

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE IODETOS DE
DITELUROÉTERES – ANÁLISE DA ESTRUTURA
SUPRAMOLECULAR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Roberta Cargnelutti

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE IOJETOS DE DITELUROÉTERES – ANÁLISE DA ESTRUTURA SUPRAMOLECULAR

Roberta Cargnelutti

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

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

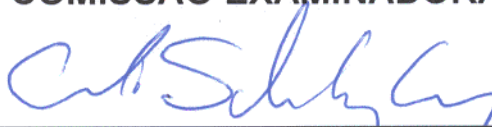
**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE IODETOS DE
DITELUROÉTERES – ANÁLISE DA ESTRUTURA
SUPRAMOLECULAR**

elaborada por
Roberta Cargnelutti

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

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang (Orientador)



Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande (UFGD)



Prof. Dr. Herton Fenner (UFSM)

Santa Maria, 28 de fevereiro de 2012.

*Aos meus pais Irineu e Albertina
e meu irmão Ezequiel, fonte de amor
e apoio incondicionais*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pelas graças e oportunidades concedidas. Aos meus pais Albertina e Irineu, meu irmão Ezequiel e meu namorado Ricardo pelo carinho e apoio incondicional.

Agradeço ao Prof. Ernesto Schulz Lang pela orientação primeiramente como aluna de iniciação científica e posteriormente como aluna de mestrado. Obrigada pela oportunidade de realizar este trabalho, pelos ensinamentos transmitidos e pela amizade.

Agradeço também aos Professores Herton Fenner e Gleison Antônio Casagrande que participaram da Banca Examinadora e também aos professores Davi Fernando Back e Herton Fenner pela participação no Exame de Qualificação. Obrigada pelas valiosas sugestões, conhecimentos transmitidos e disponibilidade de avaliar este trabalho.

Ao Prof. Gilson Zeni e ao amigo Ricardo agradeço pela disponibilidade nas análises (GC-MS) realizadas.

Ao amigo Sailer, obrigada pelos ensinamentos transmitidos em laboratório ao longo do período de iniciação científica. E ao amigo Bruno, obrigada pela amizade e valiosa ajuda nas tarefas de laboratório.

Às amigas e colegas Cristiéli e Poliana, agradeço pela amizade e companheirismo de todas as horas ao longo da graduação e pós-graduação.

Às amigas Bárbara, Melina e Vânia agradeço pelo empenho e competência nas medidas de difração de raios X e pelos ensinamentos sobre esta técnica.

Aos amigos do LMI, integrantes (Camila, Eliandro, Fabrício, Luana, Rafael Stieler, Roger, Thomaz) e ex-integrantes (Felipe, Jaqueline, Jonas, Liérson, Mariéli, Rafael P. das Chagas, Railander, Vinícius), obrigada por tornar o LMI não só um local de trabalho, mas um local onde pode-se cultivar verdadeiras amizades.

Aos professores que participaram da minha formação, desde o Ensino Fundamental e Médio (Escola Estadual de Educação Básica Padre Pedro Marcelino Copetti - Ivorá), Superior e Pós-Graduação (UFSM).

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

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

“Sem imaginação o cientista não descobre nada, uma vez que a essência da descoberta requer que o cientista olhe para coisas que todas pessoas vêem, mas perceba coisas que ninguém viu.”

Linus Pauling

RESUMO

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

Síntese e caracterização de iodetos de diteluroéteres – Análise da estrutura supramolecular

AUTOR: ROBERTA CARGNELUTTI

ORIENTADOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 28 de fevereiro de 2012.

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de treze novos compostos pertencentes à classe dos iodetos de diteluroéteres. Os reagentes de partida (diteluroéteres) foram sintetizados por uma metodologia até então pouco citada na literatura para a síntese dessa classe de compostos. Essa metodologia mostrou-se eficiente uma vez que foram sintetizados dez novos diteluroéteres com rendimentos satisfatórios. Dos treze compostos sintetizados, seis tiveram sua estrutura determinada por difração de raios X. A partir da análise estrutural desses diferentes iodetos de diteluroéteres pode-se concluir que a organização do empacotamento cristalino e a formação de associações supramoleculares pode variar de acordo com o tamanho da cadeia carbônica entre os átomos de telúrio, os grupamentos arila ligados ao átomo de telúrio e a quantidade de iodo molecular utilizado na reação. Para iodetos de diteluroéteres do tipo $[(\text{PhTel}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (**1**) com a participação das ligações secundárias observou-se a formação de pseudopolímeros unidimensionais. Entretanto, nos iodetos de diteluroéteres em que a cadeia carbônica é constituída por quatro carbonos, a formação de pseudopolímeros bidimensionais para $[(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Tel}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**12**) ou tridimensionais para $[(\text{PhTel}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**9**) e $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Tel}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**13**) foi obtida. Verificou-se também a influência do grupamento arila ligado ao átomo de telúrio, como no composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Tel}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (**4**) no qual ao invés de formar pseudopolímeros ocorre a formação de uma estrutura molecular discreta. A utilização de diferentes quantidades de iodo também mostrou exercer influência no empacotamento cristalino como em $[(\text{PhTel})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)(\mu\text{-O})]$ (**5**).

Palavras-chave: iodetos de diteluroéteres, associações supramoleculares, difração de raios X.

ABSTRACT

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

Synthesis and characterization of ditelluroethers iodides – Analysis of supramolecular structure

AUTHOR: ROBERTA CARGNELUTTI

ACADEMIC ADVISOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Place and Date: Santa Maria, February 28th 2012.

This work describes the synthesis and characterization of thirteen new compounds belonging to the class of ditelluroethers iodides. The starting materials (ditelluroethers) were synthesized by a method few mentioned in the literature for the synthesis of this class of compounds. This methodology proved to be efficient once that ten new ditelluroethers were synthesized in satisfactory yields. Of these thirteen synthesized compounds, six had their structures determined by X-ray diffraction. From the structural analysis of these different ditelluroethers iodides we can conclude that the organization of the crystalline packing and the formation of the supramolecular assembling may vary with the carbon chain size between the tellurium atoms, aryl groups bond to the tellurium atom and the amount of molecular iodine used in the reaction. To ditelluroethers iodides of type $[(\text{PhTel}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (**1**) with the participation of secondary bonds could be observed the formation of one-dimensional pseudo polymers. However, in ditelluroethers iodides in which the carbon chain contains four carbons, the formation of two-dimensional pseudo polymers to $[(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Tel}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**12**) or three-dimensional to $[(\text{PhTel}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**9**) and $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Tel}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**13**) were obtained. It was also verified the influence of the aryl group bonded to the tellurium atom, as the compound $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Tel}_2)_2](\mu\text{-CH}_2)$ (**4**) which, instead of forming pseudo polymers, occurs the formation of molecular discrete structure. The use of different amounts of iodine also caused an influence on the crystalline packing as in $[(\text{PhTel})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)(\mu\text{-O})]$ (**5**).

Keywords: ditelluroethers iodides, supramolecular assembling, X-ray diffraction.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------|--|
| E | calcogênio (S, Se ou Te) |
| R | substituente orgânico |
| X | átomo de halogênio (Cl, Br ou I) |
| L | ligante doador de par de elétrons (base de Lewis) |
| Q ⁺ | cátion genérico |
| Ph | substituente orgânico fenila |
| dmb | 2,6-dimetoxibenzeno |
| Me | substituente orgânico metila |
| Et | substituente orgânico etila |
| THF | tetrahidrofurano |
| Ar | argônio |
| t.a. | temperatura ambiente |
| v | estiramento |
| δ | deformação |
| m/z | relação massa/carga |
| p.f. | ponto de fusão |
| GC-MS | <i>Gas chromatography - mass spectrometry</i> |
| CSD | <i>Cambridge Structural Database</i> |
| ORTEP | <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i> |
| VSEPR | Sigla inglesa para <i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i> , método de determinação da geometria molecular pelo modelo de repulsão do par eletrônico não compartilhado na camada de valência. |

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|---|----|
| Esquema 1. Esquema geral de preparação dos tri-iodetos de organoítelúrio (IV). | 25 |
| Esquema 2. Esquema para síntese de compostos do tipo $Q^+[RTeI_4]^-$ | 30 |
| Esquema 3. Esquema de síntese dos compostos $(Et_4N)[RTeI_4]$ (R=Ph, β -naftila).. | 31 |
| Esquema 4. Reação de síntese do $[(PhTeCl_2)_2(\mu-CH_2)]$ | 37 |
| Esquema 5. Rota sintética para o composto $[(PhTeI_2)_2(\mu-C_3H_6)]$ | 40 |
| Esquema 6. Esquema geral de síntese dos diteluroéteres..... | 68 |
| Esquema 7. Esquema geral das reações para a síntese dos iodetos de diteluroéteres..... | 69 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Geometrias de coordenação previstas pelo modelo VSEPR para os haletos de organoítelúrio conhecidos..... | 25 |
| Figura 2. Estrutura molecular do tri-iodeto de 2-bifenítelúrio (IV). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 26 |
| Figura 3. Projeção do pseudopolímero tridimensional do tri-iodeto de 2-bifenítelúrio (IV). As linhas tracejadas representam as ligações secundárias. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = -x, -y, -z; (b) = 0,5+x, -0,5+y, 0,5-z; (c) = -0,5+x, 0,5-y, -0,5+z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 27 |
| Figura 4. Unidade assimétrica do composto (4-MeOC ₆ H ₄)TeI ₃ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 28 |
| Figura 5. Estrutura cristalina do composto (4-MeOC ₆ H ₄)TeI ₃ . As linhas tracejadas representam as ligações secundárias. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = 1-x, -y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 28 |
| Figura 6. Projeção cristalográfica do composto (2,4,6-PhC ₆ H ₂)TeI ₃ . Operações de simetria utilizadas: (a) = -x, -y, 2-z, (b) = 1-x, -y, 2-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 29 |
| Figura 7. Geometria de coordenação para o átomo de telúrio no ânion [RTeI ₄]..... | 30 |
| Figura 8. Projeção do composto (Et ₄ N)[PhTeI ₄], destacando as ligações secundárias (tracejadas). Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = x, 0,5-y, -0,5+z e (b) = 1+x, y, z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 31 |
| Figura 9. Projeção da estrutura cristalina de (Et ₄ N)[β-naftilaTeI ₄]. Operações de simetria utilizadas: (a) = 1-x, 1-y, -z e (b) = -1+x, y, z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 32 |
| Figura 10. Projeção da estrutura do pseudodímero de [Ph ₃ Te][PhTeI ₄]. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = -x, 1-y, -z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 33 |

| | |
|---|----|
| Figura 11. Projeção da estrutura do Ph_2TeI_2 , destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. Operações de simetria utilizadas: (a) = x, 0,5-y, -0,5+z, (b) = 1-x, -y, -z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 34 |
| Figura 12. Projeção da estrutura cristalina do composto $(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3)_2\text{TeI}_2$, destacando as ligações secundárias entre $\text{Te}\cdots\text{O}$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: (a) = -x, -y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 35 |
| Figura 13. Projeção da estrutura molecular do composto $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 37 |
| Figura 14. Projeção cristalográfica do pseudopolímero de $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = 2-x, y, 0,5-z, (b) = 1,5-x, 0,5-y, -z e (B) = x, y, z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 38 |
| Figura 15. Projeção da estrutura molecular do $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 39 |
| Figura 16. Projeção cristalográfica do composto $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$, evidenciando as ligações secundárias intermoleculares existentes entre $\text{Te}\cdots\text{Cl}$. Operações de simetria utilizadas: (a) = -1-x, -y, -z; (b) = 1+x, y, z; (c) = -x, -y, -z; (d) = -1+x, y, -1+z; (e) = 1-x, -y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 39 |
| Figura 17. Estrutura molecular do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 40 |
| Figura 18. Projeção cristalina do pseudopolímero unidimensional do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = -x, y, 1,5-z; (b) = -x, 2-y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. | 41 |
| Figura 19. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 72 |
| Figura 20. Projeção pseudopolimérica do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (1). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = 1-x, 1-y, 1-z; (b) = 1-x, -y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 72 |
| Figura 21. Políedros de coordenação formados pelo composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (1)..... | 73 |

| | |
|--|----|
| Figura 22. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P1(n^{\circ} 2)$, extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 1 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 74 |
| Figura 23. Projeção ORTEP do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. (a) = -x, y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 75 |
| Figura 24. Projeção da estrutura molecular do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (4). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = -x, y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 76 |
| Figura 25. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $Pbcn$, extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 4 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 77 |
| Figura 26. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto $[(\text{PhTeI})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)(\mu\text{-O})]$ (5). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 78 |
| Figura 27. Projeção molecular do composto $[(\text{PhTeI})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)(\mu\text{-O})]$ (5). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = 1-x, 1-y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 79 |
| Figura 28. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$, extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> . (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 5 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 80 |
| Figura 29. Projeção ORTEP do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (9). (a) = 1-x, -y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 81 |
| Figura 30. Projeção pseudopolimérica do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (9). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = 1-x, -y, 1-z; (b) = 1-x, -y, 2-z; (c) = x, 0,5-y, 0,5+z; (d) = x, y, -1+z; (e) = 1-x, -0,5+y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 82 |
| Figura 31. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$, extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> . (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 9 . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... | 83 |

- Figura 32.** Projeção ORTEP do composto $[(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**12**). (a) = 1,5-x, 1,5-y, 1-z; (b) = 2-x, y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 84
- Figura 33.** Projeção pseudopolimérica do composto $[(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**12**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = 1,5-x, 1,5-y, 1-z; (b) = 1-x, 2-y, 1-z; (c) = 0,5+x, -0,5+y, z; (d) = 1,5-x, 2,5-y, 1-z, (e) = x, -1+y, z. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato foram omitidos para maior clareza..... 85
- Figura 34.** (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $C2/c$, extraído da *International Tables for Crystallography*. (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **12**. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato foram omitidos para maior clareza..... 86
- Figura 35.** Projeção ORTEP do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**13**). (a) = 1-x, 1-y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 87
- Figura 36.** Projeção pseudopolimérica do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**13**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = 1-x, 1-y, 1-z; (b) = x, 0,5-y, 0,5+z; (c) = 1-x, 0,5+y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 88
- Figura 37.** (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$, extraído da *International Tables for Crystallography* e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **13**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 89

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Energias de ligação C-E e E-E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), para compostos com fórmula geral $(\text{PhE})_2$, no qual C = carbono e E = S, Se ou Te..... | 24 |
| Tabela 2. Exemplos de compostos do tipo $[(\text{RTeX}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)_n]$ (R = arila; X = Cl, Br, I; n = 1, 3), registrados no CSD..... | 36 |
| Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 1 e 4 | 64 |
| Tabela 4. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 5 e 9 | 65 |
| Tabela 5. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 12 e 13 | 66 |
| Tabela 6. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão <i>Pbcn</i> (n° 60 - <i>International Tables for Crystallography</i>)..... | 70 |
| Tabela 7. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão <i>P2₁/c</i> (n° 14 - <i>International Tables for Crystallography</i>)..... | 71 |
| Tabela 8. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão <i>C2/c</i> (n° 15 - <i>International Tables for Crystallography</i>)..... | 71 |
| Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1 | 73 |
| Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4 .. | 77 |
| Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5 .. | 79 |
| Tabela 12. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 9 .. | 82 |
| Tabela 13. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 12 | 85 |
| Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 13 | 88 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 19 |
| 1.1 Introdução | 19 |
| 1.2 Objetivos..... | 22 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 24 |
| 2.1 Considerações gerais..... | 24 |
| a) Tri-iodetos de organoiltelúrio (IV) - RTeI_3 (R = arila)..... | 25 |
| b) Tetraiodo-organoteluratos - Te (IV) - $\text{Q}^+[\text{RTeI}_4]^-$ (R = arila; Q^+ = cátion)..... | 30 |
| c) Di-iodetos de diorganoiltelúrio (IV) do tipo R_2TeI_2 (R= arila) | 33 |
| d) Haletos de diteluroéteres do tipo $[(\text{RTeX}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)_n]$ (R = arila; X = Cl, Br, I; n = 1, 3) | 36 |
| 3 PARTE EXPERIMENTAL | 43 |
| 3.1 Materiais e Métodos | 43 |
| 3.1.1 Solventes e Reagentes..... | 43 |
| 3.1.2 Métodos de Caracterização dos Produtos | 43 |
| 3.1.2.1 Análise elementar | 43 |
| 3.1.2.2 Cromatografia Gasosa e Espectroscopia de Massa (GC-MS) | 44 |
| 3.1.2.3 Difração de Raios X de monocristal | 44 |
| 3.1.2.4 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho..... | 44 |
| 3.1.2.5 Medida dos Pontos de Fusão..... | 45 |
| 3.2 Procedimentos Experimentais | 45 |
| 3.2.1 Síntese dos diorganoilditeluretos | 45 |
| 3.2.1.1 Síntese do ditelureto de difenila - $(\text{PhTe})_2$ | 45 |
| 3.2.1.2 Síntese do ditelureto de <i>bis</i> (4-bromobenzeno) - $(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ | 46 |
| 3.2.1.3 Síntese do ditelureto de <i>bis</i> (4-metoxibenzeno) - $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ | 47 |
| 3.2.1.4 Síntese do ditelureto de <i>bis</i> (β -naftila) - $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Te})_2$ | 48 |
| 3.2.1.5 Síntese do ditelureto de <i>bis</i> (2,6-dimetoxibenzeno) - $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Te})_2$ | 49 |
| 3.2.2 Síntese dos diteluroéteres | 50 |
| 3.2.2.1 Síntese de $[(\text{RTe})_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (R = Ph, 4- BrC_6H_4 , β -naftila, 2,6-MeOC ₆ H ₃) | 50 |
| 3.2.2.2 Síntese de $[(\text{RTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ (R = Ph, 4- BrC_6H_4 , β -naftila, 2,6-MeOC ₆ H ₃) | 52 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.2.3 Síntese de [(RTe) ₂ (μ-C ₄ H ₈)] (R = Ph, 4-MeOC ₆ H ₄ , 4-BrC ₆ H ₄ , β-naftila, 2,6-MeOC ₆ H ₃)..... | 53 |
| 3.2.3 Síntese dos iodetos de diteluroéteres | 54 |
| 3.2.3.1 Síntese do composto [(PhTel ₂) ₂ (μ-CH ₂)] (1)..... | 54 |
| 3.2.3.2 Síntese do composto [(4-BrC ₆ H ₄ Tel ₂) ₂ (μ-CH ₂)] (2)..... | 55 |
| 3.2.3.3 Síntese do composto [(β-naftilaTel ₂) ₂ (μ-CH ₂)] (3)..... | 55 |
| 3.2.3.4 Síntese do composto [(2,6-MeOC ₆ H ₃ Tel ₂) ₂ (μ-CH ₂)] (4)..... | 56 |
| 3.2.3.5 Síntese do composto [(PhTel) ₂ (μ-C ₃ H ₆)(μ-O)] (5)..... | 57 |
| 3.2.3.6 Síntese do composto [(4-BrC ₆ H ₄ Tel ₂) ₂ (μ-C ₃ H ₆)] (6) | 57 |
| 3.2.3.7 Síntese do composto [(β-naftilaTel ₂) ₂ (μ-C ₃ H ₆)] (7) | 58 |
| 3.2.3.8 Síntese do composto [(2,6-MeOC ₆ H ₃ Tel ₂) ₂ (μ-C ₃ H ₆)] (8) | 59 |
| 3.2.3.9 Síntese do composto [(PhTel) ₂ (μ-C ₄ H ₈)] (9)..... | 59 |
| 3.2.3.10 Síntese do composto [(4-BrC ₆ H ₄ Tel ₂) ₂ (μ-C ₄ H ₈)] (10)..... | 60 |
| 3.2.3.11 Síntese do composto [(β-naftilaTel ₂) ₂ (μ-C ₄ H ₈)] (11) | 61 |
| 3.2.3.12 Síntese do composto [(4-MeOC ₆ H ₄ Tel ₂) ₂ (μ-C ₄ H ₈)]·CH ₂ Cl ₂ (12) | 61 |
| 3.2.3.13 Síntese do composto [(2,6-MeOC ₆ H ₃ Tel ₂) ₂ (μ-C ₄ H ₈)] (13) | 62 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 68 |
| 4.1 Metodologia..... | 68 |
| 4.2 Discussão das estruturas cristalinas..... | 69 |
| 4.2.1 Discussão da estrutura cristalina do composto 1 | 71 |
| 4.2.2 Discussão da estrutura cristalina do composto 4 | 75 |
| 4.2.3 Discussão da estrutura cristalina do composto 5 | 78 |
| 4.2.4 Discussão da estrutura cristalina do composto 9 | 81 |
| 4.2.5 Discussão da estrutura cristalina do composto 12 | 84 |
| 4.2.6 Discussão da estrutura cristalina do composto 13 | 87 |
| 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 92 |
| 5.1 Conclusões..... | 92 |
| 5.2 Perspectivas..... | 94 |
| 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 96 |
| ANEXO – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO..... | 101 |

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O telúrio (Te) é um metalóide do grupo 16 (calcogênios) da tabela periódica. Possui número atômico 52 (configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$), massa atômica igual a 127,6 u e abundância relativa de aproximadamente 10^{-7} % da crosta terrestre. Foi descoberto em 1783 por Franz von Reichstein, sendo que seu nome é oriundo da expressão latina *tellus*, que significa terra, por ser encontrado principalmente na crosta terrestre associado a minérios do grupo dos sulfetos. A maior parte do telúrio utilizado comercialmente é obtido através do processo de refino eletrolítico do cobre.^{1a, b}

Os derivados de telúrio possuem aplicações na ciência dos materiais, como por exemplo, no preparo de semicondutores, e na fabricação de sistemas de transferência de imagens. Na síntese orgânica derivados de telúrio são utilizados como intermediários sintéticos para introdução ou modificação de grupos funcionais.^{2a, b, c}

Esta variedade de aplicações dos derivados de telúrio é possível devido à peculiaridade deste elemento: o telúrio é um metalóide, ou seja, encontra-se em uma região da tabela periódica em que os não-metais vão adquirindo gradativamente características metálicas. Ainda, devido o Te estar localizado no 5º período da tabela periódica, é um átomo polarizável e possui orbitais *d* disponíveis. Essas características conferem ao átomo de telúrio a propriedade de acomodar tanto cargas positivas como negativas, deste modo, seus derivados podem possuir tanto características eletrofílicas como nucleofílicas.³

O telúrio pode exibir diferentes estados de oxidação (-II até VI) e número de coordenação (2 a 8), o que permite a possibilidade de diversos arranjos estruturais para seus derivados, e como consequência o desdobramento

¹ (a) Shriver D. F. Atkins P. *Química Inorgânica*, 4ª ed., Bookman, Porto Alegre, **2008**.

(b) Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*, 4ª ed., Edgard Blucher, São Paulo, **1997**.

² (a) Basmadjian, G. P.; Parker, G. R.; Magarian, R. A.; Kirschner, A. S.; Ice, R. D. *J. Label. Comp. Radiopharmaceuticals* **1979**, 16, 33.

(b) Bube, R. H. *An. Rev. Mat. Science* **1990**, 20, 19.

(c) Zeni G.; Lüdtkke D. S.; Panatieri R. B.; Braga A. L. *Chem. Rev.* **2006**, 106(3),1032.

³ Patai, S.; Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium compounds*, vol. 1, John Wiley and Sons, New York, **1986**.

destes compostos em inúmeras classes, tais como haletos de telúrio⁴ e haletos de organoítelúrio.³

Nas últimas décadas, o estudo da Química Estrutural de derivados de telúrio tem despertado grande interesse da comunidade científica uma vez que o telúrio é capaz de expandir sua esfera de coordenação, através dos orbitais *d* vazios capazes de receber pares de elétrons para formar ligações secundárias do tipo $\text{Te}\cdots\text{X}$ (X = halogênio), além de interações $\text{Te}\cdots\text{areno-}\pi$.⁴

Neste contexto, segundo definição dada por Alcock,⁵ uma ligação secundária apresenta forças de natureza intermediária entre uma ligação covalente e uma interação de van der Waals,⁶ e podem ser de natureza *intra* ou *intermolecular*. As ligações secundárias intramoleculares ocorrem entre átomos presentes na mesma molécula. No caso de haletos de organoítelúrio as ligações secundárias intramoleculares geralmente ocorrem com grupamentos orgânicos que possuem átomos capazes de doar densidade eletrônica ao átomo de Te. Já as ligações secundárias intermoleculares são aquelas que ocorrem entre átomos de moléculas adjacentes. Nos haletos de organoítelúrio essas ligações geralmente são formadas por interações $\text{Te}\cdots\text{X}$ e/ou $\text{X}\cdots\text{X}$ (X = halogênio).⁴

As ligações secundárias em haletos de organoítelúrio são responsáveis pela formação de uma variedade de estruturas supramoleculares. Em 1978, Jean-Marie Lehn⁷ definiu o conceito de química supramolecular como sendo a química “além das moléculas”, ou seja, a ocorrência de uma auto-associação de espécies moleculares discretas através de interações intermoleculares. As interações intermoleculares que levam a formação dessas estruturas supramoleculares podem ser: ligações secundárias, ligações de hidrogênio, interações doador-receptor (tipo ácido-base de Lewis) ou interações eletrostáticas. Essas interações são fundamentais na engenharia de cristais,⁸ no controle de estados de agregação⁹ e são importantes na formação de complexos do tipo hóspede-hospedeiro.¹⁰

⁴ Zukerman-Spector, J.; Haiduc, I. *Phosp. Sulfur and Silicon*. **2001**, 171, 73.

⁵ Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.

⁶ Bondi, A. J. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.

⁷ Lehn, J. M. *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871.

⁸ Guha, S.; Drew, M. G. B.; Banerjee, A. *Cryst. Grow. Des.* **2010**, 10, 4716.

⁹ Manke, D. R.; Nocera, D. G. *Polyhedron* **2006**, 25, 493.

¹⁰ Cram, D.; Cram, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 8.

Dentro da classe dos haletos de organoítelúrio, os iodetos de organoítelúrio são os que possuem a ligação Te-I mais estável (a estabilidade aumenta na sequência Cl<Br<I), pois nesse caso, há uma maior semelhança de eletronegatividade e energia dos orbitais envolvidos na ligação entre os átomos de Te e I do que em relação aos demais haletos.

Devido as propriedades citadas acima, neste trabalho explorou-se a reação de diteluroéteres do tipo $[(R\text{Te})_2(\mu\text{-CH}_2)_n]$ (R = arila; n = 1, 3 e 4) com iodo molecular a fim de analisar as possíveis estruturas supramoleculares formadas no estado sólido.

1.2 Objetivos

Com o objetivo de contribuir para o avanço da química sintética e estrutural dos compostos de telúrio, esse trabalho propõem-se à:

- Desenvolver metodologias para a síntese de diferentes diteluroéteres do tipo $[(R\text{Te})_2(\mu\text{-CH}_2)_n]$ (R = arila; n = 1, 3 e 4);
- Avaliar a possível influência de diferentes condições de reação, tais como: quantidade de iodo, grupamentos arílicos ligados ao átomo de telúrio e tamanho da cadeia carbônica entre os átomos de telúrio, na formação de associações supramoleculares;
- Utilizar a Difração de Raios X em monocristal como técnica principal de caracterização dos compostos obtidos, além de outros métodos de caracterização, como a Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho e Análise Elementar;
- Com base nos dados cristalográficos obtidos, analisar a possível ocorrência de ligações secundárias intra ou intermoleculares visando à formação de associações supramoleculares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações gerais

Conforme mencionado, o átomo de telúrio pode acomodar tanto cargas positivas como negativas, o que possibilita a obtenção de derivados de telúrio tanto com características eletrofílicas como nucleofílicas.³ Dessa maneira, uma das grandes vantagens de se utilizar o Te em síntese orgânica é a relativa facilidade da ruptura da ligação Te-C¹¹ de modo a permitir a troca de um grupo funcional ou mesmo o aumento da cadeia carbônica. Na Tabela 1 estão descritas algumas energias de ligação C-E, no qual se pode observar que a ligação Te-C possui menor energia de ligação em relação aos demais E-C.

Tabela 1. Energias de ligação C-E e E-E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), para compostos com fórmula geral $(\text{PhE})_2$, no qual C = carbono e E = S, Se ou Te.

| | S | Se | Te |
|-----|-------|-------|-------|
| C-E | 287,0 | 249,9 | 213,4 |
| E-E | 264,0 | 202,0 | 149,8 |

Muitas classes de haletos de organotelúrio são conhecidas, incluindo espécies de fórmula geral RTeX , RTe(L)X , RTeX_3 , R_2TeX_2 , R_3TeX e R_5TeX (R = alquila, arila; X = Cl, Br, I; L = base de Lewis), nas quais o telúrio pode apresentar estados de oxidação II, IV e VI, e números de coordenação de 2 até 6. A geometria de coordenação prevista pelo modelo VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) para estes compostos está representada na Figura 1.

¹¹ Fraga, S., Karwoski, J., Saxena, K. M. S. *Handbook of Atomic Data*, Elsevier, Amsterdam, Países Baixos, 1976.

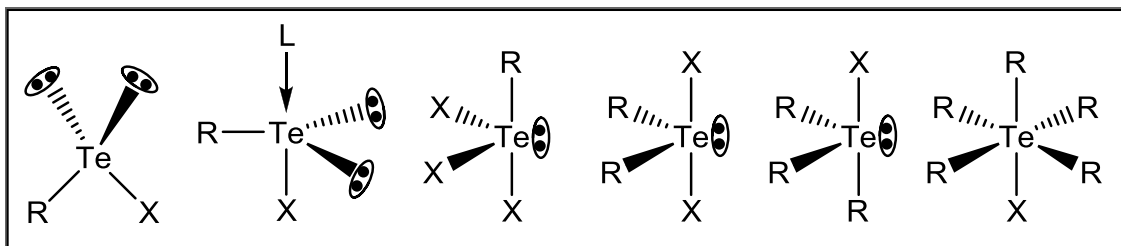


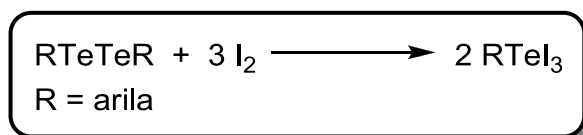
Figura 1. Geometrias de coordenação previstas pelo modelo VSEPR para os haletos de organotelúrio conhecidos.

O estudo da química estrutural no estado sólido desses haletos de organotelúrio tem revelado muitas particularidades em relação aos efeitos das ligações secundárias no ambiente de coordenação do telúrio e na formação de associações supramoleculares. Na maioria destes compostos observa-se a ocorrência de ligações secundárias de natureza intra ou intermolecular entre os átomos de telúrio e o halogênio e/ou halogênio-halogênio.

Nesta breve revisão bibliográfica serão discutidos alguns exemplos de haletos de organotelúrio(IV). Estes exemplos estarão divididos em quatro subclasses: a) RTeI_3 (R = arila); b) $\text{Q}^+[\text{RTeI}_4]^-$ (R = arila; Q^+ = cátion); c) R_2TeI_2 (R = arila) e d) $[(\text{RTeX}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)_n]$ (R = arila; X = Cl, Br, I; n = 1, 3).

a) Tri-iodetos de organotelúrio (IV) - RTeI_3 (R = arila)

De uma forma geral, os tri-iodetos de organotelúrio (IV) são obtidos pela clivagem oxidativa da ligação Te-Te de diteluretos de diorganoíla através da adição de I_2 , conforme representado no Esquema 1.



Esquema 1. Esquema geral de preparação dos tri-iodetos de organotelúrio (IV).

O primeiro estudo de um tri-iodeto de organotelúrio (IV) foi apresentado por McCullough e colaboradores no ano de 1976.¹² Este estudo além da

¹² McCullough, S. D.; Knoble, C. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2728.

síntese do tri-iodeto de 2-bifeniltelúrio (IV) enfatizou a importância das ligações secundárias intermoleculares para a formação de um pseudopolímero tridimensional a partir das unidades moleculares.

O tri-iodeto de 2-bifeniltelúrio (IV) foi sintetizado pela adição de 3 equivalentes de iodo molecular para cada equivalente do ditelureto de *bis*(2-bifenila). O composto molecular apresenta uma geometria em forma de gangorra como pode ser visto na Figura 2.

