

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

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE POLÍMEROS
DE COORDENAÇÃO E COMPOSTOS
MOLECULARES DERIVADOS DE $\text{Hg}(\text{TeAr})_2$**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Poliana Reckziegel

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO E COMPOSTOS MOLECULARES
DERIVADOS DE Hg(TeAr)₂**

Poliana Reckziegel

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

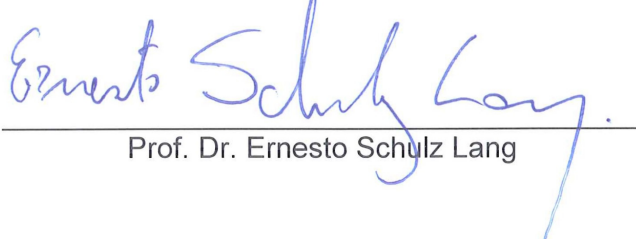
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**Síntese e Análise Estrutural de Polímeros de Coordenação e
Compostos Moleculares Derivados de Hg(TeAr)₂**

elaborada por
Poliana Reckziegel

como requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang



Prof^a. Dr^a. Aline Joana Rolina Wohlmuth dos Santos



Prof^a. Dr^a. Lenice de Lourenço Marques

Santa Maria, 27 de Julho de 2012

*À minha família, origem e destino de toda conquista,
fonte de amor, compreensão
e apoio incondicional*

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida, pela liberdade de optar e lutar pelas conquistas e realizações.

Aos meus pais Traudi e Sergio pela amizade, carinho, apoio, compreensão e também pelas cobranças ao longo do meu desenvolvimento. Se cheguei até aqui, devo à firmeza e aos valores aprendidos ao longo da nossa história.

Às minhas irmãs Paloma e Edernise pela amizade, apoio, e compreensão, mas acima de tudo, por me ensinarem a amar as coisas mais simples da vida.

Ao meu namorado Neuro por estar ao meu lado em todos os momentos, participando de meus sonhos e objetivos com amor, paciência e incentivo nas horas difíceis.

Ao Prof. Ernesto Schulz Lang orientador deste trabalho, pelos ensinamentos que me foram proporcionados, transmitindo conceitos, teorias e conhecimento, mas, sobretudo, pela amizade.

Ao Prof. Davi Fernando Back pela amizade, pelo conhecimento transmitido, e por me ensinar a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Às Professoras Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos e Lenice de Lourenço Marques integrantes da Comissão Examinadora, que gentilmente aceitaram o convite de contribuir com sugestões para a qualificação do trabalho e finalmente com a avaliação dele.

Às amigas e colegas Cristiéli e Roberta, agradeço pela amizade, companheirismo e aprendizado nos estudos em grupo. Levo comigo seus modelos de ser e agir, no sentido pessoal e profissional.

Aos amigos e colegas do LMI, obrigada pelas escutas, trocas, reflexões, apoio e descontração nesse processo todo, tornando assim os dias melhores.

Aos muitos professores que, participaram e colaboraram com minha formação, me mostrando que a construção do conhecimento apenas é válida quando existem pessoas com as quais possamos compartilhá-lo.

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

A todos que me deram a oportunidade de ir muito mais longe do que eu achei que poderia, contribuindo de algum modo para que este dia chegasse.

Aos órgãos de fomento CAPES (pela bolsa concedida), CNPq e FAPERGS por incentivar e auxiliar a realização deste trabalho.

*“Se amanhã o que eu sonhei não for bem aquilo,
eu tiro um arco-íris da cartola.
E refaço. Colo. Pinto e bordo.
Porque a força de dentro é maior.
Maior que todo mal que existe no mundo.
Maior que todos os ventos contrários.
É maior porque é do bem.
E nisso, sim, acredito até o fim.”*

Caio Fernando Abreu

*Eu não vou desistir:
missão dada, parceiro,
é missão cumprida!*

Capitão Nascimento

RESUMO

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

Síntese e análise estrutural de polímeros de coordenação e compostos moleculares derivados de $\text{Hg}(\text{TeAr})_2$.

AUTOR: POLIANA RECKZIEGEL

ORIENTADOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 27 de julho de 2012.

Este trabalho apresenta o estudo relacionado à síntese e a caracterização estrutural de novos polímeros de coordenação e compostos moleculares derivados de $\text{Hg}(\text{TeAr})_2$. Utilizou-se como reagentes de partida alguns $\text{Hg}(\text{TeAr})_2$, considerados blocos de montagem básicos para síntese inorgânica, e ditioligantes do tipo carbamato e fosfato, uma vez que estes são de extrema versatilidade na complexação a elementos de transição. Os compostos obtidos foram: $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_n$ (**1**), $[\text{Hg}(\text{TePh})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}]_n$ (**2**), $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_n$ (**3**), $[\text{Hg}_2(\text{Tedmb})_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]_n$ (**4**), $[\text{Hg}(\text{dmb})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ (**5**), $[\text{Hg}(\text{Temes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_n$ (**6**) e $[\text{Hg}(\text{mes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ (**7**), sendo possível efetuar um estudo estrutural de todos esses compostos, utilizando como ferramenta principal o método de difração de raios X em monocristal, além da espectroscopia de infravermelho e análise elementar. A partir da análise estrutural desses compostos pode-se concluir que a organização do empacotamento cristalino e a formação de estruturas supramoleculares depende imensamente da escolha de ligantes adequados, sendo possível desta forma um controle sobre o acoplamento entre as unidades mínimas geradas, possibilitando a obtenção de sistemas realmente poliméricos ou moleculares.

Palavras-chave: arilteluroolato de mercúrio, polímero de coordenação, difração de raios X.

ABSTRACT

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

Synthesis and structural analysis of coordination polymers and molecular compounds derived from Hg(TeAr)₂.

AUTHOR: POLIANA RECKZIEGEL

ACADEMIC ADVISOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Place and Date: Santa Maria, July 27th 2012.

This work presents a study related to the synthesis and structural analysis of coordination polymers and molecular compounds derived from Hg(TeAr)₂. Was used as starting reagents some Hg(TeAr)₂, considered basic building blocks for synthesis inorganic, and dithioligands of the type carbamate and phosphate, since they are extremely versatile in complexation to transition elements. The compounds obtained were: [Hg(TePh)(S₂CNEt₂)_n] (1), [Hg(TePh){S₂P(OEt)₂}]_n (2), [Hg(TePh)(S₂CNC₄H₈)]_n (3), [Hg₂(Tedmb)₂(S₂CNC₄H₈)₂]_n (4), [Hg(dmb)(S₂CNC₄H₈)] (5), [Hg(Temes)(S₂CNC₄H₈)]_n (6) e [Hg(mes)(S₂CNC₄H₈)] (7), being can perform a structural study all these compounds, using as the main tool method the X-ray diffraction in sigle crystal, in addition to infrared spectroscopy and elemental analysis. Based on the structural analysis of these compounds can be concluded that the organization of crystal packing and the formation of supramolecular structures depends largely on the choice of appropriate ligands, being can thus control over the coupling between the minimum units generated, making possible to obtain systems really polymeric or molecular.

Keywords: mercury aryltelurolate, coordination polymer, X-ray diffraction.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ar	aril
Ph	fenil
dmb	2,6-dimetoxibenzeno
mes	mesitil, 2,4,6-trimetilbenzeno
dedtc	dietilditiocarbamato
dedtp	dietilditiofosfato
L	ligante
M	metal
IV	infravermelho

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Diagrama de orbitais atômicos da camada de valência para o átomo de Telúrio.....	21
Esquema 2. Reações para obtenção do $(\text{TePh})_2$	54
Esquema 3. Reações para obtenção do $(\text{Tedmb})_2$	55
Esquema 4. Reações para obtenção do $(\text{Temes})_2$	56
Esquema 5. Reação para obtenção do $\text{Hg}(\text{TePh})_2$	57
Esquema 6. Reação para obtenção do $\text{Hg}(\text{Tedmb})_2$	58
Esquema 7. Reação para obtenção do $\text{Hg}(\text{Temes})_2$	58
Esquema 8. Reação para obtenção do $\text{Hg}(\text{dedtc})_2$	59
Esquema 9. Reação para obtenção do $\text{Hg}(\text{dedtp})_2$	59
Esquema 10. Reação para obtenção do composto 1	61
Esquema 11. Reação para obtenção do composto 2	62
Esquema 12. Reação para obtenção do composto 3	63
Esquema 13. Reação para obtenção do composto 4	64
Esquema 14. Reação para obtenção do composto 5	65
Esquema 15. Reação para obtenção do composto 6	66
Esquema 16. Reação para obtenção do composto 7	67
Esquema 17. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 1 – 7	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução no número de publicações descrevendo o desenvolvimento e estudo de polímeros de coordenação de telúrio.....	23
Figura 2. Evolução no número de publicações descrevendo o desenvolvimento e estudo de polímeros envolvendo mercúrio e telúrio.....	24
Figura 3. Evolução no número de publicações descrevendo o desenvolvimento e estudo de compostos derivados de telúrio.....	28
Figura 4. Representação estrutural do composto $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{Hg}-\text{TePh})_2]_n$ mostrando os átomos vizinhos à unidade assimétrica. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	30
Figura 5. Representação da estrutura polimérica bidimensional do composto $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{Hg}-\text{TePh})_2]_n$ ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	31
Figura 6. Representação da estrutura polimérica bidimensional do composto $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]_n$ no plano <i>ab</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	33
Figura 7. Representação da estrutura polimérica do composto $[\text{Hg}_4(\text{TePh})_7\text{IPy}]_n$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	34
Figura 8. Representação da estrutura polimérica do composto $[\text{Hg}_{11}(\text{TePh})_{18}\text{Te}_2\text{Py}_3]_n \cdot n\text{Py}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	35
Figura 9. Representação da derivatização de ligantes carbamatos e fosfatos em seus respectivos ditioligantes.....	36
Figura 10. Representação da estrutura molecular do composto $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2][\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	37
Figura 11. Representação da estrutura molecular do composto $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2][\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	38

- Figura 12.** Representação dos agregados supramoleculares diméricos formados através das interações intermoleculares $\text{Te}\cdots\text{S}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 39
- Figura 13.** Representação estrutural do complexo catiônico $\{[\text{Te}^{\text{IV}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)\}_3] 0.5[\text{Te}^{\text{II}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+\}$. O contra íon e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 40
- Figura 14.** Representação estrutural do complexo catiônico $\{[\text{Te}^{\text{IV}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)\}_3] 0.5[\text{Te}^{\text{II}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+\}$ ilustrando as interações $\text{Te}\cdots\text{Te}$ e $\text{S}\cdots\text{Te}$. O contra íon e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 41
- Figura 15.** Representação estrutural do complexo catiônico $\{[\text{Te}^{\text{IV}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3] [\text{Te}^{\text{II}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+\}$. O contra íon e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 42
- Figura 16.** Representação estrutural do complexo catiônico $\{[\text{Te}^{\text{IV}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3] [\text{Te}^{\text{II}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+\}$ ilustrando as interações $\text{Te}\cdots\text{Te}$ e $\text{S}\cdots\text{Te}$. O contra íon e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 43
- Figura 17.** Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_8(\mu\text{-}^n\text{prTe})_{12}\text{Br}_6(\mu\text{-Br})^3]^{3-}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 45
- Figura 18.** Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4(\text{TePh})_{16}]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 46
- Figura 19.** Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{Te}(\text{TePh})_{14}]_2$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 46
- Figura 20.** Representação estrutural desordenada do *cluster* $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{Te}(\text{TePh})_{14}]_2$, mostrando a ponte $\mu\text{-Te}$ em duas posições (Te15 e Te16), gerando uma estrutura pseudopolimérica na direção do eixo cristalográfico *c*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 47
- Figura 21.** Representação da estrutura molecular do *cluster* aniônico $[\text{Hg}_8\text{Te}(\text{TePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 48
- Figura 22.** Representação da estrutura molecular do composto $\text{M}(\text{TePPr}^i_2\text{NPPr}^j_2)_2$, onde 1a (M=Zn), 1b (M=Cd) e 1c (M=Hg). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza..... 49

Figura 23. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto [Hg(TePh)(S ₂ CNEt ₂)]. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.....	77
Figura 24. Representação da estrutura polimérica do composto [Hg(μ-TePh)(μ-S ₂ CNEt ₂)] _n (1). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = 2-x+y, 1-x, 0,33333+z; (") = 1-y, -1+x-y, -0,33333+z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	78
Figura 25. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária vinculada ao grupo espacial <i>P3</i> ₂ , (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 1 na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.....	80
Figura 26. Espectro de infravermelho do composto 1	81
Figura 27. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto [Hg(TePh){S ₂ P(OEt) ₂ }. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.....	82
Figura 28. Representação da estrutura polimérica do composto [Hg(μ-TePh){μ-S ₂ P(OEt) ₂ }] _n (2). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = 4-x+y, 2-x, -0,33333+z; (") = 2-y, -2+x-y, 0,33333+z. Por motivo de maior clareza omitiram-se as outras duas cadeias poliméricas existentes na cela unitária deste composto juntamente com os átomos de hidrogênio.....	83
Figura 29. Projeção das três cadeias poliméricas do composto 2 formadas na cela unitária, evidenciando a não ocorrência de interações entre estas. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	84
Figura 30. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária vinculada ao grupo espacial <i>P3</i> ₁ , (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 2 na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.....	86
Figura 31. Espectro de infravermelho do composto 2	87

Figura 32. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto [Hg(TePh)(S ₂ CNC ₄ H ₈)]. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.....	88
Figura 33. Representação da estrutura polimérica do composto [Hg(μ -TePh)(S ₂ CNC ₄ H ₈)] _n (3). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = 1-x, 0,5+y, 0,5-z; (") = 1-x, -0,5+y, 0,35-z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	89
Figura 34. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária vinculada ao grupo espacial <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 3 na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.....	91
Figura 35. Espectro de infravermelho do composto 3	92
Figura 36. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto [Hg ₂ (Tedmb) ₂ (S ₂ CNC ₄ H ₈) ₂]. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.....	93
Figura 37. Representação da estrutura polimérica do composto [Hg ₂ (μ -Tedmb) ₂ (S ₂ CNC ₄ H ₈) ₂] _n (4). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = -1+x, y, z; (") = 1+x, y, z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	94
Figura 38. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária vinculada ao grupo espacial <i>P</i> $\bar{1}$, (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 4 na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.....	96
Figura 39. Espectro de infravermelho do composto 4	97
Figura 40. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto [Hg(dmb)(SCNC ₄ H ₈)]. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.....	98
Figura 41. Representação da estrutura molecular do composto [Hg(dmb)(S ₂ CNC ₄ H ₈)] (5). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	99

Figura 42. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$, (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 5 na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.....	101
Figura 43. Espectro de infravermelho do composto 5	102
Figura 44. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto [Hg(Temes)(S ₂ CNC ₄ H ₈)]. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.....	103
Figura 45. Representação da estrutura pseudopolimérica do composto [Hg(Temes)(S ₂ CNC ₄ H ₈) _n (6). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = x, -1+y, z; (") = x, 1+y, z. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	104
Figura 46. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária vinculada ao grupo espacial $C2/c$, (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 6 na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.....	106
Figura 47. Espectro de infravermelho do composto 6	107
Figura 48. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto [Hg(mes)(S ₂ CNC ₄ H ₈)]. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.....	108
Figura 49. Representação da estrutura molecular do composto [Hg(mes)(S ₂ CNC ₄ H ₈)] (7). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	109
Figura 50. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica, vinculados ao grupo espacial $P2_12_12_1$. (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 7 na direção cristalográfica [100]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.....	110
Figura 51. Espectro de infravermelho do composto 7	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 1 e 2	68
Tabela 2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 3 e 4	69
Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 5 e 6	70
Tabela 4. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para o composto 7	71
Tabela 5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1 . Desvios padrão entre parênteses.....	79
Tabela 6. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2 . Desvios padrão entre parênteses.....	84
Tabela 7. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 3 . Desvios padrão entre parênteses.....	89
Tabela 8. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4 . Desvios padrão entre parênteses.....	95
Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5 . Desvios padrão entre parênteses.....	99
Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 6 . Desvios padrão entre parênteses.....	105
Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 7 . Desvios padrão entre parênteses.....	109

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
1.1 Introdução.....	21
1.2 Objetivos.....	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 Considerações gerais.....	27
2.2 Compostos poliméricos envolvendo organotelurolatos metálicos.....	29
2.3 Compostos envolvendo teluretos e ditioligantes do tipo carbamato e fosfato.....	36
2.4 Compostos envolvendo telurolatos de mercúrio.....	44
3 PARTE EXPERIMENTAL	51
3.1 Materiais e Métodos.....	51
3.1.1 Aspectos gerais.....	51
3.1.2 Métodos de Caracterização dos Compostos.....	51
3.1.2.1 Análise elementar.....	51
3.1.2.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho.....	52
3.1.2.3 Difração de Raios X em monocristal.....	52
3.1.2.4 Ponto de fusão.....	53
3.2 Procedimentos Experimentais.....	54
3.2.1 Síntese dos Reagentes de partida.....	54
3.2.1.1 Síntese do ditelureto de difenila - (TePh) ₂	54
3.2.1.2 Síntese do ditelureto de <i>bis</i> (2,6-dimetoxibenzeno) - (Tedmb) ₂	55
3.2.1.3 Síntese do ditelureto de <i>bis</i> (2,4,6-trimetilbenzeno) - (Temes) ₂	56
3.2.1.4 Síntese do <i>bis</i> (feniltelurolato) de mercúrio - Hg(TePh) ₂	57
3.2.1.5 Síntese do <i>bis</i> (2,6-dimetoxibenzenotelurolato) de mercúrio - Hg(Tedmb) ₂	58
3.2.1.6 Síntese do <i>bis</i> (2,4,6-trimetilbenzenotelurolato) de mercúrio - Hg(Temes) ₂	58
3.2.1.7 Síntese do <i>bis</i> -dietilditiocarbamato de mercúrio - Hg(dedtc) ₂	59
3.2.1.8 Síntese do <i>bis</i> -dietilditiofosfato de mercúrio - Hg(dedtp) ₂	59
3.2.2 Síntese dos produtos de interesse.....	61

3.2.2.1 Síntese do composto (1) – Feniltelurolatodietilditiocarbamato de mercúrio(II).....	61
3.2.2.2 Síntese do composto (2) – Feniltelurolatodietilditiofosfato de mercúrio(II).....	62
3.2.2.3 Síntese do composto (3) – Feniltelurolatopirrolidina-ditiocarbamato de mercúrio(II).....	63
3.2.2.4 Síntese do composto (4) – 2,6-dimetoxibenzenoteluroloato-pirrolidinaditiocarbamato de mercúrio(II).....	64
3.2.2.5 Síntese do composto (5) – 2,6-dimetoxibenzeno-pirrolidinaditiocarbamato de mercúrio(II).....	65
3.2.2.6 Síntese do composto (6) – 2,4,6-trimetilbenzenoteluroloato-pirrolidinaditiocarbamato de mercúrio(II).....	66
3.2.2.7 Síntese do composto (7) – 2,4,6-trimetilbenzeno-pirrolidinaditiocarbamato de mercúrio(II).....	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1 Metodologia.....	73
4.2 Discussão das estruturas cristalinas.....	75
4.2.1 Discussão da estrutura cristalina do composto 1.....	77
4.2.2 Discussão da estrutura cristalina do composto 2.....	82
4.2.3 Discussão da estrutura cristalina do composto 3.....	88
4.2.4 Discussão da estrutura cristalina do composto 4.....	93
4.2.5 Discussão da estrutura cristalina do composto 5.....	98
4.2.6 Discussão da estrutura cristalina do composto 6.....	103
4.2.7 Discussão da estrutura cristalina do composto 7.....	108
5 CONCLUSÕES.....	113
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

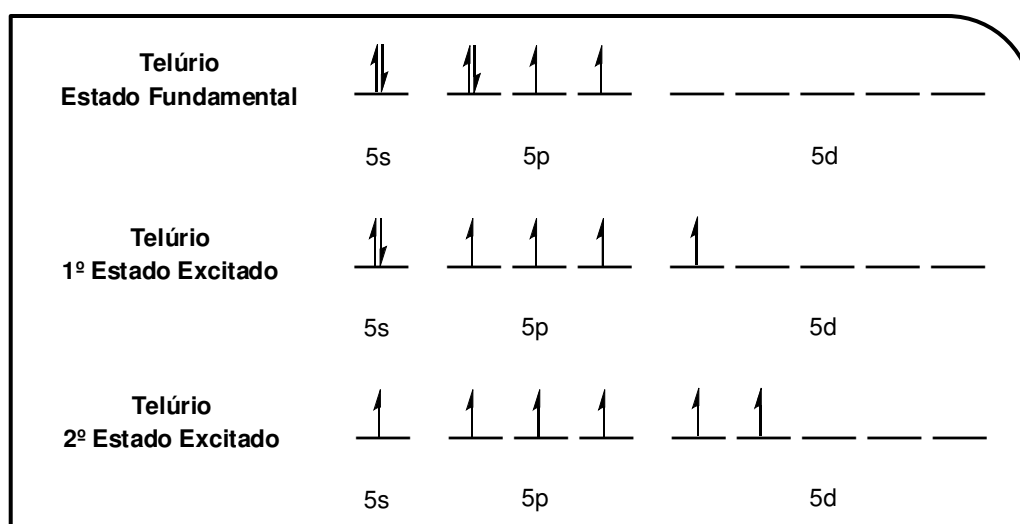
CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Descoberto em 1783 por Franz von Reichstein o telúrio está situado no quinto período da família dos calcogênios (Grupo VI). Tem seu nome originário da palavra latina *tellus*, que significa terra, devido ao fato de ser encontrado principalmente na crosta terrestre associado a minérios do grupo dos sulfetos. A maior parte do telúrio utilizado comercialmente é obtida através do refino eletrolítico do cobre, sendo que sua abundância relativa na crosta terrestre é de aproximadamente 10⁻⁷%.

