	177.209(11)
C(12)-C(11)-C(16)	120.3(2)
C(12)-C(11)-Te(1)	119.75(16)
C(16)-C(11)-Te(1)	119.96(16)
C(15)-C(16)-C(11)	118.2(2)
C(15)-C(16)-C(19)	119.0(2)
C(11)-C(16)-C(19)	122.8(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.9(2)
C(13)-C(12)-C(17)	118.1(2)
C(11)-C(12)-C(17)	123.0(2)
C(14)-C(15)-C(16)	122.7(2)
C(14)-C(15)-H(15)	118.6
C(16)-C(15)-H(15)	118.6
C(15)-C(14)-C(13)	117.8(2)
C(15)-C(14)-C(18)	122.4(2)
C(13)-C(14)-C(18)	119.8(3)
C(12)-C(13)-C(14)	122.1(2)
C(12)-C(13)-H(13)	119.0
C(14)-C(13)-H(13)	119.0
C(16)-C(19)-H(19A)	109.5
C(16)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(16)-C(19)-H(19C)	109.5
C(26)-N(21)-C(22)	122.3(3)
C(26)-N(21)-H(21)	118.9
C(22)-N(21)-H(21)	118.9
N(21)-C(22)-C(23)	119.3(3)
N(21)-C(22)-H(22)	120.3
C(23)-C(22)-H(22)	120.3
N(21)-C(26)-C(25)	120.1(3)
N(21)-C(26)-H(26)	119.9
C(25)-C(26)-H(26)	119.9
C(26)-C(25)-C(24)	118.7(3)
C(26)-C(25)-H(25)	120.7
C(24)-C(25)-H(25)	120.7
C(23)-C(24)-C(25)	119.5(3)
C(23)-C(24)-H(24)	120.3
C(25)-C(24)-H(24)	120.3
C(22)-C(23)-C(24)	120.1(3)
C(22)-C(23)-H(23)	120.0
C(24)-C(23)-H(23)	120.0

---

**Tabela A. 21.** Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para (4). Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondentes a expressão:  $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	36(1)	46(1)	36(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
Br(1)	42(1)	50(1)	63(1)	-3(1)	1(1)	6(1)
Br(2)	54(1)	46(1)	66(1)	-6(1)	9(1)	3(1)
C(11)	32(1)	35(1)	31(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(16)	35(1)	33(1)	36(1)	3(1)	10(1)	2(1)
C(12)	36(1)	44(1)	34(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
C(15)	31(1)	42(1)	48(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
C(14)	36(1)	46(1)	43(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
C(13)	43(1)	52(2)	31(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(19)	48(1)	61(2)	40(1)	-2(1)	19(1)	-4(1)
C(17)	50(2)	95(3)	43(1)	-4(2)	20(1)	-17(2)
C(18)	49(2)	94(3)	52(2)	-10(2)	-8(1)	0(2)
N(21)	42(1)	48(1)	75(2)	3(1)	9(1)	1(1)
C(22)	60(2)	53(2)	56(2)	-4(1)	15(1)	6(1)
C(26)	65(2)	49(2)	57(2)	-4(1)	-2(1)	-1(1)
C(25)	87(2)	57(2)	63(2)	3(2)	31(2)	1(2)
C(24)	49(2)	46(2)	99(3)	-7(2)	22(2)	-9(1)
C(23)	58(2)	50(2)	67(2)	-15(2)	0(2)	-2(1)

**Tabela A. 22.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de (4).

	x	y	z	U(eq)
H(15)	15652	8685	2410	48
H(13)	12724	8531	4302	51
H(19A)	12442	8155	466	73
H(19B)	14329	7830	830	73
H(19C)	13900	8910	698	73
H(17A)	8879	7990	2778	92
H(17B)	9444	8705	3595	92
H(17C)	9839	7622	3744	92
H(18A)	15584	8871	4822	101
H(18B)	16409	9471	4131	101
H(18C)	16806	8386	4252	101
H(21)	10989	10479	2169	66
H(22)	12729	10780	3500	67
H(26)	11690	10571	798	71
H(25)	14393	11059	714	80
H(24)	16313	11383	2075	76
H(23)	15452	11246	3465	72

**Tabela A. 23.** Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides,  $U(\text{eq})^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$  para o complexo (5).