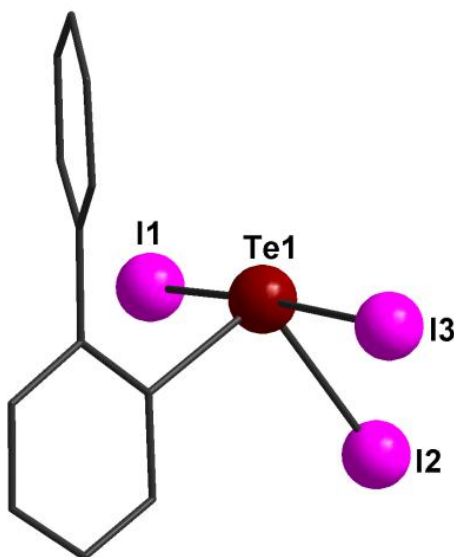


Figura 2. Estrutura molecular do tri-iodeto de 2-bifeniltelúrio (IV). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Ao analisar o empacotamento cristalino deste composto, pode-se observar a formação de um pseudopolímero tridimensional, no qual as unidades moleculares estão conectadas através de ligações secundárias intermoleculares conforme demonstrado na Figura 3. A distância de ligação I1...I3^c e I1^a...I3^b é de 3,772(5) Å e I3...I2^b e I3^a...I3^c é de 3,266(3) Å. Essas distâncias interatômicas podem ser classificadas como ligações secundárias, pois são maiores que a soma dos raios covalentes para os átomos de iodo (2,4 Å), porém são menores que a soma dos raios de van der Waals (3,96 Å) para os mesmos. A soma dos raios covalentes para uma ligação Te-I é 2,87 Å e a soma dos raios de van der Waals é 4,04 Å.¹³

¹³ www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/table.php4#symbol. Pesquisa realizada em 26 de outubro de 2011, às 16:30 horas.

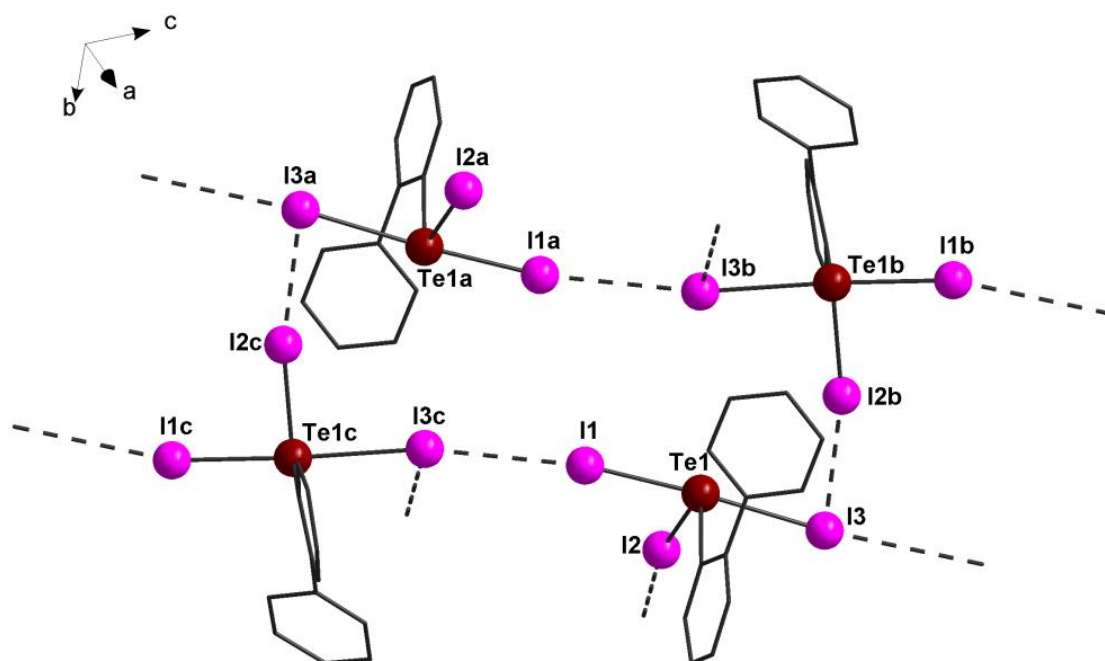


Figura 3. Projeção do pseudopolímero tridimensional do tri-iodeto de 2-bifeniltelúrio (IV). As linhas tracejadas representam as ligações secundárias. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = $-x, -y, -z$; (b) = $0,5+x, -0,5+y, 0,5-z$; (c) = $-0,5+x, 0,5-y, -0,5+z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Anos mais tarde, Bird e colaboradores¹⁴ descreveram a estrutura cristalina do $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{TeI}_3$ que foi obtido pela oxidação do ditelureto de *bis*(4-metoxibenzeno) com iodo molecular. Na estrutura molecular o átomo de Te encontra-se em uma geometria em forma de gangorra. Na unidade assimétrica pode-se observar ligações secundárias consideravelmente curtas, da ordem de $\text{Te1}\cdots\text{I4} = 3,192(2) \text{ \AA}$ e $\text{Te2}\cdots\text{I3} = 3,147(2) \text{ \AA}$, que conferem ao átomo de telúrio uma geometria em forma de pirâmide de base quadrada (Figura 4).

¹⁴ Bird, H. P.; Kumar, V.; Pant, B. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2487.

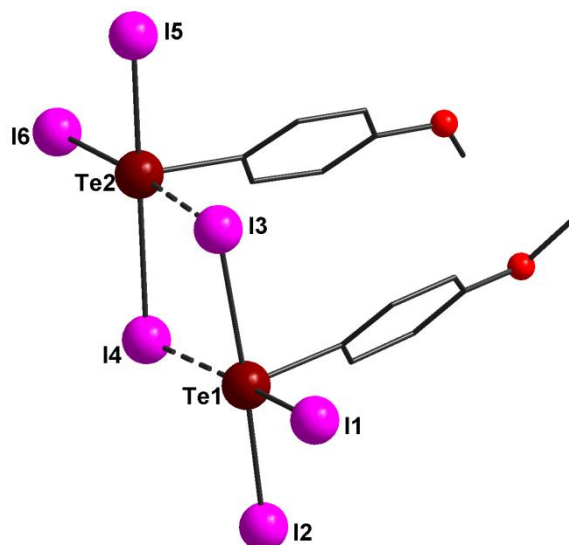


Figura 4. Unidade assimétrica do composto $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{TeI}_3$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

No empacotamento cristalino observa-se que devido à influência das ligações secundárias existentes entre $\text{Te}\cdots\text{I}$, o átomo de telúrio encontra-se em uma geometria octaédrica distorcida (ângulos de ligação ligeiramente diferentes de 90° e 180°), fazendo com que ocorra a formação de octaédros de coordenação (Figura 5). As distâncias de ligação entre $\text{Te}\cdots\text{I}$ são da ordem de: $\text{Te1}\cdots\text{I6}^a = 3,874(2) \text{ \AA}$ e $\text{Te2}^a\cdots\text{I4} = 3,779(2) \text{ \AA}$.

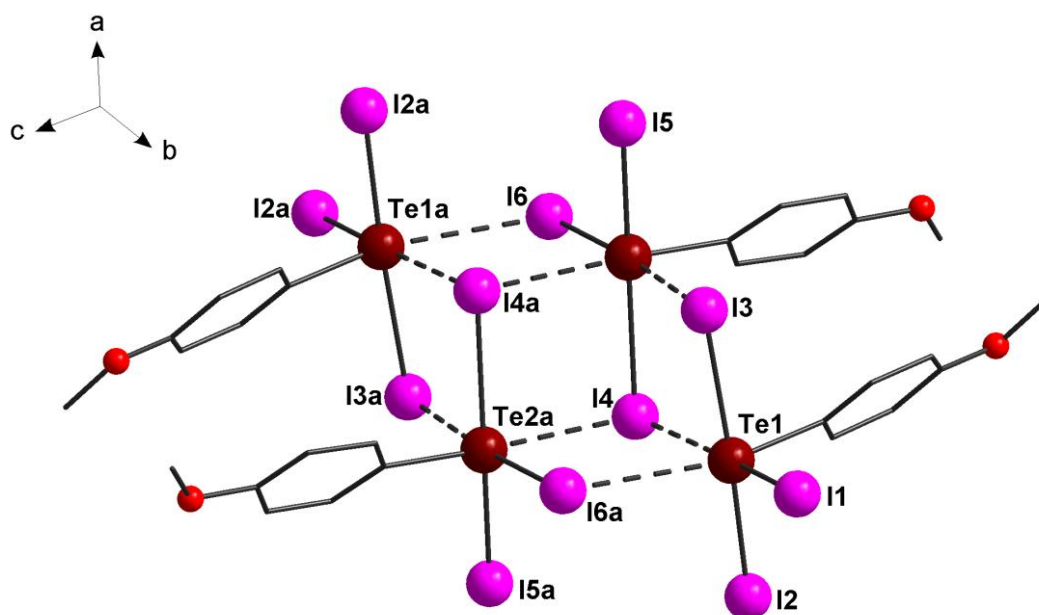


Figura 5. Estrutura cristalina do composto $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{TeI}_3$. As linhas tracejadas representam as ligações secundárias. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $(a) = 1-x, -y, 1-z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Um exemplo mais recente da síntese de um tri-iodeto de organotelúrio (IV) foi descrito em 2004 por Lang e colaboradores.¹⁵ Visando avaliar o comportamento estrutural no estado sólido de tri-iodetos de organotelúrio (IV) com grupamentos orgânicos volumosos, os autores sintetizaram o (2,4,6-PhC₆H₂)TeI₃, a partir da reação do respectivo ditelureto de diorganoíla e 3 equivalentes de I₂ em tolueno.

No composto molecular o átomo de telúrio apresenta-se com uma geometria em forma de gangorra. Porém no empacotamento cristalino, considerando as ligações covalentes e as ligações secundárias, o átomo de telúrio encontra-se com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, que é formada pelo acréscimo da interação Te...I e da interação intramolecular entre o átomo de telúrio e o centróide de um dos anéis fenila presente na posição *orto* do anel aromático ao qual o telúrio está ligado (Te...Centróide). As ligações secundárias intermoleculares são responsáveis pela formação de um pseudopolímero unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *a* (Figura 6). As unidades moleculares estão unidas por ligações secundárias da ordem de: Te1...I3^a = 3,744(1) Å, I1...I2^b = 3,585(1) Å e Te1...Centróide = 3,241(8) Å.

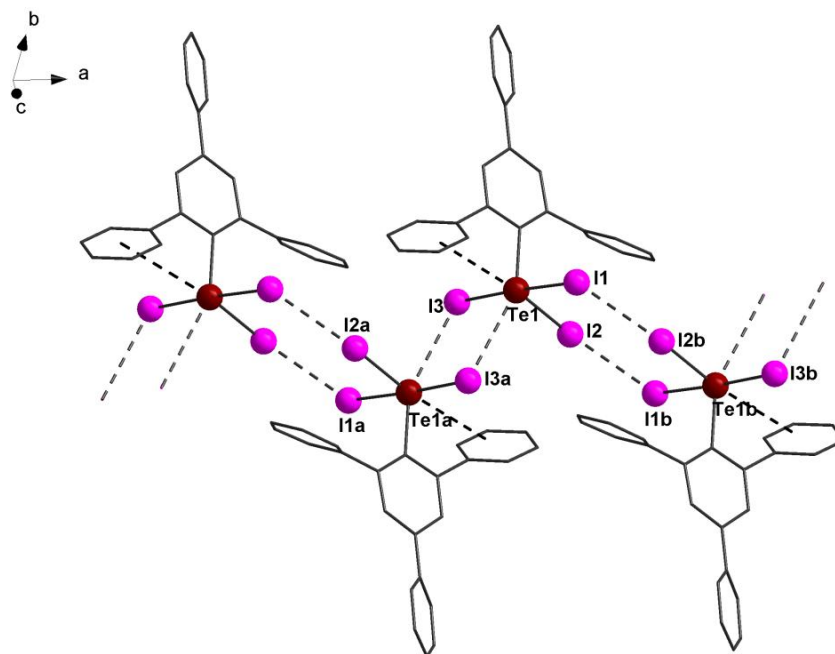
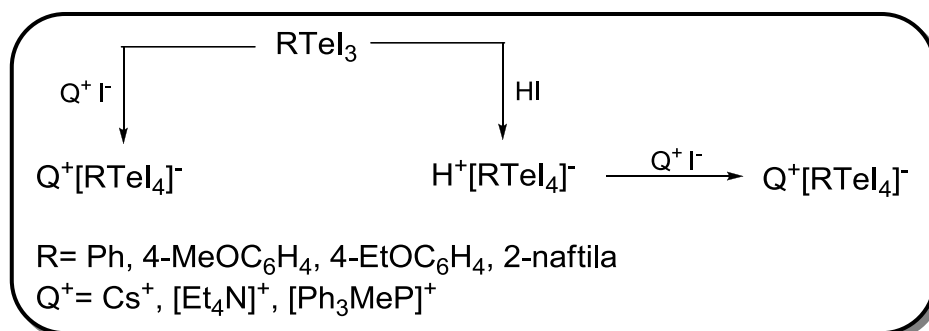


Figura 6. Projeção cristalográfica do composto (2,4,6-PhC₆H₂)TeI₃. Operações de simetria utilizadas: (a) = -x, -y, 2-z, (b) = 1-x, -y, 2-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

¹⁵ Lang, E. S.; Ledesma, G. N.; Abram, U. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2092.

b) Tetraiodo-organoteluratos - Te(IV), $Q^+[RTeI_4]^-$ (R = arila; Q^+ = cátion)

Os tetraiodo-organoteluratos podem ser sintetizados basicamente por duas rotas sintéticas. A primeira delas é pela reação de um tri-iodeto de organotelúrio (IV) ($RTeI_3$) com um composto iônico do tipo Q^+I^- (método 1), ou em meio ácido de HI (método 2), no qual Q^+ é um cátion, como por exemplo de piridônio, tetraetilamônio ou um cátion de metal alcalino. Ambos os métodos estão resumidos no Esquema 2.¹⁶



Esquema 2. Esquema para síntese de compostos do tipo $Q^+[RTeI_4]^-$.

Os ânions $[RTeI_4]^-$ apresentam-se em uma geometria de pirâmide de base quadrada com o grupamento orgânico em posição axial e os iodetos nas posições equatoriais (Figura 7). O átomo de telúrio apresenta uma hibridização sp^3d^2 .

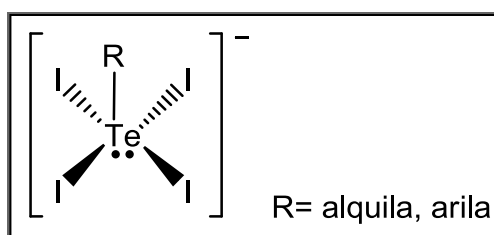
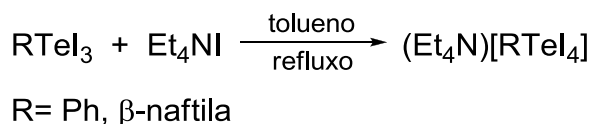


Figura 7. Geometria de coordenação para o átomo de telúrio no ânion $[RTeI_4]^-$.

Dois exemplos deste tipo de composto foram sintetizados em 2005 por Lang e colaboradores.¹⁷ A rota sintética para a síntese do $(Et_4N)[PhTeI_4]$ e do $(Et_4N)[\beta\text{-naftilaTeI}_4]$ está representado no Esquema 3.

¹⁶ Petraghani, N.; Catellanos, L. T.; Wynne, K. J.; Maxwell, W. J. *Organomet. Chem.* **1973**, 55, 295.

¹⁷ Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Ledesma, G. N. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1524.



Esquema 3. Esquema de síntese dos compostos $(\text{Et}_4\text{N})[\text{RTeI}_4]$ (R=Ph, β -naftila).

Primeiramente, analisando o comportamento estrutural no estado sólido do $(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeI}_4]$, pode-se observar que o ânion $[\text{PhTeI}_4]^-$ adota uma geometria em forma de pirâmide de base quadrada. Porém, considerando-se as ligações secundárias intermoleculares, o empacotamento cristalino deste composto revela uma geometria octaédrica distorcida para o átomo de telúrio e a formação de um arranjo supramolecular ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *c*. As distâncias de ligação $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$ que une as unidades aniônicas de $[\text{PhTeI}_4]^-$ são da ordem de: $\text{Te1}\cdots\text{I4}^a = 3,966(5) \text{ \AA}$ e $\text{I2}\cdots\text{I1}^b = 3,836(6) \text{ \AA}$ (Figura 8).

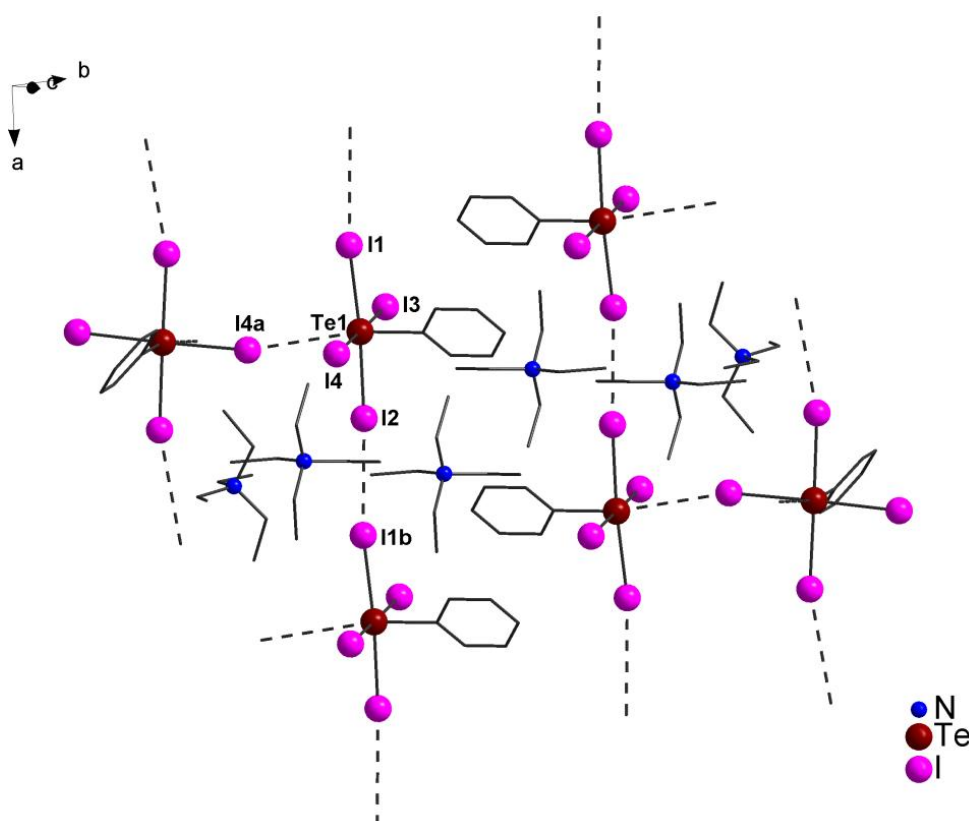


Figura 8. Projeção do composto $(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeI}_4]$, destacando as ligações secundárias (tracejadas). Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = $x, 0,5-y, -0,5+z$ e (b) = $1+x, y, z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Analisando-se o segundo composto $(Et_4N)[\beta\text{-naftilaTeI}_4]$, pode-se observar que ânion $[\beta\text{-naftilaTeI}_4]^-$ também adota uma geometria em forma de pirâmide de base quadrada. Porém a mudança do grupamento R de Ph para β -naftila produz uma notável modificação no arranjo supramolecular. Neste caso ocorre a formação de um pseudopolímero unidimensional ao longo do eixo cristalográfico a . No arranjo supramolecular o átomo de telúrio adota uma geometria octaédrica distorcida. As distâncias de ligação Te-I são da ordem de 2,910(2) Å e 2,953(2) Å, e as distâncias das ligações secundárias são da ordem de $Te1 \cdots I4^a = 4,157(1)$ Å e $I4 \cdots I3^b = 3,953(2)$ Å. A projeção do pseudopolímero unidimensional do composto $(Et_4N)[\beta\text{-naftilaTeI}_4]$, está representada na Figura 9.

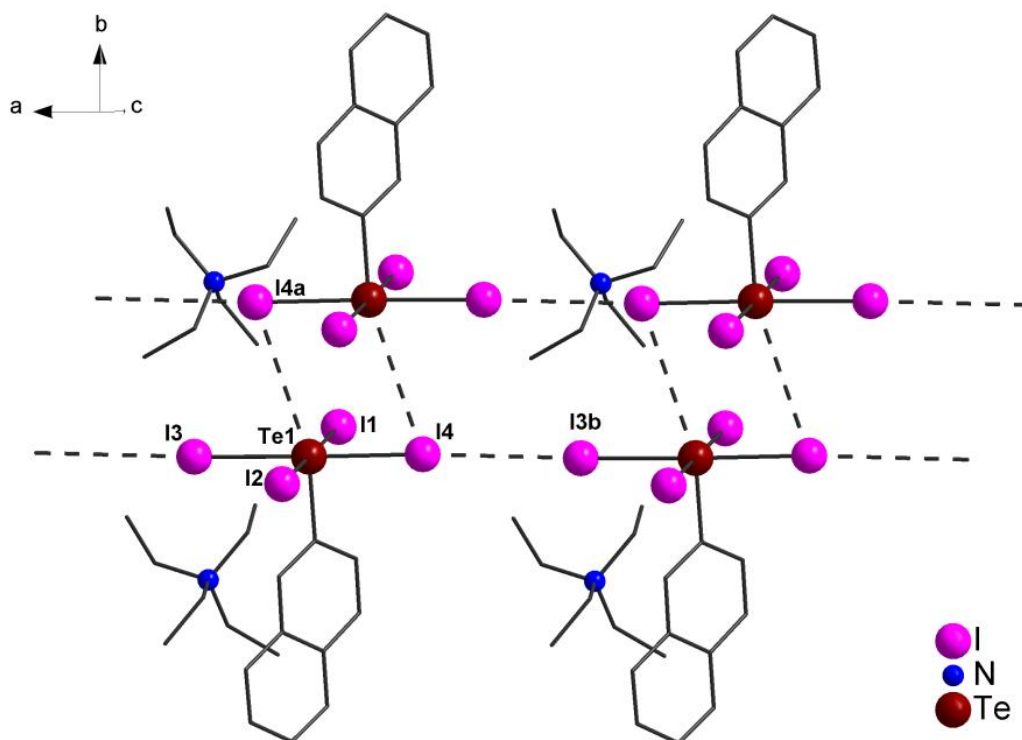


Figura 9. Projeção da estrutura cristalina de $(Et_4N)[\beta\text{-naftilaTeI}_4]$. Operações de simetria utilizadas: (a) = $1-x, 1-y, -z$ e (b) = $-1+x, y, z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Um composto bastante interessante da classe dos tetraiodo-organoteluratos é o $[Ph_3Te][PhTeI_4]$, que foi sintetizado por Santos e

colaboradores¹⁸ a partir da reação do PhTeI_3 com Ph_3TeI em metanol. Esse composto apresenta, na mesma estrutura, dois átomos de Te (IV), um na forma catiônica e outro na forma aniônica. Diferentemente dos compostos citados anteriormente, o empacotamento desta estrutura no estado sólido revela a formação de pseudodímeros e não de pseudopolímeros. Esses pseudodímeros são formados quando consideradas as ligações secundárias intermoleculares existentes entre $\text{Te}\cdots\text{I}$, conforme pode ser visto na Figura 10. A ordem de grandeza dessas ligações é de: $\text{Te1}\cdots\text{I1}^a = 3,827(4) \text{ \AA}$; $\text{Te2}^a\cdots\text{I4} = 3,673(4) \text{ \AA}$; $\text{Te2}\cdots\text{I1} = 3,853(4) \text{ \AA}$ e $\text{Te2}^a\cdots\text{I2} = 3,724(4) \text{ \AA}$.

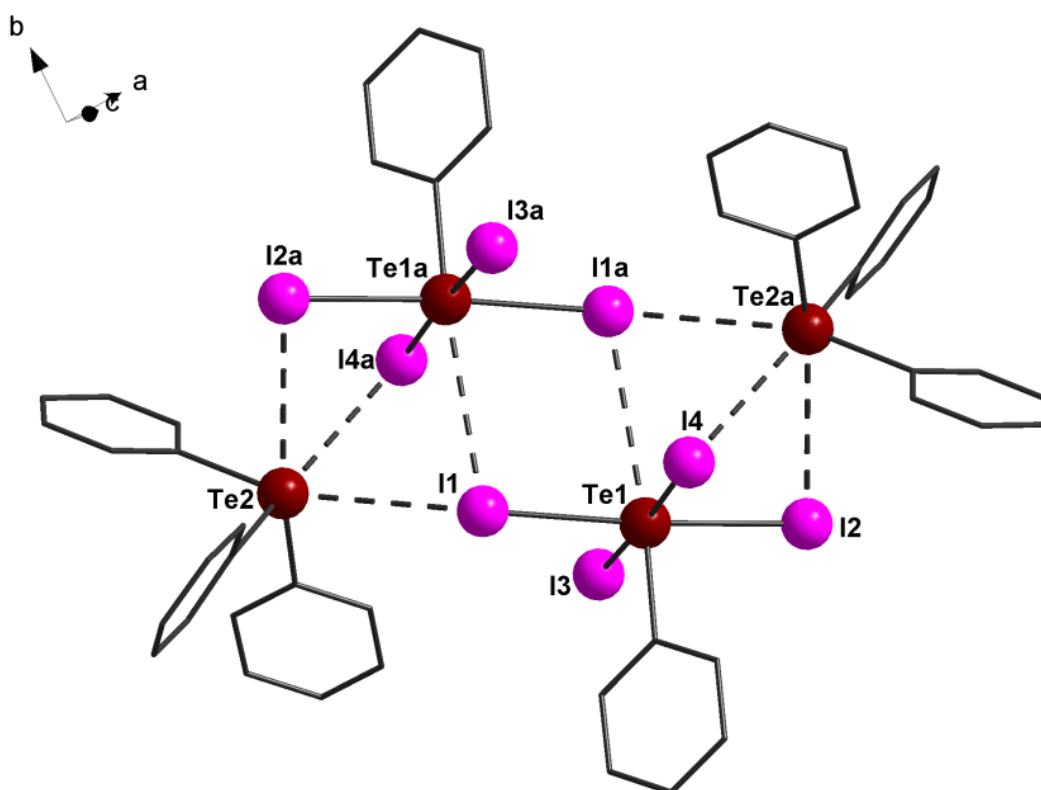


Figura 10. Projeção da estrutura do pseudodímero de $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{PhTeI}_4]$. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = $-x, 1-y, -z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

c) Di-iodetos de diorganoitелúrio (IV) do tipo R_2TeI_2 (R= arila)

¹⁸ Santos, S. S.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3081.

A maioria dos compostos do tipo R_2TeI_2 ($R = \text{arila}$) tem revelado a presença de ligações secundárias entre $Te \cdots I$ e $I \cdots I$. Um exemplo dessa classe de compostos foi sintetizada por Alcock e Harrison,¹⁹ no qual a partir da reação do Ph_2TeO com um excesso de HI em metanol o Ph_2TeI_2 foi obtido.

A partir da análise por difração de raios X para o composto Ph_2TeI_2 pode-se observar que cada átomo de telúrio possui duas ligações secundárias com átomos de iodo, sendo que os comprimentos de ligação são da ordem de: $Te1 \cdots I1^a = 3,850 \text{ \AA}$ e $Te1 \cdots I3^b = 3,924(5) \text{ \AA}$ (Figura 11). Essas interações juntamente com as outras quatro ligações covalentes ($Te-I$ e $Te-C$) conferem ao átomo de telúrio uma geometria octaédrica distorcida. As moléculas de Ph_2TeI_2 estão unidas por ligações secundárias ao longo do eixo cristalográfico c , em uma conformação em forma de *zig-zag*.

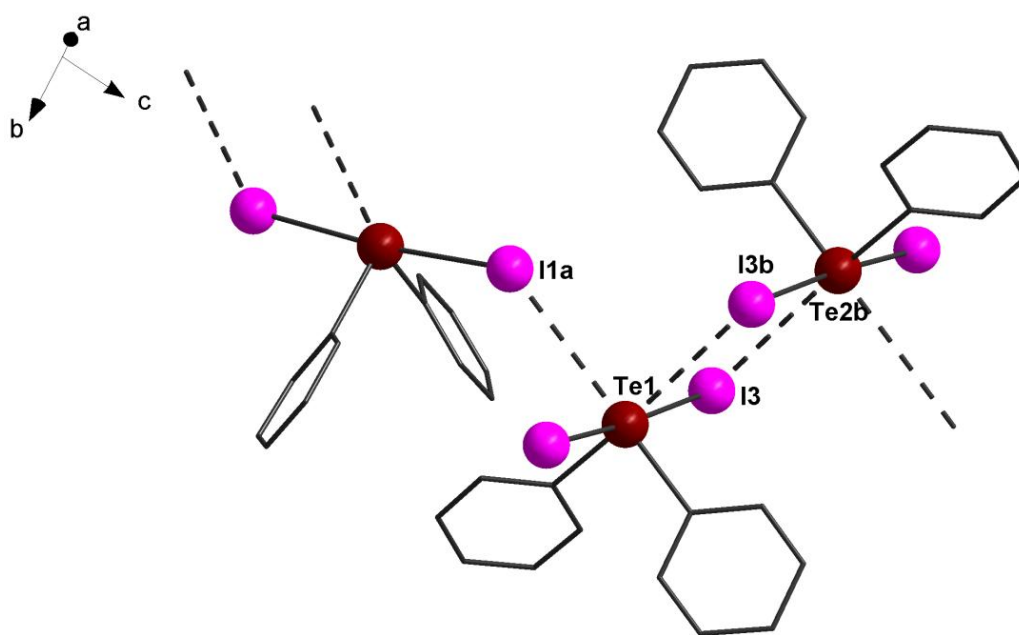


Figura 11. Projeção da estrutura do Ph_2TeI_2 , destacando as ligações secundárias $Te \cdots I$. Operações de simetria utilizadas: (a) = $x, 0,5-y, -0,5+z$, (b) = $1-x, -y, -z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Wada e colaboradores²⁰ no ano de 2000, sintetizaram o di-iodeto de *bis*(2,6-dimetoxibenzeno)telúrio (IV) – $(2,6-MeOC_6H_3)_2TeI_2$. Os dados obtidos

¹⁹ Alcock, N. W.; Harrison, W. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 869.

²⁰ Wada, M.; Asahara, M.; Tanaka, M.; Erabi, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3493.

por difração de raios X revelaram um comportamento bastante incomum para esse composto, pois ao invés de formar pseudopolímeros ou pseudodímeros, este composto no estado sólido comporta-se como um composto unicamente molecular, no qual ocorrem ligações secundárias intramoleculares entre o átomo de telúrio e os átomos de oxigênio dos substituintes metoxila localizados na posição *orto* do anel aromático ligado ao telúrio.

Essas interações apresentam comprimentos de ligação da ordem de $\text{Te1}\cdots\text{O1}^a$ e $\text{Te1}\cdots\text{O1} = 2,90(5)$ Å, ou seja, estão entre a soma dos raios de van der Waals (3,6 Å) e a soma dos raios covalentes (2,15 Å) para a ligação Te-O.¹³ Com essas interações o átomo de telúrio novamente adquire uma geometria octaédrica distorcida, sendo que o ângulo formado entre os átomos $\text{I1}-\text{Te1}-\text{I1}^a$ é de $177,6(1)^\circ$, praticamente linear, enquanto que o ângulo formado entre $\text{C1}^a-\text{Te1}-\text{C1}$ é de $106,2(2)^\circ$, evidenciando a repulsão causada pelo par de elétrons isolado, segundo a teoria VSEPR (Figura 12).