O telúrio possui número atômico 52 e configuração eletrônica [Kr]4d¹⁰5s²5p⁴. No Esquema 1 tem-se a representação da configuração eletrônica da camada de valência no estado fundamental e excitado para o átomo de telúrio. Pode-se observar que este átomo possui a capacidade de formar ligações com os mais variados tipos de elementos podendo exibir diferentes geometrias de coordenação e hibridizações de seus orbitais.^{1,2}



Esquema 1. Diagrama de Orbitais Atômicos da Camada de Valência para o Átomo de Telúrio.

Derivados de telúrio apresentam uma vasta gama de aplicações, podendo estas serem na área de síntese orgânica como intermediário sintético para

¹ Lee, J. D., *Química Inorgânica não tão Concisa*, 4ª ed., Edgard Blucher, São Paulo, **1997**.

² Shriver D. F. Atkins P., *Química Inorgânica*, 4ª ed., Bookman, Porto Alegre, **2008**.

introdução ou modificação de grupos funcionais, bem como na área da ciência dos materiais como, por exemplo, no preparo de semicondutores e fabricação de sistemas de transferência de imagens.^{3,4,5}

Esta variedade de aplicações exibida pelos derivados de telúrio se deve a peculiaridade apresentada por este elemento, pois o telúrio encontra-se em uma região da tabela periódica em que os não-metais vão adquirindo gradativamente características metálicas, possuindo desta forma um caráter dual, metálico e não-metálico. Esta característica, juntamente com seu tamanho relativamente grande, conferem ao átomo de telúrio a propriedade de acomodar tanto cargas positivas como negativas, sendo possível deste modo, a obtenção de derivados com características tanto eletrofílicas como nucleofílicas. Além das características já citadas, o telúrio pode ainda exibir diferentes estados de oxidação (de -II até +VI) e número de coordenação (de 2 a 8), o que possibilita a existência de diversos arranjos estruturais para seus derivados.⁶

Pode-se evidenciar, nos últimos anos, um crescente avanço nas pesquisas direcionadas à química sintética e estrutural de derivados de telúrio, devido aos diversificados arranjos que estes compostos podem apresentar no estado sólido, sendo aptos assim a formar desde moléculas discretas até extensas redes poliméricas.^{7,8,9}

Como pode ser observado na Figura 1, o desenvolvimento e o estudo de estruturas, que envolvam compostos orgânicos e inorgânicos de telúrio formando um único arranjo estrutural polimérico, está em constante crescimento nas últimas décadas. Isto se deve à possibilidade de unir as propriedades químicas e físicas de cada um dos seus constituintes fazendo com que estas estruturas possam apresentar potencial aplicação na síntese de novos materiais, como por exemplo, nas áreas de microeletrônica, óptica não linear e catálise.^{10,11}

³ Basmadjian, G. P.; Parker, G. R.; Magarian, R. A.; Kirschner, A. S.; Ice, R. D., *J. Label. Comp. Radiopharmaceuticals* **1979**, *16*, 33.

⁴ Bube, R. H., *An. Rev. Mat. Science* **1990**, *20*, 19.

⁵ Malik, M. A.; Afzaal, M.; O'Brien, P., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4417.

⁶ Patai, S.; Rappoport, Z., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium compounds*, vol. 1, John Wiley and Sons, New York, **1986**.

⁷ Singh, A. K.; Sharma, S., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 49.

⁸ Gysling, H. J., *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 133.

⁹ Roof, L. C.; Kolis, J. W., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037.

¹⁰ Kahn, O., *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647.

¹¹ Evans, O. R.; Lin, W., *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511.

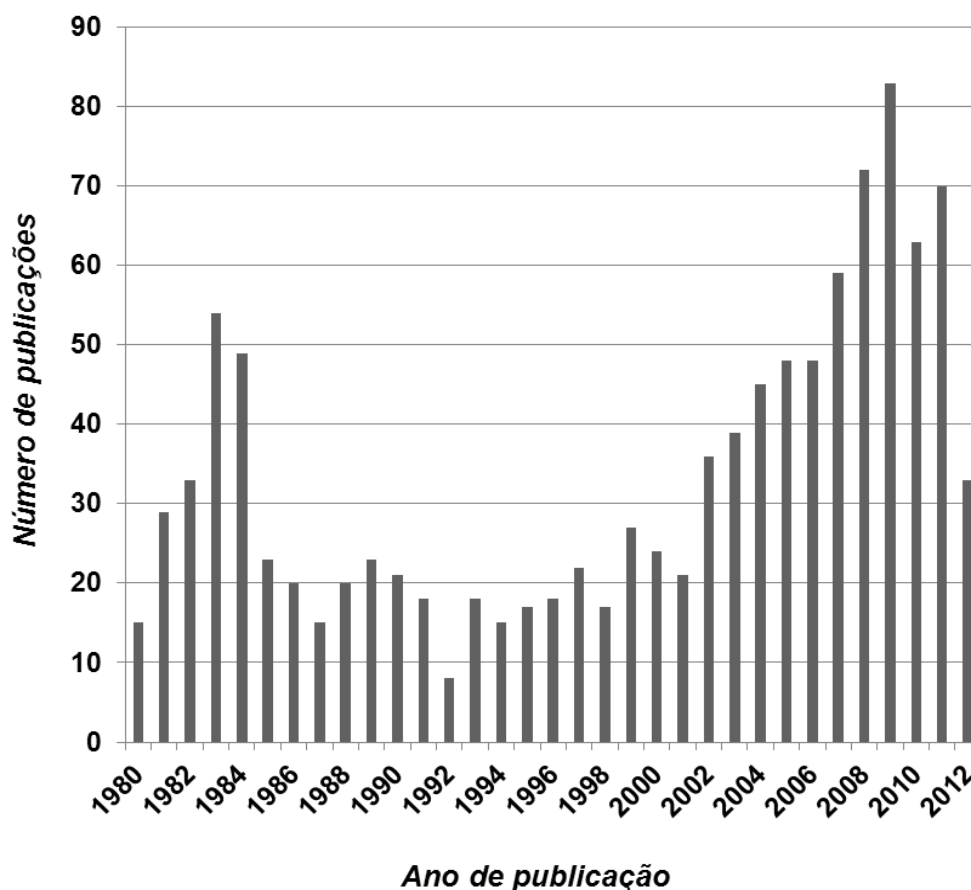


Figura 1. Evolução no número de publicações descrevendo o desenvolvimento e estudo de polímeros de coordenação de telúrio. Dados obtidos através de pesquisa utilizando o programa *SciFinder Scholar*, tendo como palavra – chave “*Tellurium coordination polymers*”, no dia 19 de junho de 2012, às 10h 28min.¹²

Porém, como pode ser verificado na Figura 2, apesar das suas potenciais aplicações, o desenvolvimento de compostos poliméricos de telúrio envolvendo mercúrio tem sido muito menos investigado, uma vez que estes apresentam solubilidade muito baixa em solventes orgânicos e aquosos, ocasionando um problema no isolamento de cristais aptos para difração de raios X em monocristal.^{13,14} Um aspecto de extrema importância se encontra também na ausência desses polímeros que envolvam telurolatos de mercúrio com grupamentos arila substituídos, observando-se apenas a presença destes produtos derivados do *bis*(feniltelurolato) de mercúrio.

¹² American Chemical Society, *SciFinder Scholar*, versão 2012.

¹³ Morsali, A.; Masoomi, M. Y., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1882.

¹⁴ Morsali, A.; Zhu, L.-G., *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1184.

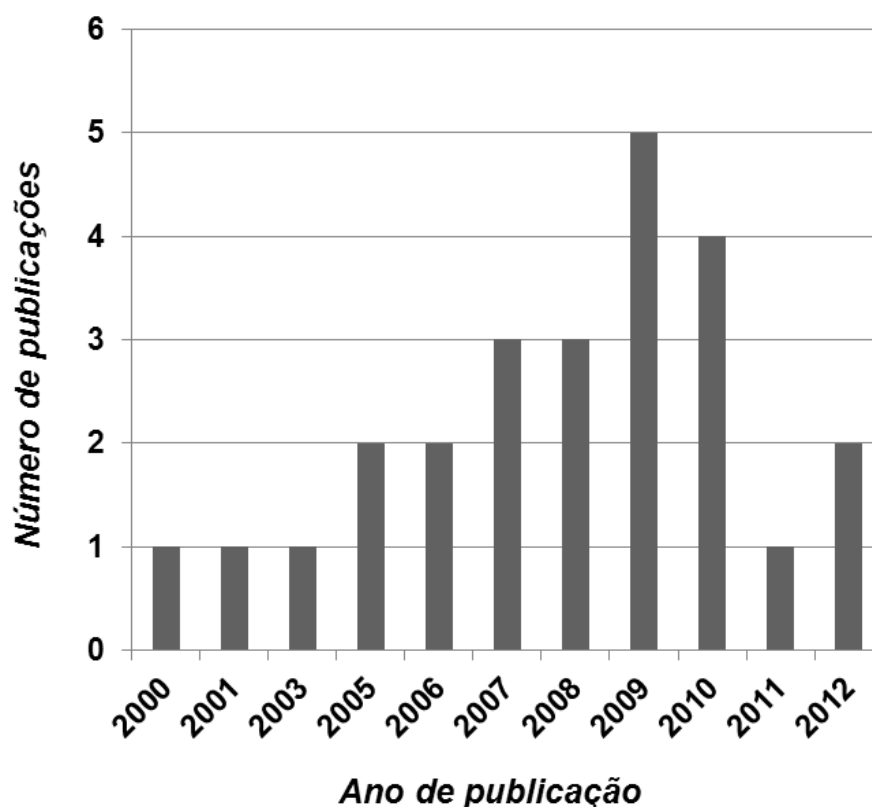


Figura 2. Evolução no número de publicações descrevendo o desenvolvimento e estudo de polímeros envolvendo mercúrio e telúrio. Dados obtidos através de pesquisa utilizando o programa *SciFinder Scholar*, tendo como palavra – chave “*Polymers involving mercury and tellurium*”, no dia 19 de junho de 2012, às 14h 06min.¹²

Desta forma, a contribuição deste trabalho está relacionada com o desenvolvimento e caracterização de novos derivados poliméricos de telúrio, envolvendo mercúrio e alguns grupamentos arila substituídos, juntamente de ligantes ditiocarbamato e ditiofosfato. Estes ligantes versáteis são capazes de se complexar com a maioria dos elementos de transição e de estabilizar esses metais em uma variedade de estados de oxidação, possibilitando assim um estudo detalhado do arranjo estrutural adotado no estado sólido.

Nas páginas seguintes serão apresentados os objetivos deste trabalho, bem como uma revisão bibliográfica justificando o desenvolvimento da discussão dos resultados obtidos.

1.2 Objetivos

Este trabalho apresenta como objetivo geral a síntese e caracterização estrutural de polímeros de coordenação e compostos moleculares obtidos a partir da reação entre organotelurolatos de mercúrio - $\text{Hg}(\text{TeAr})_2$ e ditioligantes do tipo carbamato e fosfato.

Tem-se como objetivos específicos deste trabalho:

I - Desenvolver uma metodologia sintética para obtenção de novos polímeros de coordenação e compostos moleculares, utilizando como principal bloco construtor alguns organotelurolatos de mercúrio;

II - Elucidar a estrutura cristalina pelo método de difração de raios X em monocristal, verificando a presença de importantes ligações e interações na manutenção e estabilização da organização da rede polimérica dos compostos sintetizados;

III - Caracterizar os compostos obtidos através de análises complementares como espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise elementar;

IV - Verificar os ambientes de coordenação apresentados pelos átomos de mercúrio e telúrio frente aos diferentes ligantes empregados;

V - Investigar a influência de diferentes grupamentos arila na disposição da rede polimérica.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações gerais

Conforme mencionado, o telúrio é um metalóide capaz de atuar como um ácido ou como uma base de Lewis. Este pode apresentar diversos estados de oxidação, nos quais os mais comuns são: -II, -I, 0, II, IV e VI, sendo possível assim a existência de variados números de coordenação para este elemento, o que proporciona uma diversidade de arranjos estruturais para seus derivados.^{6,8,15}

Nos últimos anos, o crescente aumento no interesse pela química dos derivados de telúrio pode ser evidenciado pelo número de publicações e patentes nesta área, como mostra o gráfico na Figura 3. Entre as áreas de maior destaque deste elemento encontra-se a química dos polímeros de coordenação, a qual se deve a sua capacidade em originar uma gama de arquiteturas diferenciadas e potenciais aplicações em magnetismo,¹⁶ condutividade elétrica,^{17,18} catálise,¹⁹ e luminescência,¹⁶ onde estas podem ser modificadas pela inclusão de ligantes orgânicos adequados.²⁰

Neste trabalho, a revisão bibliográfica tratará das seguintes classes: compostos poliméricos envolvendo organotelurolatos metálicos, compostos envolvendo teluretos e ditioligantes do tipo carbamato e fosfato, bem como compostos envolvendo organotelurolatos de mercúrio, uma vez que estas estão relacionadas diretamente com o trabalho desenvolvido nesta dissertação.

¹⁵ Sudha, N.; Sinhg, H. B., *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135, 469.

¹⁶ Wang, N.; Feng, Y-C.; Shi, W.; Zhao, B.; Cheng, P.; Liao, D-Z.; Yan, S-P., *CrystEngComm.* **2012**, 14, 2769.

¹⁷ Givaja, G.; Amo-Ochoa, P.; Gómez-García, C. J.; Zamora, F., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 115.

¹⁸ Gallego, A.; Castillo, O.; Gómez-Garcías, C. J.; Zamora, F.; Delgado, S., *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 718.

¹⁹ Jiao, C-h.; He, C-h.; Geng, J-c.; Cui, G-h., *Transition Met. Chem.* **2012**, 37, 17.

²⁰ Matulova, V.; Necas, M., *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 757.

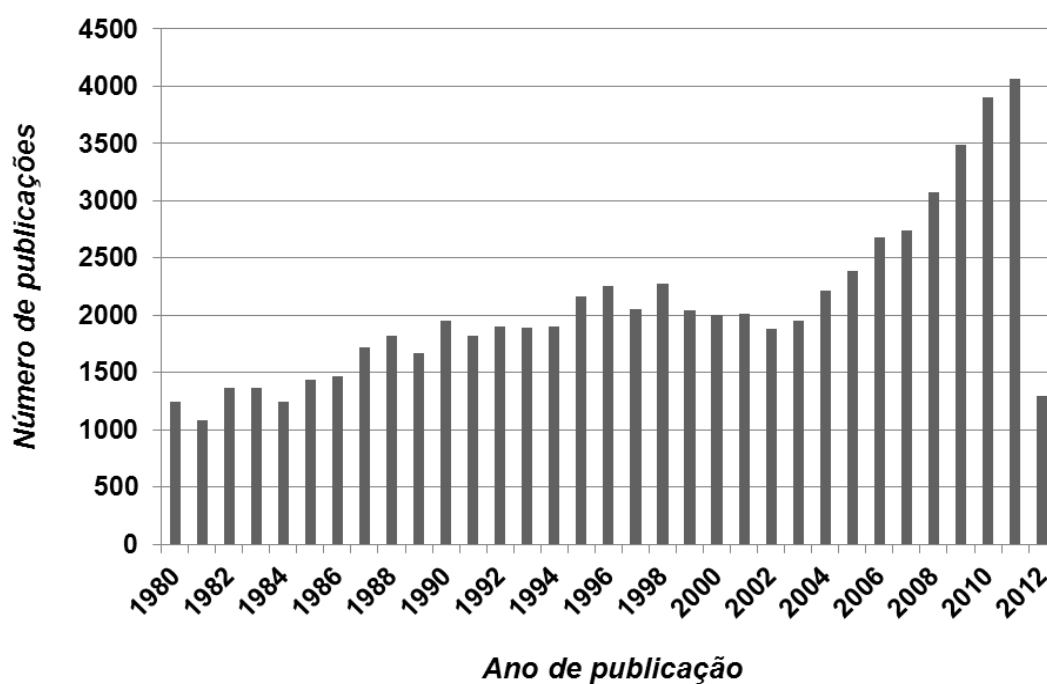


Figura 3. Evolução no número de publicações e patentes descrevendo o desenvolvimento e estudo de compostos derivados de telúrio. Dados obtidos através de pesquisa utilizando o programa *SciFinder Scholar*,¹² tendo como palavras – chave “*Tellurides and Tellurolates*”, no dia 19 de junho de 2012, às 08h 13min .

2.2 Compostos poliméricos envolvendo organotelurolatos metálicos

Polímeros de coordenação podem ser compreendidos como produtos originários das reações de auto-organização entre unidades metálicas e ligantes orgânicos, gerando unidades de repetição que se estendem infinitamente em uma, duas ou três dimensões, por meio de ligações covalentes metal-ligante.²¹ Porém é frequente a presença de ligações com forças de natureza intermediária entre uma ligação covalente e uma interação de van der Waals nestes compostos, onde a presença dessas interações de natureza intermolecular formam os chamados polímeros supramoleculares, também conhecidos como pseudopolímeros.²²

Polímeros supramoleculares são resultado da união entre a química supramolecular e a química dos polímeros, onde há a manipulação de interações e processos de reconhecimento molecular para gerar esses compostos por meio da auto-organização estrutural de seus componentes, através da associação de grupos laterais ou de uma cadeia principal.²³

Como mencionado anteriormente, pode-se observar nas últimas décadas um aumento revolucionário no estudo da síntese e caracterização estrutural de polímeros de coordenação, uma vez que estes têm estruturas específicas, propriedades e reatividades que não são encontradas em compostos mononucleares, representando desta forma uma interface entre a química sintética e a ciência dos materiais. A síntese de polímeros de coordenação é frequentemente guiada pela busca em compreender como as moléculas podem ser organizadas e como as funções podem ser alcançadas, refletindo assim em grande parte o esforço dedicado na procura de novos materiais em diferentes áreas, como catálise, condutividade elétrica, magnetismo e luminescência.^{24,25}

Em geral, a topologia do produto gerado a partir do processo de auto-montagem é principalmente dependente da funcionalidade dos ligantes orgânicos, das preferências de coordenação e valência do centro metálico utilizado. Ligantes orgânicos são muito importantes na concepção e construção das estruturas

²¹ Janiak, C., *Dalton Trans.* **2003**, 2781.