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Te(1)	4507(1)	2867(1)	1058(1)	45(1)
Br(1)	5649(1)	1109(1)	1029(1)	70(1)
Cl(1)	3326(1)	4705(1)	1187(1)	67(1)
Cl(2)	5649(1)	1109(1)	1029(1)	70(1)
Br(2)	3326(1)	4705(1)	1187(1)	67(1)
C(11)	6664(3)	3225(2)	2107(2)	36(1)
C(16)	8277(3)	3373(2)	1873(2)	37(1)
C(15)	9665(3)	3593(2)	2583(2)	42(1)
C(12)	6468(3)	3307(2)	3031(2)	42(1)
C(13)	7880(4)	3526(2)	3704(2)	46(1)
C(14)	9502(3)	3663(2)	3500(2)	46(1)
C(19)	8575(4)	3304(3)	890(2)	51(1)
C(18)	11034(5)	3896(3)	4258(3)	69(1)
C(17)	4755(4)	3197(4)	3323(2)	67(1)
N(21)	6993(4)	5651(2)	2085(3)	68(1)
C(22)	8040(6)	5855(3)	2878(3)	66(1)
C(24)	10224(5)	6180(3)	2064(4)	75(1)
C(23)	9670(6)	6113(3)	2881(3)	71(1)
C(26)	7452(5)	5706(3)	1290(3)	65(1)
C(25)	9098(7)	5968(3)	1249(3)	80(1)

**Tabela A. 24.** Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (5).

Te(1)-C(11)	2.124(2)
Te(1)-Br(1)	2.6307(5)
Te(1)-Cl(1)	2.7625(7)
C(11)-C(12)	1.401(3)
C(11)-C(16)	1.404(3)
C(16)-C(15)	1.394(4)
C(16)-C(19)	1.512(4)
C(15)-C(14)	1.381(4)
C(12)-C(13)	1.375(4)
C(12)-C(17)	1.512(4)
C(13)-C(14)	1.391(4)
C(14)-C(18)	1.513(4)
N(21)-C(26)	1.292(5)
N(21)-C(22)	1.323(5)
C(22)-C(23)	1.343(6)
C(24)-C(23)	1.361(6)
C(24)-C(25)	1.377(7)
C(26)-C(25)	1.369(7)

**Tabela A. 25.** Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (5).

C(11)-Te(1)-Br(1)	90.16(7)
C(11)-Te(1)-Cl(1)	88.03(7)
Br(1)-Te(1)-Cl(1)	177.082(19)
C(12)-C(11)-C(16)	120.3(2)
C(12)-C(11)-Te(1)	119.62(17)
C(16)-C(11)-Te(1)	120.05(18)
C(15)-C(16)-C(11)	118.3(2)
C(15)-C(16)-C(19)	118.7(2)
C(11)-C(16)-C(19)	123.0(2)
C(14)-C(15)-C(16)	122.2(2)
C(13)-C(12)-C(11)	119.0(2)
C(13)-C(12)-C(17)	118.0(3)
C(11)-C(12)-C(17)	123.0(3)
C(12)-C(13)-C(14)	122.2(3)
C(15)-C(14)-C(13)	118.0(3)
C(15)-C(14)-C(18)	121.1(3)
C(13)-C(14)-C(18)	120.9(3)
C(26)-N(21)-C(22)	122.9(3)
N(21)-C(22)-C(23)	119.9(4)
C(23)-C(24)-C(25)	119.0(4)
C(22)-C(23)-C(24)	119.6(4)
N(21)-C(26)-C(25)	119.8(4)
C(26)-C(25)-C(24)	118.8(4)