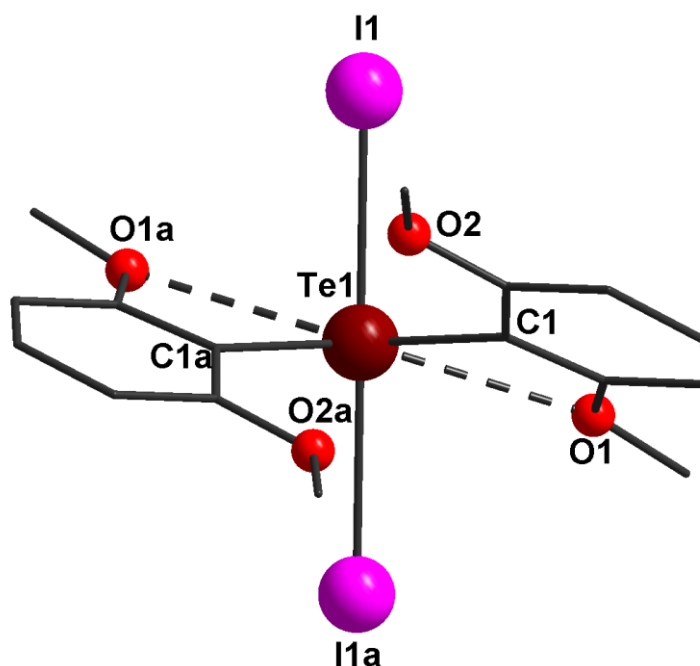
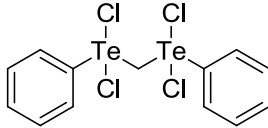
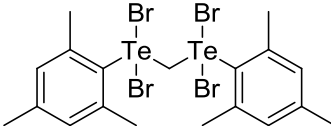
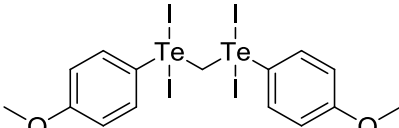
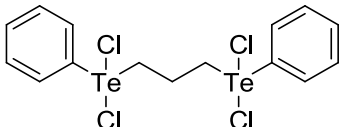
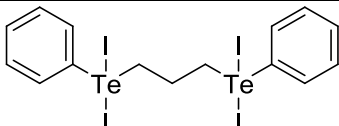


Figura 12. Projeção da estrutura cristalina do composto $(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3)_2\text{TeI}_2$, destacando as ligações secundárias entre $\text{Te}\cdots\text{O}$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: (a) = -x, -y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

d) Haletos de diteluroéteres do tipo $[(R\text{TeX}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)_n]$ (R = arila; X = Cl, Br, I; n = 1, 3)

Segundo pesquisa realizada no banco de dados “*Cambridge Structural Database*” (CSD)²¹ em 28 de outubro de 2011, existem 5 compostos descritos cristalograficamente que contém a seguinte forma $[(R\text{TeX}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)_n]$ (R = arila; X = Cl, Br, I; n = 1, 3). Esses compostos estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Exemplos de compostos do tipo $[(R\text{TeX}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)_n]$ (R = arila; X = Cl, Br, I; n = 1, 3), registrados no CSD.²¹

| Referência | Composto |
|------------|--|
| 22 |  |
| 23 |  |
| 24 |  |
| 25 |  |
| 26 |  |

²¹ Cambridge Crystallographic Data Centre, *CSD - Cambridge Structural Database*, ConQuest Version 1.13. Pesquisa realizada em 28 de outubro de 2011, às 15:30 horas.

²² Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Jones, C. H. W.; Sharma, R. D. *Organomet.* **1987**, *6*, 2164.

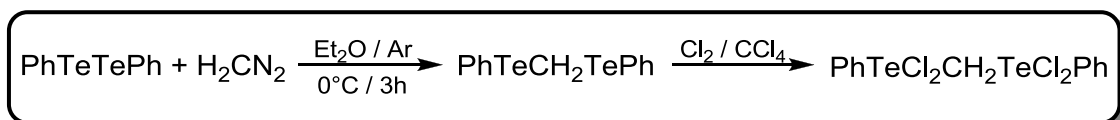
²³ Dakternieks, D.; O'Connell, J.; Tiekink, E. R. T. *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2000**, *215*, 87.

²⁴ Singh, A. K.; Kadarkarasamy, M.; Drake, J.E.; Butcher, R.J. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 45.

²⁵ Barton, A. J.; Levason, W.; Reid, G.; Tolhurst, V. A. *Polyhedron* **2000**, *19*, 235.

²⁶ Hesford, M. J.; Hill, N. J.; Levason, W.; Reid, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1006.

Em 1987, Batchelor e colaboradores²² descreveram a estrutura cristalina do $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. Para a síntese deste composto, os autores seguiram a metodologia descrita por Jones e Sharma,²⁷ no qual primeiramente o diteluroéter de difenila foi obtido a partir da reação do ditelureto de difenila com um excesso de diazometano, seguido da reação com Cl_2 em CCl_4 , obtendo o $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. A reação pode ser vista no Esquema 4.



Esquema 4. Reação de síntese do $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$.

Conforme pode ser visto na Figura 13, o composto molecular de $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ no estado sólido, apresenta-se com uma geometria em forma de gangorra, conforme previsto pela teoria VSEPR. Os halogênios ocupam a posição axial, enquanto que os grupamentos orgânicos e o par de elétrons isolado ocupam as posições equatoriais.

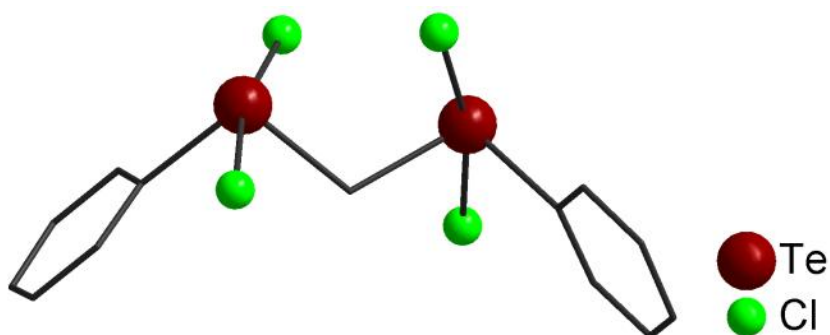


Figura 13. Projeção da estrutura molecular do composto $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

No entanto quando consideramos as ligações secundárias, pode-se observar que este composto no estado sólido organiza-se como um pseudopolímero unidimensional ao longo do eixo cristalográfico a (Figura 14). As distâncias de ligação entre $\text{Te}1 \cdots \text{Cl}1^{\text{B}}$ e $\text{Te}^{\text{a}} \cdots \text{Cl}1$ são de $3,316(2)$ Å e $\text{Te}^{\text{b}} \cdots \text{Cl}1^{\text{a}}$ e $\text{Te}1 \cdots \text{Cl}1^{\text{b}}$ são de $3,677(3)$ Å, sendo que para a ligação $\text{Te}-\text{Cl}$ a

²⁷ Jones, C. H. W.; Sharma R. D. *Organometallics* **1986**, 5, 805.

soma dos raios covalentes é 2,46 Å e a soma dos raios de van der Waals é 3,81 Å.¹³

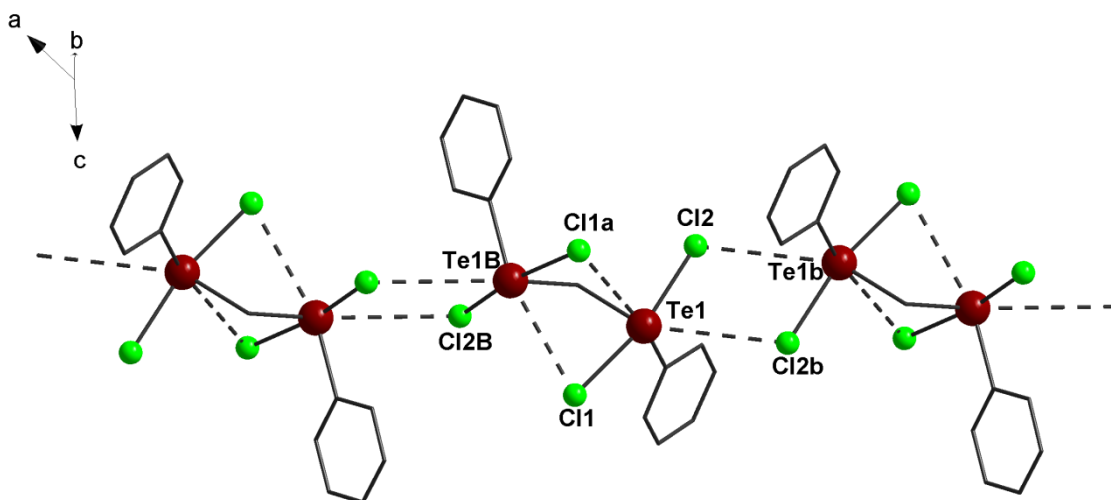


Figura 14. Projeção cristalográfica do pseudopolímero de $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = $2-x, y, 0,5-z$, (b) = $1,5-x, 0,5-y, -z$ e (B) = x, y, z . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Com o objetivo de promover a complexação do átomo de ósmio a ligantes que continham o átomo de telúrio, Barton e colaboradores²⁵ promoveram a reação entre OsO_4 e $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ em um sistema de HCl/ Etanol. No entanto a reação observada foi a de cloração dos átomos de telúrio, levando a formação do produto $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$, que teve sua estrutura elucidada por difração de raios X (Figura 15). Pode-se observar que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de gangorra, com os cloretos em posições axiais enquanto os ligantes orgânicos juntamente com o par de elétrons isolado ocupam posições equatoriais.

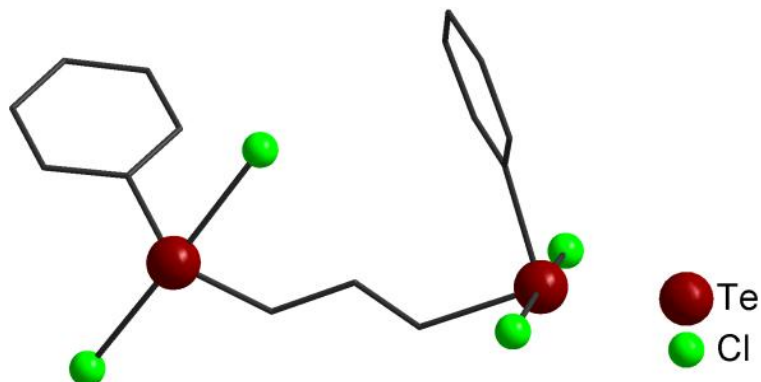


Figura 15. Projeção da estrutura molecular do $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A partir da contribuição das ligações secundárias intermoleculares unindo os monômeros de $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$, pode-se observar no estado sólido a formação de um pseudopolímero tridimensional, no qual o átomo de telúrio adota uma geometria octaédrica distorcida (Figura 16). Os comprimentos de ligação $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ são da ordem de: $\text{Te1}\cdots\text{Cl2}^a = 3,421(1) \text{ \AA}$; $\text{Te1}^c\cdots\text{Cl2}^a = 3,442(2) \text{ \AA}$; $\text{Te1}^a\cdots\text{Cl3} = 3,515(2) \text{ \AA}$ e $\text{Te2}^d\cdots\text{Cl1} = 3,529(1) \text{ \AA}$.

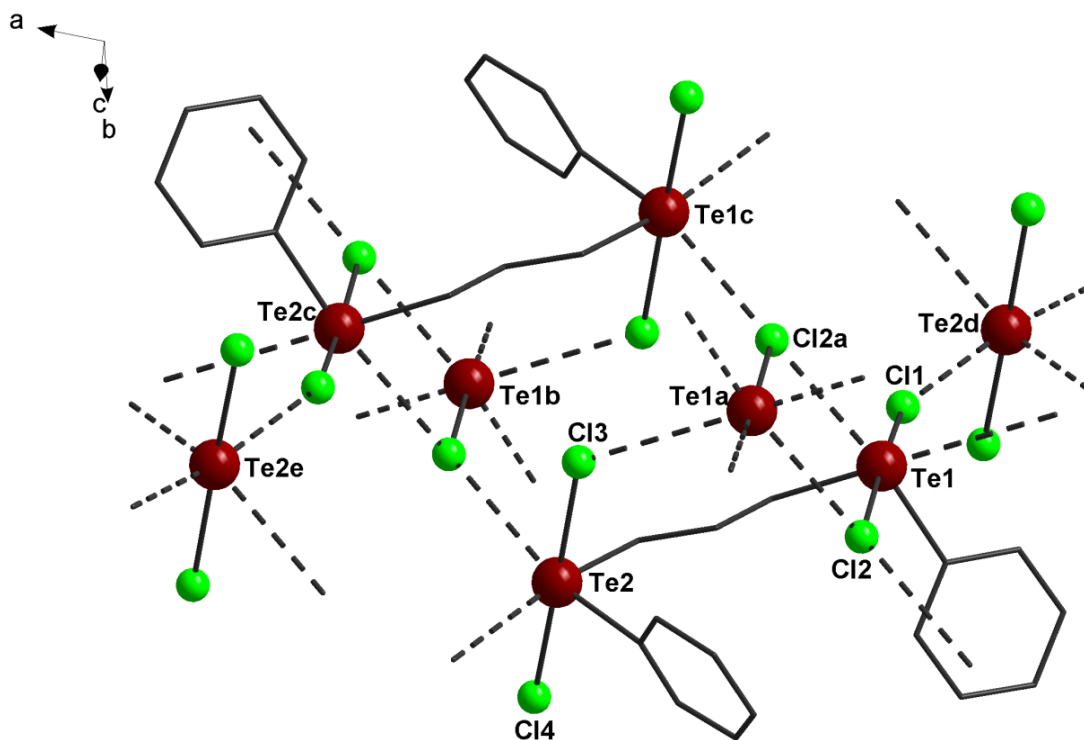
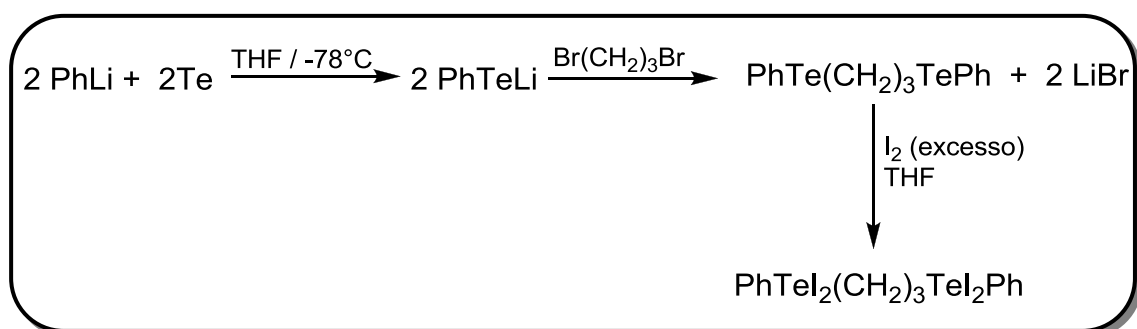


Figura 16. Projeção cristalográfica do composto $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$, evidenciando as ligações secundárias intermoleculares existentes entre $\text{Te}\cdots\text{Cl}$. Operações de simetria utilizadas: (a) = -

1-x, -y, -z; (b) = 1+x, y, z; (c) = -x, -y, -z; (d) = -1+x, y, -1+z; (e) = 1-x, -y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Dando continuidade ao estudo dos haletos de diteluroéteres pode-se citar o composto $[(\text{PhTeI})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ sintetizado por Hesford e colaboradores²⁶ no ano de 2004. Esse composto foi obtido a partir da reação entre $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ ²⁸ e um excesso de I_2 em THF, conforme Esquema 5.



Esquema 5. Rota de síntese do composto $[(\text{PhTeI})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$.

Na estrutura molecular do composto $[(\text{PhTeI})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ pode-se observar uma geometria em forma de gangorra para o átomo de telúrio (Figura 17). Os dois átomos de iodo encontram-se em posições axiais e os grupamentos orgânicos juntamente com o par de elétrons isolado, encontram-se nas posições equatoriais.

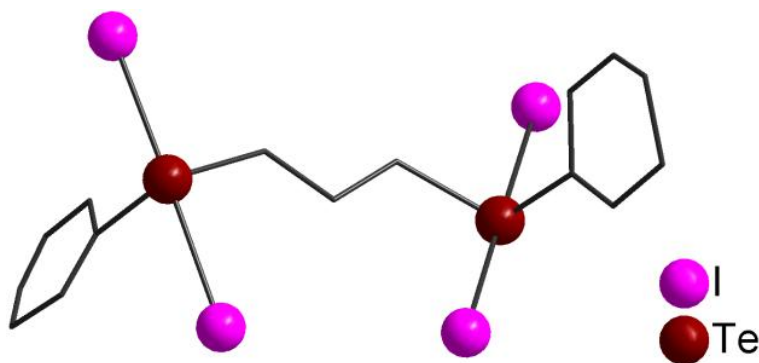


Figura 17. Estrutura molecular do composto $[(\text{PhTeI})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

²⁸ Hope, E. G.; Kemmitt, T.; Levason, W. *Organometallics* **1988**, 7, 78.

Ao analisar-se o empacotamento cristalino no estado sólido para este composto, observa-se a ocorrência de ligações secundárias intermoleculares, responsáveis pela formação de um pseudopolímero unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *c*. As moléculas de $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ estão unidas por ligações secundárias da ordem de $3,702(6) \text{ \AA}$ ($\text{Te1}\cdots\text{I1}^b$; $\text{Te1}^b\cdots\text{I1}$). A projeção cristalina deste pseudopolímero pode ser vista na Figura 18.

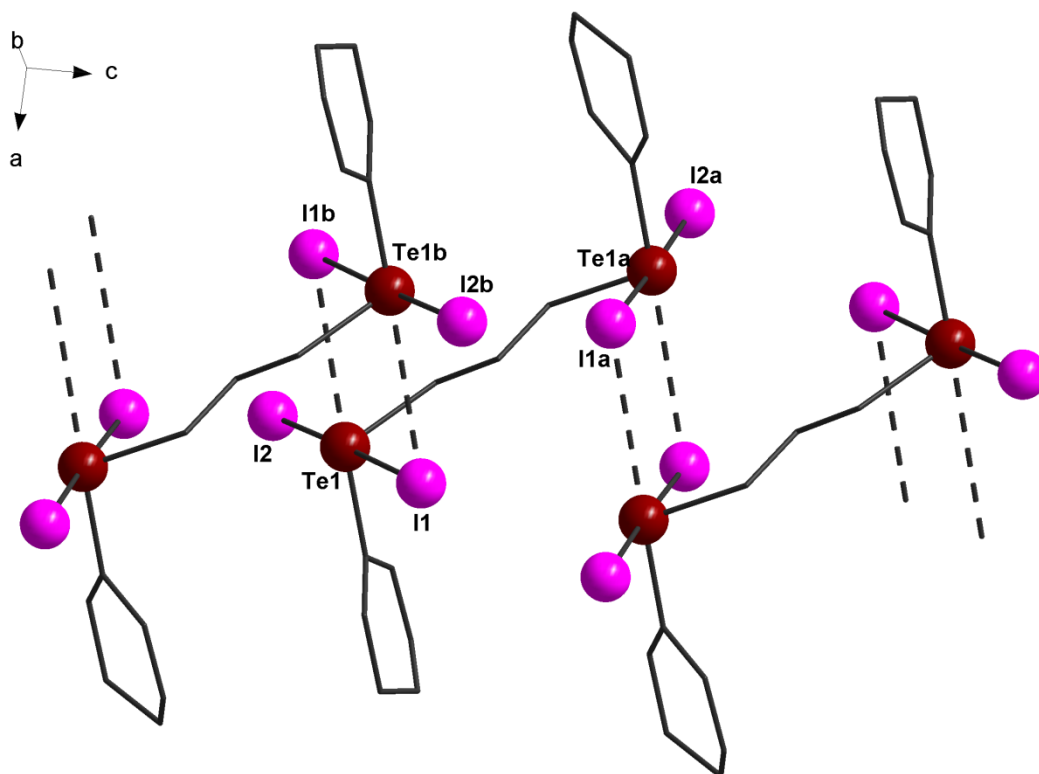


Figura 18. Projeção cristalina do pseudopolímero unidimensional do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) $-x, y, 1,5-z$; (b) $-x, 2-y, 1-z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Solventes e Reagentes

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

3.1.2 Métodos de Caracterização dos Produtos

Os diteluroéteres foram caracterizados por GC-MS e os compostos sintetizados (**1 – 13**) foram caracterizados através de Análise Elementar e Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (4000 - 400 cm^{-1}). Os compostos (**1, 4, 5, 9, 12 e 13**) foram caracterizados também por difração de raios X em monocristal. De forma complementar, foi determinado o ponto de fusão de todos os compostos sintetizados.

3.1.2.1 Análise elementar

As análises elementares dos compostos **1 – 13** foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*) instalada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP), a partir das amostras devidamente purificadas de cada composto. Foram determinadas as porcentagens de carbono e hidrogênio para todos os produtos obtidos.

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

3.1.2.2 Cromatografia Gasosa e Espectroscopia de Massa (GC-MS)

As análises de GC-MS dos reagentes de partida (diteluroéteres) foram realizadas em um equipamento Shimadzu QP2010PLUS GC/MS, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1.2.3 Difração de Raios X de monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais foram realizadas em um Difratorômetro Bruker Kappa APEX II CCD, usando radiação de Mo $K\alpha$ (0,71073 Å) com monocromador de grafite, instalado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97.³⁰ Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas SHELXL-97³¹ através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenoides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenoides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através dos programas ORTEP³² e DIAMOND.³³

3.1.2.4 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bruker Tensor 27, pertencente à UFSM, utilizando pastilhas de KBr, na janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se o composto na forma de uma pastilha sólida com matriz de brometo de potássio. Simbologia adotada para interpretação dos

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

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

³² Farrugia, L. J.; "ORTEP 3 Program for Ellipsoid of Crystal Structures" *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*.

³³ Branderburg, K.; Berndt, M.; "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System". *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028.

espectros: $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ = estiramento $\text{C}_{\text{aromático}}\text{-H}$; $\nu(\text{C}=\text{C})$ = estiramento $\text{C}=\text{C}$; $\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ = deformação simétrica $\text{C}=\text{C}-\text{H}$; $\delta_{\text{p}}(\text{C}-\text{C}-\text{H})$ = deformação fora do plano $\text{C}-\text{C}-\text{H}$; $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$ = estiramento assimétrico $\text{C}_{\text{alifático}}\text{-H}$; $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$ = estiramento assimétrico C-H do grupamento metil; $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$ = estiramento simétrico C-H do grupamento metil; $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ = estiramento assimétrico C-O do grupamento metoxila; $\delta_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ = deformação assimétrica C-O-C do grupamento metoxila ligado ao anel aromático.

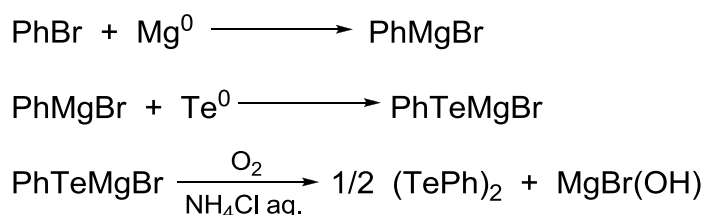
3.1.2.5 Medida dos Pontos de Fusão

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

3.2 Procedimentos Experimentais

3.2.1 Síntese dos diorganoitelduretos

3.2.1.1 Síntese do ditelureto de difenila - $(\text{PhTe})_2$ ³⁴



Em um balão de três bocas, acoplado a um condensador de refluxo, previamente flambado, sob atmosfera inerte, foram adicionados 189,6 mmol (4,6 g) de magnésio metálico, 100,0 mL de THF anidro e cristais de iodo. Em seguida adicionou-se 15% da solução de 189,6 mmol (20,0 mL) de

³⁴ Petragnani, N. *Best Synthetic Methods: Tellurium in Organic Synthesis*, 1ª edição, Academic Press, Londres, 1994.

bromobenzeno em 100,0 mL de THF via funil de adição de líquidos. Após observa-se o início da reação adicionou-se, gota a gota, o restante da solução de bromobenzeno.

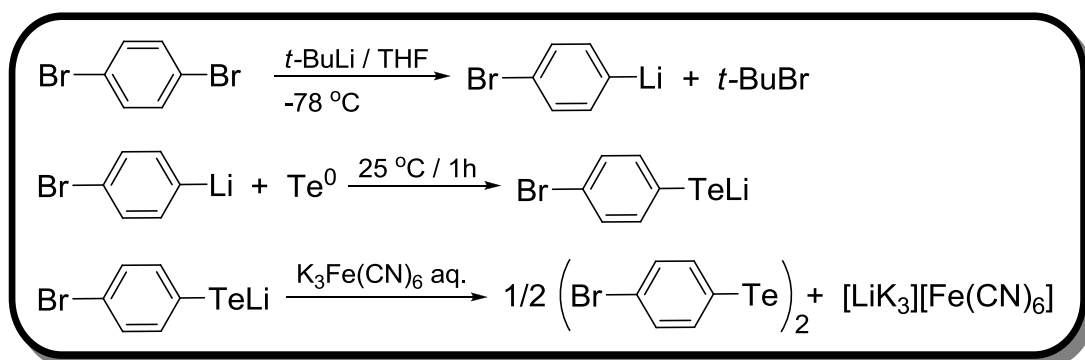
Observando-se o consumo total do magnésio, foram acrescentados 189,6 mmol (24,19 g) de telúrio elementar em pequenas porções através de um funil de adição de sólidos. Após o término da adição do telúrio o sistema de reação permaneceu sob atmosfera inerte e agitação por mais 12 horas.

O sistema foi então aberto e foi adicionado gota a gota solução aquosa saturada de NH_4Cl (50,0 mL). O sistema foi mantido sob agitação, a atmosfera ambiente, para oxidação. Após 2 horas, o produto foi extraído com éter etílico e solução aquosa saturada de NaCl (3 x 100,0 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro. Rotaevaporou-se, e o produto foi recristalizado em etanol absoluto a 0 °C. Os cristais vermelhos de $(\text{PhTe})_2$ foram filtrados e posteriormente secos sob vácuo.

Ponto de fusão: 65 - 67 °C.

Rendimento: 60%, baseado no Te.

3.2.1.2 Síntese do ditelureto de *bis*(4-bromobenzeno) - $(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ ³⁵



Em um balão de 250 mL, 3 bocas, acoplado a um condensador de refluxo e funil de adição de líquidos, previamente flambado e sob atmosfera inerte, foram adicionados 25,5 mmol (6,02 g) de 1,4-dibromobenzeno e 80,0 mL de THF. Transferiu-se 51 mmol (30,0 mL) de *t*-BuLi ao funil de adição de líquidos com auxílio de uma cânula e sob um banho de etanol/gelo seco, a uma temperatura entre -70 e -75°C, o *t*-BuLi foi adicionado gota a gota. A solução

³⁵ Engman, L.; Persson, J. *J. Organom. Chem.* **1990**, 388, 71.

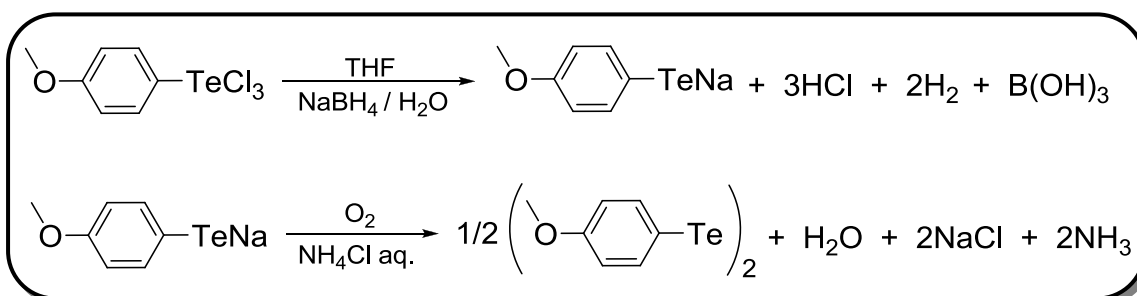
incolores passa gradativamente à vermelha e posteriormente à preta. Deixou-se reagir por 1 hora à temperatura de -75°C .

Deixou-se a reação atingir a temperatura ambiente e adicionou-se lentamente 25,5 mmol de Te (3,24 g) com auxílio de um funil de adição de sólidos. A reação permaneceu sob agitação por 3 horas. Posteriormente adicionou-se uma solução aquosa de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. O produto foi extraído com CH_2Cl_2 (3 x 100,0 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro. O solvente orgânico foi removido através de rotaevaporação e o produto foi recristalizado em etanol absoluto a 0°C . Os cristais vermelhos de $(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ foram filtrados e secos sob alto vácuo.

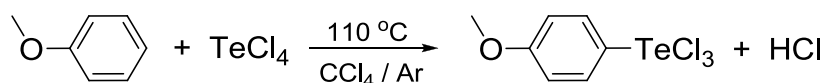
Ponto de fusão: $151 - 152^{\circ}\text{C}$.

Rendimento: 63%, baseado no Te.

3.2.1.3 Síntese do ditelureto de *bis*(4-metoxibenzeno) - $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ ³⁶



a) Síntese do $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{TeCl}_3$ ³⁴



A uma suspensão de 100 mmol (27,0 g) de TeCl_4 em tetracloreto de carbono anidro foram adicionados 100 mmol (10,8 g) de anisol. A mistura foi aquecida sob refluxo por 6 horas. O sólido amarelo foi filtrado sob vácuo e lavado com tetracloreto de carbono. Secou-se o produto sob alto vácuo e este foi guardado na ausência de luz.

Rendimento: 97%, baseado no TeCl_4 .

³⁶ Chieffi, A.; Menezes, P. H.; Comasseto, J. V. *Organometallics*; **1997**, 16, 809.

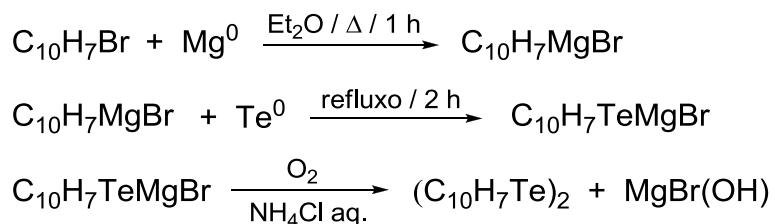
b) Síntese do ditelureto de *bis*(4-metoxibenzeno) - (4-MeOC₆H₄Te)₂³⁶

Em um balão de duas bocas, com capacidade para 250 mL, sob atmosfera inerte, foram adicionados 30 mmol (10,23 g) de (4-MeOC₆H₄)TeCl₃ e 40,0 mL de THF. A uma temperatura de 0 °C, adicionou-se uma solução aquosa com 90 mmol (3,4 g) de NaBH₄. A solução passa de amarela à vermelha escura. Deixou-se reagir à temperatura ambiente por 40 minutos.

O sistema foi então aberto e acrescentou-se, gota a gota, uma solução aquosa saturada de NH₄Cl (50,0 mL). O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera ambiente por cerca de 1 hora e 30 minutos. Extraíu-se o produto com éter etílico e solução aquosa saturada de NaCl (3 x 50,0 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro. O solvente foi removido através de rotaevaporação e o produto foi recristalizado em etanol absoluto a temperatura de 0 °C. Os cristais escuros de (4-MeOC₆H₄Te)₂ foram filtrados e secos sob vácuo.

Ponto de fusão: 58 - 60 °C.

Rendimento: 64 %, baseado no (4-MeOC₆H₄)TeCl₃.

3.2.1.4 Síntese do ditelureto de *bis*(β-naftila) – (C₁₀H₇Te)₂³⁷

Em um balão de três bocas, com capacidade para 500 mL, acoplado a um condensador de refluxo, previamente flambado e sob atmosfera inerte, foram adicionados 108 mmol (2,59 g) de magnésio metálico e 200,0 mL de Et₂O anidro. Na sequência, foram gotejados lentamente uma solução com 108 mmol (17,55 g) de 2-bromonaftaleno em 30,0 mL de Et₂O via funil de adição de líquidos. Ao término da adição da solução de 2-bromonaftaleno o funil de

³⁷ Ouchi, A. ; Hyugano, T.; Liu, C. *Organic Letters* **2009**, *11*, 4870.

adição de líquidos foi removido, o sistema foi fechado com uma tampa de vidro e aquecido sob refluxo por 1 hora.