²² Desiraju, G.R.; *Nature* **2001**, 412, 397.

²³ Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VHC, Weinheim, Alemanha, **1995**.

²⁴ Cheng, L.; Gou, S.; Wang, J., *J. Mol. Struct.* **2011**, 992, 111.

²⁵ Mahmoudi, G.; Morsali, A., *CrystEngComm.* **2009**, 11, 1868.

poliméricas desejadas, uma vez que as mudanças na flexibilidade, comprimento e simetria desses pode levar a formação de uma classe de materiais com arquiteturas e funções diferenciadas. Além disso, o solvente, a proporção estequiométrica e as condições do meio reacional também podem influenciar a formação do produto final.²⁶

Com o objetivo de contribuir com o conhecimento da química e das características estruturais de novos materiais, Lang e colaboradores²⁷ relatam em 2004 a síntese e caracterização estrutural do composto $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{Hg}-\text{TePh})_2]_n$ que contém uma cadeia polimérica de Te–Hg, obtido a partir da reação entre $[\text{PhTeHgCl}]_3$ e $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ em dimetilsulfóxido. Na Figura 4 encontra-se representada a estrutura deste composto, onde são mostrados os átomos vizinhos à unidade assimétrica.

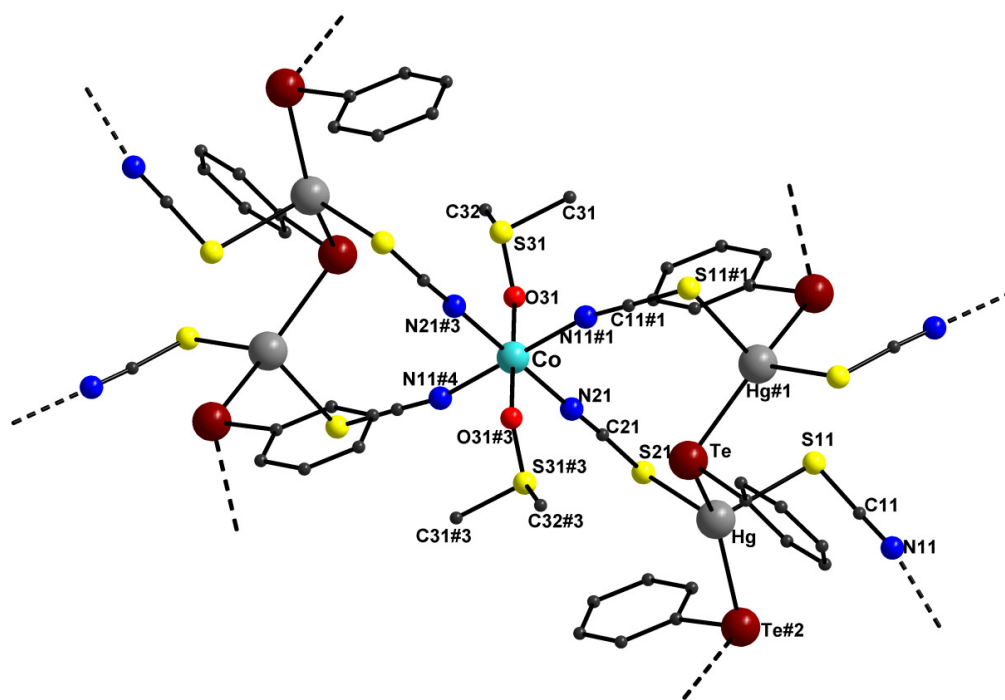


Figura 4. Representação estrutural do composto $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{Hg}-\text{TePh})_2]_n$ mostrando os átomos vizinhos à unidade assimétrica. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²⁷

Como pode ser observado na Figura 5, o composto apresenta uma estrutura polimérica bidimensional, onde $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{SCN})_2\text{Te}_2$ tetraédrico e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4(\text{DMSO})_2$

²⁶ Corrêa, C. C.; Lopes, L. B.; dos Santos, L. H. R.; Diniz, R.; Yoshida, M. I.; de Oliveira, L. F. C.; Machado, F. C., *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 367, 187.

²⁷ Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Back, D. F.; do Santos, S. S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 730.

octaédrico formam cadeias com uma conformação em zigue-zague ao longo do eixo cristalográfico *b*, ligadas entre si através de pontes SCN. Embora os átomos de mercúrio e cobalto não realizem ligações diretas entre si, observa-se que as pontes tiocianato nas esferas de coordenação de ambos os metais atuam como suas “extensões”, proporcionando assim a geometria adequada para as suas ligações em ponte.

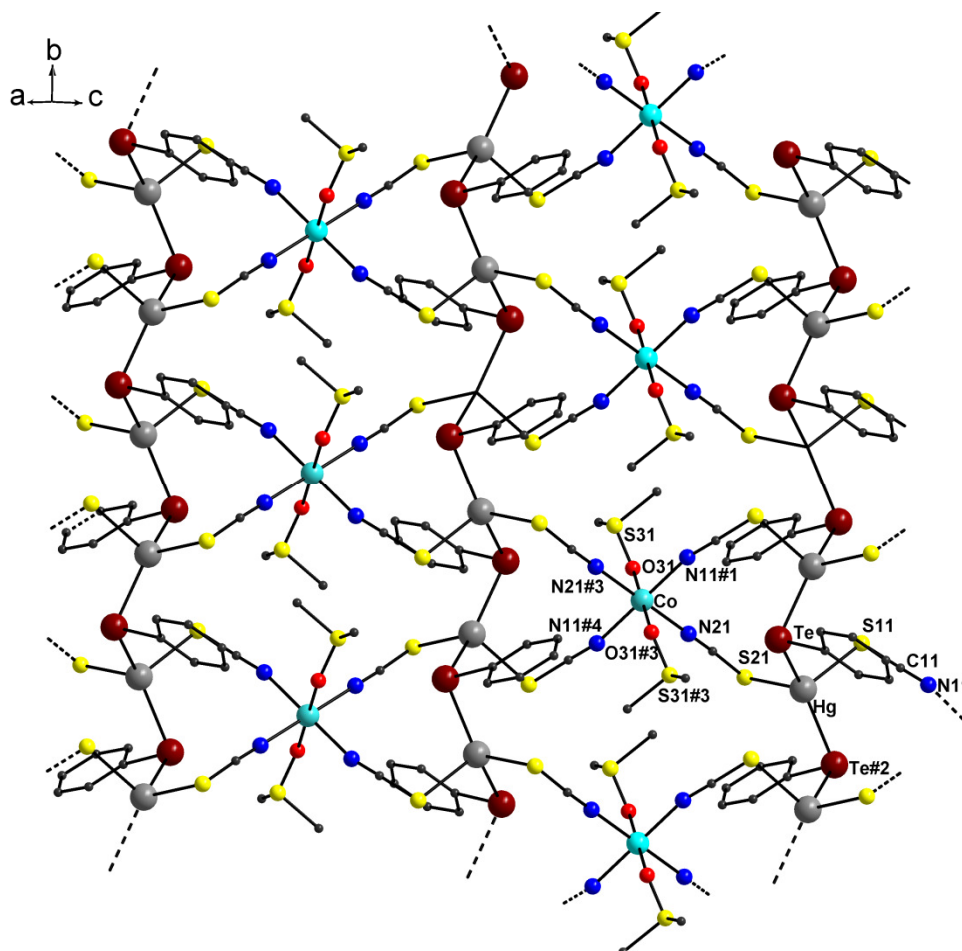


Figura 5. Representação da estrutura polimérica bidimensional do composto $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{Hg}-\text{TePh})_2]_n$ ao longo do eixo cristalográfico *b*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²⁷

A coordenação octaédrica no átomo de cobalto está constituída de comprimentos de ligação iguais entre os dois Co–DMSO, onde tem-se 2,083(7) Å para O(31)–Co e Co–O(31)#3, e de quatro ligações planares Co–NCS nas quais os comprimentos de ligação são de 2,117(7) Å para N(21)–Co / Co–N(21)#3 e 2,136(8) Å para Co–N(11) #1 / Co–N(11)#4.

As ligações O(31)#3–Co–O(31) nas quais os ligantes DMSO encontram-se em posições axiais são lineares, apresentando um ângulo de 180,0(3)°. Do mesmo modo, as ligações N–Co–N, em que os ligantes tiocianato encontram-se nas posições equatoriais, são totalmente lineares e planares apresentando ângulos de ligação de 180,0(4)° para N(11)#1–Co–N(11)#4 e 180,000(1)° para N(21)–Co–N(21)#3, formando assim um ambiente de coordenação octaédrico levemente distorcido.

Por sua vez a esfera de coordenação tetraédrica do mercúrio é constituída de ângulos de ligação de 100,830(2)° apresentados para as pontes Hg–Te–Hg além das ligações Te–Hg–Te#, S–Hg–S e Te–Hg–S que apresentam ângulos de 144,368(2)°, 95,83(9)° e 104,03(7)°, respectivamente.

Pode-se notar ainda que a estrutura do composto $[(\text{DMSO})_2\text{Co}(\text{NCS})_4(\text{Hg}-\text{TePh})_2]_n$ é limitada pelos ligantes DMSO que se encontram nas posições axiais do cobalto octaédrico, pois os grupos metila terminais do solvente coordenado - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ impedem a formação de um arranjo tridimensional, uma vez que estes não interagem com outras espécies circundantes.

Em 2008, com o interesse de investigar reações de redistribuição envolvendo $\text{Hg}(\text{TePh})_2$, Lang e colaboradores²⁸ sintetizaram o *cluster* $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]$, sendo este constituído por dois átomos de mercúrio, dois átomos de prata, dois átomos de cloro e quatro grupamentos TePh^- , que correspondem a unidade assimétrica do composto.

A associação das unidades assimétricas do composto, por meio de ligações intermoleculares Hg–Te, Ag–Te, Hg–Cl e Ag–Cl, leva a uma organização polimérica bidimensional no plano *ab*, conforme verificado na Figura 6. As diferentes camadas deste polímero de coordenação encontram-se localizadas a uma distância de 9,6 Å uma da outra, sendo esta correspondente à distância mais próxima existente entre os átomos de telúrio pertencentes às camadas vicinais.

As distâncias de ligação Hg–Te, Ag–Te, Hg–Cl e Ag–Cl neste composto, encontram-se em uma faixa de 2,6581(5) – 2,6841(5) Å, 2,7567(6) – 2,7997(7) Å, 2,6560(18) – 2,6724(18) Å e 2,7524(20) – 2,7599(18) Å, respectivamente.

²⁸ Lang, E. S.; Back, D. F.; de Oliveira, G. M., *Polyhedron* **2008**, *27*, 3255.

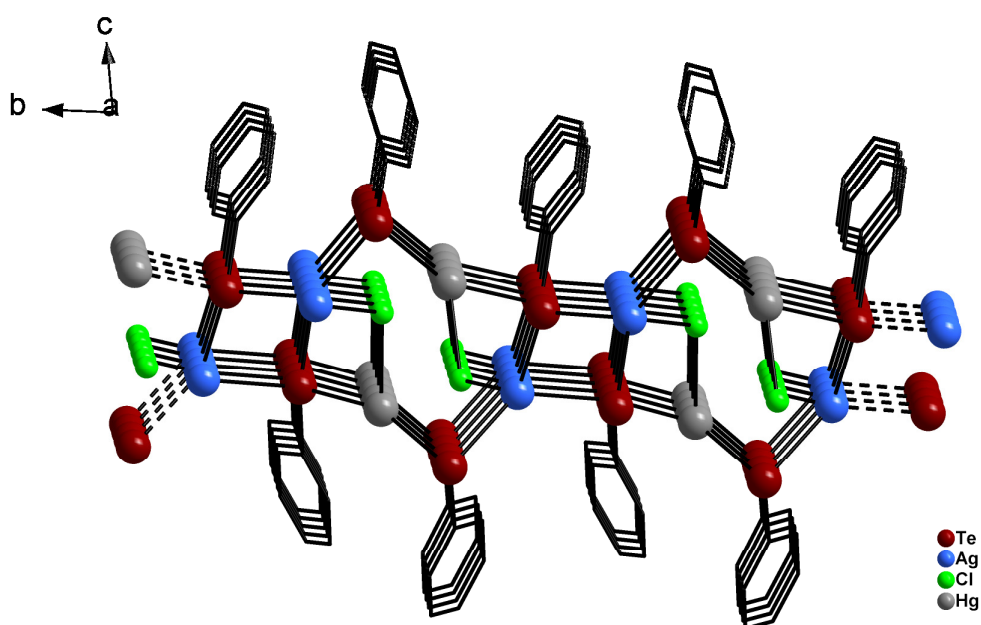


Figura 6. Representação da estrutura polimérica bidimensional do composto $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]_n$ no plano ab . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²⁸

Na busca por compostos com arranjos arquitetônicos diferenciados, Lang e colaboradores²⁹ relatam, em recente trabalho, a síntese e caracterização de dois novos polímeros de coordenação envolvendo organoteluroolatos metálicos. O primeiro composto $[\text{Hg}_4(\text{TePh})_7\text{IPy}]_n$, conforme Figura 7, é formado através da união de unidades adamantoides do *cluster* $[\text{Hg}_4(\text{TePh})_7\text{IPy}]$ por meio de pontes μ -TePh ao longo do eixo cristalográfico c . A geometria de coordenação apresentada para cada um dos átomos de Hg^{II} é tetraédrica distorcida, onde além desses átomos serem ligados através de pontes $[\mu\text{-TePh}]$, formando as estruturas do tipo adamantoide, os átomos de Hg3 e Hg4 são ligados a quatro átomos de telúrio, enquanto que os átomos de Hg1 e Hg2 estão ligados apenas a três átomos de telúrio, tendo suas esferas de coordenação completadas por uma molécula de piridina e um ligante iodeto, respectivamente.

²⁹ Lang, E. S.; Back, D. F.; de Oliveira, G. M., *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1966.

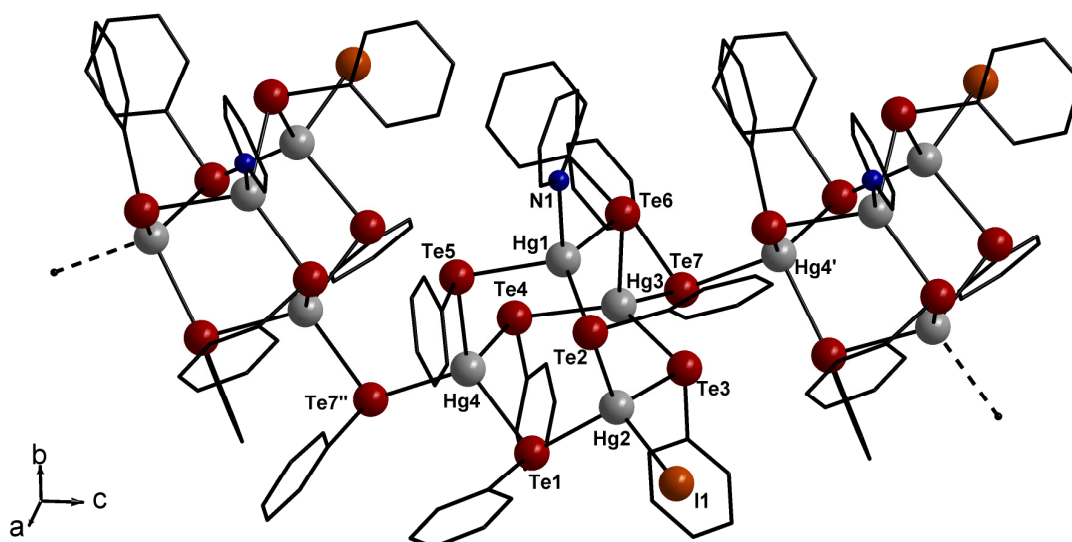


Figura 7. Representação da estrutura polimérica do composto $[Hg_4(TePh)_7IPy]_n$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²⁹

As distâncias de ligação Hg–Te neste composto, encontram-se em uma faixa de 2,7065(6) – 2,8745(6) Å, enquanto que as distâncias de ligação para Hg2–I1 e Hg1–N1 são de 2,7967(8) Å e 2,566(7) Å, respectivamente.

A estrutura polimérica do segundo composto, $[Hg_{11}(TePh)_{18}Te_2Py_3]_n \cdot nPy$, relatado por Lang e colaboradores está representada na Figura 8, onde pode-se observar que este é constituído de unidades $[Hg_{11}(TePh)_{18}Te_2Py_3]$, onde seus núcleos encontram-se conectados por pontes de telúrio ao longo do eixo cristalográfico *c*, apresentando distâncias de ligação Te1–Hg1 e Te1–Hg5' de 2,9915(19) e 2,7881(19) Å, respectivamente.

Observa-se que cada átomo de Hg^{II} apresenta uma esfera de coordenação tetraédrica, onde três moléculas de piridina estão completando as esferas dos três átomos de mercúrio que se encontram localizados na periferia do composto. Os átomos estão ligados por meio de dezoito grupos μ -TePh e um ânion μ_3 -Te²⁻.

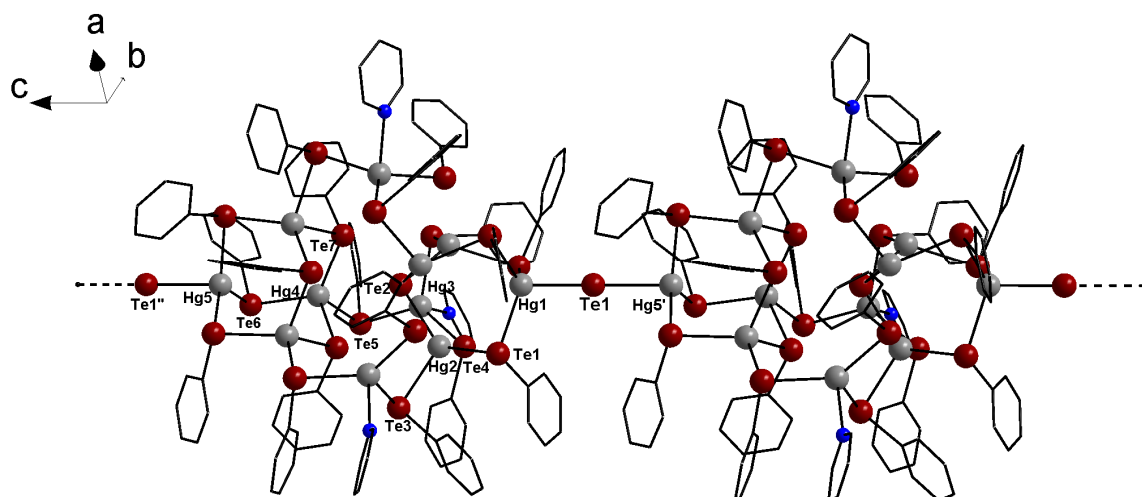


Figura 8. Representação da estrutura polimérica do composto $[\text{Hg}_{11}(\text{TePh})_{18}\text{Te}_2\text{Py}_3]_n/n\text{Py}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²⁹

As distâncias de ligação apresentadas para $\text{Hg}-\mu-\text{TePh}$ encontram-se na faixa de $2,7316(6) - 2,8846(8) \text{ \AA}$, já para $\text{Hg}-\mu_3-\text{Te}^{2-}$ e $\text{Hg}-\text{N}$ as distâncias apresentadas são de $2,7548(7)$ e $2,550(9) \text{ \AA}$, respectivamente.