**Tabela A. 26.** Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para (5). Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondentes a expressão:  $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	37(1)	53(1)	41(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
Br(1)	64(1)	64(1)	79(1)	-6(1)	9(1)	5(1)
Cl(1)	51(1)	66(1)	79(1)	-3(1)	0(1)	6(1)
Cl(2)	64(1)	64(1)	79(1)	-6(1)	9(1)	5(1)
Br(2)	51(1)	66(1)	79(1)	-3(1)	0(1)	6(1)
C(11)	32(1)	40(1)	35(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(16)	36(1)	39(1)	38(1)	2(1)	10(1)	1(1)
C(15)	32(1)	45(1)	50(1)	0(1)	7(1)	2(1)
C(12)	37(1)	53(2)	38(1)	5(1)	10(1)	-1(1)
C(13)	43(1)	59(2)	35(1)	1(1)	6(1)	1(1)
C(14)	35(1)	54(2)	47(1)	-3(1)	1(1)	3(1)
C(19)	50(1)	67(2)	40(1)	-3(1)	17(1)	-5(1)
C(18)	49(2)	101(3)	52(2)	-13(2)	-5(1)	2(2)
C(17)	47(2)	110(3)	49(2)	-5(2)	22(1)	-17(2)
N(21)	49(1)	57(2)	98(3)	11(2)	11(2)	3(1)
C(22)	78(2)	53(2)	70(2)	-2(2)	23(2)	10(2)
C(24)	59(2)	55(2)	113(4)	-2(2)	20(2)	-15(2)
C(23)	76(2)	55(2)	74(2)	-14(2)	-3(2)	-4(2)
C(26)	74(2)	55(2)	59(2)	2(2)	-7(2)	-2(2)
C(25)	113(4)	65(2)	75(3)	8(2)	48(3)	8(2)



**Tabela A. 27.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de **(5)**.

	x	y	z	U(eq)
H(15)	10737	3695	2435	51
H(13)	7747	3584	4316	55
H(19A)	7510	3158	477	77
H(19B)	9395	2809	855	77
H(19C)	9009	3900	714	77
H(18A)	12040	3963	3992	104
H(18B)	11209	3391	4708	104
H(18C)	10824	4482	4554	104
H(17A)	3883	3052	2789	100
H(17B)	4469	3781	3598	100
H(17C)	4826	2690	3767	100
H(21)	5961	5473	2098	82
H(22)	7647	5820	3434	79
H(24)	11346	6366	2055	90
H(23)	10417	6246	3439	85
H(26)	6668	5567	747	78
H(25)	9449	6003	682	96

**Tabela A. 28.** Coordenadas atômicas ( $10^4$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não hidrogenóides,  $U(\text{eq})^a(\text{Å}^2 \times 10^3)$  para o complexo **(6)**.

	x	y	z	U(eq)
Te(1)	9532(1)	7119(1)	1085(1)	48(1)
Cl(1)	8381(1)	5316(1)	1198(1)	65(1)
Cl(2)	10680(1)	8801(1)	1077(1)	68(1)
C(11)	11704(3)	6751(2)	2132(2)	38(1)
C(12)	13327(3)	6609(2)	1895(2)	39(1)
C(14)	14569(3)	6300(2)	3528(2)	47(1)
C(16)	11514(3)	6663(2)	3062(2)	45(1)
C(13)	14721(3)	6386(2)	2600(2)	44(1)
C(15)	12951(4)	6442(2)	3740(2)	48(1)
C(17)	13606(4)	6702(3)	906(2)	55(1)
C(18)	16096(4)	6058(3)	4284(3)	72(1)
C(19)	9812(4)	6763(4)	3365(3)	73(1)
N(21)	11967(4)	4325(2)	2062(3)	70(1)
C(26)	12442(6)	4281(3)	1270(3)	70(1)
C(22)	13019(5)	4129(3)	2867(3)	68(1)
C(23)	14665(6)	3878(3)	2871(3)	73(1)
C(24)	15232(5)	3821(3)	2075(4)	78(1)
C(25)	14108(7)	4024(3)	1238(3)	86(1)

**Tabela A. 29.** Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (6).

---

Te(1)-C(11)	2.125(3)
Te(1)-Cl(2)	2.5258(9)
Te(1)-Cl(1)	2.7023(9)
C(11)-C(16)	1.403(4)
C(11)-C(12)	1.409(3)
C(12)-C(13)	1.388(4)
C(12)-C(17)	1.512(4)
C(14)-C(15)	1.389(4)
C(14)-C(13)	1.391(4)
C(14)-C(18)	1.506(4)
C(16)-C(15)	1.386(4)
C(16)-C(19)	1.505(4)
N(21)-C(26)	1.288(5)
N(21)-C(22)	1.328(5)
C(26)-C(25)	1.376(6)
C(22)-C(23)	1.347(6)
C(23)-C(24)	1.332(6)
C(24)-C(25)	1.391(6)