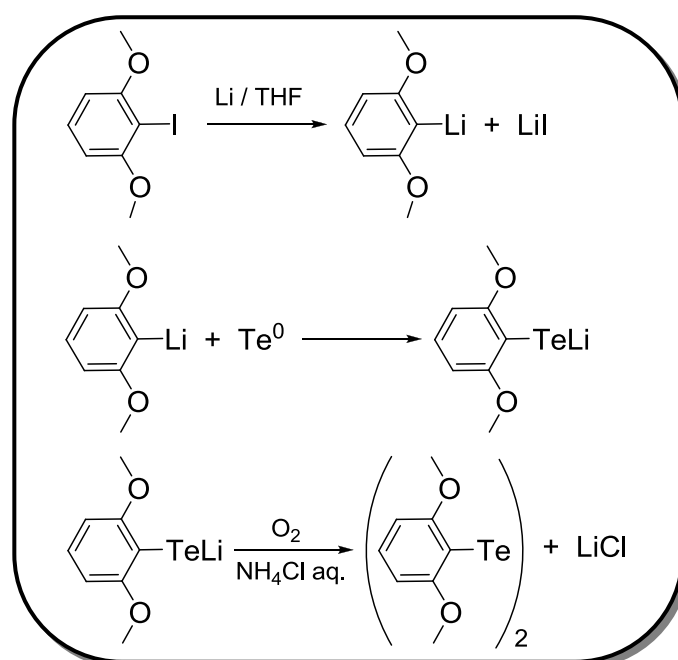
Após retornar a temperatura ambiente, foi acoplado ao sistema um funil de adição de sólidos, através do qual foram acrescentados 108 mmol (13,5 g) de telúrio elementar em pequenas porções. Após o término da adição do telúrio elementar, o funil de adição de sólidos foi removido e novamente o sistema foi tampado. A mistura reacional foi submetida a refluxo por 2 horas e então deixado atingir a temperatura ambiente.

O sistema foi então aberto e, gota a gota, foi adicionado uma solução aquosa saturada de NH_4Cl (100,0 mL). O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera ambiente para oxidação. Após 6 horas, o produto foi extraído com CH_2Cl_2 (3 x 100,0 mL) e solução aquosa saturada de NaCl . A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro. O solvente foi removido através de rotaevaporação e o produto foi recristalizado em etanol absoluto a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Os cristais laranja de $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Te})_2$ foram filtrados e secos sob vácuo.

Ponto de fusão: $120 - 121\text{ }^\circ\text{C}$.

Rendimento: 55%, baseado no Te.

3.2.1.5 Síntese do ditelureto de *bis*(2,6-dimetoxibenzeno) - $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Te})_2$ ³⁸



³⁸ Faoro, E.; Oliveira G. M. de; Lang, E. S.; Pereira, C. B. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 807.

Em um balão de 250 mL, 2 bocas, acoplado a um condensador de refluxo, previamente flambado e sob atmosfera inerte, foram adicionados 18,93 mmol (5,0 g) de 1-iodo-2,6-dimetoxibenzeno e 65,0 mL de THF anidro. Posteriormente foram adicionados 37,87 mmol (0,262 g) de lítio metálico dividido em pequenos pedaços e 18,93 mmol (2,41 g) de telúrio elementar (porção única). A mistura reacional permaneceu sob agitação por 18 horas a uma temperatura de 35 °C. O sistema foi então aberto e foram adicionados 100,0 mL de solução aquosa saturada de NH₄Cl, gota a gota. O sistema foi mantido sob agitação e atmosfera ambiente por 3 horas.

A reação foi extraída com Et₂O e solução aquosa saturada de NaCl (3 x 100,0 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro. O solvente foi removido através de rotaevaporação e o produto foi recristalizado em uma mistura 3:1 de Et₂O/CH₂Cl₂ a 0 °C. Os cristais vermelhos de (dmbTe)₂ foram filtrados e secos sob vácuo.

Ponto de fusão: 131 - 132 °C.

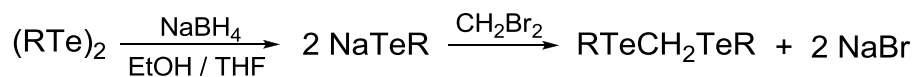
Rendimento: 85%, baseado no Te.

3.2.2 Síntese dos diteluroéteres

Os diteluroéteres [(RTe)₂(μ-CH₂)_n] foram sintetizados conforme metodologia descrita na literatura.³⁹ Todos os diteluroéteres sintetizados foram caracterizados por GC-MS. Tentou-se purificar estes compostos por coluna cromatográfica, porém não foi possível a purificação por esta técnica, uma vez que esses compostos são instáveis e decompõe ao longo do processo de separação.

3.2.2.1 Síntese de [(RTe)₂(μ-CH₂)] (R = Ph, 4-BrC₆H₄, β-naftila, 2,6-MeOC₆H₃)

³⁹ Patai, S., Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*; vol. 2, Wiley, New York, **1986**.



R= Ph, 4-BrC₆H₄, β-naftila, 2,6-MeOC₆H₃

A um balão de 100 mL, 2 bocas, sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se 1 mmol do respectivo ditelureto de diorganoíla [(RTe)₂] e 10 mL de THF. A essa solução adicionou-se 3 mmol de NaBH₄, seguido da adição de 5,0 mL de EtOH, gota a gota. A solução passa de escura para levemente amarelada. Adicionou-se 1 mmol de dibromometano (CH₂Br₂). Ocorreu a formação de um precipitado branco e solução levemente amarelada. Deixou-se reagir por 4 horas.

Neutralizou-se a solução com solução saturada de cloreto de amônio (NH₄Cl). Extraíu-se com acetato de etila e solução saturada de NaCl (3 x 20,0 mL). A solução orgânica foi seca utilizando-se MgSO₄ anidro. Rotaevaporou-se e secou-se o produto sob alto vácuo.

[(PhTe)₂(μ-CH₂)]: Propriedades: sólido laranja. Massa molar: 423,43 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 420(2), 280(2), 221(8), 153(2), 91(100), 77(18).

Rendimento: 85% baseado no CH₂Br₂.

[(4-BrC₆H₄Te)₂(μ-CH₂)]: Propriedades: sólido laranja. Massa molar: 581,23 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 582 (5), 440(2), 299(20), 169(100), 90(37), 76(13).

Rendimento: 90% baseado no CH₂Br₂.

[(C₁₀H₇Te)₂(μ-CH₂)]: Propriedades: sólido amarelo. Massa molar: 523,55 g.

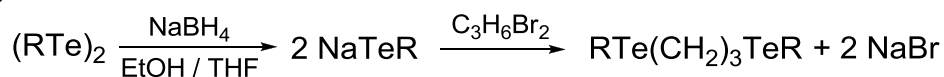
MS *m/z* (intensidade relativa): 524(2), 510(3), 384(4), 284(2), 254(20), 155(3), 141(100), 127(42), 115(15).

Rendimento: 55% baseado no CH₂Br₂.

[(2,6-MeOC₆H₃Te)₂(μ-CH₂)]: Propriedades: sólido marrom. Massa molar: 543,54 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 544(12), 530(12), 404(46), 279(31), 266(57), 151(73), 137(100), 121(22), 107(49), 91(71), 77(59).

Rendimento: 87% baseado no CH₂Br₂.

3.2.2.2 Síntese de $[(R\text{Te})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ (R = Ph, 4-BrC₆H₄, β-naftila, 2,6-MeOC₆H₃)

R = Ph, 4-BrC₆H₄, β-naftila, 2,6-MeOC₆H₃

A um balão de 100 mL, 2 bocas, sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se 1 mmol do respectivo ditelureto de diorganoíla $[(R\text{Te})_2]$ e 10 mL de THF. A essa solução adicionou-se 3 mmol de NaBH₄, seguido da adição de 5,0 mL de EtOH, gota a gota. A solução passa de escura para levemente amarelada. Adicionou-se 1 mmol de dibromopropano (C₃H₆Br₂). Ocorreu a formação de um precipitado branco e solução levemente amarelada. Deixou-se reagir por 4 horas.

Neutralizou-se a reação com solução saturada de cloreto de amônio (NH₄Cl). Extraiu-se com acetato de etila e solução saturada de NaCl (3 x 20,0 mL). A solução orgânica foi seca utilizando-se MgSO₄ anidro. Rotaevaporou-se e secou-se o produto sob alto vácuo.

$[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$: Propriedades: óleo amarelo. Massa molar: 451,49 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 452(2), 333(2), 284(7), 249(36), 205(36), 154(28), 117(12), 91(63), 77(100), 65(5).

Rendimento: 92% baseado no C₃H₆Br₂.

$[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Te})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$: Propriedades: óleo laranja. Massa molar: 609,28 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 609(9), 567(11), 327(82), 285(100), 206(30), 169(56), 90(27), 76(70).

Rendimento: 78% baseado no C₃H₆Br₂.

$[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Te})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$: Propriedades: sólido laranja. Massa molar: 551,6 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 552(7), 510(4), 382(8), 299(50), 255(53), 141(59), 127(100), 77(10).

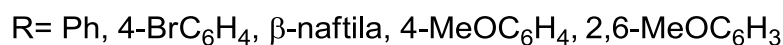
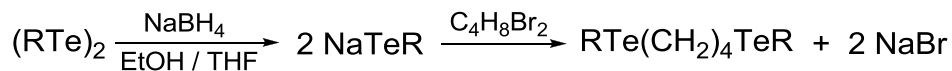
Rendimento 83% baseado no C₃H₆Br₂.

$[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Te})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$: Propriedades: óleo amarelo. Massa molar: 571,59 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 572(3), 530(4), 404(14), 307(28), 265(13), 151(9), 137(100), 107(28).

Rendimento: 82% baseado no C₃H₆Br₂.

3.2.2.3 Síntese de $[(R\text{Te})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (R = Ph, 4-BrC₆H₄, β-naftila, 4-MeOC₆H₄, 2,6-MeOC₆H₃)



A um balão de 100 mL, 2 bocas, sob atmosfera de nitrogênio adicionou-se 1 mmol do respectivo ditelureto de diorganoíla $[(R\text{Te})_2]$ e 10 mL de THF. A essa solução adicionou-se 3 mmol de NaBH₄, seguido da adição de 5,0 mL de EtOH, gota a gota. A solução passa de escura para levemente amarelada. Adicionou-se 1 mmol de dibromobutano (C₄H₈Br₂). Ocorreu a formação de um precipitado branco e solução levemente amarelada. Deixou-se reagir por 4 horas.

Neutralizou-se a reação com solução saturada de cloreto de amônio (NH₄Cl). Extraiu-se com acetato de etila e solução saturada de NaCl (3 x 20,0 mL). A solução orgânica foi seca utilizando-se MgSO₄ anidro. Rotaevaporou-se e secou-se o produto sob alto vácuo.

$[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$: Propriedades: sólido amarelo. Massa molar: 465,51 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 465(2), 389(1), 333(6), 263(100), 219(2), 207(51), 182(2), 131(3), 104(3).

Rendimento: 65% baseado no C₄H₈Br₂.

$[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Te})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$: Propriedades: óleo laranja. Massa molar: 623,31 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 624(2), 440(19), 341(100), 312(53), 285(67), 263(14), 206(26), 169(26), 149(67), 126(5).

Rendimento: 56% baseado no C₄H₈Br₂.

$[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Te})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$: Propriedades: sólido laranja. Massa molar: 565,63 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 566(1), 510(1), 384(3), 313(47), 255(30), 181(5), 141(42), 127(100), 115(5).

Rendimento: 69% baseado no C₄H₈Br₂.

$[(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$: Propriedades: sólido amarelo. Massa molar: 525,57 g.

MS *m/z* (intensidade relativa): 526(3), 293(100), 237(57), 221(11), 121(49), 108(17), 92(14), 73(34), 55(59).

Rendimento: 72% baseado no $C_4H_8Br_2$.

[(2,6-MeOC₆H₃Te)₂(μ-C₄H₈)]: Propriedades: sólido amarelo. Massa molar: 585,62 g.

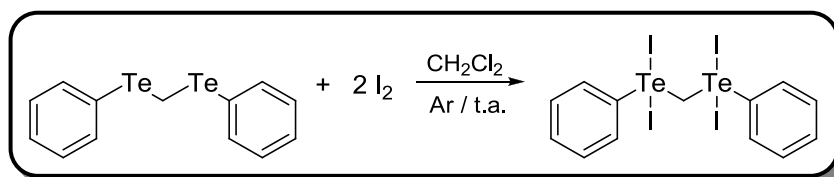
MS *m/z* (intensidade relativa): 586(1), 530(2), 404(4), 321(50), 225(19), 151(11), 137(100), 107(27).

Rendimento: 74% baseado no $C_4H_8Br_2$.

3.2.3 Síntese dos iodetos de diteluroéteres

Para a síntese dos iodetos de diteluroéteres utilizou-se atmosfera inerte e, como solvente, CH_2Cl_2 anidro.

3.2.3.1 Síntese do composto [(PhTeI₂)₂(μ-CH₂)] (1)



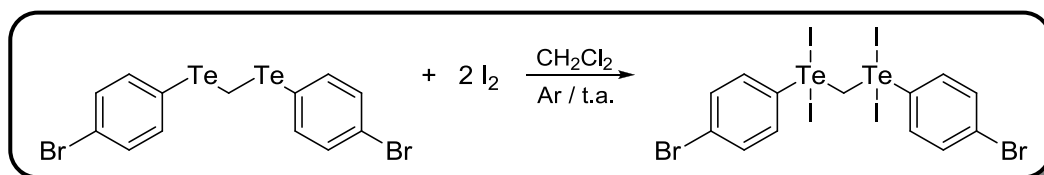
Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (105,86 mg) de [(PhTe)₂(μ-CH₂)] dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, adicionou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I₂ em 10,0 mL de diclorometano. Foi observada a precipitação de um sólido laranja. A reação foi mantida sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas e após filtrada. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. O sólido laranja foi seco a vácuo para remoção do solvente e posteriormente quantificado. Após evaporação lenta da solução-mãe observou-se a formação de monocristais vermelhos que foram submetidos à análise por difração de raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 3, página 63.

$C_{13}H_{12}I_4Te_2$ (1) - Propriedades: cristais vermelhos. Massa molar = 931,05 g. p.f. = 134 – 135 °C. Análise elementar: Teórico C = 16,77%; H = 1,33%; Experimental C = 17,09%; H = 1,28%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3049 [$\nu(C-$

ν_{Ar}], 2926 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$], 2986 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$], 1568 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1472 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1434 [$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$], 727, 679 [$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].

Rendimento = 96.1% baseado no $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-CH}_2)]$.

3.2.3.2 Síntese do composto $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (**2**)

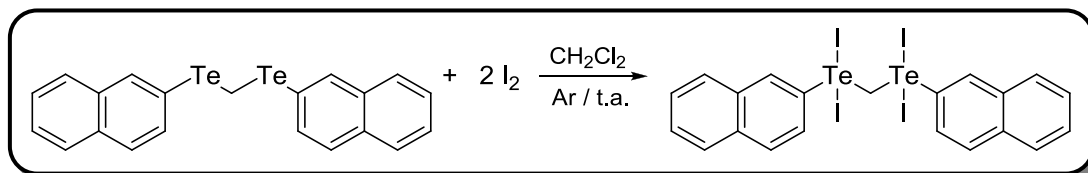


Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (145,30 mg) de $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Te})_2(\mu\text{-CH}_2)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Foi observada a precipitação de um sólido marrom. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. Após a reação foi filtrada. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. O sólido marrom foi submetido ao vácuo para remoção do solvente e posteriormente quantificado.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{I}_4\text{Te}_2$ (**2**) - Propriedades: sólido marrom estável. Massa molar = 1088,84 g. p.f. = 131,2 – 132 °C. Análise elementar: Teórico C = 14,34%; H = 0,93%; Experimental C = 14,74%; H = 0,96%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3064 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2999 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$], 2915 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$], 1551 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1468 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1374 [$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$], 797 [$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].

Rendimento = 62% baseado no $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Te})_2(\mu\text{-CH}_2)]$.

3.2.3.3 Síntese do composto $[(\beta\text{-naftilaTeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (**3**)



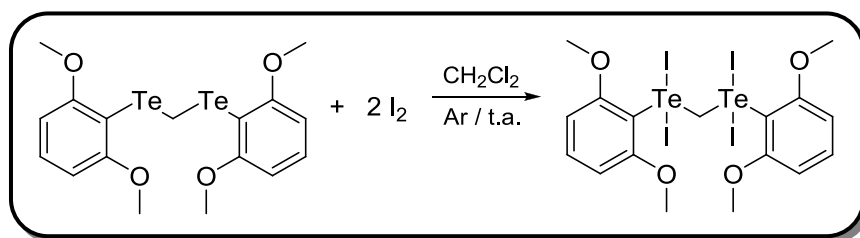
Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (130,8 mg) de $[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Te})_2(\mu\text{-CH}_2)]$ dissolvido em 10,0 mL de

diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Observou-se a formação de uma solução laranja e precipitado laranja. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. Após a reação foi filtrada. O sólido laranja foi submetido ao vácuo para remoção do solvente e posteriormente quantificado.

$C_{21}H_{16}I_4Te_2$ (**3**) - Propriedades: sólido laranja estável. Massa molar = 1031,17 g. p.f = 114 – 115°C. Análise elementar: Teórico C = 24,46%; H = 1,56%; Experimental C = 23,69%; H = 1,51%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3048 [$\nu(C-H)_{Ar}$], 2913 [$\nu_{as}(C-H)_{alif}$], 1576 [$\nu(C=C)$], 1496 [$\delta_s(C=C-H)$], 736, 681 [$\delta_{tp}(C=C-H)$].

Rendimento = 51% baseado no $[(\beta\text{-naftilaTe})_2(\mu\text{-CH}_2)]$.

3.2.3.4 Síntese do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (**4**)



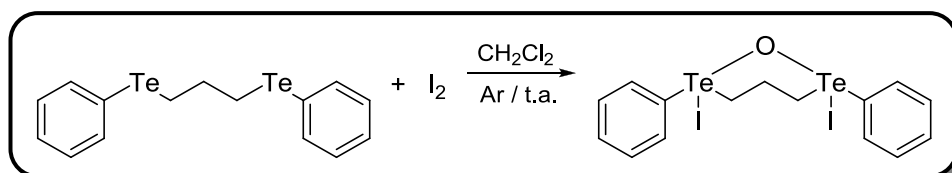
Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (135,88 mg) de $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Te})_2(\mu\text{-CH}_2)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Ocorreu a formação de uma solução avermelhada. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. Após evaporação lenta da solução-mãe observou-se a formação de monocristais vermelhos que foram submetidos à análise por difração de raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 3, página 63.

$C_{17}H_{20}I_4O_4Te_2$ (**4**) - Propriedades: cristais vermelhos estáveis. Massa molar = 1051,16 g. p.f. = 130 – 131 °C. Análise elementar: Teórico C = 19,42%; H = 1,92%; Experimental C = 19,71%; H = 1,79%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3008 [$\nu(C-H)_{Ar}$], 2966 [$\nu_{as}(C-H)_{alif}$], 2933 [$\nu_{as}(C-H)_{Me}$], 2830 [$\nu_s(C-H)_{Me}$], 1582

$[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1469 $[\delta_s(\text{C}=\text{C}-\text{H})]$, 1251 $[\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})]$, 1100 $[\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})]$, 770 $[\delta_{\text{tp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})]$.

Rendimento = 77% baseado no $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Te})_2(\mu\text{-CH}_2)]$.

3.2.3.5 Síntese do composto $[(\text{PhTeI})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)(\mu\text{-O})]$ (5)

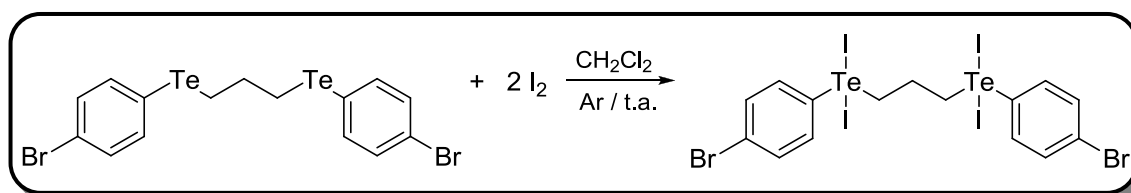


Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (114 mg) de $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,25 mmol (63,45 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Observou-se a formação de uma solução laranja. O sistema foi mantido sob agitação, em atmosfera de Ar, por 3 horas. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. Após evaporação lenta da solução-mãe observou-se a formação de monocristais amarelos que foram submetidos à análise por difração de raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 4, página 64.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{OTe}_2$ (5) - Propriedades: cristais amarelos estáveis. Massa molar = 721,74 g. p.f. = 138 - 139°C. Análise elementar: Teórico C = 24,98%; H = 2,24%; Experimental C = 25,05%; H = 2,08%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3040 $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}]$, 2934 $[\nu_s(\text{C}-\text{H})_{\text{alif}}]$, 2985 $[\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})_{\text{alif}}]$, 1571 $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1470 $[\delta_s(\text{C}=\text{C}-\text{H})]$, 1434 $[\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})]$, 1390 $[\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{C}-\text{H})]$, 756, 652 $[\delta_{\text{tp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})]$.

Rendimento = 69% baseado no $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$.

3.2.3.6 Síntese do composto $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ (6)

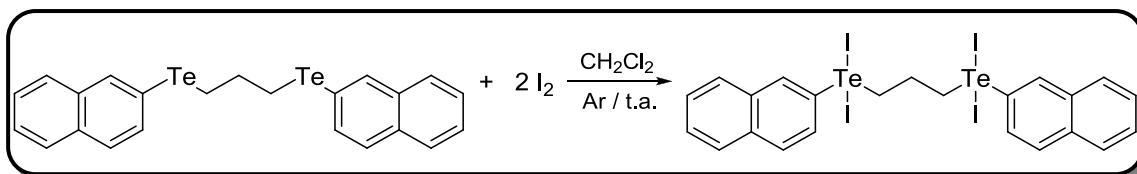


Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (152,32 mg) de $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Te})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Foi observada a precipitação de um sólido laranja avermelhado. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. Após a reação foi filtrada. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. O sólido laranja foi submetido ao vácuo para remoção do solvente e posteriormente quantificado.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{I}_4\text{Te}_2$ (**6**) - Propriedades: sólido laranja estável. Massa molar = 1116,9 g. p.f. = 113,7 – 114,2°C. Análise elementar: Teórico C = 16,13%; H = 1,26%; Experimental C = 16,29%; H = 1,15%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3068 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2920 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$], 1556 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1471 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1377 [$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$], 799, 695 [$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].

Rendimento = 58% baseado no $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Te})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$.

3.2.3.7 Síntese do composto $[(\beta\text{-naftilaTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ (**7**)

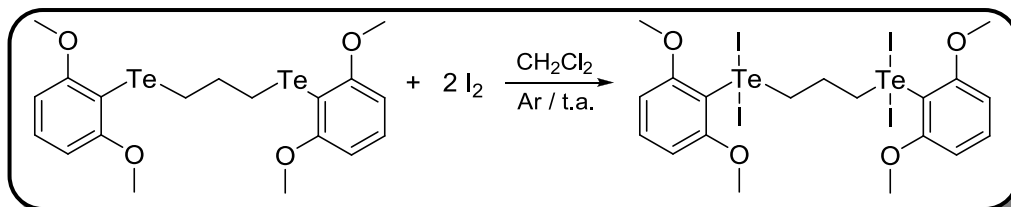


Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (137,9 mg) de $[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Te})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Foi observada a precipitação de um sólido vermelho. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. Após a reação foi filtrada. O sólido vermelho foi submetido ao vácuo para remoção do solvente e posteriormente quantificado.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{I}_4\text{Te}_2$ (**7**) - Propriedades: sólido vermelho estável. Massa molar = 1059,22 g. p.f. = 124 – 125 °C. Análise elementar: Teórico C = 26,08%; H = 1,90%; Experimental C = 26,31%; H = 1,87%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3047 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2919 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$], 1577 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1496 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1430 [$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$], 741 [$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].

Rendimento = 57% baseado no $[(\beta\text{-naftilaTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$.

3.2.3.8 Síntese do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ (**8**)

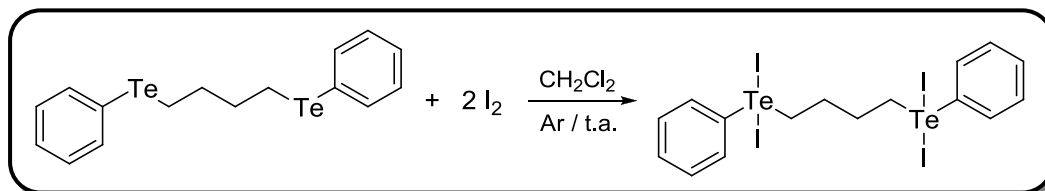


Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (142,9 mg) de $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Te})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Ocorreu a formação de uma solução vermelha. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. Após evaporação lenta da solução-mãe observou-se a formação de cristais pretos que foram secos sob alto vácuo e quantificados.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{I}_4\text{O}_4\text{Te}_2$ (**8**) - Propriedades: cristais pretos estáveis. Massa molar = 1079,21 g. p.f. = 118 - 119°C. Análise elementar: Teórico C = 21,15%; H = 2,24%; Experimental C = 22,04%; H = 2,23%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3008 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2968 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$], 2932 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 2831 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 1584 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1470 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1252 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$], 1098 [$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$], 769 [$\delta_{\text{tp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].

Rendimento = 54% baseado no $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Te})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$.

3.2.3.9 Síntese do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**9**)



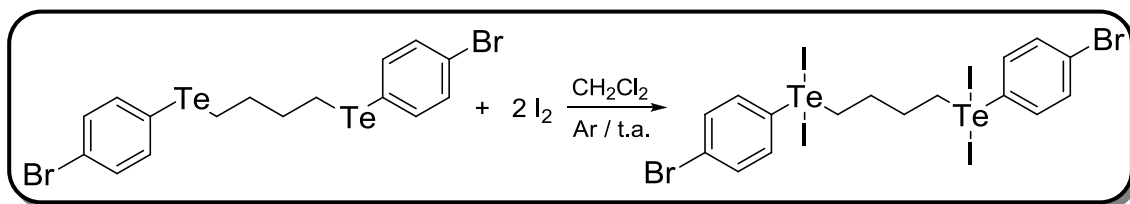
Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (116,37 mg) de $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Foi observada a precipitação de

um sólido marrom avermelhado. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. Posteriormente a reação foi filtrada. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. Após evaporação lenta da solução mãe observou-se a formação de monocristais vermelhos que foram submetidos à análise por difração de raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 4, página 64.

$C_{16}H_{18}I_4Te_2$ (**9**) - Propriedades: cristais vermelhos estáveis. Massa molar = 973,10 g. p.f. = 156,4 – 157,2 °C. Análise elementar: Teórico C = 19,75%; H = 1,86%; Experimental C = 19,92%; H = 1,71%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3046 [$\nu(C-H)_{Ar}$], 2985 [$\nu_{as}(C-H)_{alif}$], 1570 [$\nu(C=C)$], 1469 [$\delta_s(C=C-H)$], 1432 [$\delta(C-C-H)$], 1400 [$\delta_{as}(C-C-H)$] 729, 678 [$\delta_{tp}(C=C-H)$].

Rendimento = 87% baseado no $[(PhTe)_2(\mu-C_4H_8)]$.

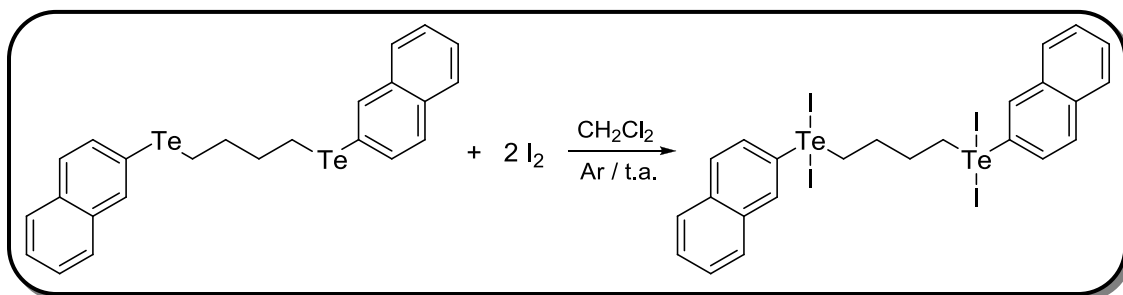
3.2.3.10 Síntese do composto $[(4-BrC_6H_4Te)_2(\mu-C_4H_8)]$ (**10**)



Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (165,8 mg) de $[(4-BrC_6H_4Te)_2(\mu-C_4H_8)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Ocorreu a formação de uma solução vermelha e precipitado laranja. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. Após a reação foi filtrada. O sólido laranja foi submetido ao vácuo para a remoção do solvente e posteriormente quantificado.

$C_{16}H_{16}Br_2I_4Te_2$ (**10**) - Propriedades: sólido laranja estável. Massa molar = 1130,92 g. p.f. = 106 - 107 °C. Análise elementar: Teórico C = 16,99%; H = 1,43%; Experimental C = 17,79%; H = 1,41%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3046 [$\nu(C-H)_{Ar}$], 2924 [$\nu_s(C-H)_{alif}$], 1556 [$\nu(C=C)$], 1468 [$\delta_s(C=C-H)$], 1376 [$\delta(C-C-H)$], 799, 696 [$\delta_{tp}(C=C-H)$].

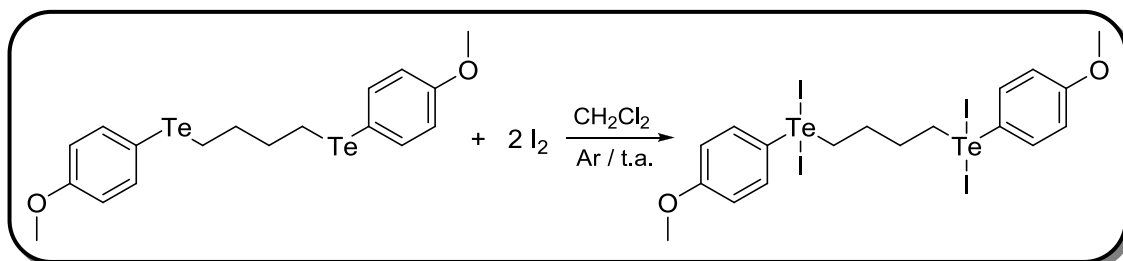
Rendimento = 58% baseado no $[(4-BrC_6H_4Te)_2(\mu-C_4H_8)]$.

3.2.3.11 Síntese do composto $[(\beta\text{-naftilaTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**11**)

Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (141,4 mg) de $[(\beta\text{-naftilaTe})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Ocorreu a formação de uma solução verde escuro e precipitado verde escuro. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. Após a reação foi filtrada. O sólido verde escuro foi submetido ao vácuo para remoção do solvente e posteriormente quantificado.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{I}_4\text{Te}_2$ (**11**) - Propriedades: sólido verde escuro estável. Massa molar = 1073,25 g. p.f. = 153 – 154 °C. Análise elementar: Teórico C = 26,86%; H = 2,07%; Experimental C = 25,71%; H = 1,97%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3047 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2924 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{alif}}$], 1579 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1497 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1446 [$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$], 1401 [$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{C}-\text{H})$], 805, 742 [$\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].

Rendimento = 69% baseado no $[(\beta\text{-naftilaTe})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$.

3.2.3.12 Síntese do composto $[(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**12**)

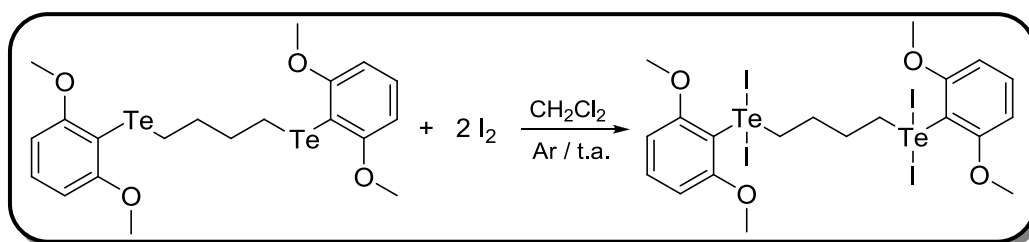
Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (131,4 mg) de $[(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Ocorreu a formação de uma solução vermelha. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por

3 horas. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. Após evaporação lenta da solução-mãe observou-se a formação de monocristais vermelhos que foram submetidos à análise por difração de raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 5, página 65.

$C_{19}H_{24}Cl_2I_4O_2Te_2$ (**12**) - Propriedades: cristais vermelhos estáveis. Massa molar = 1118,08 g. p.f. = 108,1 - 108,7 °C. Análise elementar: Teórico C = 20,92%; H = 2,15%; Experimental C = 21,4%; H = 2,08%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3062 [$\nu(C-H)_{Ar}$], 2924 [$\nu_{as}(C-H)_{alif}$], 1582 [$\nu(C=C)$], 1491 [$\delta_s(C=C-H)$], 1453 [$\delta(C-C-H)$], 1401 [$\delta_{as}(C=C-H)$], 1259 [$\nu_{as}(C-O)$], 1179 [$\delta_{as}(C-O-C)$], 819 [$\delta_{fp}(C=C-H)$].