2.3 Compostos envolvendo teluretos e ditioligantes do tipo carbamato e fosfato

O desenvolvimento da química dos compostos de telúrio com ditioligantes tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisadores, uma vez que estes compostos apresentam grande aplicação como aceleradores de vulcanização da borracha e como estabilizadores do polipropileno.³⁰

Dois aspectos muito interessantes no estudo envolvendo compostos de telúrio com ditioligantes são a atividade estereoquímica e a capacidade em formar associações supramoleculares por meio de interações intermoleculares ou intramoleculares, apresentando assim uma grande diversidade estrutural.³¹ Quando estes ligantes se apresentam na forma bidentada, tais como os ditiocarbamatos e ditiofosfatos, pode-se observar uma maior diversidade estrutural na química de coordenação do átomo de telúrio. Além de serem excelentes agentes quelantes, estes ligantes produzem fortes distorções nas geometrias de coordenação dos átomos centrais quando comparados a ligantes monodentados.³²

Estes ditioligantes do tipo ditiocarbamato e ditiofosfato são obtidos a partir da derivatização dos seus respectivos carbamatos e fosfatos, estando cada um deles representado na Figura 9.

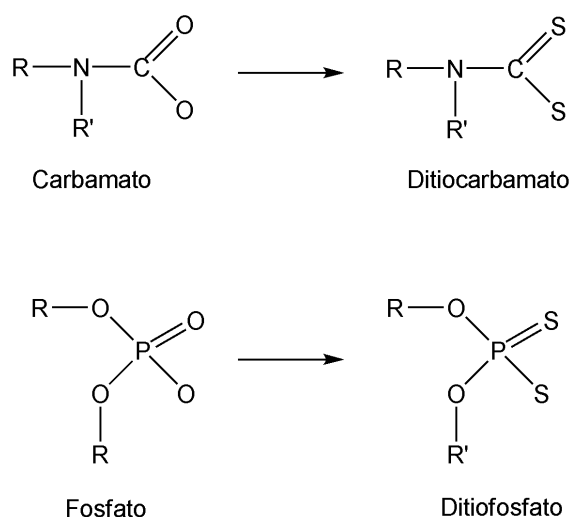


Figura 9. Representação da derivatização de ligantes carbamatos e fosfatos em seus respectivos ditioligantes.

³⁰ Ahmed, M. A. K.; McWhinnie, W. R.; Granger, P., *Polyhedron* **1986**, 5, 859.

³¹ Haiduc, I.; King, R. B.; Newton, M. G., *Chem. Rev.* **1994**, 94, 301.

³² Singh, A. K.; Basumatary, J. K., *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 73.

O comportamento do átomo de telúrio frente a diferentes ditioligantes foi recentemente estudado por Coterro-Villegas e colaboradores,³³ através da obtenção de dois novos compostos derivados de diorganoiteloúrio com ligantes ditiocarbamatos e ditiofosfatos. Conforme observado nas Figuras 10 e 11, nos dois compostos o telúrio(IV) apresenta-se ligado covalentemente a dois átomos de carbono do telurociclo e a um átomo de enxofre proveniente de cada ligante. Considerando-se a presença de um par de elétrons isolado estereoquimicamente ativo no átomo de telúrio, o poliedro de coordenação pode ser descrito então como bipiramidal trigonal, onde os átomos de enxofre estão ocupando as posições axiais com comprimentos de ligação S–Te variando entre 2,4871(8) – 2,5457(14) Å para os ditiocarbamatos e 2,7454(14) – 2,8167(8) Å para os ditiofosfatos.

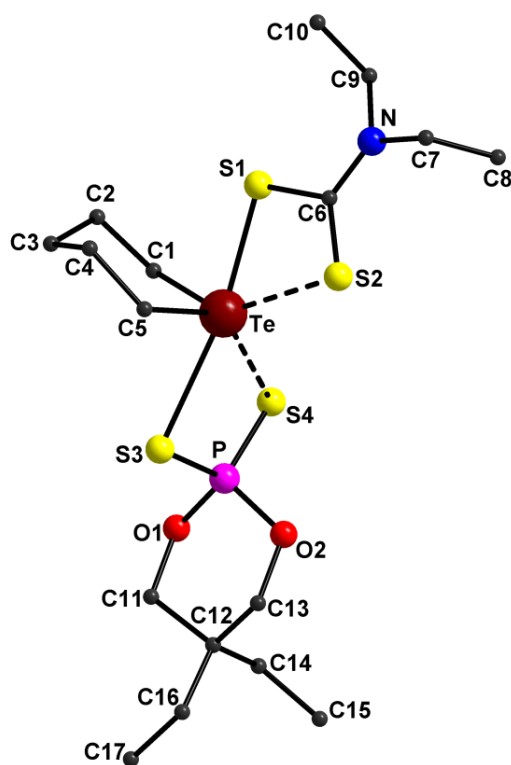


Figura 10. Representação da estrutura molecular do composto $C_5H_{10}Te[S_2CNEt_2][S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³³

³³ Coterro-Villegas, A. M.; García, P. G.; Höpfl, H.; Pérez-Redondo, M. del C.; Martínez-Salas, P.; López-Cardoso, M.; Olivares, R. C., *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2071.

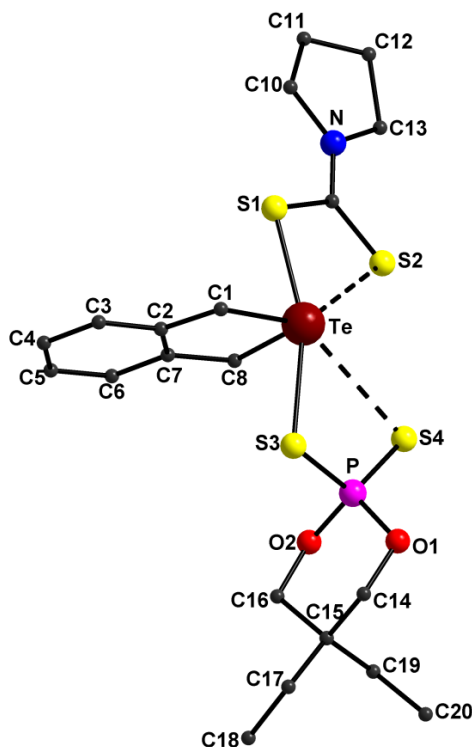


Figura 11. Representação da estrutura molecular do composto $C_8H_8Te[S_2CN(CH_2CH_2)_2][S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³³

Os ângulos de ligação S–Te–S e C–Te–C observados são de $170,27(3)^\circ$ e $95,83(12)^\circ$ para o primeiro composto e de $161,01(4)^\circ$ e $85,8(2)^\circ$ para o segundo composto.

Devido ao modo de coordenação ser anisobidentado observa-se a formação de interações secundárias intramoleculares Te...S envolvendo cada um dos ligantes ditiolatos em ambos os compostos, com distâncias de ligação $3,0801(11)$ e $3,1630(15)$ Å para os ligantes ditiocarbamatos e de $3,5772(12)$ e $3,4054(15)$ Å para os ligantes ditiofosfatos. Adicionalmente a isto pode-se observar ainda a formação de ligação secundária intermolecular Te...S de comprimento $3,6788(15)$ Å com o ligante ditiocarbamato no composto $C_8H_8Te[S_2CN(CH_2CH_2)_2][S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$, formando assim agregados supramoleculares diméricos que podem ser observados na Figura 12.

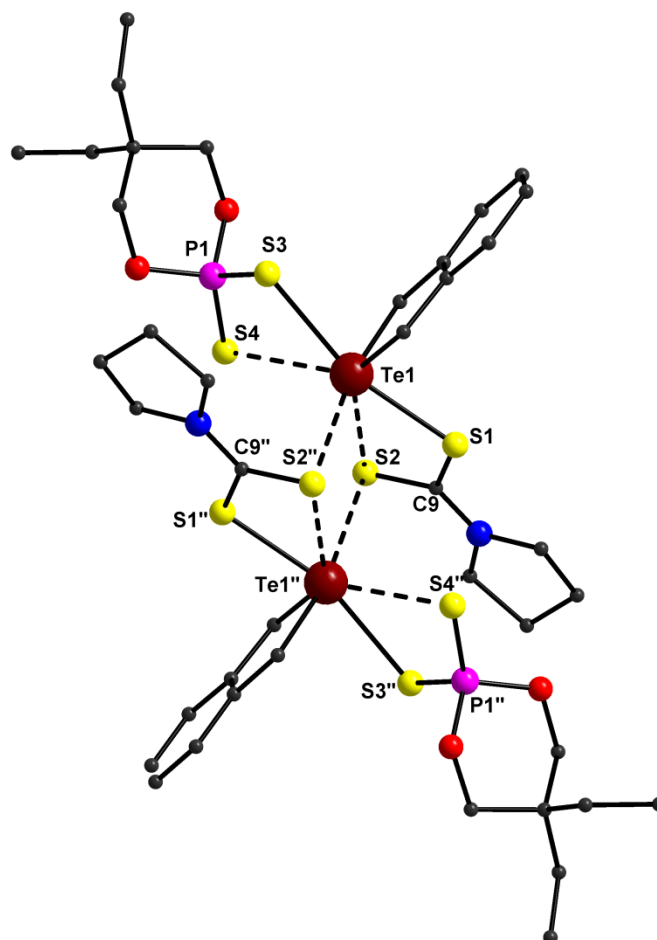


Figura 12. Representação dos agregados supramoleculares diméricos formados através das interações intermoleculares Te...S. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³³

Por outro lado, com o objetivo de estudar o comportamento do átomo de telúrio frente a ligantes do tipo ditiocarbamato, Kumar e colaboradores³⁴ sintetizaram e caracterizaram estruturalmente os dois primeiros exemplos de complexos de valência mista de telúrio contendo apenas esses ligantes de enxofre. A estrutura do primeiro composto pode ser descrita como consistindo de dois complexos independentes de telúrio, $[\text{Te}^{\text{IV}}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]\text{PF}_6$ e $[\text{Te}^{\text{II}}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ na proporção de 2:1 como mostra a Figura 13, com o $[\text{Te}^{\text{II}}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ situado entre duas moléculas de $[\text{Te}^{\text{IV}}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$, adotando desta forma uma estrutura do tipo sanduíche.

³⁴ Kumar, R. K.; Aravamudan, G.; Seshasayee, M.; Sivakumar, K.; Fun, H-K.; Goldberg, I., *Polyhedron* **1988**, *17*, 1659.

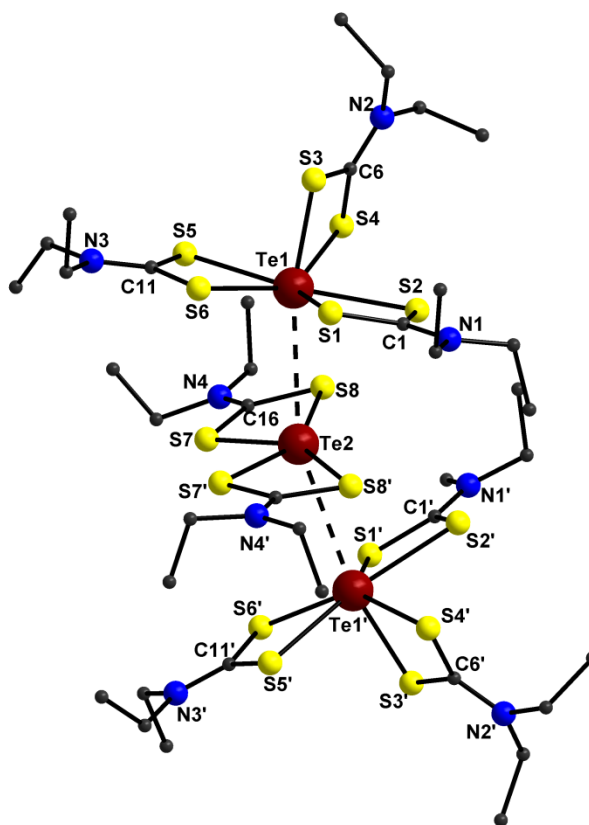


Figura 13. Representação estrutural do complexo catiônico $\{[Te^{IV}\{S_2CN(C_2H_5)_3\}][Te^{II}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]^+\}$. O contra íon e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³⁴

Pode-se observar que cada átomo de telúrio(IV) possui número de coordenação sete, sendo seis coordenações primárias por átomos de enxofre provenientes de três ligantes ditiocarbamatos, e uma coordenação secundária com o átomo de telúrio(II), se a interação curta Te...Te de comprimento 3,3894(11) Å for levada em consideração. Por outro lado, o átomo de telúrio(II) apresenta número de coordenação seis, pois encontra-se coordenado a quatro átomos de enxofre provenientes de dois ditiocarbamatos e a dois átomos de telúrio(IV) nas posições axiais.

As distâncias de ligação Te–S para o átomo de telúrio(IV) variam entre 2,434 – 2,804 Å. Já para o átomo de telúrio(II) as distâncias de ligação Te–S apresentadas são 2,487 e 2,859 Å. Com dois átomos de telúrio acima e abaixo, a geometria de coordenação em torno do átomo de telúrio(II) pode ser descrita como um octaedro distorcido com o ângulo de ligação Te1–Te2–Te1' sendo 161,43°.

Conforme observado na Figura 14, esta estrutura do tipo sanduíche é mantida unida por meio de interações curtas Te...Te e interações secundárias Te...S, onde o átomo de telúrio(IV) apresenta fraca interação, com distância de 3,500 Å, com o átomo de enxofre S8, que, por sua vez, encontra-se ligado covalentemente ao átomo de telúrio(II). Já o átomo de telúrio(II) apresenta interações com os átomos de enxofre S1 e S2 a uma distância de 3,885 e 3,890 Å, respectivamente.

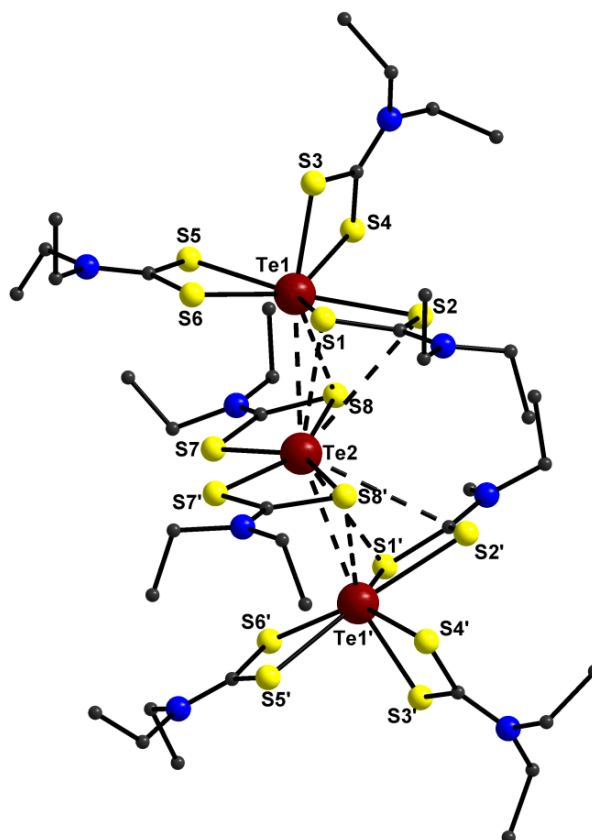


Figura 14. Representação estrutural do complexo catiônico $\{[\text{Te}^{\text{IV}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}] 0.5[\text{Te}^{\text{II}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+\}$ ilustrando as interações Te...Te e S...Te. O contra íon e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³⁴

Similarmente, o segundo composto também é constituído de duas unidades independentes de Te(IV) e Te(II), $[\text{Te}^{\text{IV}}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]\text{ClO}_4$ e $[\text{Te}^{\text{II}}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, em uma proporção de 1:1, como mostra a Figura 15.

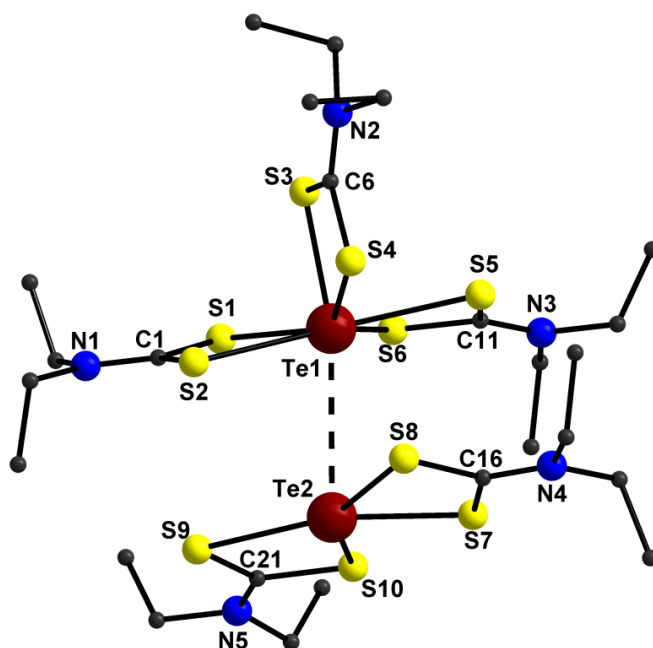


Figura 15. Representação estrutural do complexo catiônico $\{[Te^{IV}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3][Te^{II}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]^+\}$. O contra íon e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³⁴

A diferença estrutural relacionada com o primeiro composto consiste basicamente na intercalação de um outro Te(II)-ditiocarbamato entre os complexos de telúrio(II) e telúrio(IV), onde as duas moléculas de $[Te^{II}(S_2CNET_2)_2]$ encontram-se situadas entre duas porções $[Te^{IV}(S_2CNET_2)_3]$, formando uma estrutura do tipo sanduíche, conforme demonstrado na Figura 16.

O complexo $[Te^{IV}(S_2CNET_2)_3]$ também é formado através de três ligantes ditiocarbamatos e com características geométricas muito semelhantes ao composto citado anteriormente, apresentando distâncias de ligação Te–S que variam entre 2,474 – 2,805 Å. O átomo de telúrio –Te1 apresenta seis coordenações primárias com geometria piramidal - pentagonal, porém ao ser levada em consideração a interação secundária Te1...Te2, de comprimento 3,3469(8) Å, a geometria de coordenação observada passa a ser bipiramidal - pentagonal. Existe ainda uma interação secundária entre o átomo de telúrio Te1 e o átomo de enxofre S8 com distância de 3,601 Å, mostrando assim que a geometria em torno deste átomo de telúrio(IV) é conservada como no primeiro composto.