---

**Tabela A. 30.** Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do composto (6).

---

C(11)-Te(1)-Cl(2)	89.44(8)
C(11)-Te(1)-Cl(1)	87.85(8)
Cl(2)-Te(1)-Cl(1)	176.77(3)
C(16)-C(11)-C(12)	120.4(2)
C(16)-C(11)-Te(1)	119.50(18)
C(12)-C(11)-Te(1)	120.13(19)
C(13)-C(12)-C(11)	118.4(2)
C(13)-C(12)-C(17)	119.0(2)
C(11)-C(12)-C(17)	122.5(2)
C(15)-C(14)-C(13)	117.9(2)
C(15)-C(14)-C(18)	120.5(3)
C(13)-C(14)-C(18)	121.6(3)
C(15)-C(16)-C(11)	118.8(2)
C(15)-C(16)-C(19)	117.7(3)
C(11)-C(16)-C(19)	123.5(3)
C(12)-C(13)-C(14)	122.3(2)
C(16)-C(15)-C(14)	122.2(3)
C(26)-N(21)-C(22)	122.9(3)
N(21)-C(26)-C(25)	119.7(4)
N(21)-C(22)-C(23)	119.5(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.3(4)
C(23)-C(24)-C(25)	119.3(4)
C(26)-C(25)-C(24)	118.2(4)

---

**Tabela A. 31.** Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para **(6)**. Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondentes a expressão:  $-2 \pi^2 [ h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12} ]$ . Desvios padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	38(1)	58(1)	43(1)	0(1)	0(1)	3(1)
Cl(1)	47(1)	64(1)	78(1)	3(1)	-1(1)	-7(1)
Cl(2)	63(1)	59(1)	79(1)	9(1)	5(1)	-4(1)
C(11)	34(1)	42(1)	38(1)	-5(1)	6(1)	2(1)
C(12)	38(1)	39(1)	40(1)	-3(1)	11(1)	-3(1)
C(14)	37(1)	55(2)	47(2)	4(1)	-1(1)	-7(1)
C(16)	38(1)	57(2)	39(1)	-4(1)	9(1)	1(1)
C(13)	31(1)	50(2)	51(2)	0(1)	10(1)	-4(1)
C(15)	45(1)	63(2)	36(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
C(17)	51(2)	75(2)	44(2)	1(2)	20(1)	1(2)
C(18)	48(2)	106(3)	57(2)	16(2)	-4(2)	-2(2)
C(19)	54(2)	123(3)	49(2)	4(2)	22(2)	19(2)
N(21)	52(2)	58(2)	100(3)	-12(2)	13(2)	-4(1)
C(26)	85(3)	57(2)	59(2)	-5(2)	-8(2)	6(2)
C(22)	80(2)	58(2)	68(2)	3(2)	22(2)	-12(2)
C(23)	82(3)	57(2)	71(2)	13(2)	-4(2)	3(2)
C(24)	59(2)	58(2)	119(4)	2(2)	23(2)	14(2)
C(25)	131(4)	64(3)	77(3)	-7(2)	55(3)	-6(3)

**Tabela A. 32.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^4$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) de **(6)**.