Rendimento = 59% baseado no $[(4-MeOC_6H_4Te)_2(\mu-C_4H_8)]$.

3.2.3.13 Síntese do composto $[(2,6-MeOC_6H_3TeI_2)_2(\mu-C_4H_8)]$ (**13**)



Em um balão previamente flambado, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,25 mmol (146,4 mg) de $[(2,6-MeOC_6H_3Te)_2(\mu-C_4H_8)]$ dissolvido em 10,0 mL de diclorometano anidro. Em seguida, acrescentou-se uma solução com 0,5 mmol (126,9 mg) de I_2 e 10,0 mL de diclorometano. Ocorreu a formação de uma solução vermelha. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de Ar por 3 horas. A solução-mãe foi reservada em tubo de ensaio. Após evaporação lenta da solução-mãe observou-se a formação de monocristais vermelhos que foram submetidos à análise por difração de raios X. Os dados cristalográficos e o refinamento estrutural estão descritos na Tabela 5, página 65.

$C_{20}H_{26}I_4O_4Te_2$ (**13**) - Propriedades: cristais vermelhos estáveis. Massa molar = 1093,24 g. p.f. = 145,1 - 145,8 °C. Análise elementar: Teórico C = 21,97%; H = 2,40%; Experimental C = 22,28%; H = 2,29%. Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3004 [$\nu(C-H)_{Ar}$], 2961 [$\nu_{as}(C-H)_{alif}$], 2932 [$\nu_{as}(C-H)_{Me}$], 2831 [$\nu_s(C-H)_{Me}$], 1586 [$\nu(C=C)$], 1471 [$\delta_s(C=C-H)$], 1255 [$\nu_{as}(C-O)$], 1105 [$\delta_{as}(C-O-C)$], 765 [$\delta_{fp}(C=C-H)$].

Rendimento = 58% baseado no $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{Te})_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$.

A seguir, nas Tabelas 3, 4 e 5 estão descritos os dados cristalográficos e o refinamento estrutural para os compostos **1, 4, 5, 9, 12 e 13**.

Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **1** e **4**.

| | 1 | 4 |
|--|--|---|
| Fórmula empírica | C ₁₃ H ₁₂ I ₄ Te ₂ | C ₁₇ H ₂₀ I ₄ O ₄ Te ₂ |
| Massa molar | 931,03 | 1051,13 |
| Temperatura (K) | 296(2) | 296(2) |
| Radiação; λ (Å) | Mo K α ; 0,71073 | Mo K α ; 0,71073 |
| Sistema cristalino, grupo espacial | Triclínico, <i>P</i> 1 | Ortorrômico, <i>Pbcn</i> |
| Dimensões da cela unitária | | |
| <i>a</i> (Å) | 8,8774(4) | 14,6209(6) |
| <i>b</i> (Å) | 11,5336(5) | 9,7123(4) |
| <i>c</i> (Å) | 11,6866(5) | 18,5626(7) |
| α (°) | 63,337(2) | 90 |
| β (°) | 72,737(2) | 90 |
| γ (°) | 73,313(2) | 90 |
| Volume (Å ³) | 1004,40(8) | 2635,94(18) |
| Z; densidade calculada (g cm ⁻³) | 2; 3,078 | 4; 2,649 |
| Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹) | 9,040 | 6,916 |
| <i>F</i> (000) | 812 | 1880 |
| Tamanho do cristal (mm) | 0,17 x 0,13 x 0,03 | 0,43 x 0,17 x 0,06 |
| Região de varredura angular θ (°) | 1,99 a 29,61 | 2,19 a 30,59 |
| Região de varredura dos índices | -10 $\leq h \leq$ 12 -16 $\leq k \leq$ 16 -16 $\leq l \leq$ 16 | -20 $\leq h \leq$ 16 -13 $\leq k \leq$ 10 -26 $\leq l \leq$ 25 |
| Número de reflexos coletados | 20252 | 37602 |
| Número de reflexos independentes | 5630 | 4049 |
| Integralidade da medida | 99,7 % | 100,0 % |
| Correção de absorção | Gaussiana | Multi-scan |
| Transmissão mínima e máxima | 0,42809 e 0,8 | 0,1537 e 0,6817 |
| Dados/restrições/parâmetros | 5630 / 0 / 172 | 4049 / 0 / 125 |
| Goodness-of-fit em F^2 | 1,127 | 1,027 |
| Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$] | $R_1 = 0,0347$ $wR_2 = 0,0754$ | $R_1 = 0,0256$ $wR_2 = 0,0568$ |
| Índices <i>R</i> (todos os dados)* | $R_1 = 0,0589$ $wR_2 = 0,0831$ | $R_1 = 0,0377$ $wR_2 = 0,0623$ |
| Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³) | 1,437 e -1,852 | 1,001 e -0,981 |

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

Tabela 4. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **5** e **9**.

| | 5 | 9 |
|--|--|---|
| Fórmula empírica | C ₁₅ H ₁₆ I ₂ OTe ₂ | C ₁₆ H ₁₈ I ₄ Te ₂ |
| Massa molar | 721,28 | 973,10 |
| Temperatura (K) | 296(2) | 296(2) |
| Radiação; λ (Å) | Mo K α ; 0,71073 | Mo K α ; 0,71073 |
| Sistema cristalino, grupo espacial | Monoclínico, $P2_1/c$ | Monoclínico, $P2_1/c$ |
| Dimensões da cela unitária | | |
| a (Å) | 8,93480(10) | 11,5734(4) |
| b (Å) | 25,3322(5) | 11,9398(4) |
| c (Å) | 8,32120(10) | 8,4868(3) |
| α (°) | 90 | 90 |
| β (°) | 94,3600(10) | 96,353(2) |
| γ (°) | 90 | 90 |
| Volume (Å ³) | 1877,95(5) | 1165,54(7) |
| Z; densidade calculada (g cm ⁻³) | 4; 2,551 | 2; 2,773 |
| Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹) | 6,389 | 7,796 |
| $F(000)$ | 1296 | 860 |
| Tamanho do cristal (mm) | 0,20 x 0,09 x 0,07 | 0,47 x 0,43 x 0,18 |
| Região de varredura angular θ (°) | 1,61 a 28,79 | 1,77 a 29,71 |
| Região de varredura dos índices | -12 $\leq h \leq$ 12 -34 $\leq k \leq$ 33 -11 $\leq l \leq$ 11 | -13 $\leq h \leq$ 16 -16 $\leq k \leq$ 15 -11 $\leq l \leq$ 6 |
| Número de reflexos coletados | 18923 | 11642 |
| Número de reflexos independentes | 4881 | 3280 |
| Integralidade da medida | 99,9 % | 99,1 |
| Correção de absorção | Multi-scan | Gaussiana |
| Transmissão mínima e máxima | 0,3614 e 0,6633 | 0,3343 e 0,1207 |
| Dados/restrições/parâmetros | 4881 / 0 / 181 | 3280 / 0 / 101 |
| Goodness-of-fit em F^2 | 1,027 | 1,075 |
| Índices R finais [$>2\sigma(I)$] | $R_1 = 0,0339$ $wR_2 = 0,0651$ | $R_1 = 0,0321$ $wR_2 = 0,0765$ |
| Índices R (todos os dados)* | $R_1 = 0,0506$ $wR_2 = 0,0716$ | $R_1 = 0,0378$ $wR_2 = 0,0794$ |
| Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³) | 2,439 e -0,875 | 2,406e -1,742 |

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

Tabela 5. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **12** e **13**.

| | 12 | 13 |
|--|---|---|
| Fórmula empírica | C ₁₉ H ₂₄ Cl ₂ I ₄ O ₂ Te ₂ | C ₂₀ H ₂₆ I ₄ O ₄ Te ₂ |
| Massa molar | 1118,08 | 1093,21 |
| Temperatura (K) | 296(2) | 296(2) |
| Radiação; λ (Å) | Mo K α ; 0,71073 | Mo K α ; 0,71073 |
| Sistema cristalino, grupo espacial | Monoclínico, C2/c | Monoclínico, P2 ₁ /c |
| Dimensões da cela unitária | | |
| <i>a</i> (Å) | 11,5587(4) | 13,9341(3) |
| <i>b</i> (Å) | 11,6679(4) | 11,5256(3) |
| <i>c</i> (Å) | 21,4250(7) | 8,8825(2) |
| α (°) | 90 | 90 |
| β (°) | 90,770(2) | 100,3110(10) |
| γ (°) | 90 | 90 |
| Volume (Å ³) | 2889,24(17) | 1403,48(6) |
| Z; densidade calculada (g cm ⁻³) | 4; 2,570 | 2; 2,587 |
| Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹) | 6,492 | 6,500 |
| <i>F</i> (000) | 2016 | 988 |
| Tamanho do cristal (mm) | 0,23 x 0,10 x 0,08 | 0,19 x 0,17 x 0,06 |
| Região de varredura angular θ (°) | 1,90 a 29,72 | 2,31 a 29,61 |
| Região de varredura dos índices | -16 $\leq h \leq$ 15 -16 $\leq k \leq$ 15 -27 $\leq l \leq$ 29 | -19 $\leq h \leq$ 18 -16 $\leq k \leq$ 15 -12 $\leq l \leq$ 12 |
| Número de reflexos coletados | 15816 | 22128 |
| Número de reflexos independentes | 4094 | 3918 |
| Integralidade da medida | 99,5 % | 99,1 % |
| Correção de absorção | Gaussiana | Gaussiana |
| Transmissão mínima e máxima | 0,3167e 0,6247 | 0,3714 e 0,6964 |
| Dados/restrições/parâmetros | 4094 / 0 / 124 | 13918 / 0 / 138 |
| Goodness-of-fit em F^2 | 1,070 | 1,022 |
| Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$] | $R_1 = 0,0371$ $wR_2 = 0,0801$ | $R_1 = 0,0245$ $wR_2 = 0,0543$ |
| Índices <i>R</i> (todos os dados)* | $R_1 = 0,0531$ $wR_2 = 0,0860$ | $R_1 = 0,0361$ $wR_2 = 0,0584$ |
| Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³) | 1,453 e -1,400 | 0,630 e 0,765 |

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

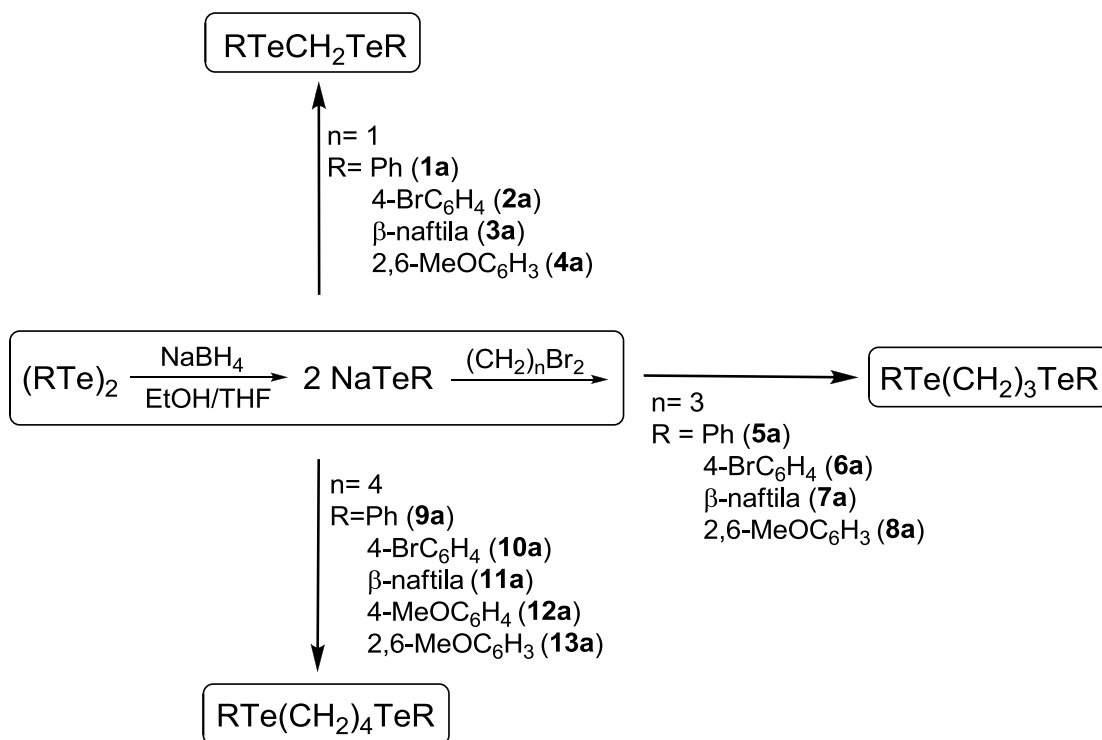
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Metodologia

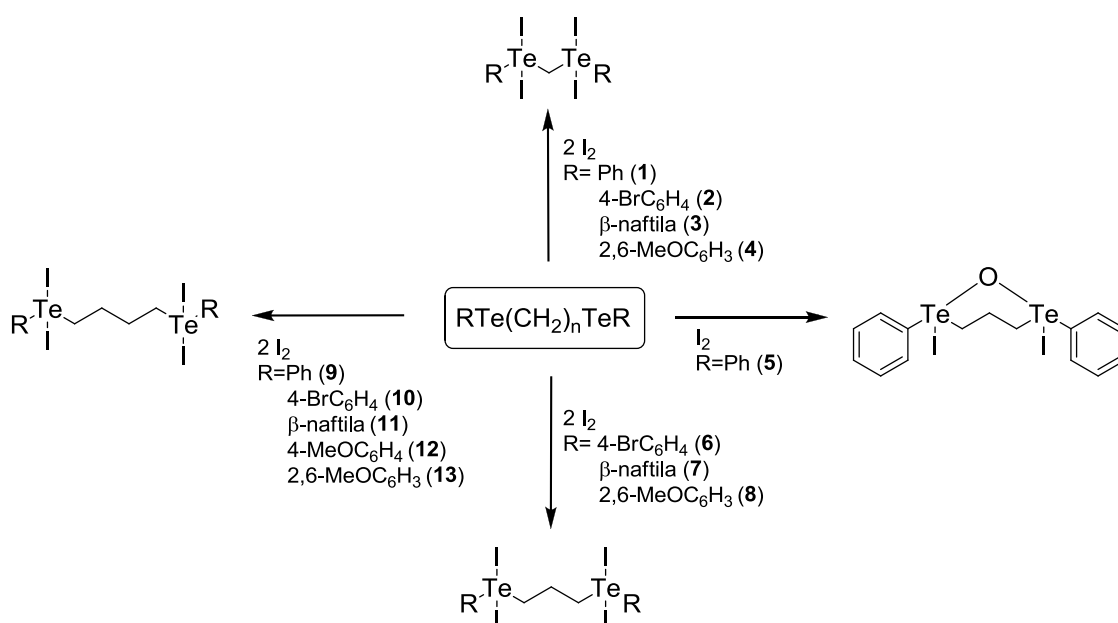
Os compostos (**1-13**) foram sintetizados pela reação do respectivo diteluroéter com iodo molecular em CH_2Cl_2 . Os diteluroéteres foram obtidos por metodologia descrita na literatura,³⁹ no qual ocorre a clivagem do ditelureto de diorganoíla utilizando NaBH_4 como agente redutor, seguida da adição do dibromoalcano. Os produtos foram caracterizados por GC-MS, (seção 3.2.2). Tentou-se purificar estes compostos por coluna cromatográfica em sílica gel, porém observou-se a decomposição dos mesmos. Como a purificação por coluna cromatográfica não mostrou-se viável, os diteluroéteres foram diretamente utilizados após sua síntese.

Os diteluroéteres sintetizados estão descritos no Esquema 6. Dentre os treze compostos somente os diteluroéteres 1a, 3a e 5a não são inéditos.



Esquema 6. Esquema geral de síntese dos diteluroéteres.

Com o objetivo de verificar a influência dos grupamentos arila, do tamanho da cadeia carbônica e da quantidade de iodo na formação de arranjos supramoleculares, treze novos compostos de iodetos de diteluroéteres foram sintetizados. Todos os compostos foram obtidos pela reação do respectivo diteluroéter com I_2 em CH_2Cl_2 e atmosfera inerte. No Esquema 7 estão descritos, de uma maneira geral, os iodetos de diteluroéteres obtidos, sendo que os compostos **1**, **4**, **5**, **9**, **12** e **13** tiveram sua estrutura cristalina determinada por difração de raios X.



Esquema 7. Esquema geral das reações para a síntese dos iodetos de diteluroéteres.

4.2 Discussão das estruturas cristalinas

A discussão das estruturas cristalinas será feita com o objetivo de analisar a possível formação de arranjos supramoleculares originados pelas ligações secundárias. Ligações secundárias,⁵ como mencionado anteriormente, são forças de natureza intra ou intermolecular, que se situam entre a soma dos raios covalentes e a soma dos raios de van der Waals. A representação das unidades assimétricas será realizada utilizando o programa ORTEP,³² através do qual podem ser visualizadas as elipsóides térmicas com um nível de probabilidade ocupacional de 50%. As estruturas

supramoleculares formadas através das ligações secundárias serão representadas utilizando o programa Diamond.³³

A análise das intensidades dos compostos **1**, **4**, **5**, **9** e **13** mostra a não ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral (hkl) de reflexões. Este dado permite deduzir uma cela unitária pertencente ao tipo de Bravais primitivo (P) para estes compostos. Já para o composto **12**, há ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral de reflexões, obedecendo a condição de reflexão $h + k = 2n$, o que leva à determinação de um tipo de Bravais face centrada (C) para a cela unitária deste composto.⁴⁰

O composto **1** possui sua cela primitiva pertencente ao sistema cristalino triclinico – grupo espacial $P\bar{1}$ (n° 2 – *International Tables for Crystallography*),⁴¹ que possui apenas centro de inversão como operação de simetria. Já a cela primitiva exibida pelo composto **4** pertence ao sistema cristalino ortorrômbico - grupo espacial $Pbcn$ (n° 60 – *International Tables for Crystallography*).⁴¹ A Tabela 6 traz a relação das condições de reflexão observadas para a determinação deste grupo espacial.

Tabela 6. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão $Pbcn$ (n° 60 - *International Tables for Crystallography*).⁴¹

| Domínio da condição | Reflexão | Condição de Reflexão | Interpretação |
|---------------------|----------|----------------------|---------------------|
| Integral | hkl | - | Tipo de Bravais P |
| Zonal | $0kl$ | $k = 2n$ | Operador b |
| Zonal | $h0l$ | $l = 2n$ | Operador c |
| Zonal | $hk0$ | $h + k = 2n$ | Operador n |
| Serial | $h00$ | $h = 2n$ | Operador 2_1 |
| Serial | $0k0$ | $k = 2n$ | Operador 2_1 |
| Serial | $00l$ | $l = 2n$ | Operador 2_1 |

As celas primitivas dos compostos **5**, **9** e **13** pertencem ao sistema cristalino monoclinico – grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14 – *International Tables for*

⁴⁰ Hammond, C.; *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2ª ed., Oxford Science Publications, Oxford, **2001**.

⁴¹ Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, 5ª edição, The International Union of Crystallography – Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, **2005**.

Crystallography).⁴¹ As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial $P2_1/c$ estão representadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$ (n° 14 - *International Tables for Crystallography*).⁴¹

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

O composto **12** pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$, (n° 15 – *International Tables for Crystallography*).⁴¹ Na Tabela 8 estão representadas as relações das condições de reflexão observadas para a determinação deste grupo espacial.

Tabela 8. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $C2/c$ (n° 15 - *International Tables for Crystallography*).⁴¹

| Domínio da condição | Reflexão | Condição de Reflexão | Interpretação |
|---------------------|----------|----------------------|---------------------|
| Integral | hkl | $h + k = 2n$ | Tipo de Bravais C |
| Zonal | $hk0$ | $h + k = 2n$ | Operador n |
| Zonal | $h0l$ | $h, l = 2n$ | Operador a, c |
| Serial | $h00$ | $h = 2n$ | Operador 2_1 |
| Serial | $00l$ | $l = 2n$ | Operador 2_1 |
| Serial | $0k0$ | $k = 2n$ | Operador 2_1 |

4.2.1 Discussão da estrutura cristalina do composto **1**

A unidade assimétrica do composto **1** está representada na Figura 19. Pode-se observar que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de gangorra, devido ao par de elétrons livres, possuindo assim hibridização sp^3d .

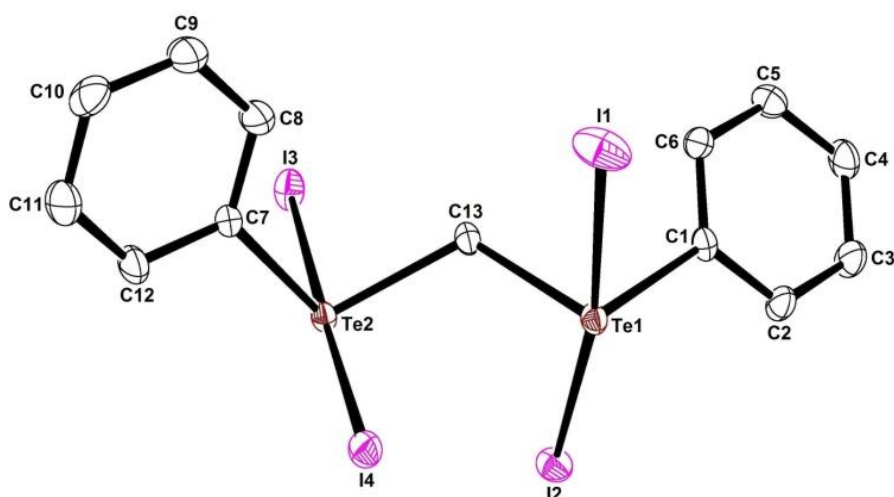


Figura 19. Projeção ORTEP³² da unidade assimétrica do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Analisando o empacotamento cristalino do composto **1**, pode-se observar que ocorre a formação de um pseudopolímero unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *b*. Este pseudopolímero adota a forma de zig-zag, conforme pode ser visto na Figura 20.

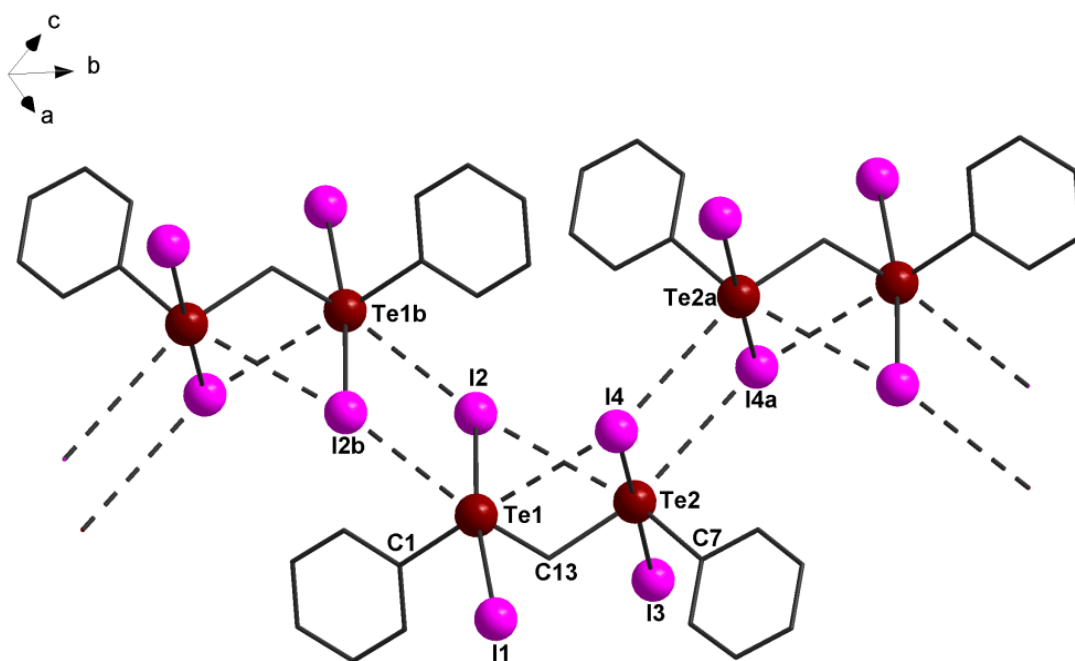


Figura 20. Projeção pseudopolimérica do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (**1**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = 1-x, 1-y, 1-z; (b) = 1-x, -y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Como consequência da participação das ligações secundárias Te...I, de natureza intramolecular, como por exemplo $\text{Te1}\cdots\text{I4} = 3,520(5) \text{ \AA}$, e de natureza intermolecular, como $\text{Te1}\cdots\text{I2}^b = 3,937(2) \text{ \AA}$, o átomo de telúrio adota uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, formando octaédros de coordenação (Figura 21).

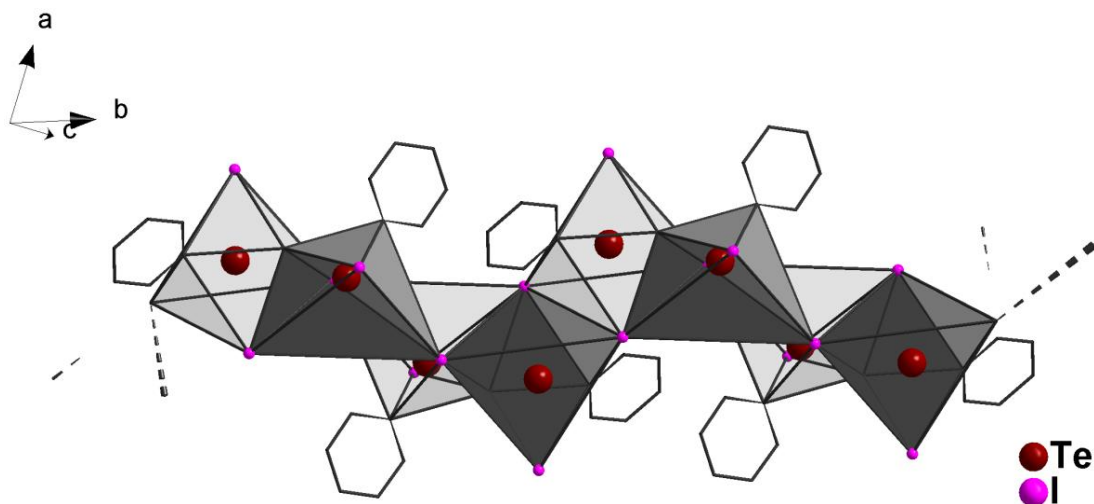


Figura 21. Políedros de coordenação formados pelo composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (1).

Os comprimentos e ângulos de ligação mais significativos para este composto estão listados na Tabela 9. Pode-se destacar os comprimentos de ligação secundária que unem os monômeros de $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ como sendo da ordem de $3,937(2) \text{ \AA}$ ($\text{Te1}\cdots\text{I2}^b$ e $\text{Te1}^b\cdots\text{I2}$) e $3,890(1) \text{ \AA}$ ($\text{Te2}\cdots\text{I4}^a$ e $\text{Te2}^a\cdots\text{I4}$).

Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1.

| Comprimentos de Ligação (Å) | | Ângulos de Ligação (°) | |
|-----------------------------|----------|--------------------------|-------------|
| Te1-C1 | 2,133(5) | C1-Te1-C13 | 93,2(2) |
| Te1-C13 | 2,146(5) | C1-Te1-I1 | 92,56(14) |
| Te1-I1 | 2,837(6) | C13-Te1-I1 | 88,17(16) |
| Te1-I2 | 2,983(5) | C1-Te1-I2 | 90,19(14) |
| Te1...I4 | 3,520(5) | C13-Te1-I2 | 82,80(16) |
| Te1...I2 ^b | 3,937(2) | I1-Te1-I2 | 170,69(2) |
| Te2-C7 | 2,119(5) | I1-Te1...I4 | 93,962(16) |
| Te2-C13 | 2,141(5) | I2-Te1...I4 | 81,925(13) |
| Te2-I3 | 2,859(5) | I3-Te2-I4 | 175,103(17) |
| Te2-I4 | 2,963(5) | C7-Te2...I4 ^a | 96,15(13) |

(continuação)

| Comprimentos de Ligação (Å) | | Ângulos de Ligação (°) | |
|-----------------------------|-----------|---------------------------|------------|
| Te2...I4 ^a | 3,890 (5) | C13-Te2...I4 ^a | 164,27(16) |
| Te2...I2 | 3,801(1) | I3-Te2...I4 ^a | 95,438(13) |
| | | I4-Te2...I4 ^a | 88,012(13) |

(a) = 1-x, 1-y, 1-z; (b) = 1-x, -y, 1-z.

A Figura 22b, mostra a reprodução sistemática da rede cristalina do composto **1**. Na cela unitária deste composto é possível observar o operador de simetria centro de inversão ($\bar{1}$, representado graficamente pelo símbolo \circ), pertinente ao grupo espacial $P\bar{1}$ (sistema cristalino triclinico), ao qual pertence este composto. Os átomos escuros estão no plano da página e os átomos mais claros estão atrás do plano.

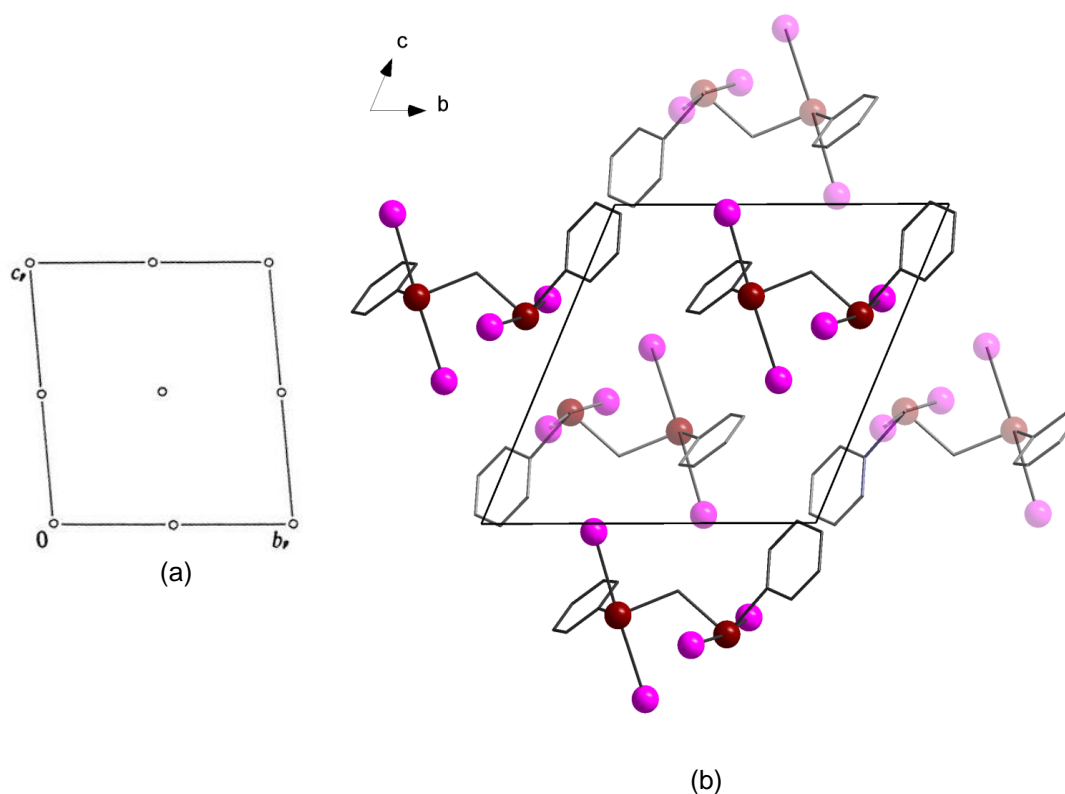


Figura 22. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{1}$ ($n^\circ 2$), extraído da *International Tables for Crystallography*⁴¹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

4.2.2 Discussão da estrutura cristalina do composto **4**

O composto **4** está representado na projeção ORTEP³² da Figura 23. Observa-se um centro de inversão no átomo de C9 e o átomo de telúrio adota geometria em forma de gangorra.