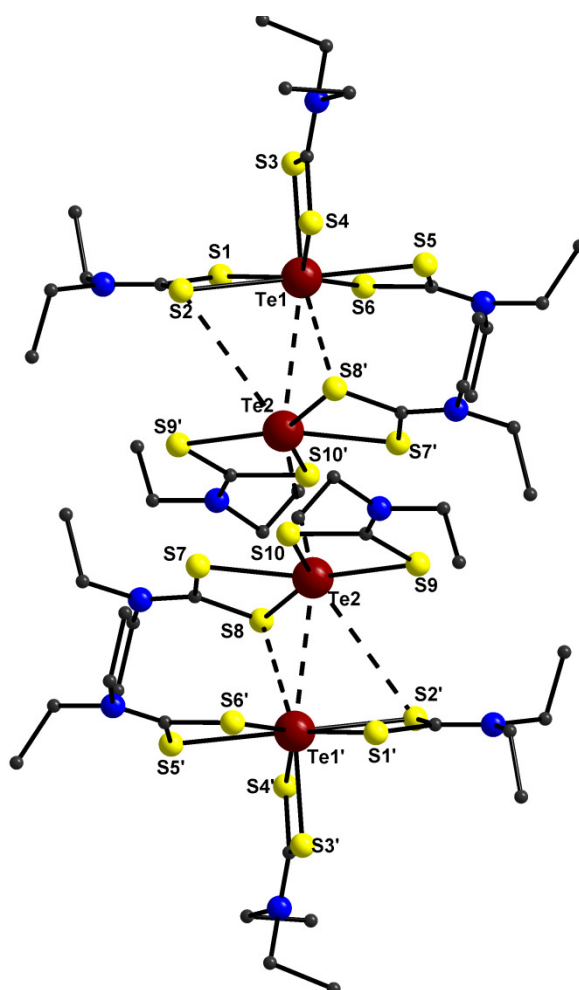


Figura 16. Representação estrutural do complexo catiônico $\{[\text{Te}^{\text{IV}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3][\text{Te}^{\text{II}}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+\}$ ilustrando as interações $\text{Te}\cdots\text{Te}$ e $\text{S}\cdots\text{Te}$. O contra íon e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³⁴

Observa-se que a diferença existente entre as estruturas cristalinas do primeiro e do segundo composto encontra-se em torno do átomo de telúrio(II), onde a geometria apresentada por este é diferente da observada para o composto anterior. Pode-se verificar neste composto que ao ser levada em consideração a interação $\text{Te}(\text{II})\cdots\text{Te}(\text{II})$, de comprimento 4,1667(9) Å, a geometria apresentada em torno do átomo de telúrio(II) será bipiramidal - pentagonal distorcida, uma vez que observam-se interações secundárias entre os átomos de $\text{Te}(\text{II})$ e S2 com uma distância de 3,853 Å.

2.4 Compostos envolvendo telurolatos de mercúrio

O interesse pelo desenvolvimento de novos organocalcogenolatos metálicos e seus derivados tem aumentado nos últimos anos devido às suas características de condutividade elétrica, onde estes podem ser classificados como semicondutores ou precursores de semicondutores. Apresentando frequentemente essas características, tais compostos acabam sendo fortes candidatos a aplicações na área da ciência de materiais como, células solares, fotoluminescência, eletroquimioluminescência, detectores de I.V.^{35,36}

As possibilidades de aplicação desses compostos dependem fundamentalmente do conhecimento das suas estruturas moleculares cristalinas, onde a análise das propriedades físicas e químicas dos referidos compostos proporcionará o desenvolvimento de novos compostos com diferentes características semicondutoras.³⁷

Em 2002, Lang e colaboradores³⁸ relatam a síntese e caracterização de um *cluster* com estrutura bem diferenciada. Este composto apresenta estrutura na qual os átomos de mercúrio estão localizados nos vértices de um arranjo cúbico distorcido, que compõem a parte central do *cluster*. Os átomos de mercúrio são conectados entre si por meio de ligações em ponte do tipo $\mu\text{-}^n\text{prTe}^-$, conforme demonstrado na Figura 17.

Pode-se observar que seis átomos de mercúrio se encontram ligados a seis átomos de bromo terminais, enquanto que os outros dois átomos de mercúrio, constituintes do composto, estão ligados ao átomo de bromo, localizado na diagonal principal do cubo, por meio de uma ponte do tipo $\mu\text{-Br}$.

As distâncias de ligação Hg–Te neste composto, encontram-se em uma faixa de 2,7170(2) – 2,7801(20) Å, enquanto que as distâncias de ligação para Hg–Br terminal são de 2,9508(2) Å e para a ligação em ponte Hg–Br de 2,9306(10) Å.

³⁵ Zhang, A.; Ma, Q.; Lu, M.; Zhou, G.; Li, C.; Wang, Z., *J. Phys. Chem. C*. **2009**, *113*, 15492.

³⁶ Cotton, F. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1961.

³⁷ Chivers, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1185.

³⁸ Lang, E. S.; Peppe, C.; Zan, R. A.; Abram, U.; Vázquez-López, E. M.; Krumm, B.; Ruscitti, O. P., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2815.

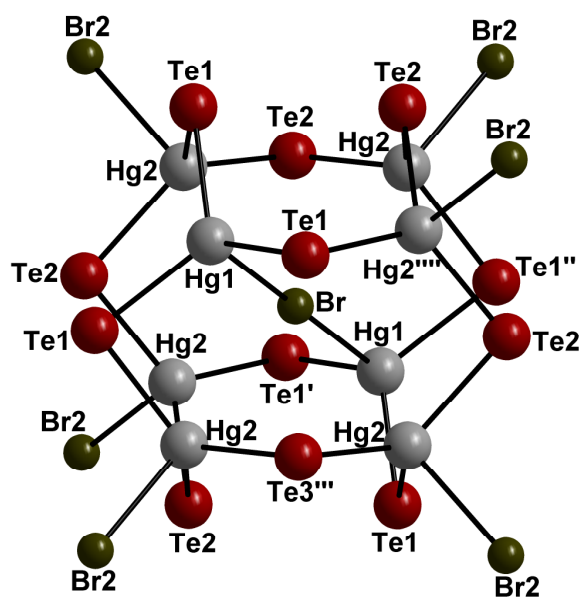


Figura 17. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_8(\mu\text{-}({}^n\text{prTe})_{12}\text{Br}_6(\mu\text{-Br}))]^{3-}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³⁸

Com o interesse de investigar reações de redistribuição envolvendo $\text{Hg}(\text{TePh})_2$ com diferentes sais metálicos (Ag^{I} , Co^{II} , Ni^{II}) Back e colaboradores³⁹ relatam a síntese e caracterização de três novos compostos. A reação entre $\text{Hg}(\text{TePh})_2$ com $[\text{Ag}(\text{L})_n]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , $\text{L} = \text{PMePh}_2$, PPh_3 , DMF), proporcionou a formação do *cluster* ternário $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4(\text{TePh})_{16}]$, conforme observado na Figura 18.

Pode-se observar que a estrutura cristalina deste *cluster* mostra um arranjo central de átomos de telúrio e íons metálicos de Ag^{I} em uma disposição tetraédrica, consistindo da fusão de unidades do tipo adamantoide – $[\text{M}_2\text{M}_2'\text{E}_6]$, onde os átomos de prata estão localizados nas posições equatoriais ligando duas porções $[\text{Hg}_3(\text{TePh})_8]$ por meio de ligações $\text{Te}-\text{Ag}$.

³⁹ Back, D. F.; de Oliveira, G. N. M.; Burrow, R. A.; Castellano, E. E.; Abram, U.; Lang, E. S., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2356.

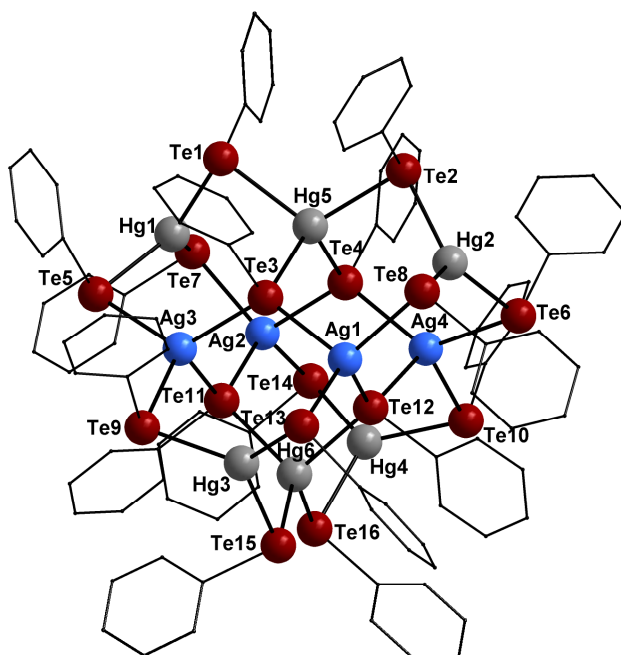


Figura 18. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4(\text{TePh})_{16}]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³⁹

Quando a reação citada anteriormente é feita na presença de $[\text{Ag}(\text{PMePh}_2)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-) o produto obtido é o *cluster* $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{Te}-(\text{TePh})_{14}]_2$, que está representado na Figura 19. A primeira vista, este é bastante semelhante ao *cluster* $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4(\text{TePh})_{16}]$, porém com duas unidades TePh substituídas por um átomo de telúrio em ponte do tipo $\mu\text{-Te}$.

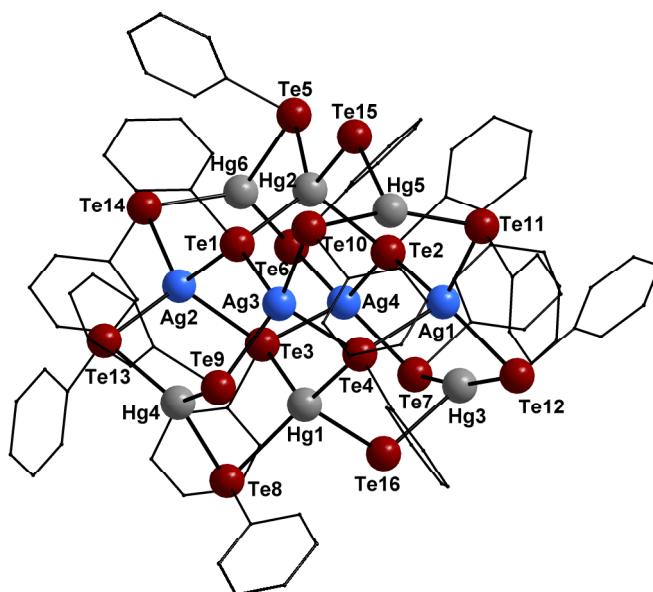


Figura 19. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{Te}-(\text{TePh})_{14}]_2$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³⁹

Pode-se observar uma desordem posicional do átomo de telúrio (Te15 e Te16) que se encontra em ponte havendo, desta forma, a possibilidade de formação de pontes entre duas moléculas do *cluster*, através de átomos de mercúrio (Hg5 e Hg3, respectivamente). Se estes átomos desordenados de telúrio forem considerados de maneira alternada entre as duas posições possíveis, formando pontes entre os *clusters* vizinhos, a estrutura resultante será uma cadeia em zigue-zague unidimensional de $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{Te}-(\text{TePh})_{14}]$ ao longo da direção do eixo cristalográfico *c*, conforme observada na Figura 20.

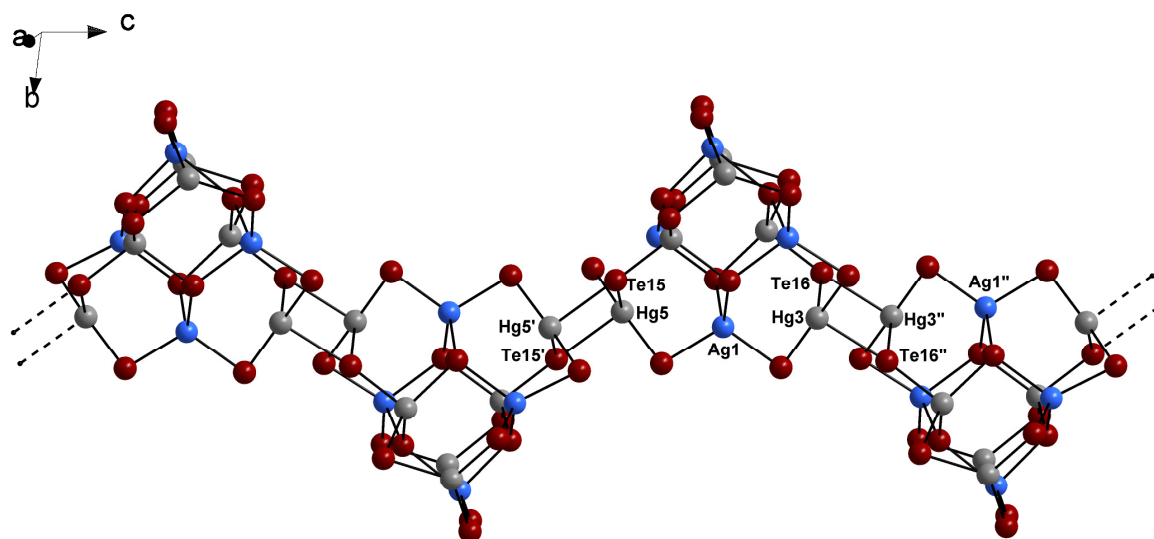


Figura 20. Representação estrutural desordenada do *cluster* $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{Te}-(\text{TePh})_{14}]_2$, mostrando a ponte $\mu\text{-Te}$ em duas posições (Te15 e Te16), gerando uma estrutura pseudopolimérica na direção do eixo cristalográfico *c*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³⁹

Já a reação entre o $\text{Hg}(\text{TePh})_2$ e o complexo $[\text{Co}(\text{L})_n\text{Cl}_2]$ ou $[\text{Ni}(\text{L})_n\text{Cl}_2]$ ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PPh_3 , DMF ; $n = 2, 4, 6$) gera o *cluster* aniônico $[\text{Hg}_8\text{Te}(\text{TePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ estabilizado pelo cátion $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}$ - (3a) ou $[\text{Ni}(\text{DMF})_6]^{2+}$ - (3b), respectivamente. Estes compostos (3a e 3b) mostram que os complexos de Co^{II} e Ni^{II} atuam apenas como fornecedores de átomos de cloro na geração do *cluster* aniônico $[\text{Hg}_8\text{Te}(\text{TeC}_6\text{H}_5)_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$, não havendo a incorporação de um segundo metal na estrutura. Desta forma pode-se observar, então, a existência do efeito da variação dos sais metálicos na estabilidade e reatividade do precursor do aglomerado, definindo a formação de um *cluster* binário ou ternário.

Estes compostos são constituídos de doze grupamento $[\text{TePh}]$, oito átomos de mercúrio, quatro átomos de cloro e um átomo de $\mu_4\text{-Te}$ com estado de oxidação -

2 localizado no centro do *cluster*. Pode-se observar que os átomos de mercúrio exibem um arranjo tetraédrico, conforme Figura 21.

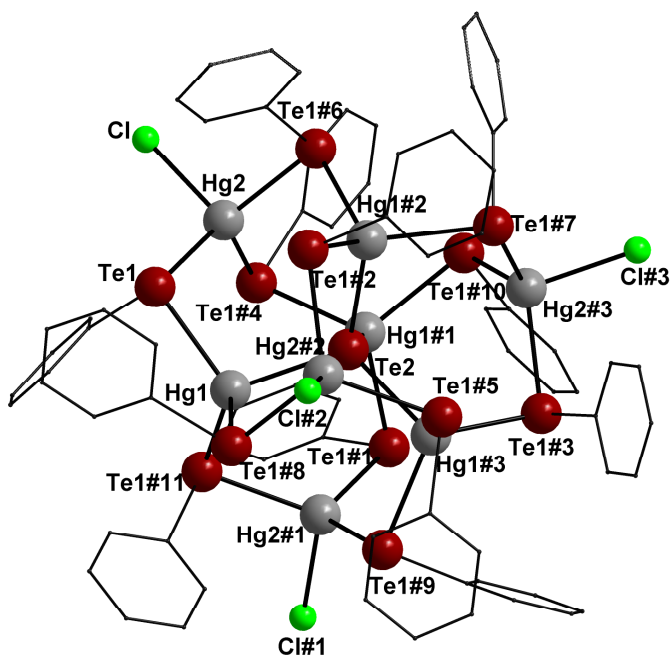


Figura 21. Representação da estrutura molecular do *cluster* aniônico $[\text{Hg}_8\text{Te}(\text{TePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.³⁹

Em trabalho desenvolvido por Ritch e Chivers⁴⁰ são relatados três novos compostos envolvendo organotelurolatos metálicos constituintes de uma série isoestrutural que possui como átomo central zinco (a), cádmio (b) ou mercúrio (c), conforme observado na Figura 22, onde as estruturas no estado sólido revelam que o composto $\text{M}(\text{TePPr}'_2\text{NPPr}'_2)_2$ é formado por duas moléculas discretas $[\text{TePPr}'_2\text{NPPr}'_2]^-$ ligadas pelos átomos de fósforo e telúrio de forma quelada ao centro metálico proporcionando um arranjo tetraédrico distorcido aos átomos metálicos. Os seis ângulos tetraédricos envolvendo o centro metálico variam significativamente do valor ideal de $109,5^\circ$ para os três compostos ($1a = 96,47(5) - 129,59(6)^\circ$; $1b = 90,32(5) - 126,94(6)^\circ$; $1c = 90,57(4) - 135,87(5)^\circ$), onde os maiores envolvem as ligações P–M–P e os ângulos menores P–M–Te.

⁴⁰ Ritch, J. S.; Chivers, T., *Dalton Trans.* **2008**, 957.

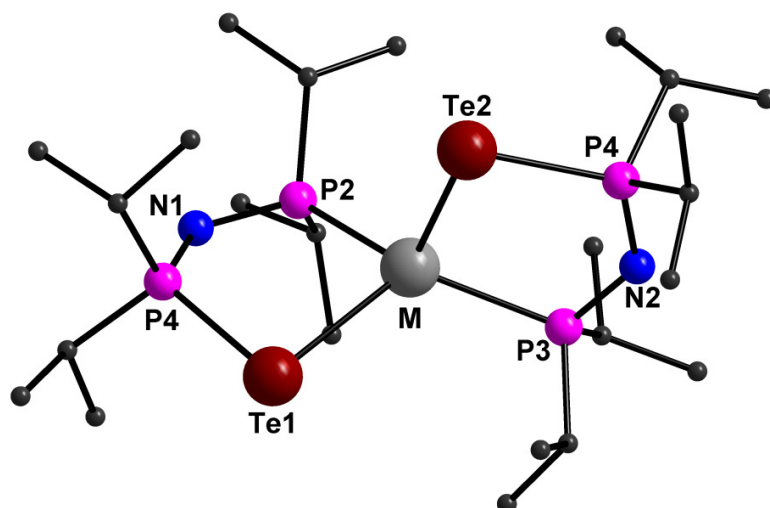


Figura 22. Representação da estrutura molecular do composto $M(\text{TePPr}_2\text{NPPr}_2)_2$, onde 1a ($M=\text{Zn}$), 1b ($M=\text{Cd}$) e 1c ($M=\text{Hg}$). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.⁴⁰

As distâncias de ligação P–Te se encontram na faixa de 2,430(2) – 2,441(2) Å, e o comprimento de ligação para P–N apresentado para o átomo de fósforo que se encontra ligado ao centro metálico é de 1,635(6) Å e para aquele ligado ao átomo de telúrio a distância média é de 1,591(5) Å nos três compostos. Já os comprimentos de ligação apresentados para Zn–Te, Cd–Te e Hg–Te são de 2,664(1) – 2,670(1) Å, 2,826(1) – 2,831(1) Å e 2,876(1) – 2,892(1) Å, respectivamente.

CAPÍTULO 3
PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Aspectos Gerais

Os solventes empregados nas sínteses foram tratados para remoção da umidade a partir de técnicas usuais e destilados quando necessário.⁴¹ Telúrio elementar em pó (Aldrich) foi seco em estufa a temperatura de 100°C por 10 horas antes da sua utilização. Magnésio metálico em raspas (Aldrich) foi ativado com solução diluída de ácido clorídrico (10%), lavado com etanol e seco sob alto vácuo. Pirrolidinaditiocarbamato de sódio (Aldrich) e os demais reagentes comerciais empregados foram utilizados sem tratamento prévio. Os experimentos foram executados sob atmosfera inerte, quando necessário, e os procedimentos de cristalização foram realizados em condições normais.

3.1.2 Métodos de Caracterização dos Compostos

Os compostos sintetizados foram caracterizados através de Análise Elementar, Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (4000 – 400 cm⁻¹) e por difração de raios X em monocristal. De forma complementar, foi determinado o ponto de fusão destes compostos.