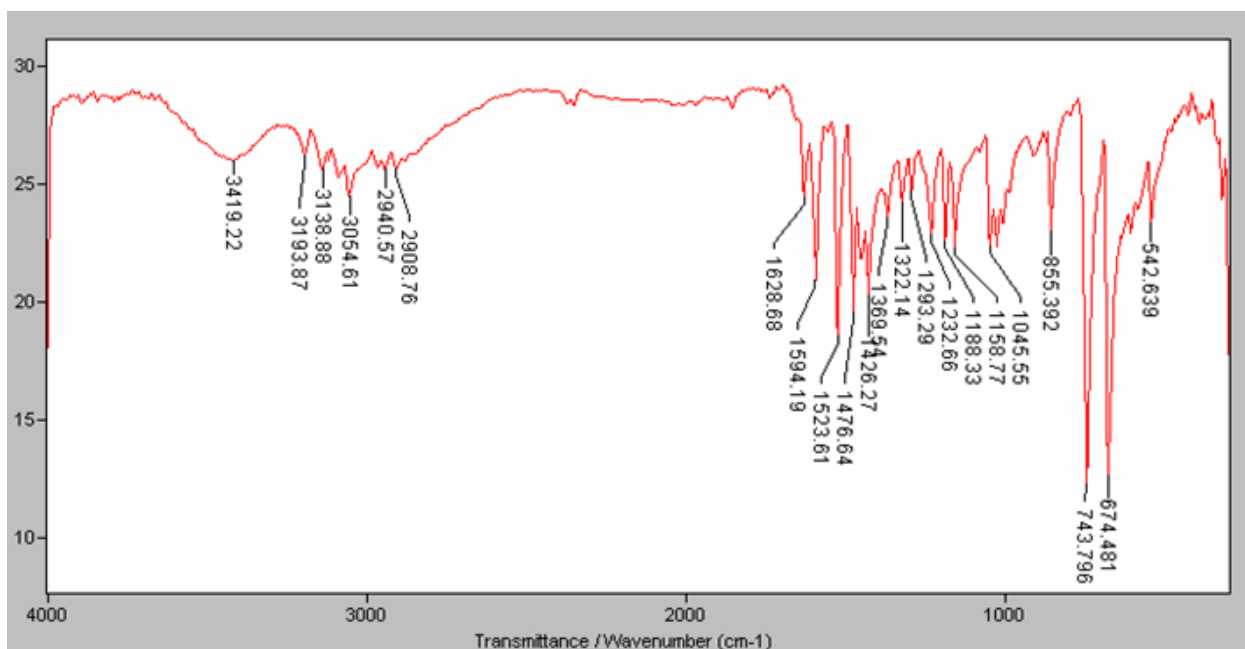
	x	y	z	U(eq)
H(13)	15795	6291	2448	53
H(15)	12829	6387	4357	58
H(17A)	12531	6853	498	83
H(17B)	14040	6110	714	83
H(17C)	14425	7201	877	83
H(18A)	15743	6038	4875	108
H(18B)	16973	6535	4303	108
H(18C)	16546	5447	4157	108
H(19A)	8923	6903	2832	110
H(19B)	9884	7272	3810	110
H(19C)	9543	6178	3646	110
H(21)	10922	4488	2070	84
H(26)	11662	4422	722	84
H(22)	12622	4164	3423	81
H(23)	15408	3744	3434	87
H(24)	16368	3648	2078	94
H(25)	14473	3986	673	103

---

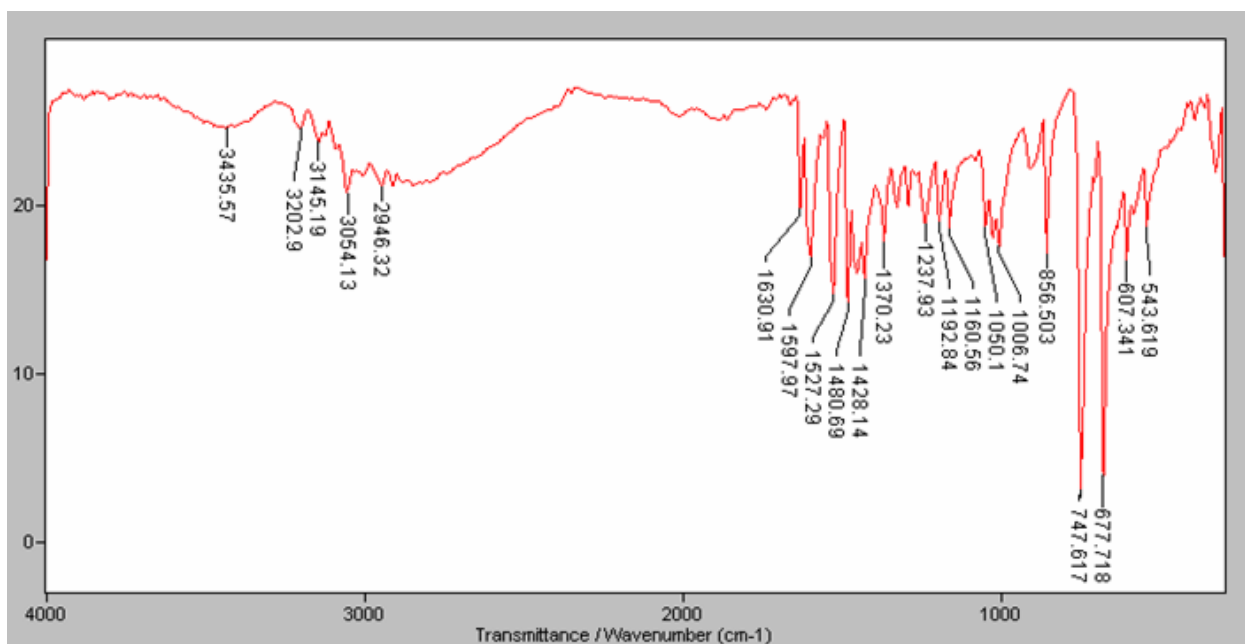
**ANEXO II**  
**ESPECTROS DE INFRAVERMELHO**