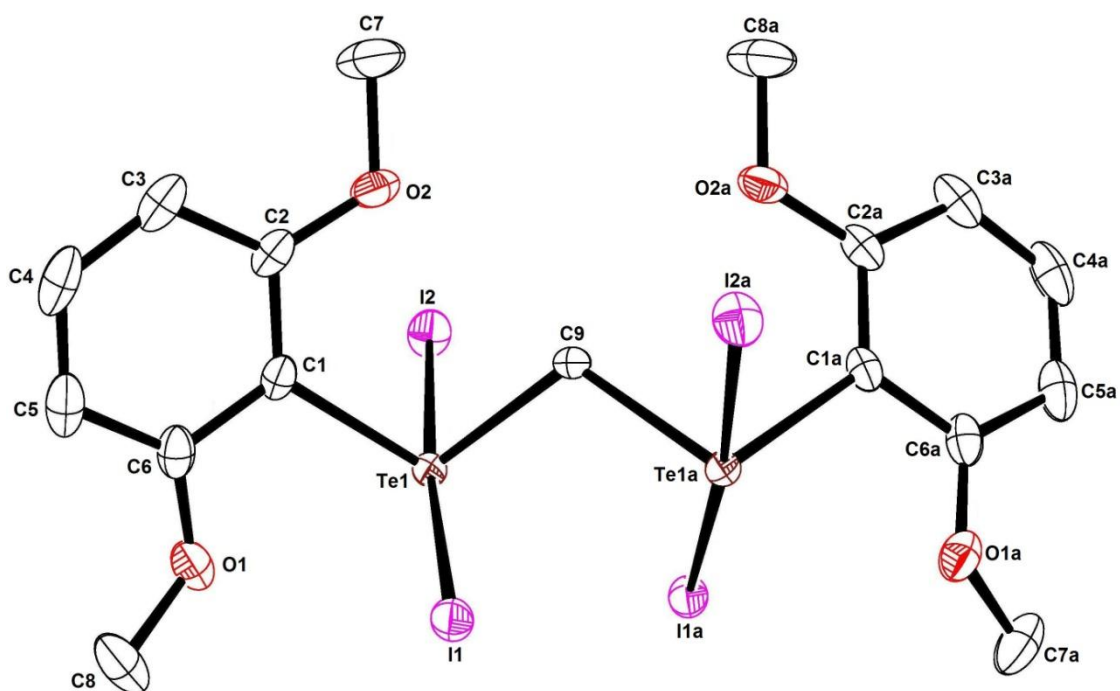


Figura 23. Projeção ORTEP³² do composto [(2,6-MeOC₆H₃TeI₂)₂(μ -CH₂)]. (a) = -x, y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A projeção da estrutura cristalina no estado sólido do composto [(2,6-MeOC₆H₃TeI₂)₂(μ -CH₂)] (**4**), revela um comportamento bastante incomum quando comparado aos outros iodetos de diteluroéteres, pois ao invés de formar pseudopolímeros ou dímeros, este apresenta-se como uma unidade molecular discreta (Figura 24). Pode-se observar que ocorrem ligações secundárias intramoleculares entre Te...O e Te...I, as quais juntamente com as ligações covalentes (Te-I e Te-C) conferem ao átomo de telúrio uma geometria octaédrica distorcida.

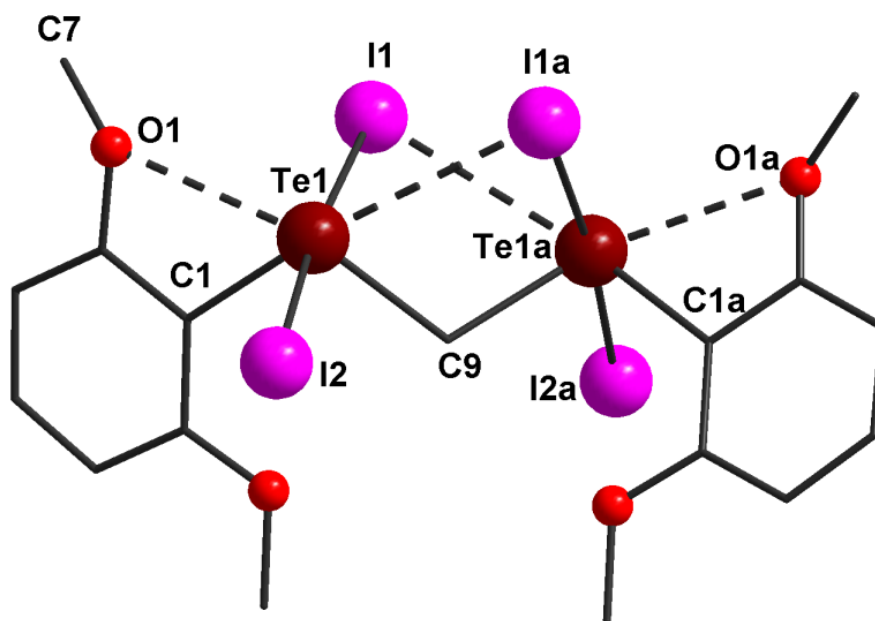


Figura 24. Projeção da estrutura molecular do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ (**4**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = -x, y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

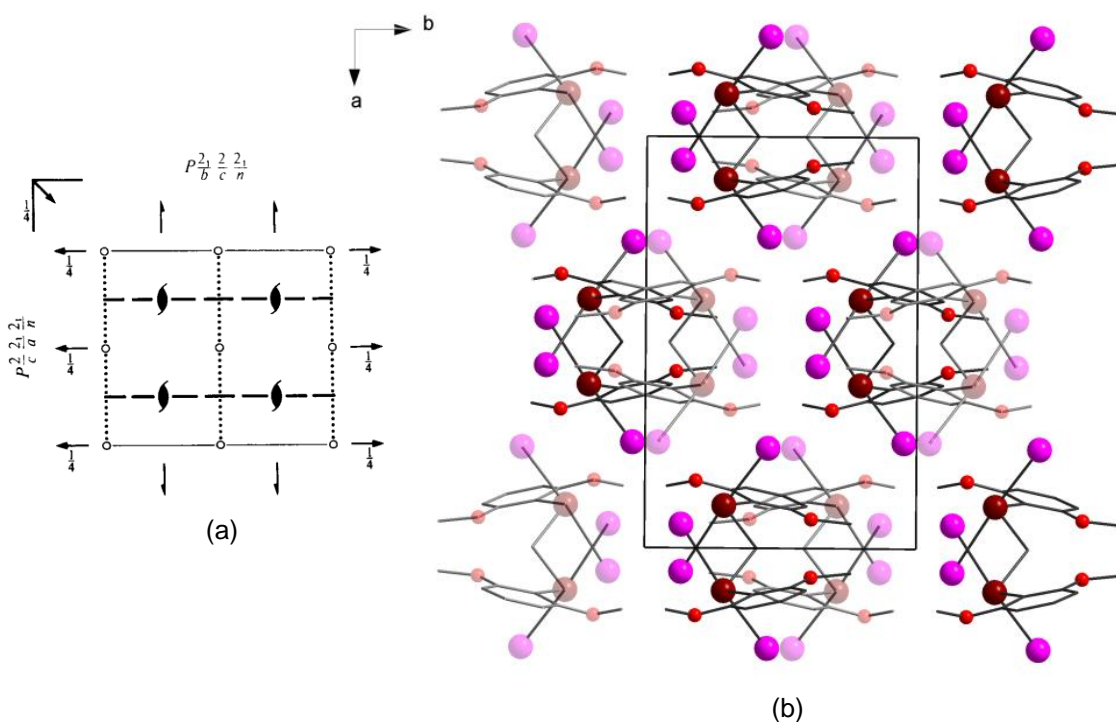
O comportamento do composto **4** no estado sólido assemelha-se ao descrito por Wada e colaboradores.²⁰ Acredita-se que o motivo para que não ocorra a formação de arranjos supramoleculares em iodetos de organotelúrio (IV) com grupamentos metoxila em posição *orto* do anel aromático ligado ao átomo de telúrio é devido a estabilização da esfera de coordenação do telúrio pela formação das duas ligações secundárias intramoleculares (Te...O e Te...I). Destaca-se o comprimento de ligação entre Te1...O1 e Te1^a...O1^a = 2,875(1) Å, como sendo consideravelmente curto, considerando que a soma dos raios de van der Waals e a soma dos raios covalentes para a ligação Te-O são respectivamente, 3,6 Å e 2,15 Å.¹³ Para a ligação Te...I, as distâncias de ligação são da ordem de: Te1...I1^a e Te1^a...I1 = 3,462(1) Å. Os comprimentos e ângulos de ligação mais relevantes encontram-se listados na Tabela 10.

Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**.

| Comprimentos de Ligação (Å) | | Ângulos de Ligação (°) | |
|-----------------------------|-----------|----------------------------|-------------|
| Te1-C1 | 2,113(4) | C1-Te1-C9 | 99,27(13) |
| Te1-I2 | 2,841 (3) | C1-Te1-I2 | 92,28(10) |
| Te1-I1 | 3,015(3) | C9-Te1-I2 | 90,92(7) |
| Te1-C9 | 2,144(2) | C1-Te1-I1 | 89,39(10) |
| Te1...O1 | 2,875(1) | C9-Te1-I1 | 83,77(7) |
| O1-C7 | 1,423(6) | I2-Te1-I1 | 174,629(12) |
| C9-Te1 ^a | 2,144(2) | Te1-C9-Te1 ^a | 113,66(19) |
| | | O1...Te1-C9 | 143,827(1) |
| | | O1...Te1...I1 ^a | 132,746(1) |
| | | C1-Te1...I1 ^a | 171,839(1) |

(a) = -x, y, 0,5-z.

O composto **4** cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial *Pbcn*, nº 60 da *International Tables for Crystallography*.⁴¹ Na Figura 25 tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial *Pbcn*, como centros de inversão localizados nos vértices, no centros de aresta e no centro da cela unitária, além de eixos de rotação de ordem dois (2) e eixos de rotação-translação de ordem dois (2₁).

**Figura 25.** (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial *Pbcn*,

extraído da *International Tables for Crystallography*⁴¹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **4**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

4.2.3 Discussão da estrutura cristalina do composto **5**

A representação ORTEP³² da unidade assimétrica do composto $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)(\mu\text{-O})]$ (**5**), pode ser vista na Figura 26. Este composto apresenta uma estrutura bastante interessante, pois ocorre a inserção de um átomo de oxigênio entre os átomos de telúrio, com conseqüente formação de um anel de seis membros. Acredita-se que o átomo de oxigênio se insere entre os átomos de telúrio durante o processo de cristalização, pois a mesma não foi feita sob atmosfera inerte, ao passo que a reação foi feita sob atmosfera de argônio.

Quando se utiliza a estequiometria de um equivalente de I_2 para um equivalente do diteluroéter $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$, observa-se a formação do composto **5**. Mudando-se a estequiometria para dois equivalentes de I_2 e um equivalente do diteluroéter ocorre a formação do composto $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)]$, já descrito na literatura.²⁶

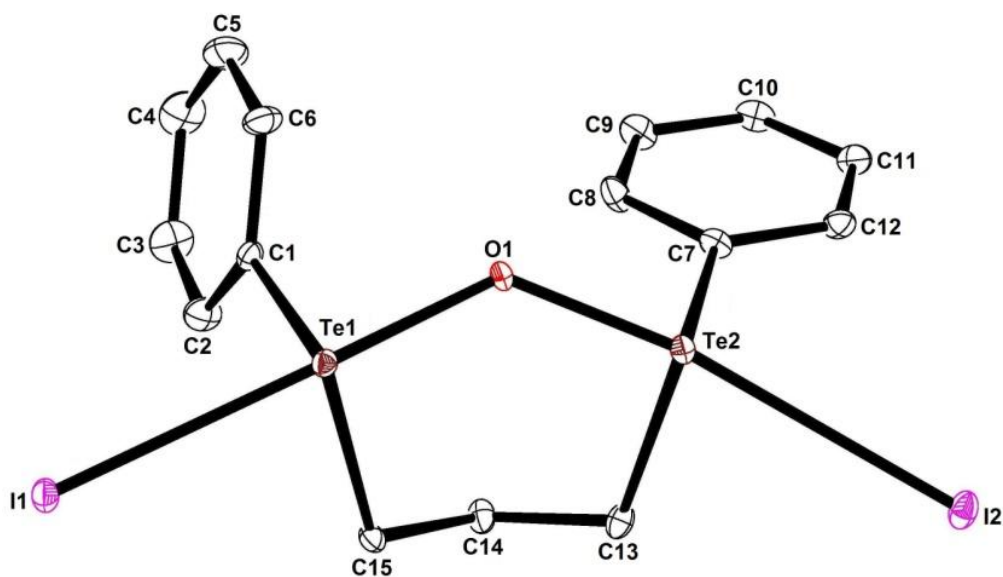


Figura 26. Projeção ORTEP³² da unidade assimétrica do composto $[(\text{PhTe})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)(\mu\text{-O})]$ (**5**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Na unidade molecular discreta, o átomo telúrio apresenta-se com uma geometria em forma de gangorra (Figura 26), porém ao analisar o empacotamento cristalino do composto **5**, pode-se observar a formação de um pseudodímero, formado com a participação das ligações secundárias intermoleculares. Neste caso o telúrio adota geometria em forma de pirâmide de base quadrada, conforme representado na Figura 27.

As ligações secundárias entre $\text{Te}\cdots\text{I}$ são da ordem de 3,666 Å ($\text{Te1}\cdots\text{I2}^a$ e $\text{Te1}^a\cdots\text{I2}$) e 3,600 Å ($\text{Te2}\cdots\text{I2}^a$ e $\text{Te2}^a\cdots\text{I2}$). Os demais comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5** estão listados na Tabela 11.

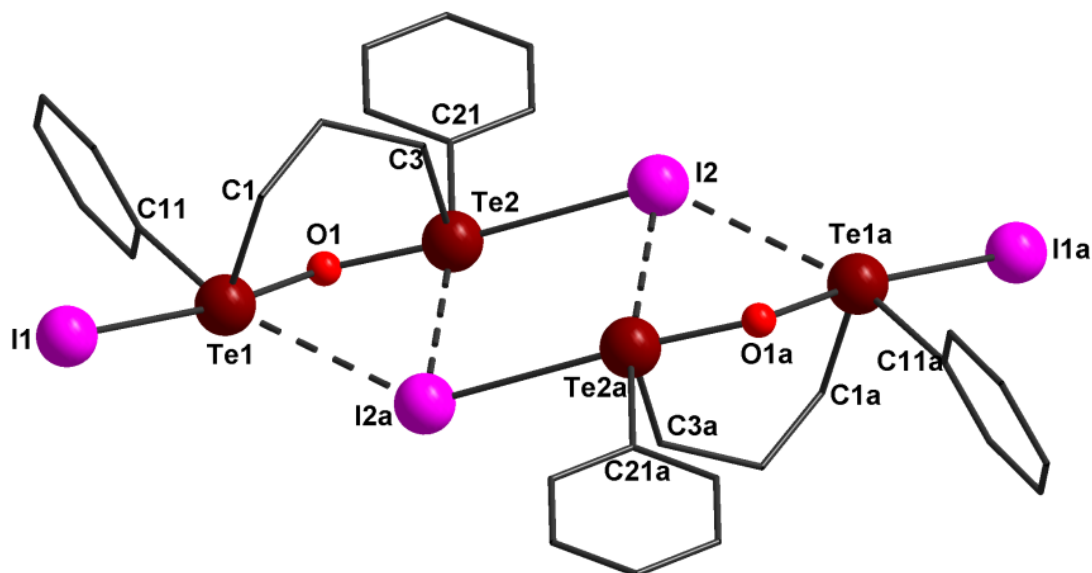


Figura 27. Projeção molecular do composto $[(\text{PhTel})_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_6)(\mu\text{-O})]$ (**5**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = 1-x, 1-y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**.

| Comprimentos de Ligação (Å) | | Ângulos de Ligação (°) | |
|-----------------------------|----------|---------------------------|-------------|
| Te1-I1 | 2,994(5) | I1-Te1...I2 ^a | 105,169(11) |
| Te1-O1 | 2,029(4) | I1-Te1-O1 | 172,719(10) |
| Te1-C11 | 2,099(1) | I1-Te1-C11 | 89,238(12) |
| Te1-C1 | 2,119(5) | I1-Te1-C1 | 85,032(10) |
| Te1...I2 ^a | 3,666(1) | C11-Te1...I2 ^a | 164,314(11) |
| Te2-O1 | 1,944(4) | C1-Te1-O1 | 92,125(13) |
| Te2-C3 | 2,123(1) | I2-Te2...I2 ^a | 93,297(11) |

(continuação)

| Comprimentos de Ligação (Å) | | Ângulos de Ligação (°) | |
|-----------------------------|----------|---------------------------|-------------|
| Te-C21 | 2,131(1) | I2-Te2-O1 | 172,687(12) |
| Te2...I2 ^a | 3,600(1) | I2-Te2-C21 | 93,026(13) |
| Te2-I2 | 3,223(5) | I2-Te2-C3 | 79,462(11) |
| | | Te2-I2...Te2 ^a | 86,703(13) |
| | | C21-Te2...I2 ^a | 172,440(14) |
| | | I2-Te2-C3 | 93,568(17) |

(a) = 1-x, 1-y, 1-z.

O composto **5** inclui-se no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14). A reprodução do conteúdo da cela unitária se dá na direção [010] e possui os seguintes operadores de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular à direção cristalográfica [010]; eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1) na direção cristalográfica [010] e centros de inversão (1) nos vértices, no centro da aresta e no centro da cela unitária. A Figura 28a representa as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁴¹ e a Figura 28b representa a projeção da cela unitária do composto **5**.

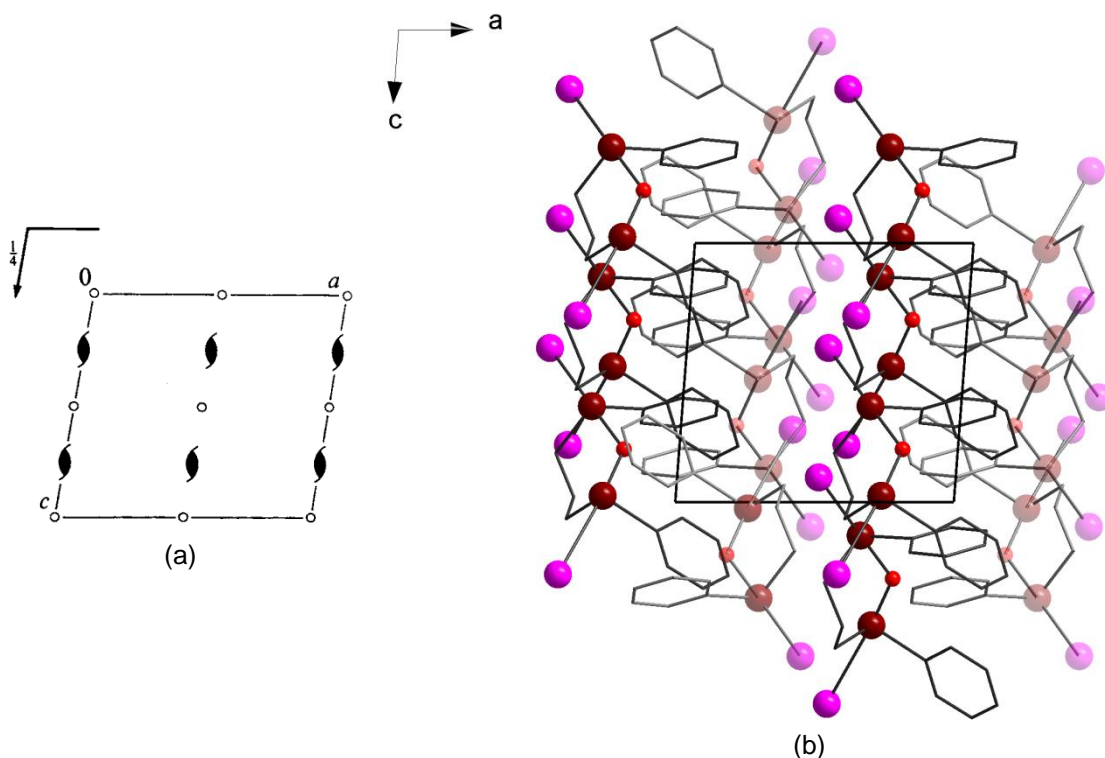


Figura 28. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial

$P2_1/c$, extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴¹ (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **5**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

4.2.4 Discussão da estrutura cristalina do composto **9**

A representação ORTEP³² do composto **9**, pode ser vista na Figura 29. No composto molecular o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de gangorra. O composto **9** apresenta um centro de inversão entre os átomos de C2 e C2a.

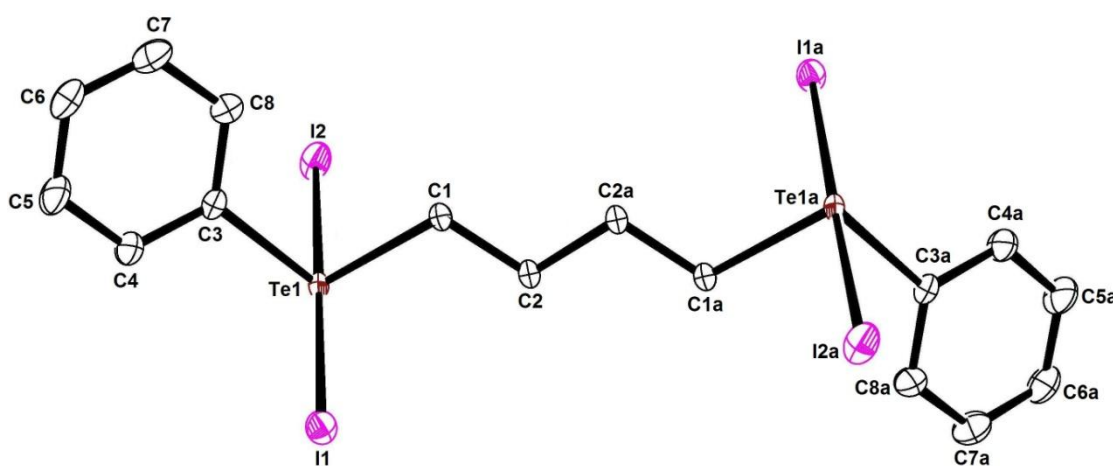


Figura 29. Projeção ORTEP³² do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**9**). (a) = 1-x, -y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O empacotamento cristalino do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**9**), revela a formação de um pseudopolímero tridimensional. Pode-se observar que com a participação das ligações secundárias intermoleculares, o átomo de telúrio adota uma geometria octaédrica distorcida, com os átomos de iodo ligados covalentemente em posições axiais e os grupamentos orgânicos juntamente com os átomos de iodo ligados por ligações secundárias em posições equatoriais, conforme pode ser visto na Figura 30. Os comprimentos de ligação $\text{Te}\cdots\text{I}$ são da ordem de: $\text{Te1}\cdots\text{I2}^b$ e $\text{Te1}^a\cdots\text{I1}^d = 3,969(6)$ Å, e $\text{Te1}\cdots\text{I1}^c$ e $\text{Te1}^a\cdots\text{I2}^e = 3,679(4)$ Å. Os demais comprimentos e ângulos de ligação significativos deste composto encontram-se listados na Tabela 12.

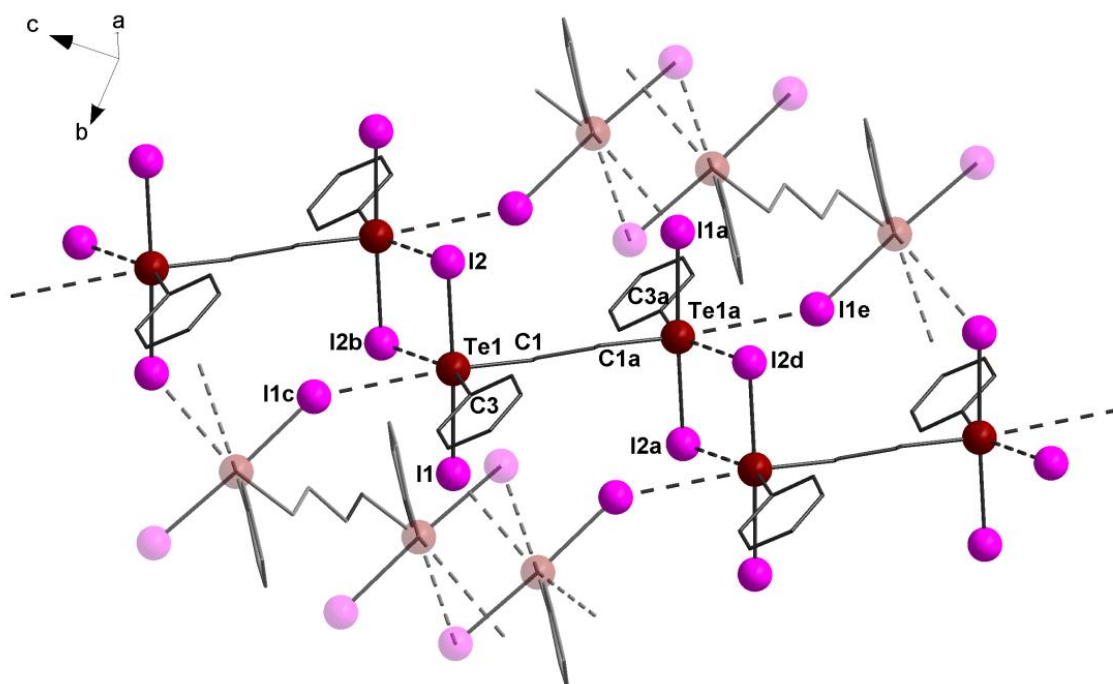


Figura 30. Projeção pseudopolimérica do composto $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**9**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = $1-x, -y, 1-z$; (b) = $1-x, -y, 2-z$; (c) = $x, 0,5-y, 0,5+z$; (d) = $x, y, -1+z$; (e) = $1-x, -0,5+y, 0,5-z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 12. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **9**.

| Comprimentos de Ligação (Å) | | Ângulos de Ligação (°) | |
|-----------------------------|----------|---------------------------|-------------|
| Te1-I2 | 2,907(5) | C3-Te1-C1 | 96,39(19) |
| Te1-I1 | 2,874(4) | C3-Te1-I1 | 90,76(14) |
| Te1-C3 | 2,128(5) | C1-Te1-I1 | 89,78(15) |
| Te1-C1 | 2,155(4) | C3-Te1-I2 | 91,29(14) |
| Te1...I2 ^b | 3,679(4) | C1-Te1-I2 | 92,28(15) |
| Te1...I1 ^c | 3,969(6) | I1-Te1-I2 | 176,917(17) |
| | | C3-Te1...I1 ^c | 93,14(13) |
| | | C1-Te1...I1 ^c | 167,10(13) |
| | | I1-Te1...I1 ^c | 81,390(8) |
| | | I2-Te1...I1 ^c | 96,192(13) |
| | | C3-Te1...I2 ^b | 162,68(14) |
| | | C1-Te1...I2 ^b | 99,38(14) |
| | | I1-Te1...I2 ^b | 82,205(12) |
| | | I2-Te1...I2 ^b | 95,194(13) |
| | | I1c-Te1...I2 ^b | 70,227(10) |

(b) = $1-x, -y, 2-z$; (c) = $x, 0,5-y, 0,5+z$.

O composto **9** assim como o composto **5** pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14). A reprodução do conteúdo da cela unitária se dá na direção $[010]$ e possui os seguintes operadores de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular à direção cristalográfica $[010]$; eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1) na direção cristalográfica $[010]$ e centros de inversão (1) nos vértices, no centro de aresta e no centro da cela unitária. A Figura 31a representa as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁴¹ e a Figura 31b representa a projeção da cela unitária do composto **9**.

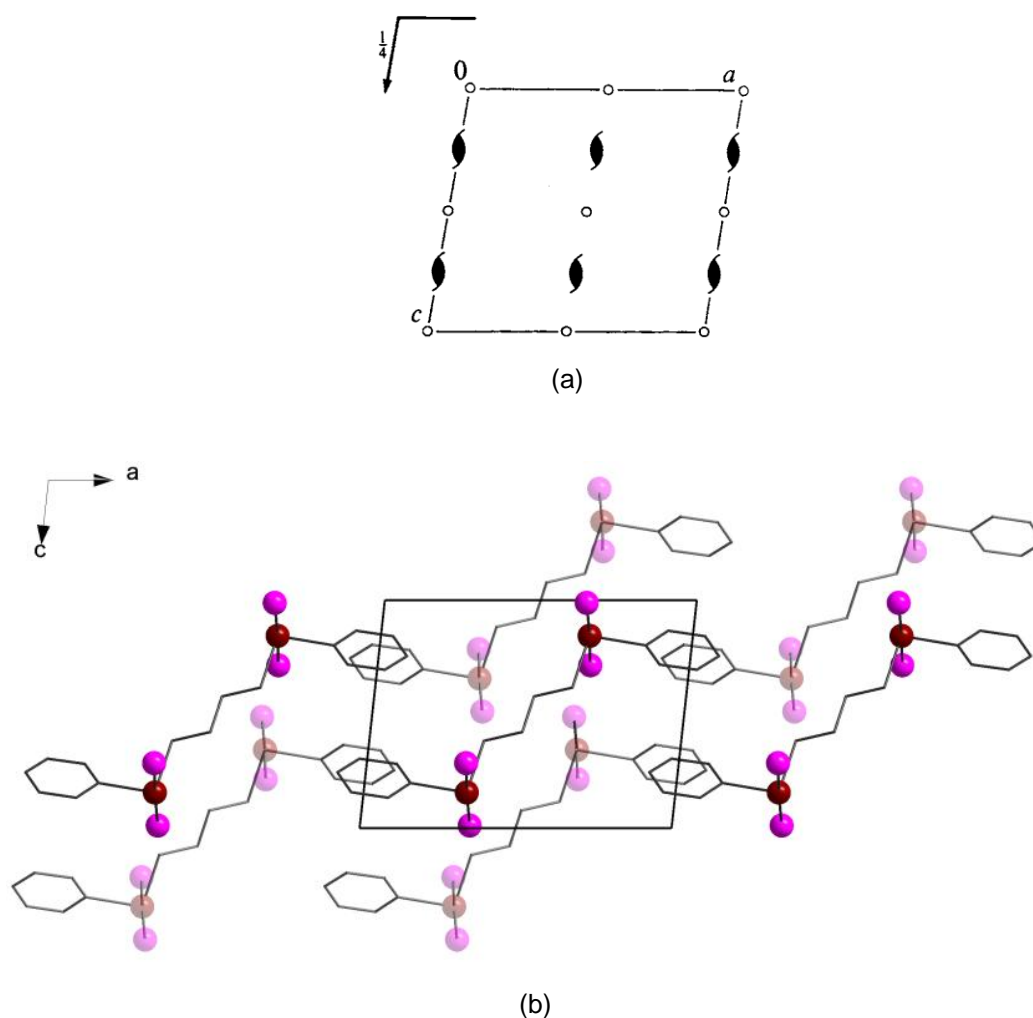


Figura 31. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$, extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴¹ (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **9**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

4.2.5 Discussão da estrutura cristalina do composto **12**

Na Figura 32, tem-se a representação ORTEP³² do composto [(4-MeOC₆H₄TeI₂)₂(μ -C₄H₈)]·CH₂Cl₂ (**12**). Novamente o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de gangorra. Pode-se observar um centro de inversão entre os átomos de C2 e C2a e uma molécula de diclorometano como solvato de cristalização.