3.1.2.1 Análise elementar

A análise elementar de todos compostos sintetizados foi realizada em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*) instalado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, onde foram determinadas as porcentagens de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre para os

⁴¹ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, 1998.

compostos **1**, **3**, **4**, **5**, **6** e **7**, e para o composto **2** as porcentagens de carbono, hidrogênio e enxofre. Os dados referentes às análises elementares realizadas seguem nas seções 3.2.2.1 à 3.2.2.7.

3.1.2.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

As análises espectroscópicas no infravermelho dos compostos **1** – **7** foram realizadas em um espectrômetro Bruker Tensor 27, que abrange uma janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se o composto na forma de uma pastilha sólida com matriz de brometo de potássio. As bandas de absorção mais significativas para os compostos sintetizados encontram-se nas seções 4.2.1 – 4.2.7.

3.1.2.3 Difração de Raios X em monocristal

A coleta dos dados de difração de raios X dos compostos **1** – **7** foi realizada em um Difratorômetro Bruker Kappa APEX II CCD, usando radiação de $\text{Mo K}\alpha$ (0,71073 Å) com monocromador de grafite, instalado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. As estruturas dos sete compostos sintetizados foram resolvidas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴² Os refinamentos foram efetuados utilizando-se o pacote de programas SHELXL-97⁴² através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas dos sete compostos foram realizadas através dos programas ORTEP⁴³ e DIAMOND.⁴⁴

⁴² Sheldrich, G. M. *Acta Cryst.* 112, A64, **2008**.

⁴³ Farrujia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* 565, 30, **1997**.

⁴⁴ Branderburg, K.; Berndt, M. *J. Appl. Cryst.* 1028, 32, **1999**.

As Tabelas 1 – 4 reúnem as informações obtidas através da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos obtidos.

3.1.2.4 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos compostos sintetizados (**1 – 7**) foram determinados em duplicata em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPF-301 pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria.

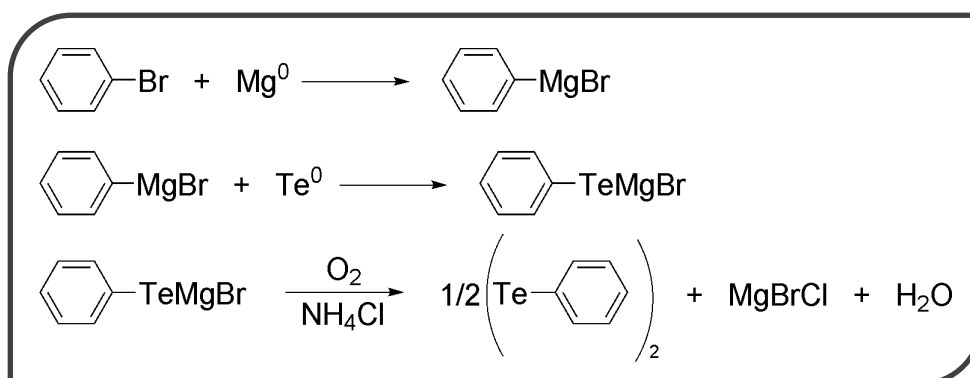
3.2 Procedimentos Experimentais

3.2.1 Síntese dos Reagentes de Partida:

Os diteluretos que apresentam substituintes na posição *orto* foram sintetizados *via* lítio, uma vez que o impedimento estérico diminui o rendimento da reação *via* Grignard.

Os telurolatos de mercúrio que apresentam substituintes na posição *orto*, não são encontrados na literatura, tendo desta forma seu mecanismo de síntese baseado no procedimento utilizado para obtenção do reagente *bis*(feniltelurolato) de mercúrio.

3.2.1.1 Síntese do ditelureto de difenila - (TePh)₂⁴⁵



Esquema 2. Reações para obtenção do (TePh)₂.

Em um balão de três bocas com capacidade de 500 mL, acoplado a um condensador de refluxo previamente flambado e munido de sistema de agitação magnética, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,10 mol (2,43 g) de magnésio ativado dissolvidos em tetrahidrofurano anidro. Em seguida adicionou-se lentamente 0,10 mol (15,70 g; 10,50 mL) de bromobenzeno previamente destilado via funil de adição de líquidos e alguns cristais de iodo elementar. Após o sistema foi aquecido a uma temperatura aproximada de 80 °C até o início da reação.

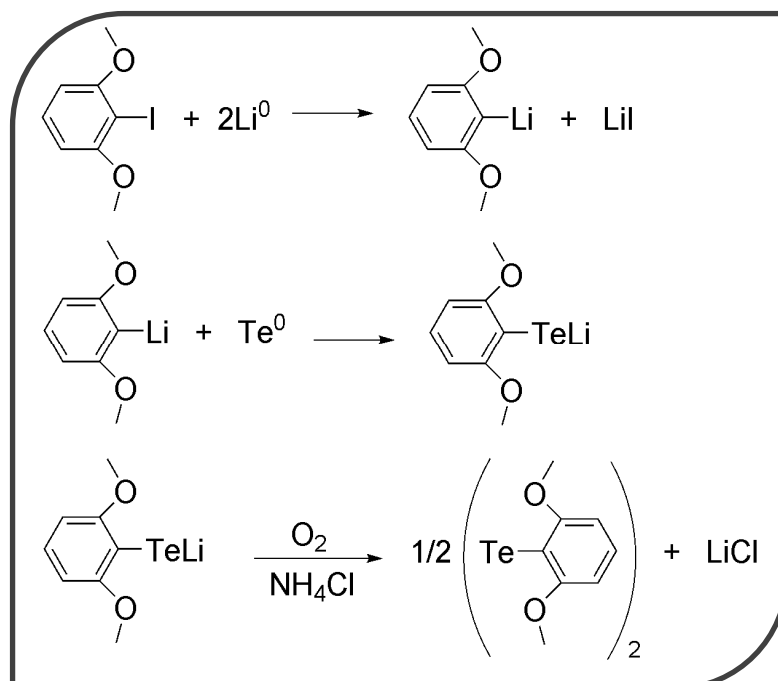
⁴⁵ Petraghani, N., *Best Synthetic Methods: Tellurium in Organic Synthesis*, 1ª edição, Academic Press, Londres, 1994.

Observando-se o término da reação com o consumo total do magnésio, foram acrescentados 0,10 mol (12,76 g) de telúrio elementar em pequenas porções através de um funil de adição de sólidos. Após o término desta adição o sistema de reação permaneceu sob agitação por mais 1 hora a temperatura ambiente. Em seguida resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralização do meio reacional. Posteriormente o sistema foi mantido sob agitação a atmosfera ambiente para oxidação. A mistura foi extraída com éter etílico e o solvente foi removido através de um rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em hexano e os cristais vermelhos de ditelureto de difenila foram secos sob alto vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração vermelha, estável ao ar; $C_{12}H_{10}Te_2$ (409,40 g.mol⁻¹); Rendimento: 76%; Ponto de fusão: 65 – 67 °C.

3.2.1.2 Síntese do ditelureto de *bis*(2,6-dimetoxibenzeno) - (Tedmb)₂⁴⁶

dmb = 2,6-dimetoxibenzeno



Esquema 3. Reações para obtenção do (Tedmb)₂.

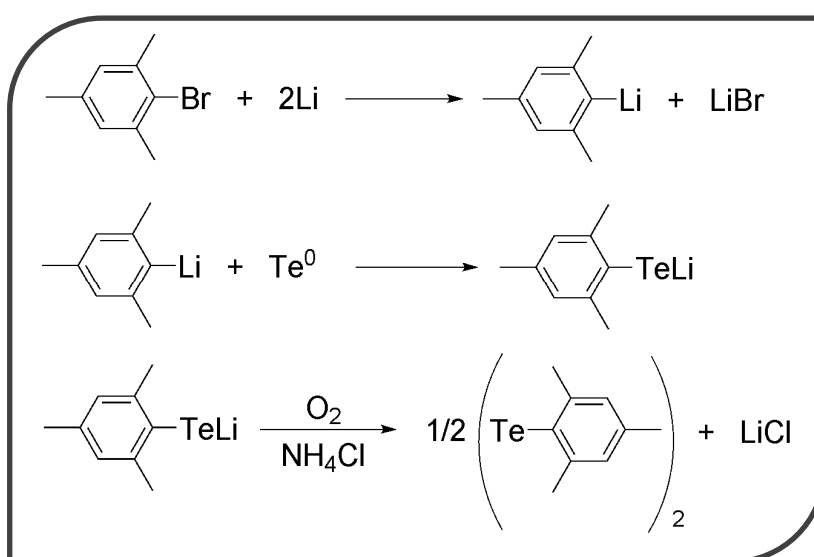
⁴⁶ Faoro, E.; Oliveira G. M. de; Lang, E. S.; Pereira, C. B., *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 807.

Em um balão de duas bocas com capacidade de 250 mL, acoplado a um condensador de refluxo previamente flambado e munido de sistema de agitação magnética, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,02 mol (5,25 g) de 1-iodo-2,6-dimetoxibenzeno dissolvidos em tetrahidrofurano anidro. Em seguida foram adicionados 0,04 mol (0,3 g) de lítio metálico dividido em pequenos pedaços e 0,02 mol (2,55 g) de telúrio elementar. A mistura reacional permaneceu sob agitação por 16 horas a uma temperatura de aproximadamente 35 °C. O sistema foi então aberto onde adicionou-se lentamente uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralização do meio reacional. A reação foi mantida sob agitação e atmosfera ambiente por 2 horas para oxidação.

A mistura foi extraída com éter e o solvente foi removido através de um rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em uma mistura de éter etílico e diclorometano, os cristais vermelho - escuro de ditelureto de *bis*(2,6-dimetoxibenzeno) foram secos sob alto vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração vermelha escura, estável ao ar; $C_{16}H_{18}O_4Te_2$ (529,5 g.mol⁻¹); Rendimento: 75%; Ponto de fusão: 131 – 133 °C.

3.2.1.3 Síntese do ditelureto de *bis*(2,4,6 trimetilbenzeno) - (Temes)₂⁴⁷ mes = mesitol = 2,4,6 trimetilbenzeno



Esquema 4. Reações para obtenção do (Temes)₂.

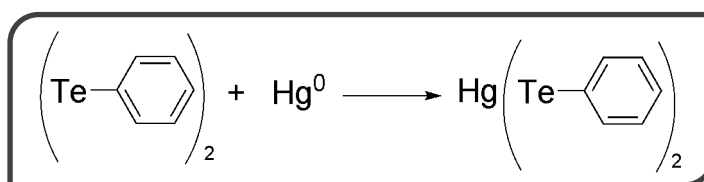
⁴⁷ Akiba, M.; Lakshmikantham, M. V.; Jen, K-Y.; Cava, M. P., *J. Organomet. Chem.* **1984**, *49*, 4819.

Em um balão de duas bocas com capacidade de 250 mL, acoplado a um condensador de refluxo previamente flambado e munido de sistema de agitação magnética, sob atmosfera inerte, adicionou-se 0,012 mol (2,39 g) de 2-bromomesitileno dissolvidos em tetrahidrofurano anidro. Em seguida foram adicionados 0,024 mol (0,116 g) de lítio metálico dividido em pequenos pedaços e 0,012 mol (1,53 g) de telúrio elementar. A mistura reacional permaneceu sob agitação por 16 horas a uma temperatura de aproximadamente 35 °C. O sistema foi então aberto onde adicionou-se lentamente uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralização do meio reacional. A reação foi mantida sob agitação e atmosfera ambiente por 2 horas para oxidação.

A mistura foi extraída com éter e o solvente foi removido através de um rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em uma mistura de éter etílico e diclorometano e os cristais vermelho - alaranjado de ditelureto de *bis*(2,4,6-trimetilbenzeno) foram secos sob alto vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração vermelha-alaranjada, estável ao ar; $C_{18}H_{22}Te_2$ (493,55 $g \cdot mol^{-1}$); Rendimento: 73%; Ponto de fusão: 125 – 127 °C.

3.2.1.4 Síntese do *bis*(fenilteluroolato) de mercúrio - $Hg(TePh)_2$ ⁴⁸

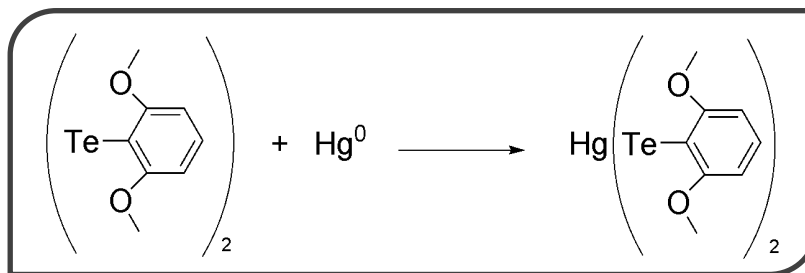


Esquema 5. Reação para obtenção do $Hg(TePh)_2$.

Em um balão com capacidade de 100 mL adicionou-se 0,012 mol (4,9 g) de ditelureto de difenila dissolvidos em 50 mL de tolueno. Em seguida foram adicionados 0,012 mol (2,41 g) de mercúrio elementar. O sólido laranja de *bis*(fenilteluroolato) de mercúrio obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

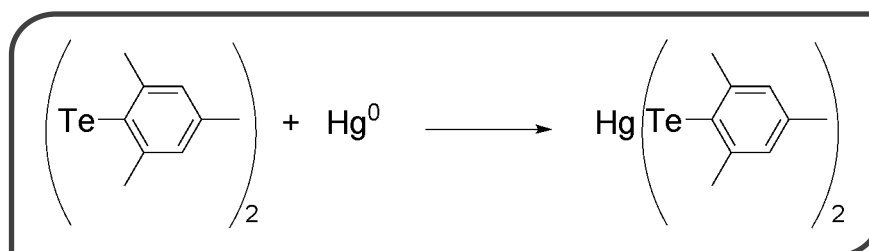
Propriedades: Substância amorfa de coloração laranja, estável ao ar; $C_{12}H_{10}Te_2Hg$ (610,02 $g \cdot mol^{-1}$); Rendimento: 93%; Ponto de fusão: 114 – 116 °C.

⁴⁸ Okamoto, Y.; Takefumi, Y., *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, 99.

3.2.1.5 Síntese do *bis*(2,6-dimetoxibenzenoteluroolato) de mercúrio - $\text{Hg}(\text{Tedmb})_2$ ⁴⁸**Esquema 6.** Reação para obtenção do $\text{Hg}(\text{Tedmb})_2$.

Em um balão com capacidade de 100 mL adicionou-se 0,011 mol (5,82 g) de ditelureto de *bis*(2,6-dimetoxibenzeno) dissolvidos em 50 mL de tolueno. Em seguida foram adicionados 0,011 mol (2,2 g) de mercúrio elementar. O sólido amarelo pálido de *bis*(2,6-dimetoxibenzenoteluroolato) de mercúrio obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância amorfa de coloração amarela pálida, estável ao ar; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Te}_2\text{Hg}$ (730,10 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 66%; Ponto de fusão: 173 – 175 °C.

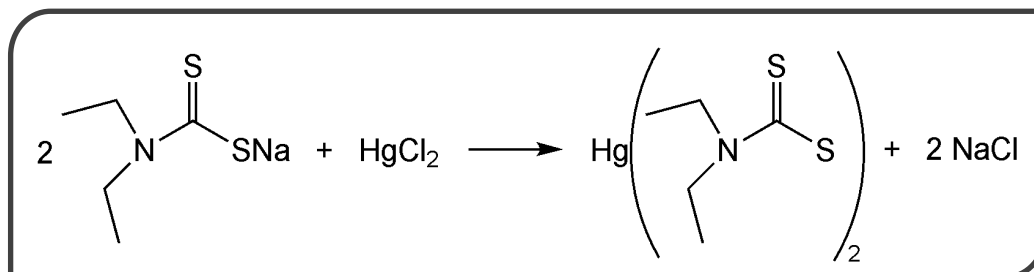
3.2.1.6 Síntese do *bis*(2,4,6-trimetilbenzenoteluroolato) de mercúrio - $\text{Hg}(\text{Temes})_2$ ⁴⁸**Esquema 7.** Reação para obtenção do $\text{Hg}(\text{Temes})_2$.

Em um balão com capacidade de 100 mL adicionou-se 0,012 mol (5,92 g) de ditelureto de *bis*(2,4,6-trimetilbenzeno) dissolvidos em 50 mL de tolueno. Em seguida foram adicionados 0,012 mol (2,4 g) de mercúrio elementar. O sólido amarelo de *bis*(2,4,6-trimetilbenzenoteluroolato) de mercúrio obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância amorfa de coloração amarela, estável ao ar; $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Te}_2\text{Hg}$ (694,15 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 68%; Ponto de fusão: 176 – 178 °C.

3.2.1.7 Síntese do *bis*(dietilditiocarbamato) de mercúrio - $\text{Hg}(\text{dedtc})_2$ ⁴⁹

dedtc = dietilditiocarbamato

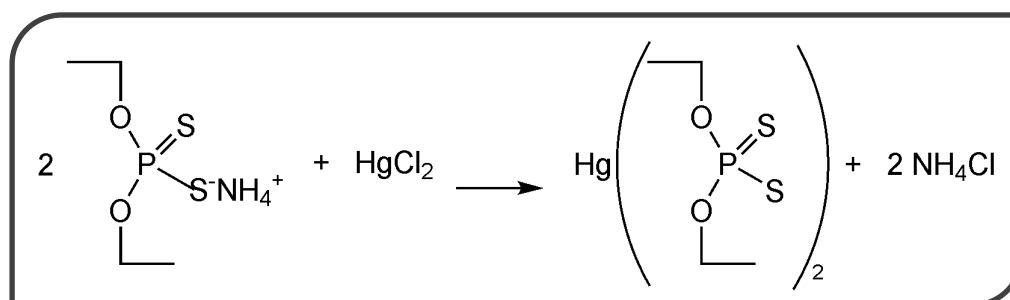
**Esquema 8.** Reação para obtenção do $\text{Hg}(\text{dedtc})_2$.

Em um balão com capacidade de 50 mL adicionou-se 0,0088 mol (2,0 g) de dietilditiocarbamato de sódio trihidratado dissolvidos em 10 mL de água. Em seguida foram adicionados 0,0044 mol (1,2 g) de cloreto de mercúrio dissolvidos em 8 mL de etanol. O sólido amarelo claro de *bis*(dietilditiocarbamato) de mercúrio obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância amorfa de coloração amarela clara, estável ao ar; $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{Hg}$ (497,16 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 95%; Ponto de fusão: 130 – 133 °C.

3.2.1.8 Síntese do *bis*(dietilditiofosfato) de mercúrio - $\text{Hg}(\text{dedtp})_2$ ⁵⁰

dedtp = dietilditiofosfato

**Esquema 9.** Reação para obtenção do $\text{Hg}(\text{dedtp})_2$.

Em um balão com capacidade de 50 mL adicionou-se 0,0098 mol (2,0 g) de dietilditiofosfato de amônio dissolvidos em 10 mL de água. Em seguida foram

⁴⁹ Ivanov, A. V.; Korneeva, E. V.; Bukvetskii, B. V.; Goryan, A. S.; Antzutkin, O. N.; Forsling, W., *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34*, 59.

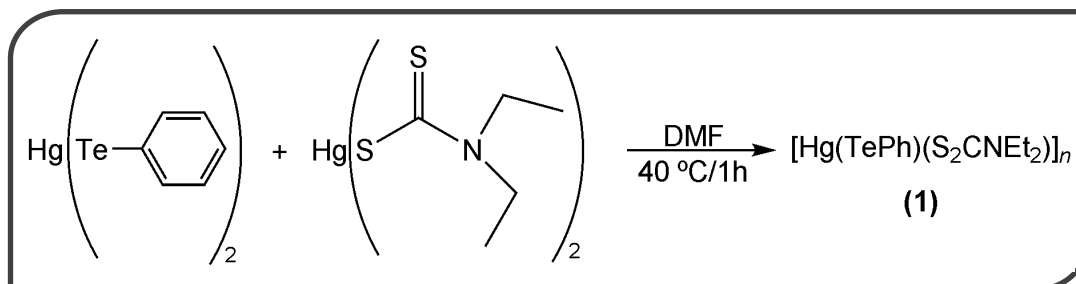
⁵⁰ Dakternieks, D. R.; Graddon, D.P., *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 2521.

adicionados 0,0049 mol (1,3 g) de cloreto de mercúrio dissolvidos em 8 mL de etanol. O sólido branco de *bis*(dietilditiofosfato) de mercúrio obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância amorfa de coloração branca, estável ao ar; $C_8H_{20}P_2S_4Hg$ ($571,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 93%; Ponto de fusão: 123 – 125 °C.