---

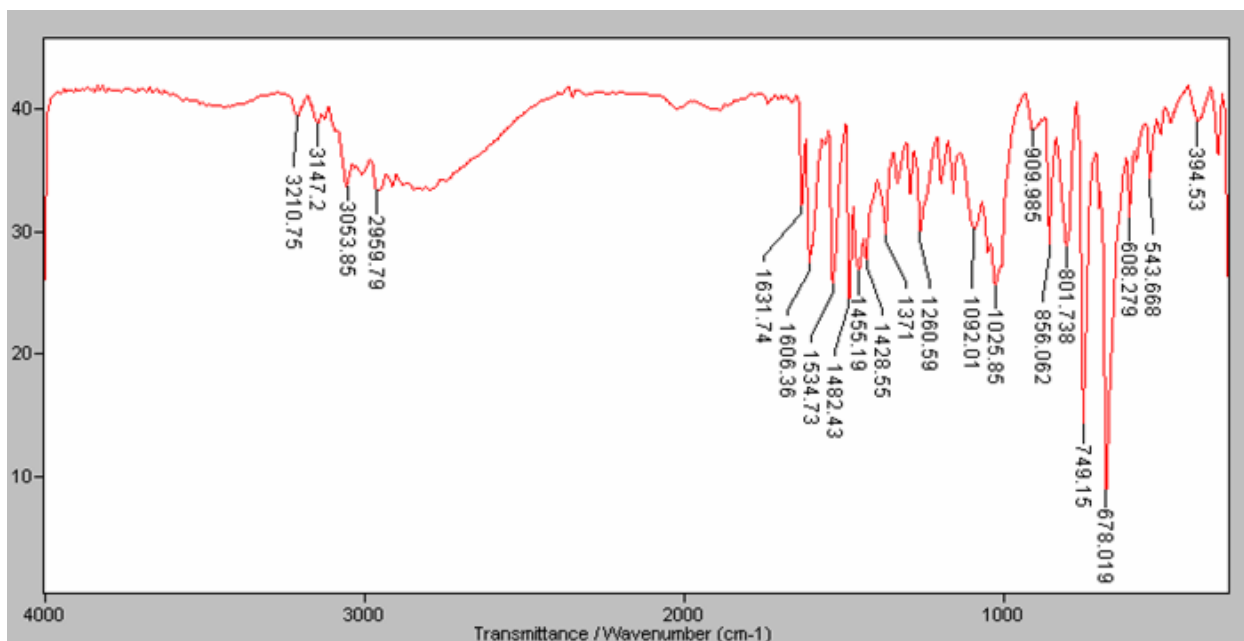
## ANEXO II. Espectros de Infravermelho



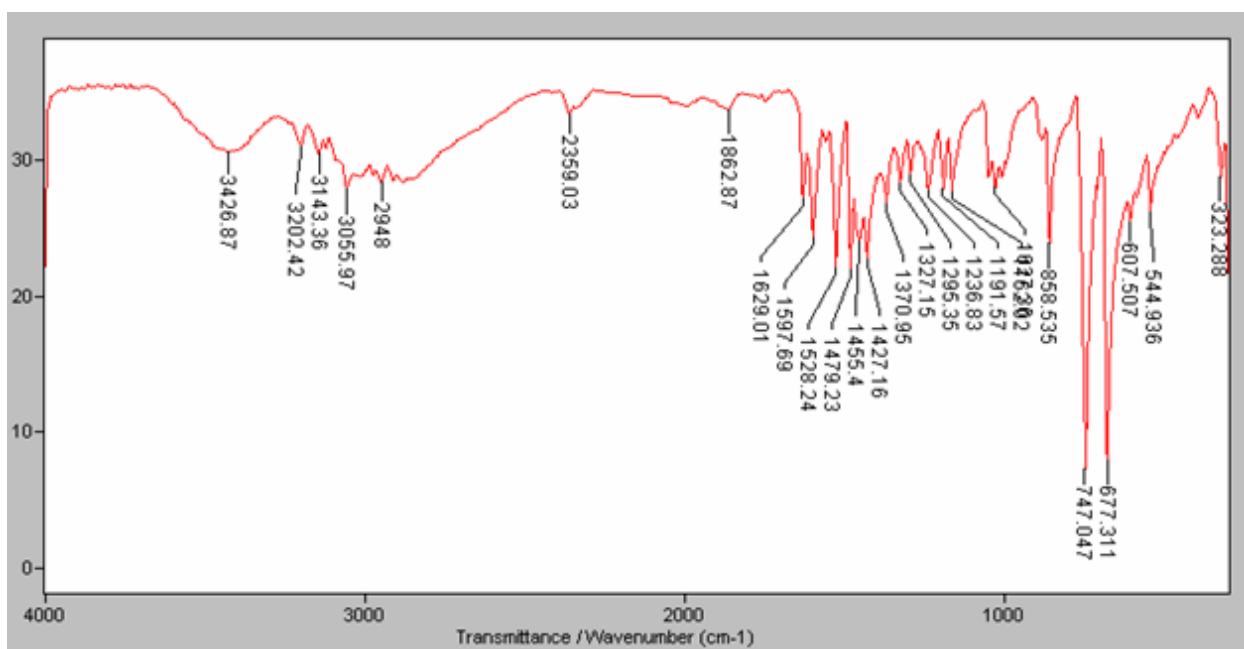
**Figura A.1.** Espectro de IR de  $(C_5H_6N)[mesTeI_2]$  (1) na região espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ .



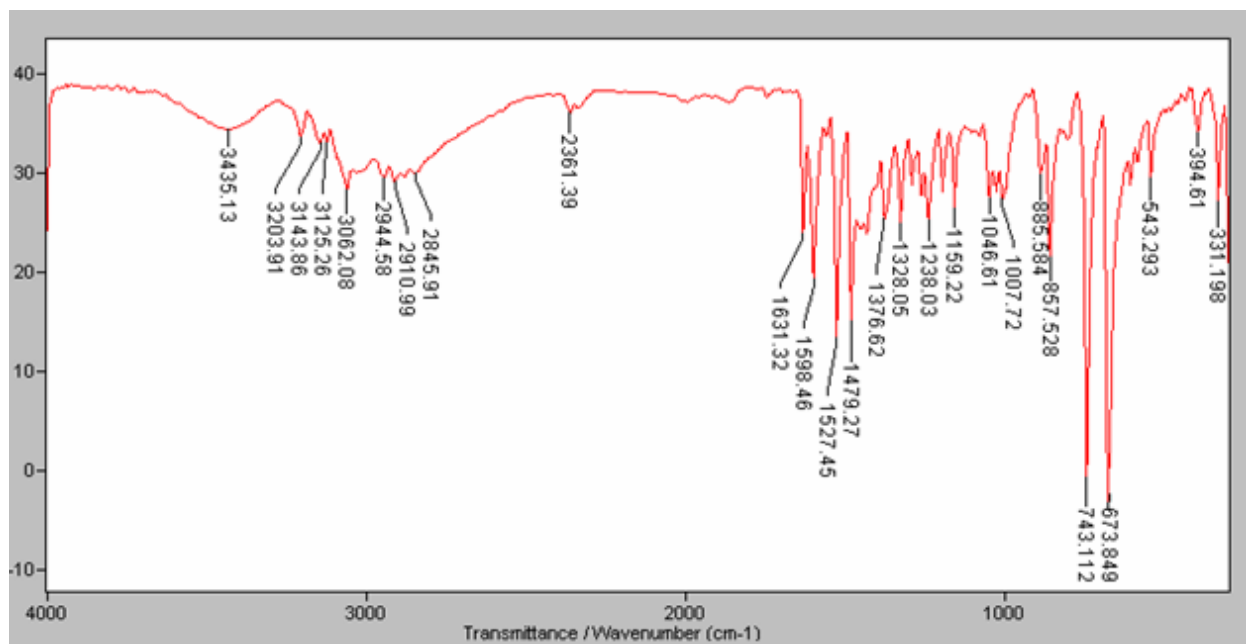
**Figura A. 2.** Espectro de IR de  $(C_5H_6N)[mesTeIBr]$  (2) na região espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ .



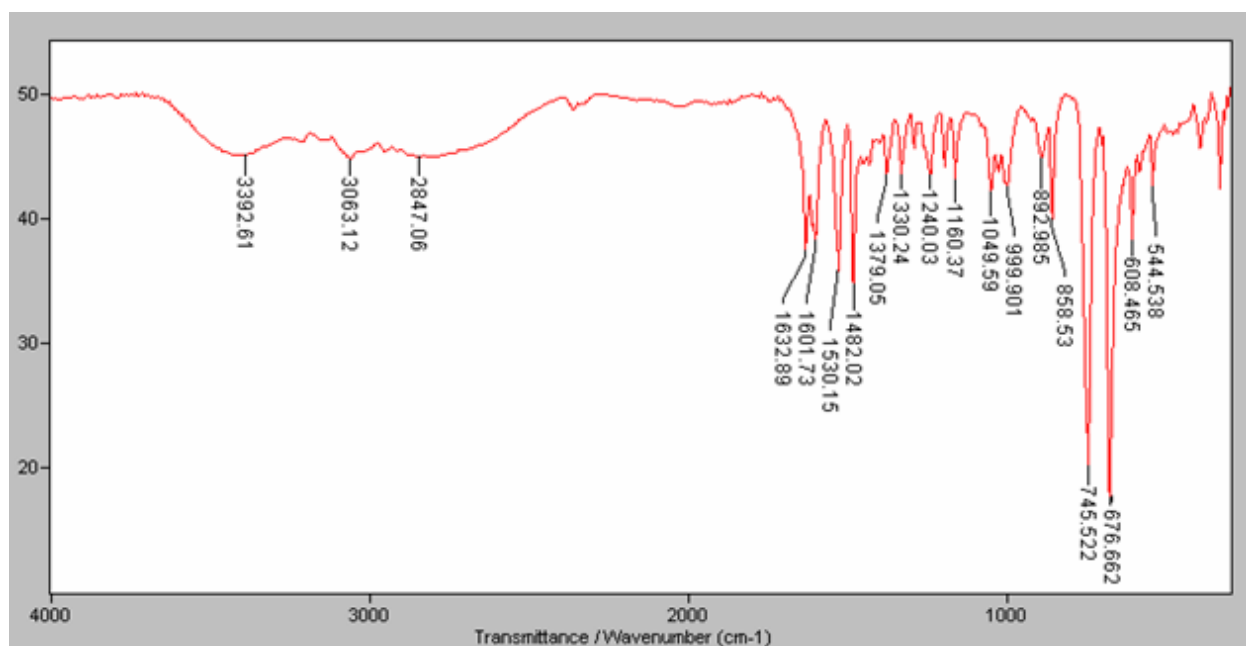
**Figura A. 3.** Espectro de IR de  $(C_5H_6N)[mesTeCl]$  (3) na região espectral de 4000 a 400  $cm^{-1}$ .



**Figura A. 4.** Espectro de IR de  $(C_5H_6N)[mesTeBr_2]$  (4) na região espectral de 4000 a 400  $cm^{-1}$ .



**Figura A. 5.** Espectro de IR de  $(C_5H_6N)[mesTeBrCl]$  (5) na região espectral de 4000 a 400  $cm^{-1}$ .



**Figura A. 6.** Espectro de IR de  $(C_5H_6N)[mesTeCl_2]$  (6) na região espectral de 4000 a 400  $cm^{-1}$ .

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)