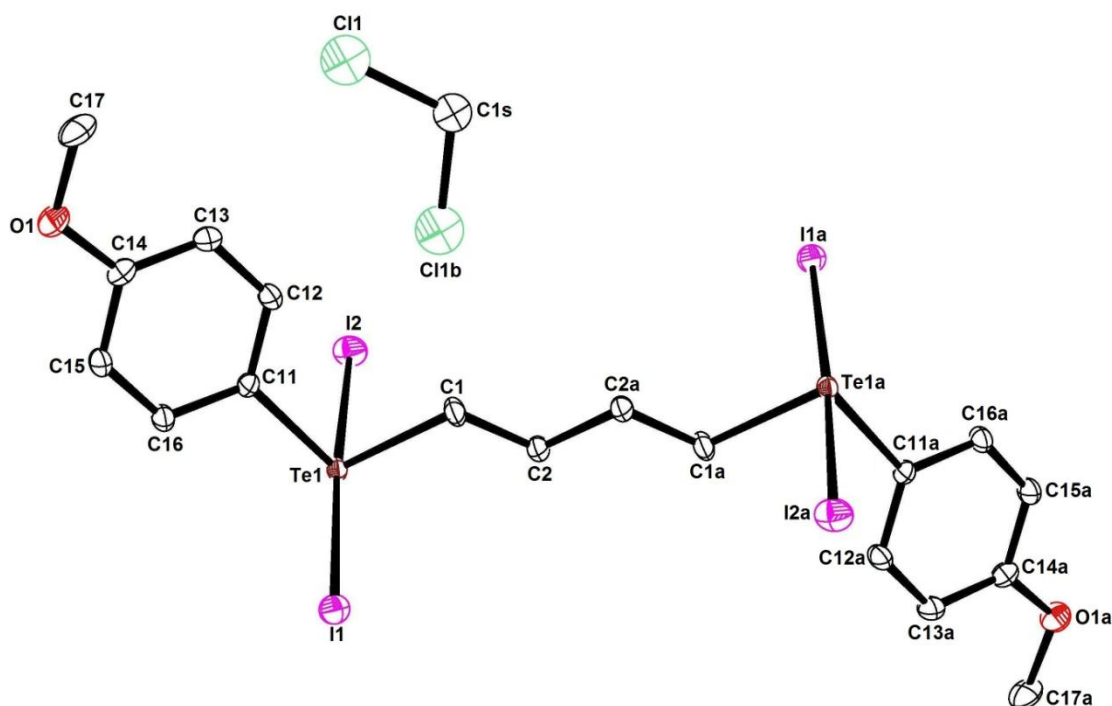


Figura 32. Projeção ORTEP³² do composto [(4-MeOC₆H₄TeI₂)₂(μ -C₄H₈)]·CH₂Cl₂ (**12**). (a) = 1,5-x, 1,5-y, 1-z; (b) = 2-x, y, 0,5-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A análise por difração de raios X do composto **12**, revela que no estado sólido ocorre a formação de um pseudopolímero bidimensional ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *b*, conforme representado na Figura 33. Neste pseudopolímero o átomo de telúrio adota uma geometria octaédrica distorcida. Os átomos de iodo ligados covalentemente ao átomo de telúrio ocupam posições axiais, enquanto que os grupamentos orgânicos e os átomos de iodo conectados por ligações secundárias ocupam posições equatoriais. As distâncias das ligações secundárias são da ordem de 3,865(6)

Å ($\text{Te1}\cdots\text{I2}^b$ e $\text{Te1}^a\cdots\text{I2}^c$) e 3,886(5) Å ($\text{Te1}\cdots\text{I1}^d$ e $\text{Te1}^a\cdots\text{I1}^e$). Os comprimentos e ângulos de ligação significativos estão listados na Tabela 13.

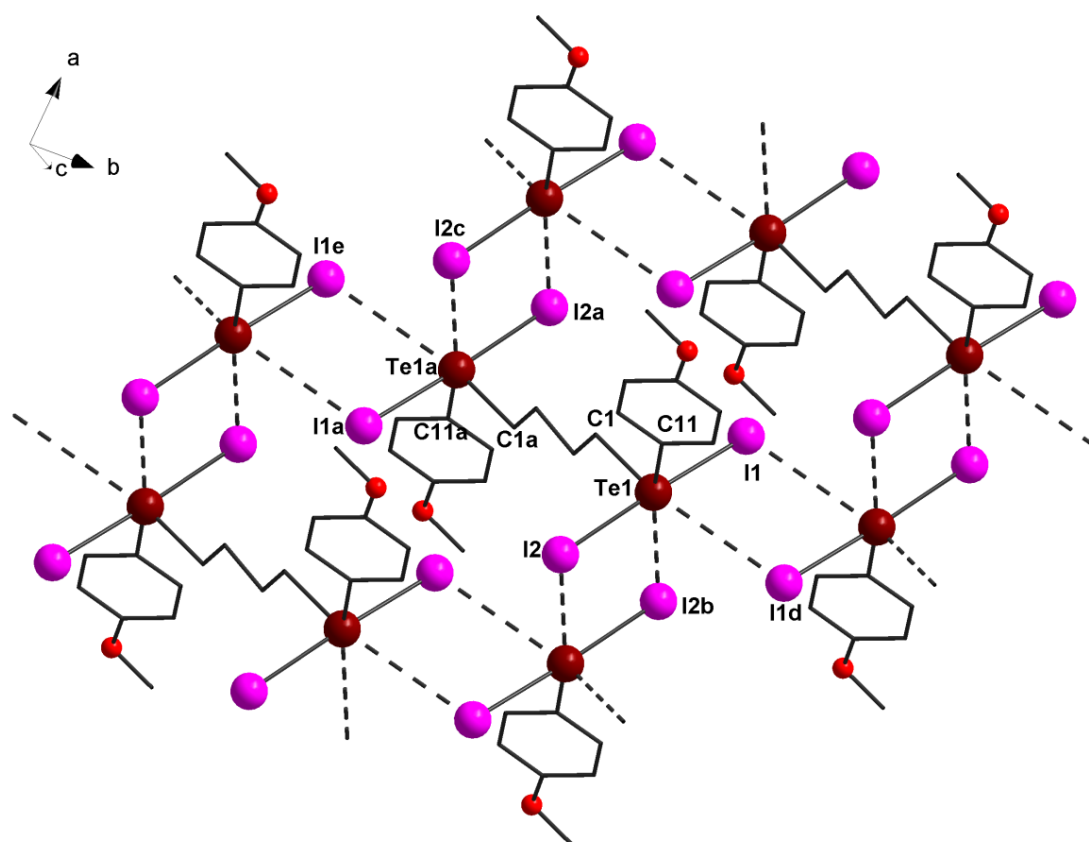


Figura 33. Projeção pseudopolimérica do composto $[(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**12**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = 1,5-x, 1,5-y, 1-z; (b) = 1-x, 2-y, 1-z; (c) = 0,5+x, -0,5+y, z; (d) = 1,5-x, 2,5-y, 1-z, (e) = x, -1+y, z. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato foram omitidos para maior clareza.

Tabela 13. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **12**.

| Comprimentos de Ligação (Å) | | Ângulos de Ligação (°) | |
|-------------------------------|----------|-----------------------------------|------------|
| Te1-I1 | 2,914(6) | C11-Te1-C1 | 93,8(2) |
| Te1-I2 | 2,892(6) | C11-Te1-I2 | 92,47(15) |
| $\text{Te1}\cdots\text{I2}^b$ | 3,865(6) | C1-Te1-I2 | 90,06(18) |
| $\text{Te1}\cdots\text{I1}^d$ | 3,886(5) | C11-Te1-I1 | 93,08(15) |
| Te1-C1 | 2,160(5) | C1-Te1-I1 | 89,69(18) |
| Te1-C11 | 2,108(5) | I2-Te1-I1 | 174,44(17) |
| | | $\text{C11-Te1}\cdots\text{I2}^b$ | 168,64(14) |
| | | $\text{C1-Te1}\cdots\text{I2}^b$ | 97,56(15) |
| | | $\text{I2-Te1}\cdots\text{I2}^b$ | 87,645(15) |
| | | $\text{I1-Te1}\cdots\text{I2}^b$ | 86,890(13) |
| | | $\text{C11-Te1}\cdots\text{I1}^d$ | 93,21(14) |

(continuação)

| Comprimentos de Ligação (Å) | Ângulos de Ligação (°) |
|--|------------------------|
| C1-Te1...I1 ^d | 163,56(18) |
| I2-Te1...I1 ^d | 104,477(16) |
| I1-Te1...I1 ^d | 75,099(13) |
| I2 ^b -Te1...I1 ^d | 75,793(12) |

(b) = 1-x, 2-y, 1-z; (d) = 1,5-x, 2,5-y, 1-z.

O composto **12** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$ (n° 15). A representação sistemática do conteúdo de cela unitária deste composto pode ser prevista pela análise das operações de simetria contidas nesse grupo espacial: centros de inversão, eixos de rotação de ordem 2 (2) e eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1). A Figura 34a representa as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁴¹ e a Figura 34b representa a projeção da cela unitária do composto **12**.

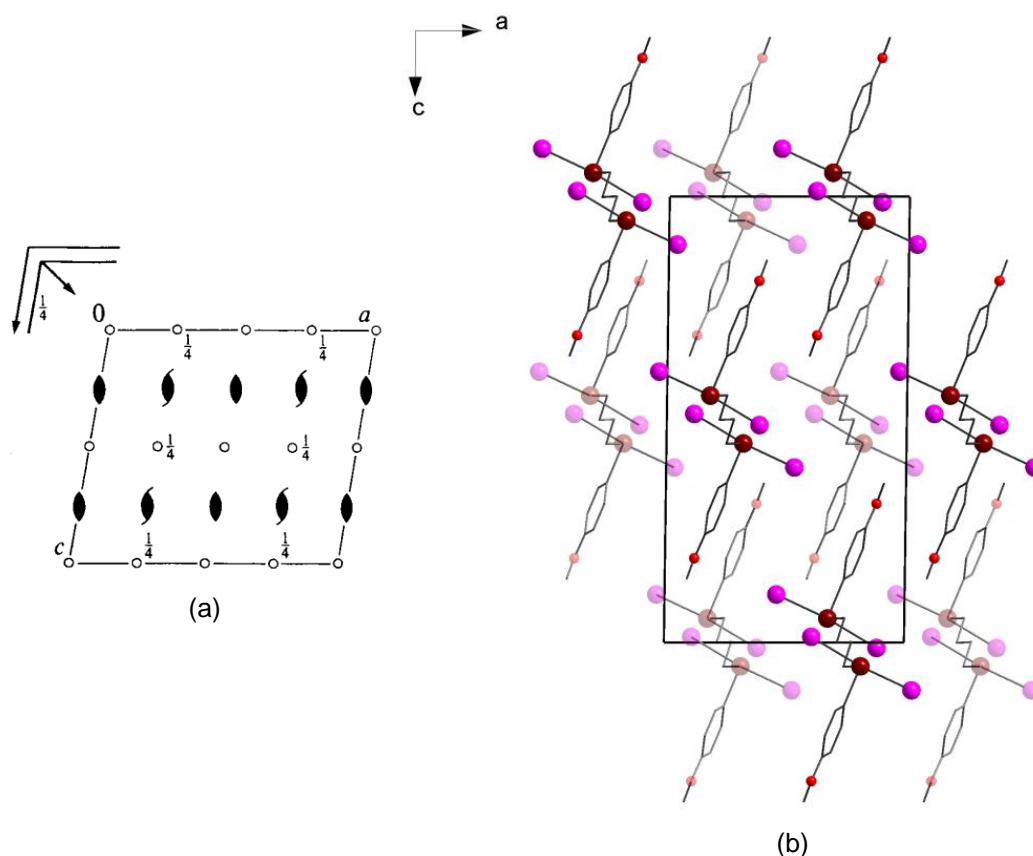


Figura 34. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $C2/c$, extraído da *International Tables for Crystallography*.⁴¹ (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **12**. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato foram omitidos para maior clareza.

4.2.6 Discussão da estrutura cristalina do composto **13**

A representação ORTEP³² do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**13**) está representado na Figura 35. O átomo de telúrio adota uma geometria em forma de gangorra. Observa-se neste composto um centro de inversão entre os átomos de C10 e C10a.

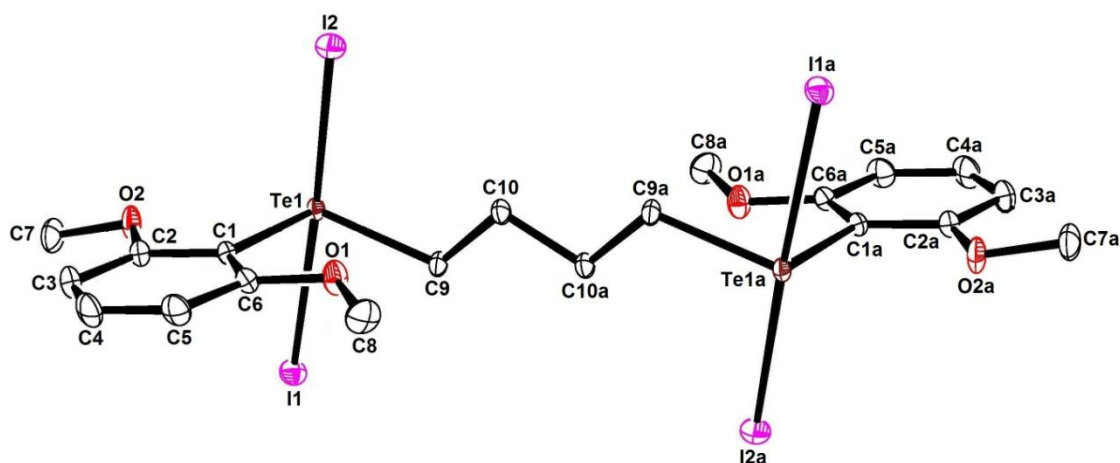


Figura 35. Projeção ORTEP³² do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**13**). (a) = 1-x, 1-y, 1-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A Figura 36 representa o empacotamento cristalino do composto **13**. Pode-se observar a formação de um pseudopolímero tridimensional. O átomo de telúrio adota uma geometria octaédrica distorcida, formada pelas ligações covalentes Te-I e Te-C e pelas ligações secundárias Te...I e Te...O. As distâncias das ligações secundárias são da ordem de 3,747(3) Å (Te1...I2^b e Te1^a...I2^c) e 2,888(2) Å (Te1...O2 e Te1^a...O2^a).

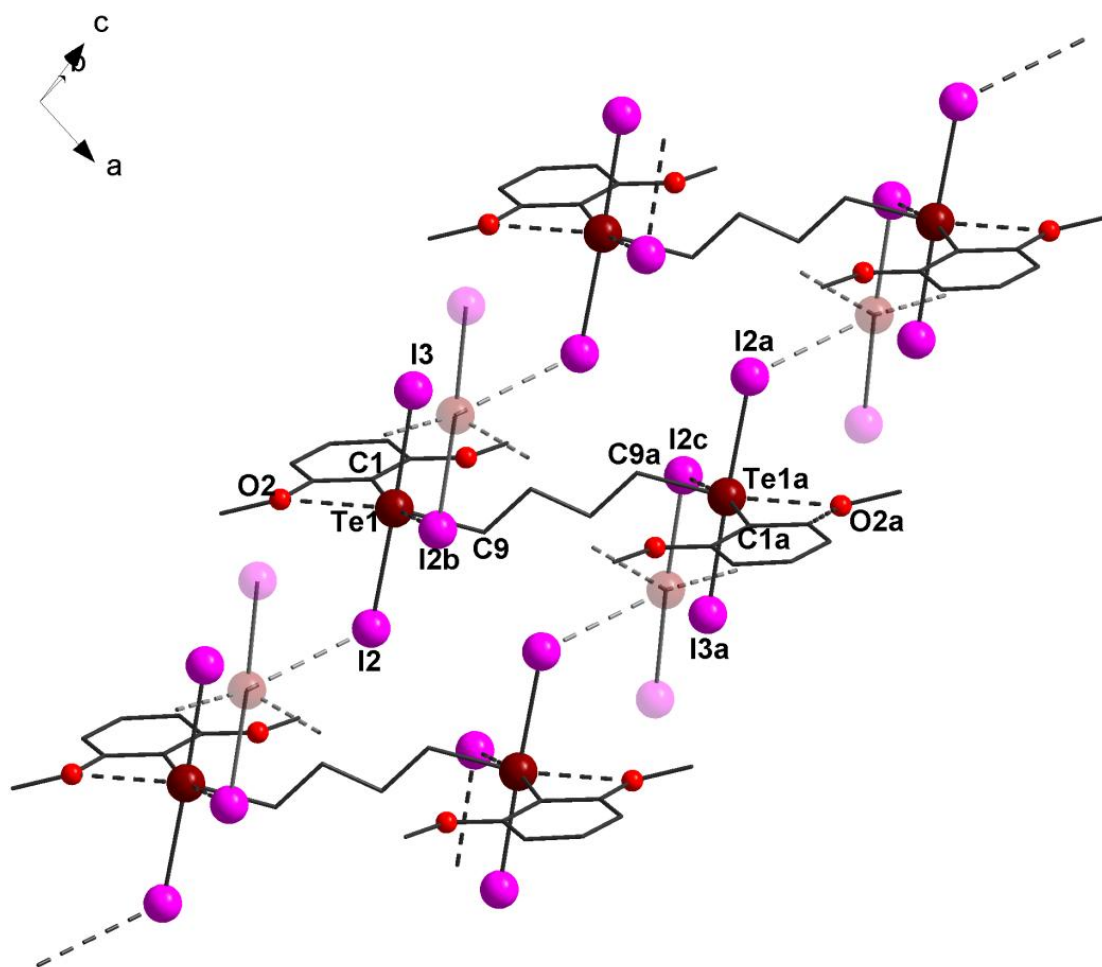


Figura 36. Projeção pseudopolimérica do composto $[(2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{TeI}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8)]$ (**13**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (a) = $1-x, 1-y, 1-z$; (b) = $x, 0,5-y, 0,5+z$; (c) = $1-x, 0,5+y, 0,5-z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Alguns comprimentos e ângulos de ligação mais significativos do composto **13** estão listados na Tabela 14.

Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **13**.

| Comprimentos de Ligação (Å) | | Ângulos de Ligação (°) | |
|-----------------------------|----------|---------------------------|-------------|
| Te1-I2 | 2,980(3) | C1-Te1-C9 | 102,93(12) |
| Te1-I3 | 2,866(3) | C1-Te1-I3 | 88,60(8) |
| Te1-C1 | 2,109(3) | C9-Te1-I3 | 97,08(8) |
| Te1-C9 | 2,167(3) | C1-Te1-I2 | 88,32(8) |
| Te1...I2 ^b | 3,747(3) | C9-Te1-I2 | 84,37(8) |
| Te1...O2 | 2,888(2) | I3-Te1-I2 | 176,825(10) |
| | | I2 ^b ...Te1-I2 | 102,729(7) |

(continuação)

| Comprimentos de Ligação (Å) | Ângulos de Ligação (°) | |
|-----------------------------|---------------------------|-------------|
| | I2 ^b ...Te1-I3 | 80,344(7) |
| | I2 ^b ...Te1-C9 | 78,902(8) |
| | I2 ^b ...Te1-C1 | 168,954(8) |
| | I2 ^b ...Te1-O2 | 129,28(5) |
| | O2...Te1-I2 | 77,264(5) |
| | O2...Te1-I3 | 100,209(5) |
| | O2...Te1-C1 | 52,306(9) |
| | O2...Te1-C9 | 148,980(89) |

(b) = x, 0,5-y, 0,5+z.

O composto **13**, assim como os compostos **5** e **9**, inclui-se no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14). A reprodução do conteúdo da cela unitária se dá na direção $[010]$ e possui os seguintes operadores de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular à direção cristalográfica $[010]$; eixo de rotação-translação de ordem dois (2_1) na direção cristalográfica $[010]$ e centros de inversão (1) nos vértices, no centro de aresta e no centro da cela unitária. A Figura 37a representa as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁴¹ e a Figura 37b representa a projeção da cela unitária do composto **13**.

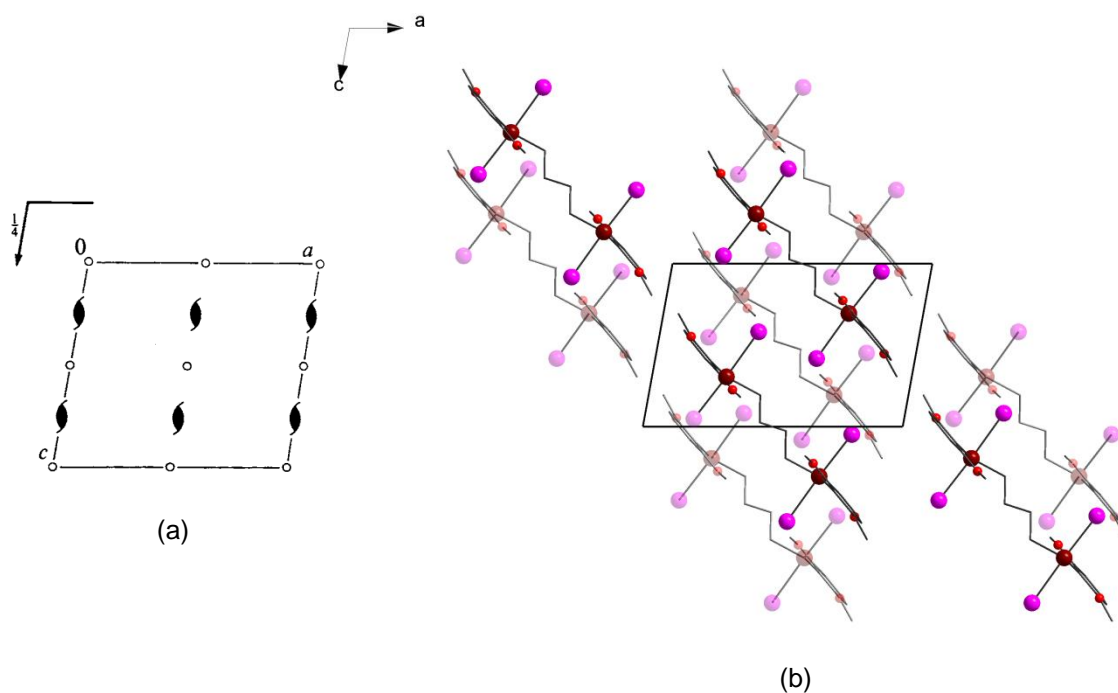


Figura 37. (a) Representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial

$P2_1/c$, extraído da *International Tables for Crystallography*⁴¹ e (b) Representação sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **13**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

A partir da reação dos diteluroéteres com iodo molecular treze novos compostos de iodetos de diteluroéteres foram sintetizados, sendo que 6 destes compostos tiveram sua estrutura determinada por difração de raios X.

A partir destes resultados obtidos e dos objetivos propostos inicialmente, pode-se concluir que:

- A metodologia utilizada para a síntese dos diteluroéteres mostrou-se eficiente uma vez que foram sintetizados dez novos diteluroéteres em rendimentos satisfatórios;
- A partir da síntese e análise estrutural dos diferentes iodetos de diteluroéteres, pode-se concluir que a organização do empacotamento cristalino de cada estrutura pode variar de acordo com a cadeia carbônica entre os átomos de telúrio, os grupamentos R (arila) ligados ao átomo de telúrio e a quantidade de iodo molecular (1 ou 2 equivalentes) utilizado na reação;
- Em haletos de diteluroéteres do tipo $[(\text{PhTeX}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ ($X = \text{Cl}, \text{I}$) pode-se observar a formação de pseudopolímeros unidimensionais como por exemplo o composto $[(\text{PhTeCl}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ sintetizado por Batchelor e colaboradores²² e o composto **(1)** $[(\text{PhTeI}_2)_2(\mu\text{-CH}_2)]$. Entretanto, nos iodetos de diteluroéteres em que a cadeia carbônica é constituída por quatro carbonos, observou-se a formação de pseudopolímeros bi ou tridimensionais (compostos **9**, **12** e **13**);
- Com a mudança do grupamento R de fenila para anéis aromáticos contendo grupamentos doadores em posição *orto*, verificou-se a formação de ligações secundárias entre tais grupamentos doadores e o átomo de telúrio. Observou-se que esses grupamentos exercem

grande influência no empacotamento cristalino da estrutura como, por exemplo, no composto **4**, que no estado sólido ao invés de formar pseudopolímeros, ocorre a formação de uma estrutura unicamente molecular.

- A quantidade de iodo também influencia no empacotamento cristalino. Quando se adicionou um equivalente de iodo para um equivalente do diteluroéter [(PhTe)₂(μ-C₃H₆)] observou-se que para formação de um composto mais estável ocorreu a inserção de um átomo de oxigênio entre os átomos de telúrio com formação de um anel de seis membros (composto **5**). Esse fato poderia ser explicado devido a maior estabilidade de compostos de Te (IV) ao invés da formação uma molécula assimétrica com um átomo de Te (IV) e um átomo de Te (II).

5.2 Perspectivas

Como perspectiva futura em relação ao trabalho desenvolvido, pretende-se utilizar os diteluroéteres como ligantes para complexação com metais de transição, já que não existem muitos exemplos desta classe de compostos na literatura.

Outra perspectiva futura é testar a estabilidade dos iodetos de diteluroéteres frente a reagentes do tipo AgPF_6 ou AgSbF_6 , com a finalidade de formar compostos em que o átomo de telúrio adquira uma carga positiva, a qual poderia ser contrabalanceada por um ânion como por exemplo PF_6^- ou SbF_6^- .

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. (a) Shriver D. F. Atkins P. *Química Inorgânica*, 4ª ed., Bookman, Porto Alegre, **2008**.
(b) Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*, 4ª ed., Edgard Blucher, São Paulo, **1997**.
2. (a) Basmadjian, G. P.; Parker, G. R.; Magarian, R. A.; Kirschner, A. S.; Ice, R. D. *J. Label. Comp. Radiopharmaceuticals* **1979**, 16, 33.
(b) Bube, R. H. *An. Rev. Mat. Science* **1990**, 20, 19.
(c) Zeni G.; Lüdtke D. S.; Panatieri R. B.; Braga A. L. *Chem. Rev.* **2006**, 106(3),1032.
3. Patai, S.; Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium compounds*, vol. 1, John Wiley and Sons, New York, **1986**.
4. Zukerman-Spector, J.; Haiduc, I. *Phosp. Sulfur and Silicon*. **2001**, 171, 73.
5. Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
6. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
7. Lehn, J. M. *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871.
8. Guha, S.; Drew, M. G. B.; Banerjee, A. *Cryst. Grow. Des.* **2010**, 10, 4716.
9. Manke, D. R.; Nocera, D. G. *Polyhedron* **2006**, 25, 493.
10. Cram, D.; Cram, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 8.

11. Fraga, S.; Karwoski, J.; Saxena, K. M. S. *Handbook of Atomic Data*, Elsevier, Amsterdam, Países Baixos, **1976**.
12. McCullough, S. D.; Knoble, C. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2728.
13. www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/table.php4#symbol. Pesquisa realizada em 26 de outubro de 2011, às 16:30 horas.
14. Bird, H. P.; Kumar, V.; Pant, B. C. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2487.
15. Lang, E. S.; Ledesma, G. N.; Abram, U. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2092.
16. Petragnani, N.; Catellanos, L. T.; Wynne, K. J.; Maxwell, W. J. *Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 295.
17. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Ledesma, G. N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1524
18. Santos, S. S.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3081.
19. Alcock, N. W.; Harrison, W. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 869.
20. Wada, M.; Asahara, M.; Tanaka, M.; Erabi, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3493.
21. Cambridge Crystallographic Data Centre, *CSD - Cambridge Structural Database*, ConQuest Version 1.13. Pesquisa realizada em 28 de outubro de 2011, às 15:30 horas.
22. Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Jones, C. H. W.; Sharma, R. D. *Organometallics* **1987**, *6*, 2164.

23. Dakternieks, D.; O'Connell, J.; Tiekink, E. R. T. Z. *Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2000**, 215, 87.
24. Singh, A. K.; Kadarkaraisamy, M.; Drake, J.E.; Butcher, R. J. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 304, 45.
25. Barton, A. J.; Levason, W.; Reid, G.; Tolhurst, V. A. *Polyhedron* **2000**, 19, 235.
26. Hesford, M. J.; Hill, N. J.; Levason, W.; Reid, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1006.
27. Jones, C. H. W.; Sharma R. D. *Organometallics* **1986**, 5, 805.
28. Hope, E. G.; Kemmitt, T.; Levason, W. *Organometallics* **1988**, 7, 78.
29. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª edição, Pergamon Press, Grã Bretanha, **1988**.
30. Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.
31. Sheldrich, G. M. SHELX-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Alemanha, **1997**.
32. Farrujia, L. J.; "ORTEP 3 Program for Ellipsoid of Crystal Structures" *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30.
33. Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 1028. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System".
34. Petragnani, N. *Best Synthetic Methods: Tellurium in Organic Synthesis*, 1ª edição, Academic Press, Londres, **1994**.

35. Engman, L.; Persson, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 71.
36. Chieffi, A.; Menezes, P. H.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1997**, 16, 809.
37. Ouchi, A.; Hyugano, T.; Liu, C. *Organic Letters* **2009**, 11, 4870.
38. Faoro, E.; Oliveira G. M. de; Lang, E. S.; Pereira, C. B. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 807.
39. Patai, S.; Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*; vol. 2, John Wiley and Sons, New York, **1987**.
40. Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2^a ed., Oxford Science Publications, Oxford, **2001**.
41. Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, 5^a edição, The International Union of Crystallography – Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, **2005**.

7 ANEXO – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

ANEXO – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

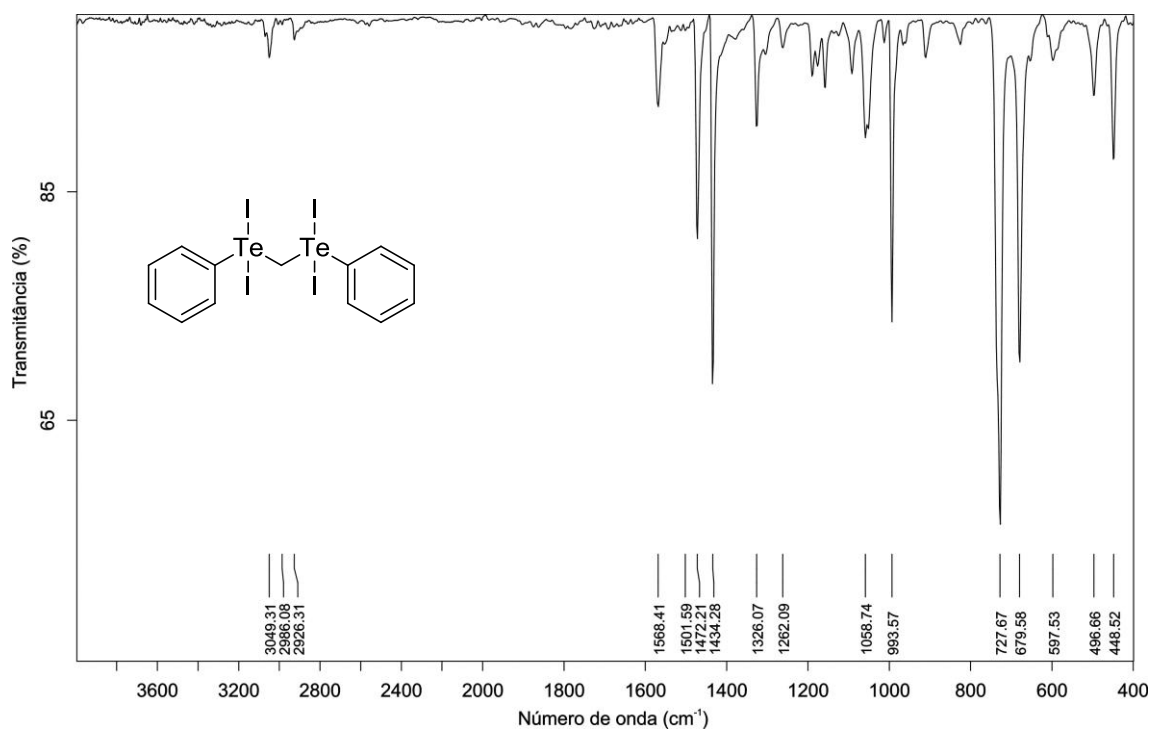


Figura A 1. Espectro de infravermelho para o composto 1.