3.2.2 Síntese dos produtos de interesse

3.2.2.1 Síntese do composto (1) – Feniltelurolatodietilditiocarbamato de mercúrio(II)

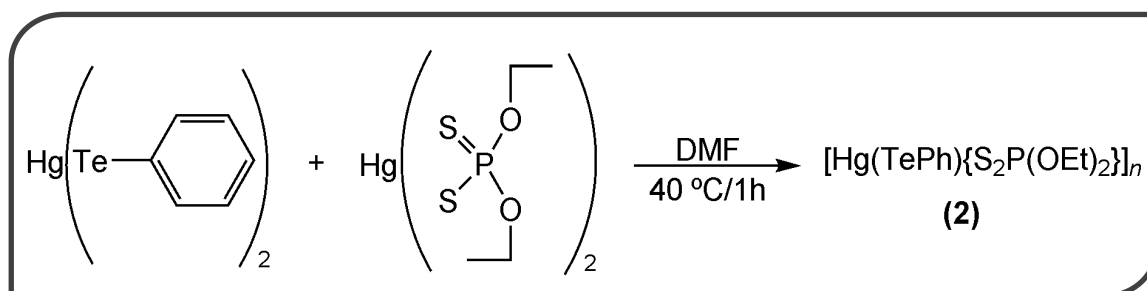


Esquema 10. Reação para obtenção do composto 1.

Em um balão com capacidade de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo e munido de sistema de agitação magnética adicionou-se 0,1 mmol (0,061 g) de *bis*(fenilteluro) de mercúrio dissolvidos em 8 mL de dimetilformamida. Em seguida foram adicionados 0,1 mmol (0,05 g) de *bis*(dietilditiocarbamato) de mercúrio deixando-se a reação sob agitação durante 1 hora à temperatura de 40 °C. Ao final do tempo reacional obteve-se uma solução límpida de coloração marrom clara. Monocristais amarelos do composto **1** foram obtidos, a partir da evaporação lenta do solvente, após 4 dias. Um cristal adequado foi coletado para a análise por difração de raios X, onde os dados referentes à medida para este composto encontram-se reunidos na Tabela 1. É possível verificar nesta tabela a presença de uma densidade eletrônica residual de 3,623 Å⁻³ para o composto, estando esta densidade localizada a uma distância muito próxima do átomo de mercúrio, podendo ser relacionada a uma pequena desordem posicional deste átomo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; C₁₁H₁₅HgNS₂Te (553,55 g.mol⁻¹); Rendimento: 89%; Ponto de fusão: 143 – 146 °C; Análise elementar: experimental: C= 23,91%, H= 2,78%, N= 2,58%, S= 11,44%; teórico: C= 23,87%, H= 2,73%, N= 2,53%, S= 11,58%.

3.2.2.2 Síntese do composto (2) – Feniltelurolatodietilditiofosfato de mercúrio(II)

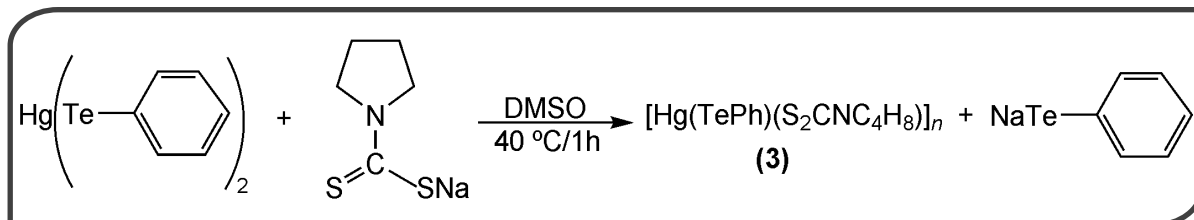


Esquema 11. Reação para obtenção do composto 2.

Em um balão com capacidade de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo e munido de sistema de agitação magnética adicionou-se 0,1 mmol (0,061 g) de *bis*(fenilteluro) de mercúrio dissolvidos em 8 mL de dimetilformamida. Em seguida foram adicionados 0,1 mmol (0,061 g) de *bis*(dietilditiofosfato) de mercúrio deixando-se a reação sob agitação durante 1 hora à temperatura de 40 °C. Ao final do tempo reacional obteve-se uma solução límpida de coloração amarela escura. Monocristais amarelos do composto **2** foram obtidos, a partir da evaporação lenta do solvente, após 6 dias. Um cristal adequado foi coletado para a análise por difração de raios X, onde os dados referentes à medida para este composto encontram-se reunidos na Tabela 1. É possível verificar nesta tabela a presença de uma densidade eletrônica residual de 2,790 Å⁻³ para o composto, estando esta densidade localizada a uma distância muito próxima do átomo de mercúrio, podendo ser relacionada a uma pequena desordem posicional deste átomo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; C₃₀H₄₅Hg₃O₆P₃S₆Te₃ (1771,50 g.mol⁻¹); Rendimento: 85%; Ponto de fusão: 152 – 154 °C; Análise elementar: experimental: C= 20,52%, H= 2,62%, S= 11,07%; teórico: C= 20,34%, H= 2,56%, S= 10,88%.

3.2.2.3 Síntese do composto (3) – Feniltelurolopírrolidinaditiocarbamato de mercúrio(II)

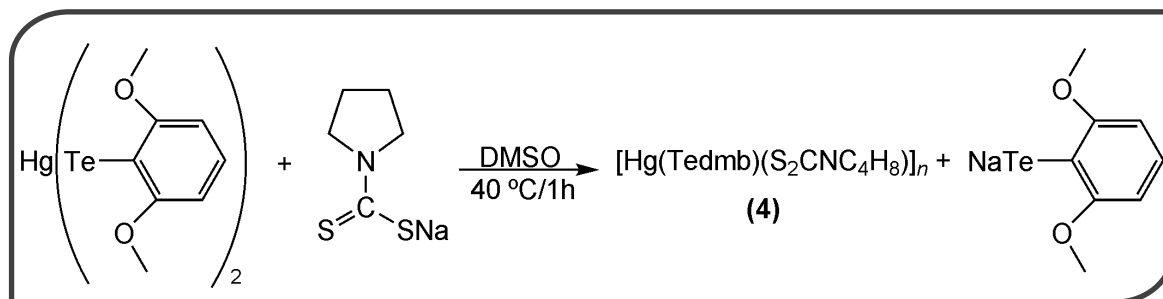


Esquema 12. Reação para obtenção do composto **3**.

Em um balão com capacidade de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo e munido de sistema de agitação magnética adicionou-se 0,1 mmol (0,061 g) de *bis*(fenilteluro) de mercúrio dissolvidos em 8 mL de dimetilsulfóxido. Em seguida foram adicionados 0,1 mmol (0,017 g) de pirrolidinaditiocarbamato de sódio deixando-se a reação sob agitação durante 1 hora à temperatura de 40 °C. Ao final do tempo reacional obteve-se uma solução límpida de coloração marrom. Monocristais laranja do composto **3** foram obtidos, a partir da evaporação lenta do solvente, após 9 dias. Um cristal adequado foi coletado para a análise por difração de raios X, onde os dados referentes à medida para este composto encontram-se reunidos na Tabela 2.

Propriedades: Substância cristalina de coloração laranja, estável ao ar; $C_{11}H_{13}HgNS_2Te$ ($551,53 \text{ g.mol}^{-1}$); Rendimento: 78%; Ponto de fusão: 203 – 205 °C; Análise elementar: experimental: C= 23,93%, H= 2,42%, N= 2,43%, S= 11,05%; teórico: C= 23,95%, H= 2,38%, N= 2,54%, S= 11,63%.

3.2.2.4 Síntese do composto (4) – 2,6-dimetoxibenzenoteluroolato pirrolidinaditiocarbamato de mercúrio(II)

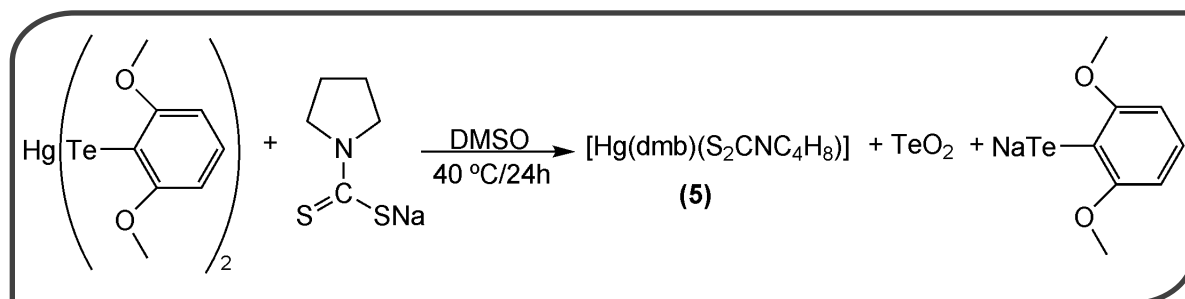


Esquema 13. Reação para obtenção do composto 4.

Em um balão com capacidade de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo e munido de sistema de agitação magnética adicionou-se 0,1 mmol (0,073 g) de *bis*(2,6-dimetoxibenzenoteluroolato) de mercúrio dissolvidos em 6 mL de dimetilsulfóxido. Em seguida foram adicionados 0,1 mmol (0,017 g) de pirrolidinaditiocarbamato de sódio deixando-se a reação sob agitação durante 1 hora à temperatura de 40 °C. Ao final do tempo reacional obteve-se uma solução de coloração marrom pouco turva. Monocristais amarelos do composto **4** foram obtidos, a partir da evaporação lenta do solvente, após 7 dias. Um cristal adequado foi coletado para a análise por difração de raios X, onde os dados referentes à medida para este composto encontram-se reunidos na Tabela 2.

Propriedades do composto **4**: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; $C_{26}H_{34}Hg_2N_2O_4S_4Te_2$ ($1223,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 62%; Ponto de fusão: 151 – 153 °C; Análise elementar: experimental: C= 25,51%, H= 2,85%, N= 2,24%, S= 10,52%; teórico: C= 25,53%, H= 2,80%, N= 2,29%, S= 10,49%.

3.2.2.5 Síntese do composto (5) – 2,6-dimetoxibenzenopirrolidinaditiocarbamato de mercúrio(II)



Esquema 14. Reação para obtenção do composto 5.

Em um balão com capacidade de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo e munido de sistema de agitação magnética adicionou-se 0,1 mmol (0,073 g) de *bis*(2,6-dimetoxibenzenoteluroolato) de mercúrio dissolvidos em 6 mL de dimetilsulfóxido. Em seguida foram adicionados 0,1 mmol (0,017 g) de pirrolidinaditiocarbamato de sódio deixando-se a reação sob agitação durante 24 horas à temperatura de 40 °C. Ao final do tempo reacional obteve-se uma solução de coloração marrom levemente turva. Monocristais incolores do composto **5** foram obtidos, a partir da evaporação lenta do solvente, após 10 dias. Um cristal adequado foi coletado para a análise por difração de raios X, onde os dados referentes à medida para este composto encontram-se reunidos na Tabela 3.

Propriedades do composto **5**: Substância cristalina incolor, estável ao ar; C₁₃H₁₇NO₂S₂Hg (483,99 g.mol⁻¹); Rendimento: 62%; Ponto de fusão: 159,3 – 161,2 °C; Análise elementar: experimental: C= 32,19%, H= 3,57%, N= 2,915%, S= 13,32%; teórico: C= 32,26%, H= 3,54%, N= 2,89%, S= 13,25%.

3.2.2.6 Síntese do composto (6) – 2,4,6-trimetilbenzenoteluroolato pirrolidinaditiocarbamato de mercúrio(II)

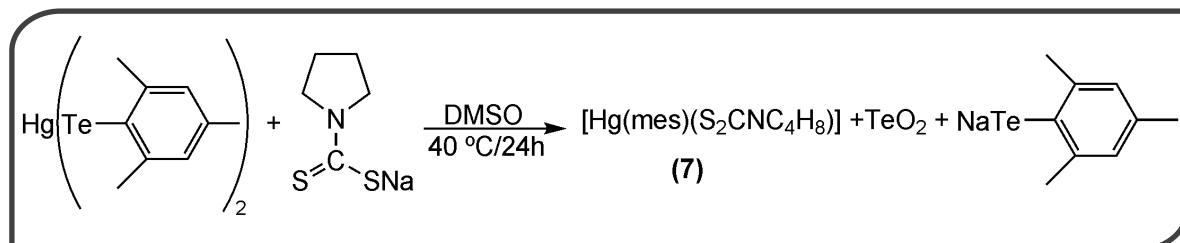


Esquema 15. Reação para obtenção do composto 6.

Em um balão com capacidade de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo e munido de sistema de agitação magnética adicionou-se 0,1 mmol (0,069 g) de *bis*(2,4,6-trimetilbenzenoteluroolato) de mercúrio dissolvidos em 6 mL de dimetilsulfóxido. Em seguida foram adicionados 0,1 mmol (0,017 g) de pirrolidinaditiocarbamato de sódio deixando-se a reação sob agitação durante 1 hora à temperatura de 40 °C. Ao final do tempo reacional obteve-se uma solução de coloração amarela levemente turva. Monocristais amarelos do composto 6 foram obtidos, a partir da evaporação lenta do solvente, após 7 dias. Um cristal adequado foi coletado para a análise por difração de raios X, onde os dados referentes à medida para este composto encontram-se reunidos na Tabela 3.

Propriedades do composto 6: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{HgNS}_2\text{Te}$ ($593,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 82%; Ponto de fusão: 169 – 171 °C; Análise elementar: experimental: C= 28,48%, H= 3,30%, N= 2,34%, S= 9,18%; teórico: C= 28,33%, H= 3,23%, N= 2,36%, S= 10,80%.

3.2.2.7 Síntese do composto (7) – 2,4,6-trimetilbenzeno pirrolidinaditiocarbamato de mercúrio(II)



Esquema 16. Reação para obtenção do composto 7.

Em um balão com capacidade de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo e munido de sistema de agitação magnética adicionou-se 0,1 mmol (0,069 g) de *bis*(2,4,6-trimetilbenzenotelurolato) de mercúrio dissolvidos em 6 mL de dimetilsulfóxido. Em seguida foram adicionados 0,1 mmol (0,017 g) de pirrolidinaditiocarbamato de sódio deixando-se a reação sob agitação durante 24 horas à temperatura de 40 °C. Ao final do tempo reacional obteve-se uma solução de coloração amarela pouco turva. Monocristais incolores do composto **7** foram obtidos, a partir da evaporação lenta do solvente, após 15 dias. Um cristal adequado foi coletado para a análise por difração de raios X, onde os dados referentes à medida para este composto encontram-se reunidos na Tabela 4.

Propriedades do composto **7**: Substância cristalina incolor, estável ao ar; $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NS}_2\text{Hg}$ ($466,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Rendimento: 53,97%; Ponto de fusão: 179 – 181 °C; Análise elementar: experimental: C= 35,36%, H= 4,2%, N= 2,91%, S= 12,721%; teórico: C= 36,08%, H= 4,11%, N= 3,01%, S= 13,76% .

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

	1	2
Fórmula empírica	C ₁₁ H ₁₅ HgNS ₂ Te	C ₃₀ H ₄₅ Hg ₃ O ₆ P ₃ S ₆ Te ₃
Massa molar	553,55	1771,50
Temperatura (K)	296(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Trigonal, $P3_2$	Trigonal, $P3_1$
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	11,1272(3)	19,2466(5)
b (Å)	11,1272(3)	19,2466(5)
c (Å)	10,5243(4)	11,2555(3)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	120	120
Volume (Å ³)	1128,48(6)	3610,80(16)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	3; 2,444	3; 2,444
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	12,383	11,721
$F(000)$	756	2430
Tamanho do cristal (mm)	0,16 x 0,15 x 0,13	0,316 x 0,081 x 0,076
Região de varredura angular θ (°)	2,11 a 27,15	1,22 a 26,77
Região de varredura dos índices	-14 $\leq h \leq$ 14 -14 $\leq k \leq$ 14 -13 $\leq l \leq$ 13	-24 $\leq h \leq$ 24 -24 $\leq k \leq$ 24 -13 $\leq l \leq$ 14
Número de reflexos coletados	7877	39885
Número de reflexos independentes	2988	8475
Integralidade da medida	92,9 %	90,0 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,3376 e 0,5341	0,1480 e 0,4943
Dados/restrições/parâmetros	2988 / 1 / 146	8475 / 2 / 356
Goodness-of-fit em F^2	1,119	0,905
Índices R finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0673$ $wR_2 = 0,1467$	$R_1 = 0,0573$ $wR_2 = 0,1248$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0798$ $wR_2 = 0,1510$	$R_1 = 0,0909$ $wR_2 = 0,1340$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	3,623 e -2,068	2,790 e -1,377

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

Tabela 2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **3** e **4**.

	3	4
Fórmula empírica	C ₁₁ H ₁₃ HgNS ₂ Te	C ₂₆ H ₃₄ Hg ₂ N ₂ O ₄ S ₄ Te ₂
Massa molar	551,53	1223,17
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Triclínico, <i>P</i> 1
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	9,4120(3)	7,3679(3)
<i>b</i> (Å)	6,5791(2)	10,5031(4)
<i>c</i> (Å)	22,4300(8)	22,0348(9)
α (°)	90	81,661(2)
β (°)	94,428(2)	88,311(2)
γ (°)	90	73,326(2)
Volume (Å ³)	1384,78(8)	1616,08(11)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,645	2; 2,514
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	13,454	11,551
<i>F</i> (000)	1000	1128
Tamanho do cristal (mm)	0,322 x 0,088 x 0,049	0,345 x 0,046 x 0,038
Região de varredura angular θ (°)	1,82 a 27,13	0,93 a 29,67
Região de varredura dos índices	-11 $\leq h \leq$ 11 -8 $\leq k \leq$ 8 -28 $\leq l \leq$ 28	-10 $\leq h \leq$ 10 -14 $\leq k \leq$ 14 -30 $\leq l \leq$ 30
Número de reflexos coletados	18831	48330
Número de reflexos independentes	3031	9112
Integralidade da medida	98,9 %	99,5 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,6839 e 0,9716	0,7272 e 1,0000
Dados/restrições/parâmetros	3031 / 0 / 145	9112 / 0 / 361
<i>Goodness-of-fit</i> em <i>F</i> ²	1,005	0,979
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0,0223 <i>wR</i> ₂ = 0,0361	<i>R</i> ₁ = 0,0350 <i>wR</i> ₂ = 0,0475
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0396 <i>wR</i> ₂ = 0,0404	<i>R</i> ₁ = 0,0806 <i>wR</i> ₂ = 0,0569
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,866 e -0,625	0,832 e -0,926

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

Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **5** e **6**.