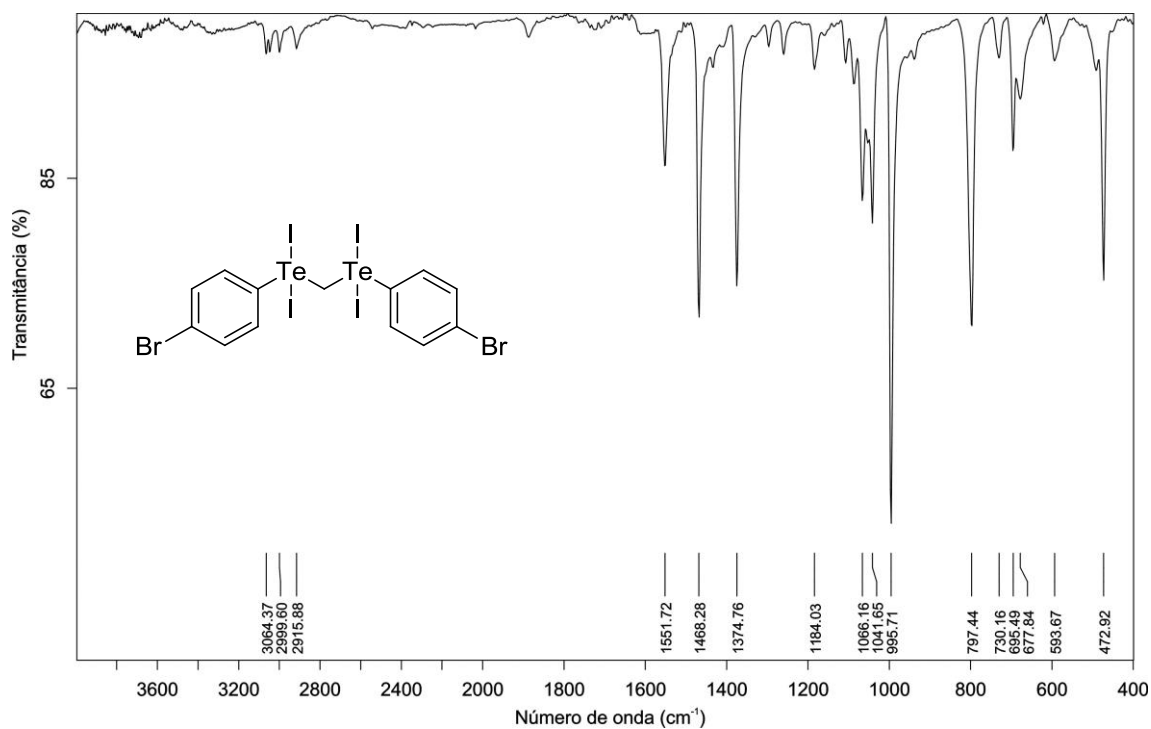


Figura A 2. Espectro de infravermelho para o composto 2.

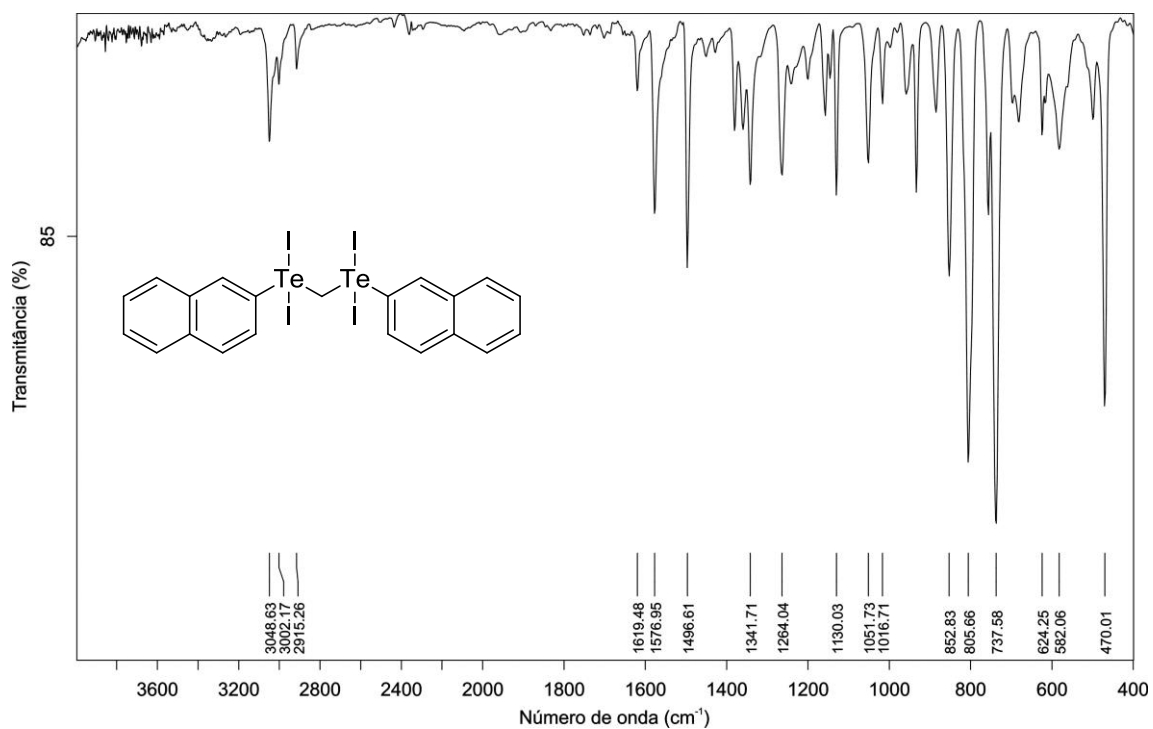


Figura A 3. Espectro de infravermelho para o composto 3.

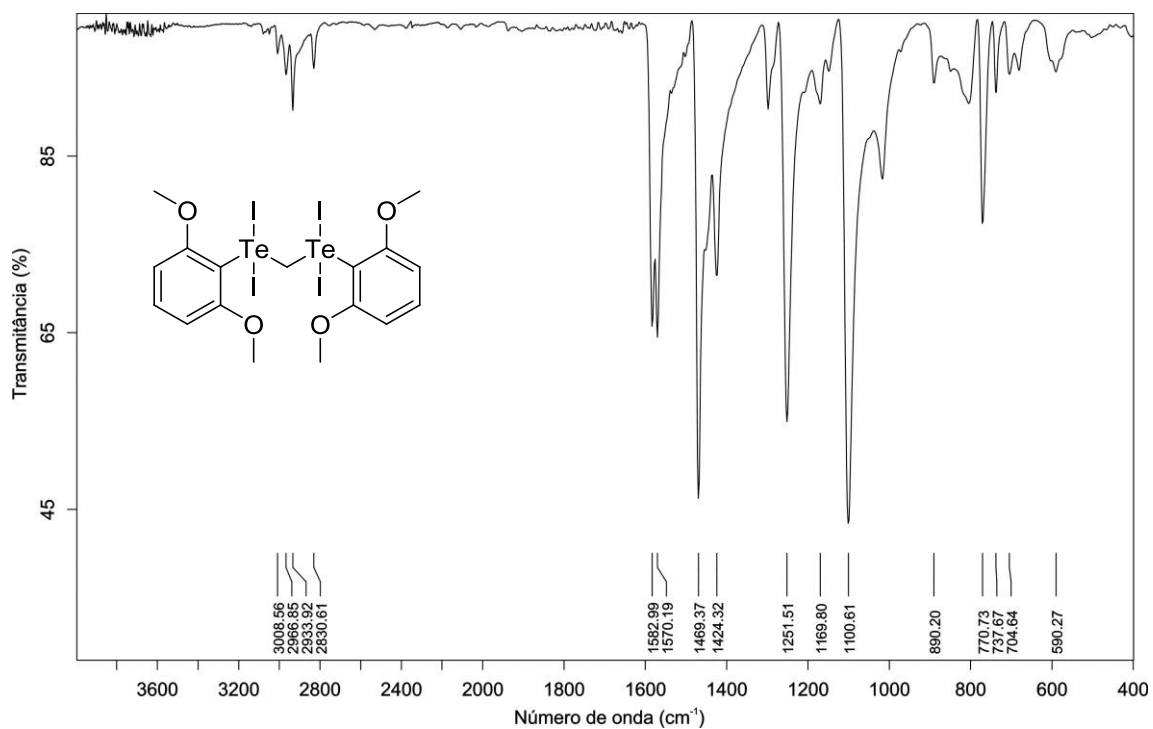


Figura A 4. Espectro de infravermelho para o composto 4.

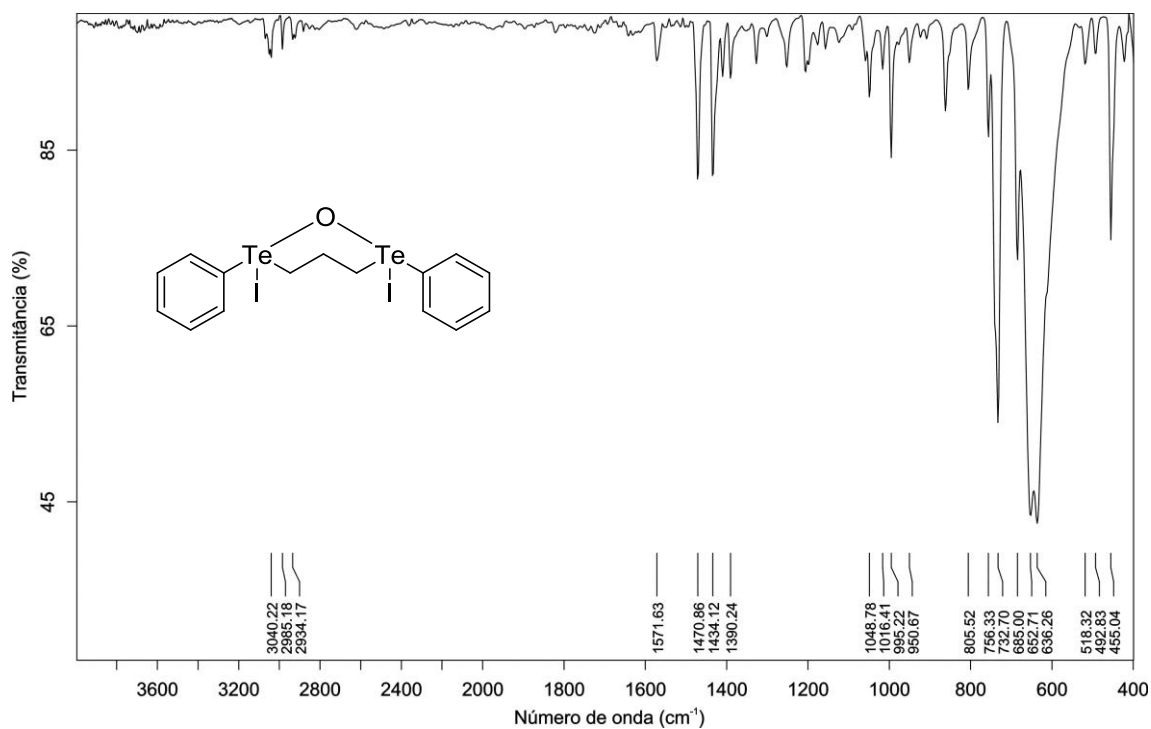


Figura A 5. Espectro de infravermelho para o composto 5.

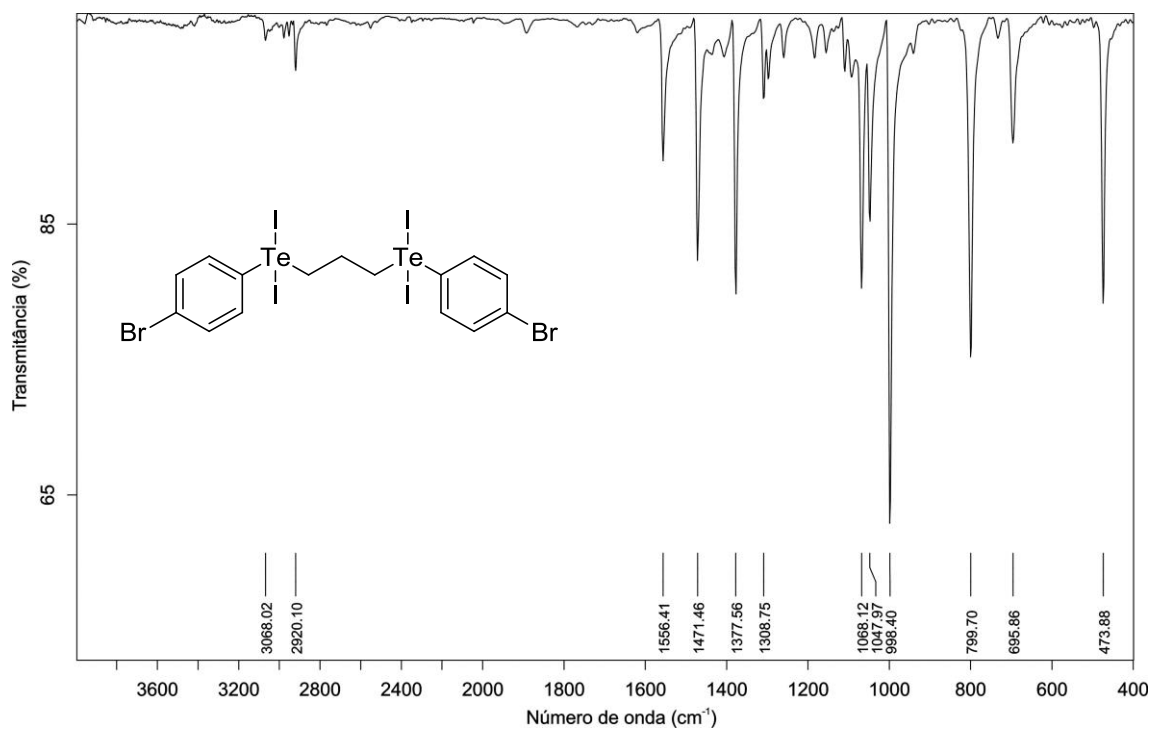


Figura A 6. Espectro de infravermelho para o composto 6.

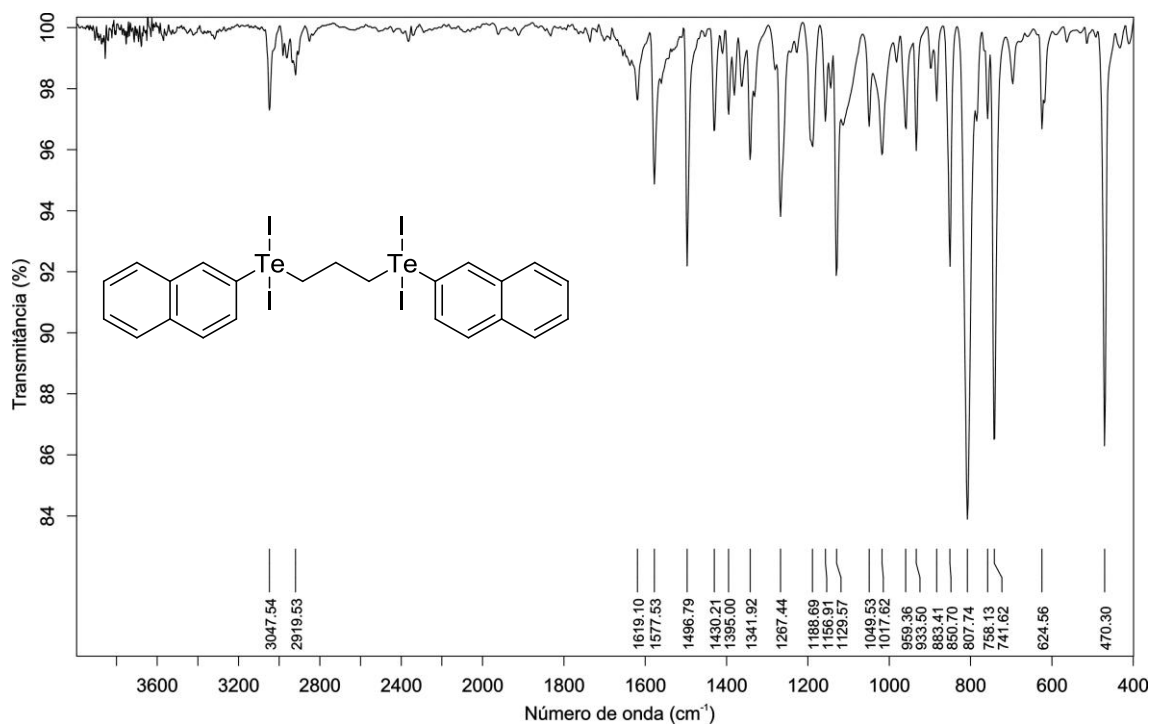


Figura A 7. Espectro de infravermelho para o composto 7.

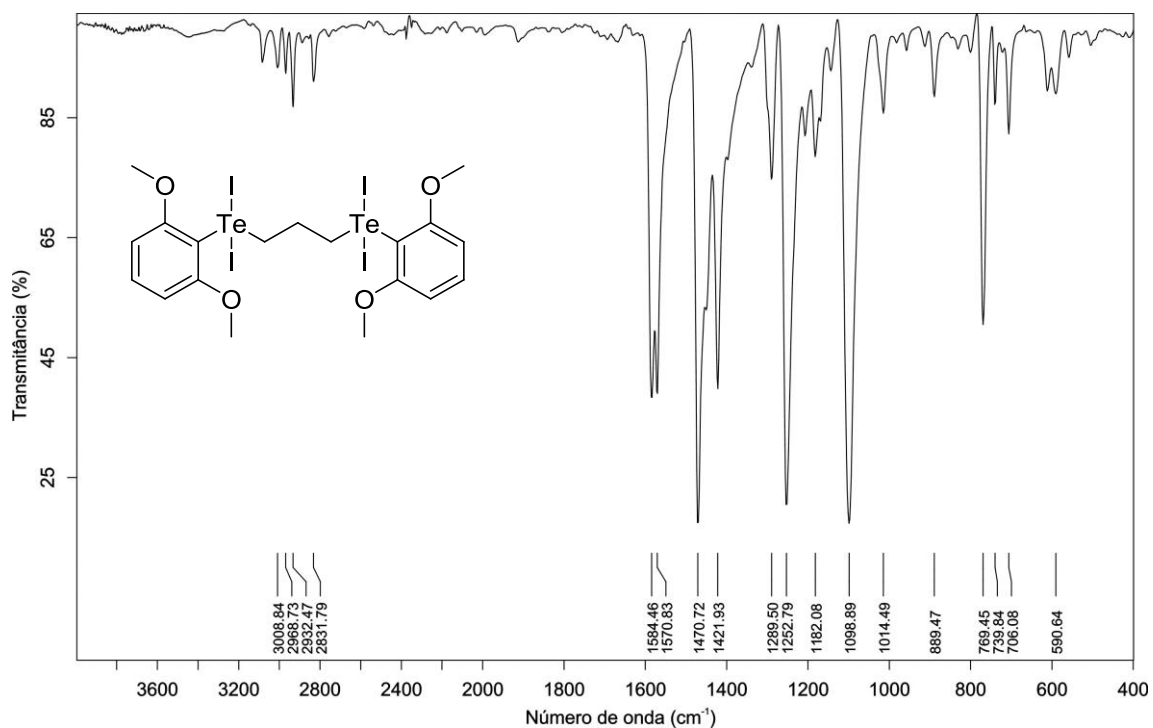


Figura A 8. Espectro de infravermelho para o composto 8.

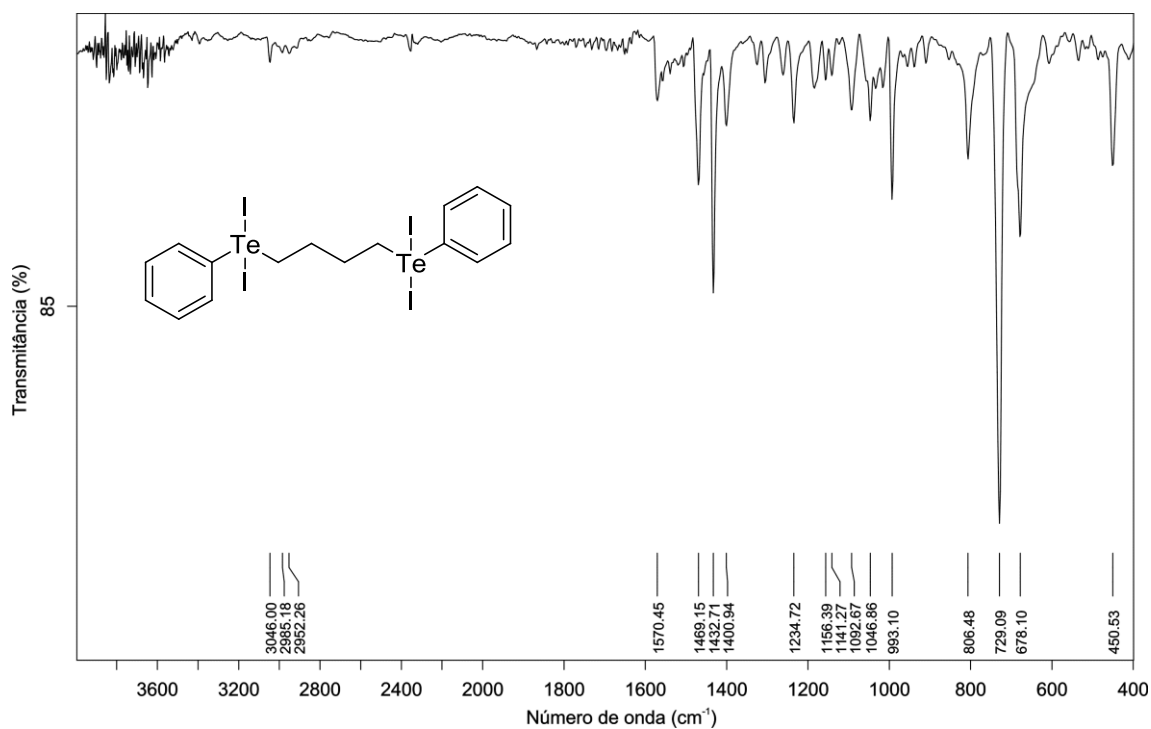


Figura A 9. Espectro de infravermelho para o composto 9.

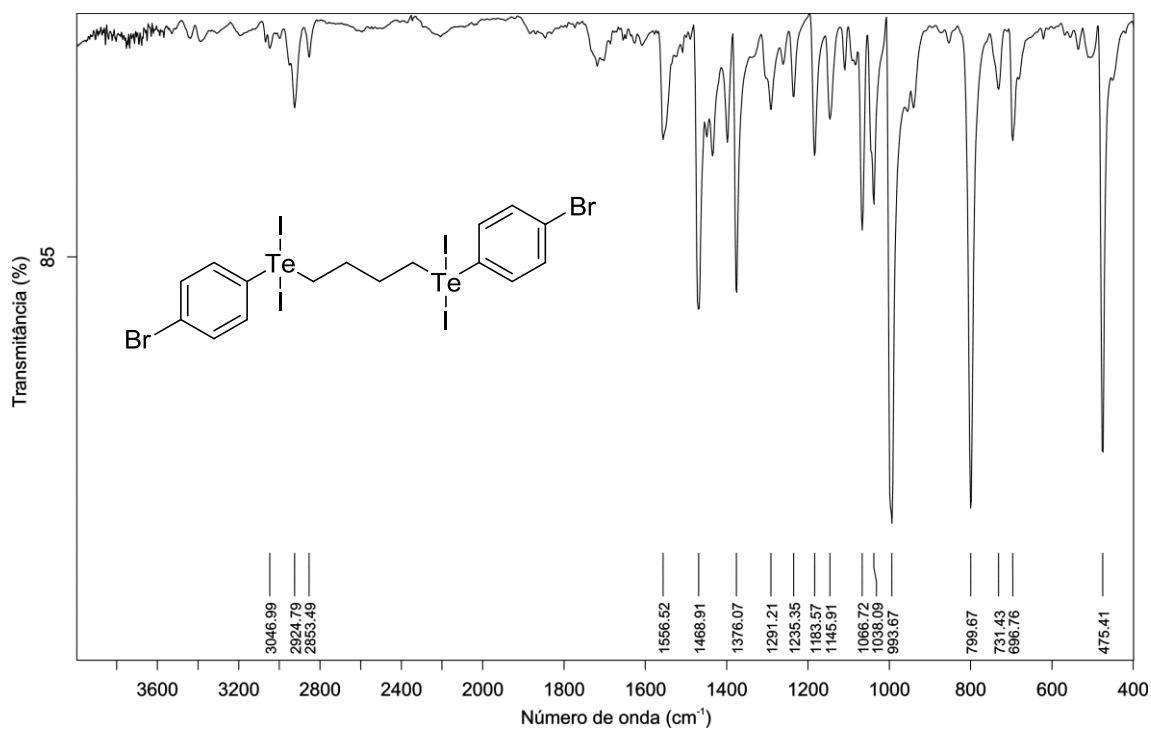


Figura A 10. Espectro de infravermelho para o composto 10.

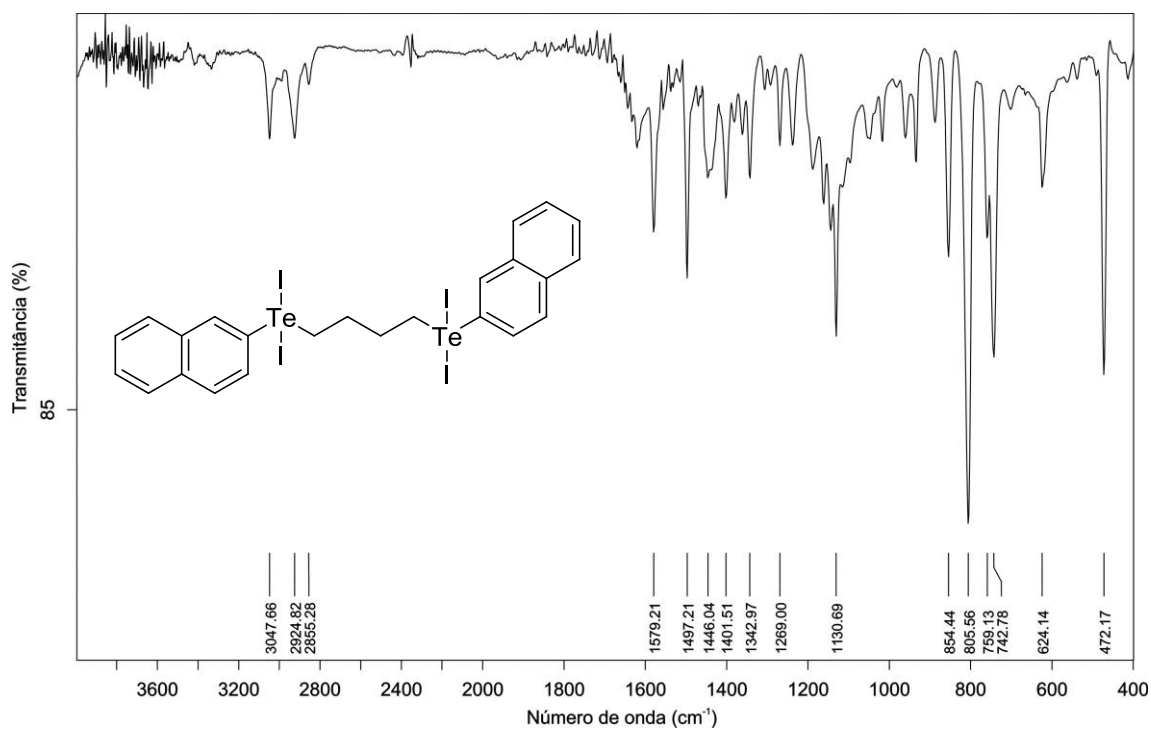


Figura A 11. Espectro de infravermelho para o composto 11.

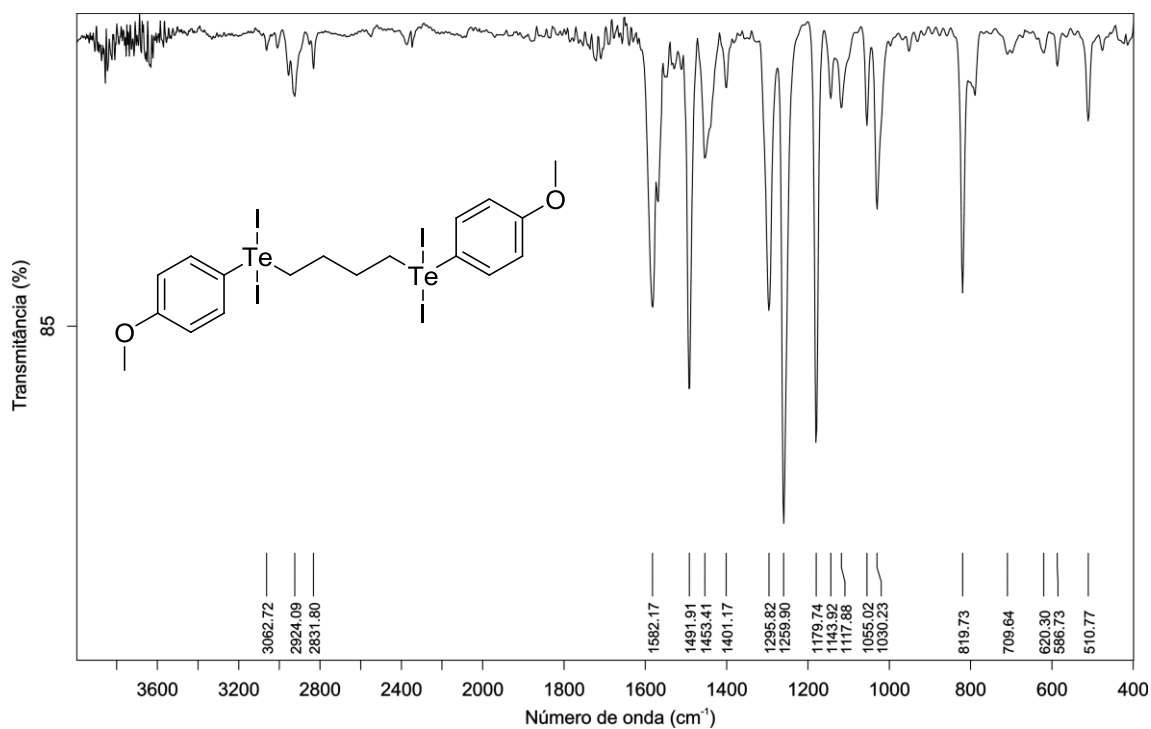


Figura A 12. Espectro de infravermelho para o composto 12.

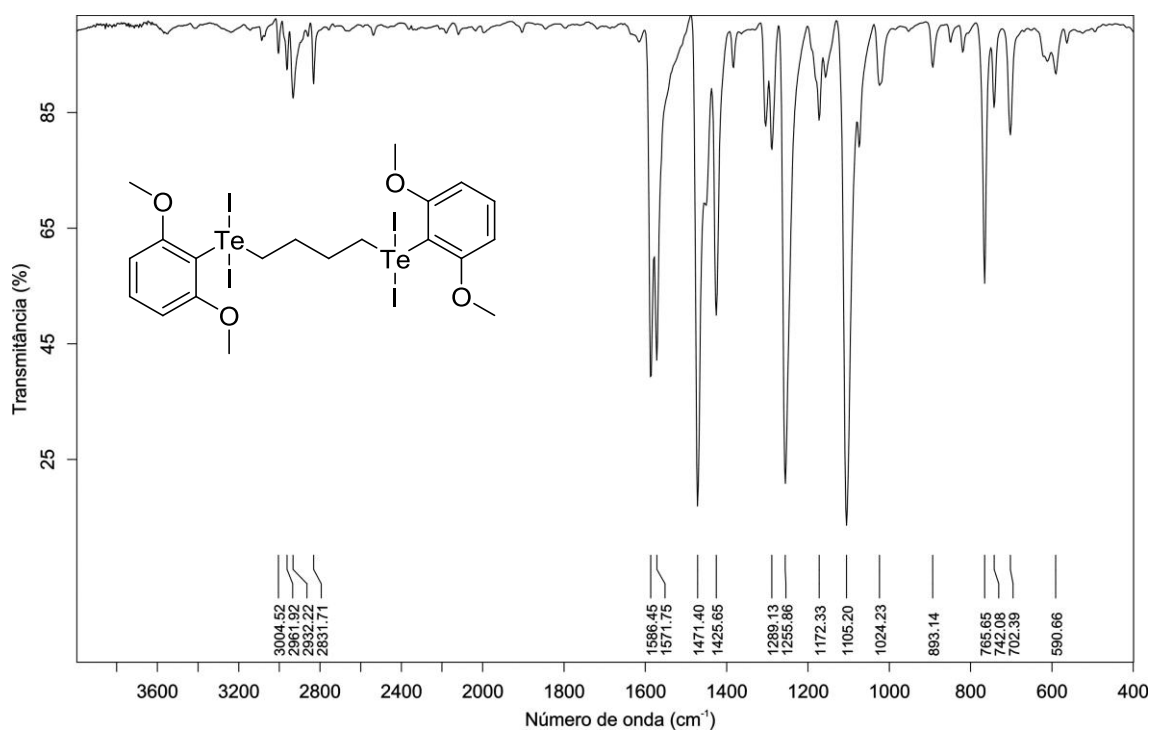


Figura A 13. Espectro de infravermelho para o composto 13.