	5	6
Fórmula empírica	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂ S ₂ Hg	C ₁₄ H ₁₉ HgNS ₂ Te
Massa molar	483,99	593,61
Temperatura (K)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoclínico, <i>C</i> 2/ <i>c</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	11,6298(5)	46,903(5)
<i>b</i> (Å)	8,6838(4)	4,4701(4)
<i>c</i> (Å)	14,9713(6)	16,2380(16)
α (°)	90	90
β (°)	92,504(2)	95,735(7)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1510,52(11)	3387,4(6)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,128	8; 2,328
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	10,462	11,009
<i>F</i> (000)	920	2192
Tamanho do cristal (mm)	0,16 x 0,10 x 0,08	0,334 x 0,062 x 0,041
Região de varredura angular θ (°)	1,75 a 29,65	0,87 a 17,95
Região de varredura dos índices	-16 $\leq h \leq$ 16 -12 $\leq k \leq$ 12 -20 $\leq l \leq$ 20	-40 $\leq h \leq$ 40 -3 $\leq k \leq$ 3 -14 $\leq l \leq$ 14
Número de reflexos coletados	43937	18719
Número de reflexos independentes	4250	1147
Integralidade da medida	99,7 %	99,6 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,2853 e 0,4882	0,1219 e 0,6672
Dados/restrições/parâmetros	4250 / 0 / 173	1147 / 0 / 172
<i>Goodness-of-fit</i> em <i>F</i> ²	1,015	1,303
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0,0253 <i>wR</i> ₂ = 0,0441	<i>R</i> ₁ = 0,0258 <i>wR</i> ₂ = 0,0664
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0475 <i>wR</i> ₂ = 0,0499	<i>R</i> ₁ = 0,0413 <i>wR</i> ₂ = 0,1032
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,489 e -0,664	0,678 e -0,558

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

Tabela 4. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para o composto 7.

7	
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₉ NS ₂ Hg
Massa molar	466,01
Temperatura (K)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrômbico, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensões da cela unitária	
<i>a</i> (Å)	7,269(5)
<i>b</i> (Å)	12,438(5)
<i>c</i> (Å)	16,896(5)
α (°)	90,000(5)
β (°)	90,000(5)
γ (°)	90,000(5)
Volume (Å ³)	1527,6(13)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,026
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	10,332
<i>F</i> (000)	888
Tamanho do cristal (mm)	0,716 x 0,057 x 0,05
Região de varredura angular θ (°)	2,03 a 27,22
Região de varredura dos índices	-9 $\leq h \leq$ 8 -15 $\leq k \leq$ 15 -21 $\leq l \leq$ 21
Número de reflexos coletados	12084
Número de reflexos independentes	3260
Integralidade da medida	97,8 %
Correção de absorção	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,1346 e 0,6645
Dados/restrições/parâmetros	3260 / 0 / 164
<i>Goodness-of-fit</i> em <i>F</i> ²	0,995
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0,0282 <i>wR</i> ₂ = 0,0515
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0424 <i>wR</i> ₂ = 0,0552
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,553 e -0,515

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

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

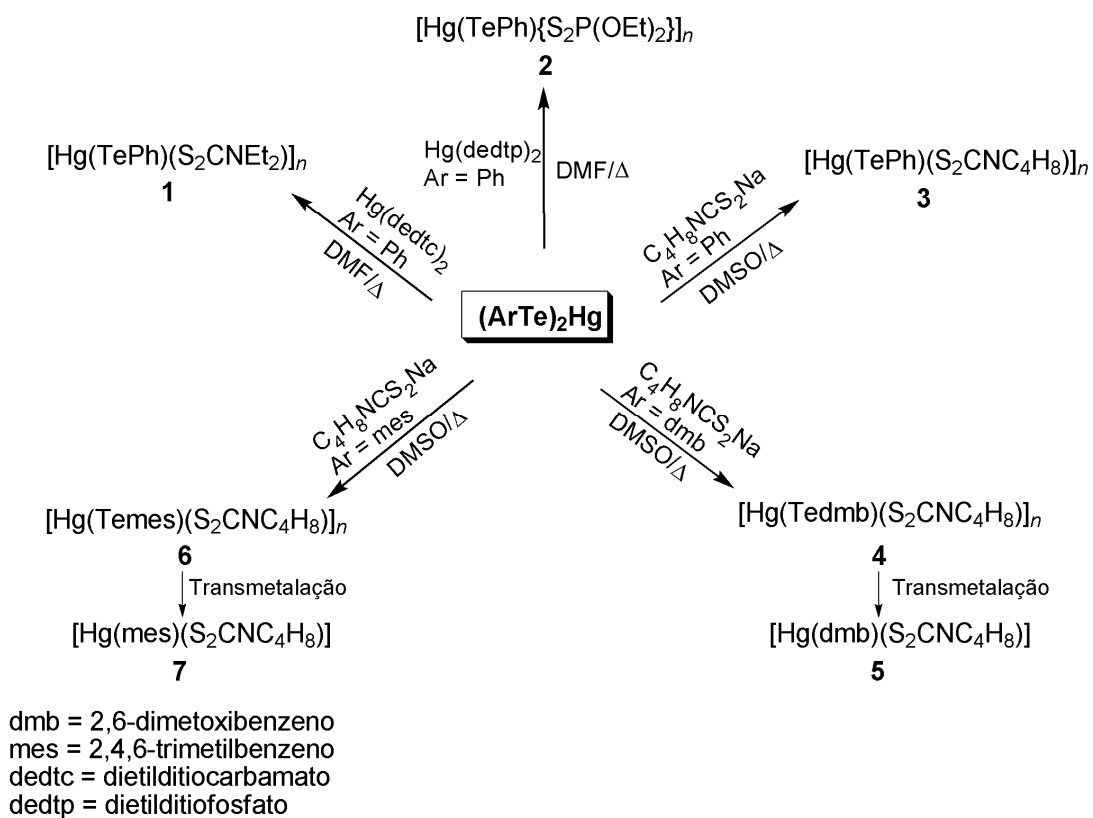
4.1 Metodologia de síntese

Neste trabalho investigou-se a utilização de organotelurolatos de mercúrio - $\text{Hg}(\text{TeAr})_2$ como bloco de montagem básico para obtenção de novos polímeros de coordenação e compostos moleculares frente a ditioligantes do tipo carbamato e fosfato. A reação de $\text{Hg}(\text{TeAr})_2$ com os diferentes ditioligantes empregados levou a formação de sete novos compostos que se encontram divididos em três classes distintas. A primeira delas, consiste de uma série de compostos poliméricos do tipo $[\text{ArTe-Hg-ditioligante}]_n$, a qual pertencem os compostos $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_n$ (**1**), $[\text{Hg}(\text{TePh})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}]_n$ (**2**), $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_n$ (**3**) e $[\text{Hg}_2(\text{Tedmb})_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]_n$ (**4**), já a segunda classe é constituída de dois compostos moleculares do tipo $[\text{ArHg-ditioligante}]$, onde se encontram os compostos $[\text{Hg}(\text{dmb})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ (**5**) e $[\text{Hg}(\text{mes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ (**7**), e por fim a terceira classe que inclui um único pseudopolímero formado por interações de van der Waals, a qual pertence o composto $[\text{Hg}(\text{Temes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_n$ (**6**).

Os compostos moleculares **5** e **7** foram obtidos através do aperfeiçoamento das reações que deram origem aos compostos **4** e **6**, respectivamente, pois no decorrer do tempo de cristalização dessas reações observou-se a formação de um segundo produto, em baixo rendimento, que pôde ser caracterizado e diferenciado dos compostos sintetizados até então. Buscando-se o controle reacional e um maior rendimento destes produtos, até então secundários, aumentou-se o tempo de reação nas reações de obtenção dos compostos **4** e **6**, passando-se de uma hora para vinte quatro horas, quando foi possível a obtenção apenas destes segundos produtos reacionais em bons rendimentos (compostos **5** e **7**).

É visível também a existência de influência na obtenção dos compostos **5** e **7** quando são utilizados telurolatos com grupamentos arila substituídos em posições *orto*, observando-se uma extrusão oxidativa do átomo de telúrio da estrutura, que pode ser explicada devido ao fato de haver um enfraquecimento da ligação Te-Hg ocasionado por uma transmetalção, originando os produtos **5** e **7** das reações.

O Esquema 17 ilustra as reações de obtenção dos compostos 1 – 7. Os resultados das sínteses e análises estruturais serão posteriormente apresentados e discutidos neste capítulo.



Esquema 17. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 1 – 7.

4.2 Discussão das estruturas cristalinas

A discussão das estruturas cristalinas obtidas será feita com o objetivo de analisar a organização das redes poliméricas da primeira e terceira classe dos compostos com a possível formação de arranjos supramoleculares, além de verificar os ambientes de coordenação do átomo de telúrio e mercúrio frente aos diferentes ligantes empregados para todos os compostos obtidos. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas utilizando-se os programas ORTEP⁴³ e Diamond⁴⁴. As Tabelas 1 – 4, anteriormente demonstradas, reúnem as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos sintetizados.

A análise das intensidades de difração coletadas para os compostos **1**, **2**, **3**, **4**, **5** e **7** mostra a não ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral (hkl) de reflexões, permitindo assim, deduzir uma cela unitária pertencente ao tipo de Bravais primitivo (P) para estes compostos. Já para o composto **6**, observa-se a ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral de reflexões, obedecendo a condição de reflexão $h + k = 2n + 1$, que leva a determinação de um tipo de Bravais face centrada (C) para a cela unitária deste composto.⁵¹

A cela primitiva do composto **1** pertence ao sistema cristalino trigonal, grupo espacial $P3_2$ (n° 145 – *International Tables for Crystallography*).⁵² Já a cela primitiva exibida pelo composto **2** pertence ao mesmo sistema cristalino trigonal, porém grupo espacial $P3_1$ (n° 144 – *International Tables for Crystallography*).⁵² Ambos são grupos espaciais não centrossimétricos que apresentam uma simetria de Laue $\bar{3}$ e incluem três unidades assimétricas do composto em sua cela unitária.

Ambos compostos **3** e **5** cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (n° 14 – *International Tables for Crystallography*)⁵² e inclui quatro unidades assimétricas do composto na cela unitária. O grupo espacial $P2_1/c$ é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$.

O composto **4** cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ (n° 2 – *International Tables for Crystallography*)⁵² e inclui duas unidades assimétricas do composto na cela unitária. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não

⁵¹ Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2ª ed., Oxford Science Publications, Oxford, **2001**.

⁵² Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, 5ª edição, The International Union of Crystallography – Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, **2005**.

foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a $\bar{1}$. O grupo espacial $P\bar{1}$ é centrossimétrico e apresenta como únicos operadores de simetria centros de inversão.

A cela primitiva do composto **6** pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$ (n° 15 – *International Tables for Crystallography*)⁵² e inclui oito unidades assimétricas do composto na cela unitária. Este grupo espacial é centrossimétrico e apresenta simetria de Laue $2/m$.

O composto **7** possui sua cela primitiva pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$ (n° 19 – *International Tables for Crystallography*)⁵² e inclui quatro unidades assimétricas em cada cela unitária. Este grupo espacial é não centrossimétrico e apresenta simetria de Laue mmm .

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

Obteve-se o composto **1** a partir da reação entre o *bis*(fenilteluroolato) de mercúrio e o ligante *bis*(dietilditiocarbamato) de mercúrio, utilizando-se como solvente dimetilformamida em um tempo reacional de 1 hora, conforme descrito na seção 3.2.2.1.

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura do composto **1** é formada pela reprodução da unidade assimétrica, que corresponde ao fragmento $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$, conforme representado na Figura 23.

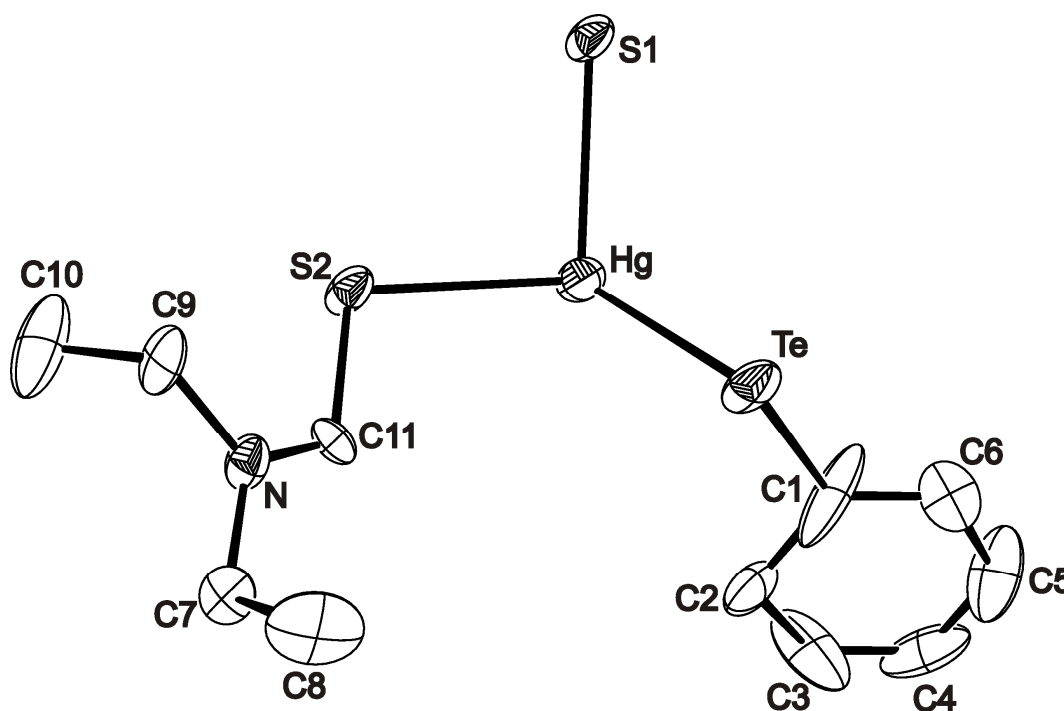


Figura 23. Projeção ORTEP⁴³ da unidade assimétrica do composto $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.

Ao analisarmos o empacotamento cristalino do composto **1**, pode-se observar que as unidades $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ encontram-se conectadas umas as outras através de ligações em ponte $\text{Hg}-(\mu\text{-TePh})\text{-Hg}$ e $\text{Hg}-(\mu\text{-S}_2\text{CNEt}_2)\text{-Hg}$, ocasionando a formação de uma estrutura polimérica unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *c*, conforme representado na Figura 24.

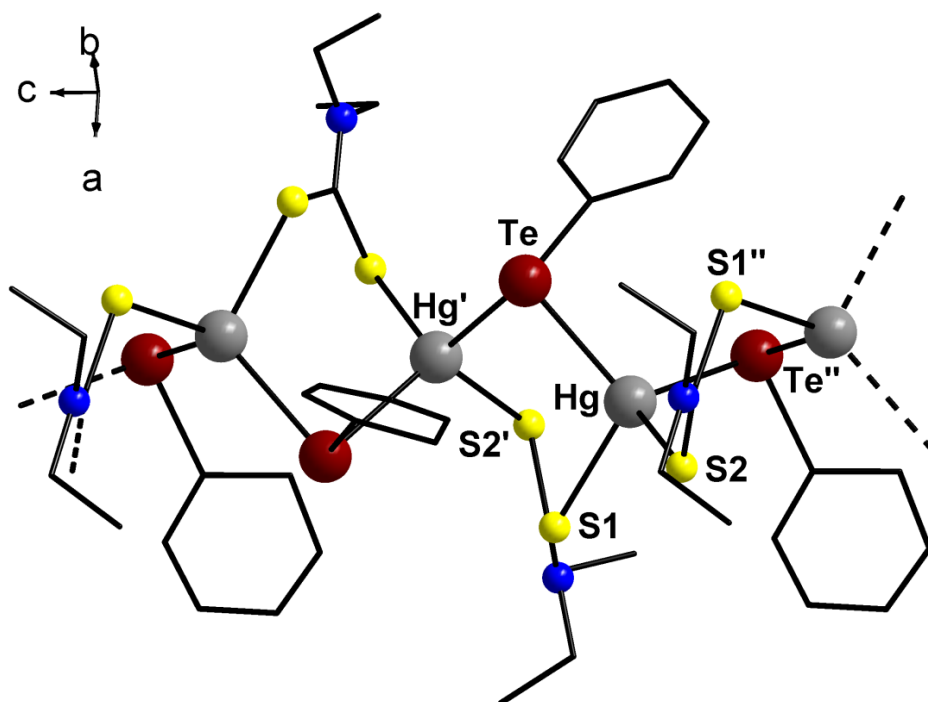


Figura 24. Representação da estrutura polimérica do composto $[\text{Hg}(\mu\text{-TePh})(\mu\text{-S}_2\text{CNEt}_2)]_n$ (**1**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = $2-x+y, 1-x, 0,33333+z$; (") = $1-y, -1+x-y, -0,33333+z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Ao analisar o arranjo polimérico adotado pelo composto, observa-se que a geometria de coordenação apresentada por cada átomo de mercúrio é tetraédrica distorcida, com sua esfera de coordenação formada por dois ligantes $[\text{TePh}]^-$ e dois $[\text{S}_2\text{CNEt}_2]^-$. O átomo de telúrio, que se encontra ligado covalentemente a um átomo de carbono proveniente do grupamento fenila e a dois átomos de mercúrio, apresenta um poliedro de coordenação trigonal, onde a geometria de coordenação pode ser descrita como piramidal, se considerarmos a presença de um par de elétrons isolado estereoquimicamente ativo neste átomo.

As distâncias de ligação Hg–Te apresentadas neste composto, encontram-se na faixa de 2,7566(1) a 2,7755(1) Å, enquanto que as distâncias de ligação Hg–S1, Hg–S2 e Te–C apresentadas são de 2,6039(0), 2,5909(1) e 2,1987(1) Å, respectivamente. Os valores citados se encontram dentro da faixa de comprimentos de ligação existentes na literatura.^{29,53} Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural do composto **1** estão selecionados na Tabela 5.

⁵³ Almagro, X.; Clegg, W.; Cucurrul-Sánchez, L.; González-Duarte, P.; Traveria, M., *J. Organomet. Chem.* **2001**, 623, 137.

Tabela 5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te–Hg	2,7566(1)	Hg'–Te–Hg	83,980(1)
Te–Hg'	2,7755(1)	Te–Hg–Te''	112,423(1)
Te''–Hg	2,7755(1)	Te–Hg–S1	109,633(1)
Hg–S1	2,6039(0)	Te–Hg–S2	113,933(1)
Hg–S2	2,5909(1)	S1–Hg–S2	93,490(1)
Te–C1	2,1987(1)	Hg–Te–C1	92,366(1)
S1–C11	1,7258(0)	Hg'–Te–C1	98,862(1)
S2–C11	1,7463(0)	Te''–Hg–S2	109,476(1)
N–C11	1,3137(0)	Te''–Hg–S1	116,640(1)

(') = $2-x+y, 1-x, 0,33333+z$; (") = $1-y, -1+x-y, -0,33333+z$.

Observa-se ainda na Figura 23, uma alongação sistemática das elipsoides dos átomos de carbono do grupamento fenila. A estratégia de modelagem da desordem deste grupamento não levou a melhoria dos índices finais de refinamento. Deste modo, esta alongação das elipsoides se deve ao maior grau de liberdade que este grupamento apresenta.

O composto **1** se inclui no grupo espacial não centrossimétrico $P3_2$, onde a reprodução sistemática do conteúdo de cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede trigonal, segundo os dados da *International Tables for Crystallography*.⁵² Ao se comparar o diagrama (b) com a projeção (c) do conteúdo de cela do composto, conforme demonstrado na Figura 25, é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se três unidades assimétricas do composto na cela unitária e a presença do elemento de simetria eixo de rotação-translação (3_2) paralelo a direção cristalográfica [001]. Pelo fato do produto obtido ser um polímero de coordenação, fica difícil visualizar as projeções que estão acima ou abaixo do plano, sendo assim utilizou-se como meio de esclarecimento o diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelas operações de simetria, que evidenciam o deslocamento de cela na direção do eixo cristalográfico correspondente, (Figura 25 (b)). Utilizou-se desta projeção para os demais compostos sintetizados com o intuito de facilitar a visualização do deslocamento gerado pelos operadores de simetria

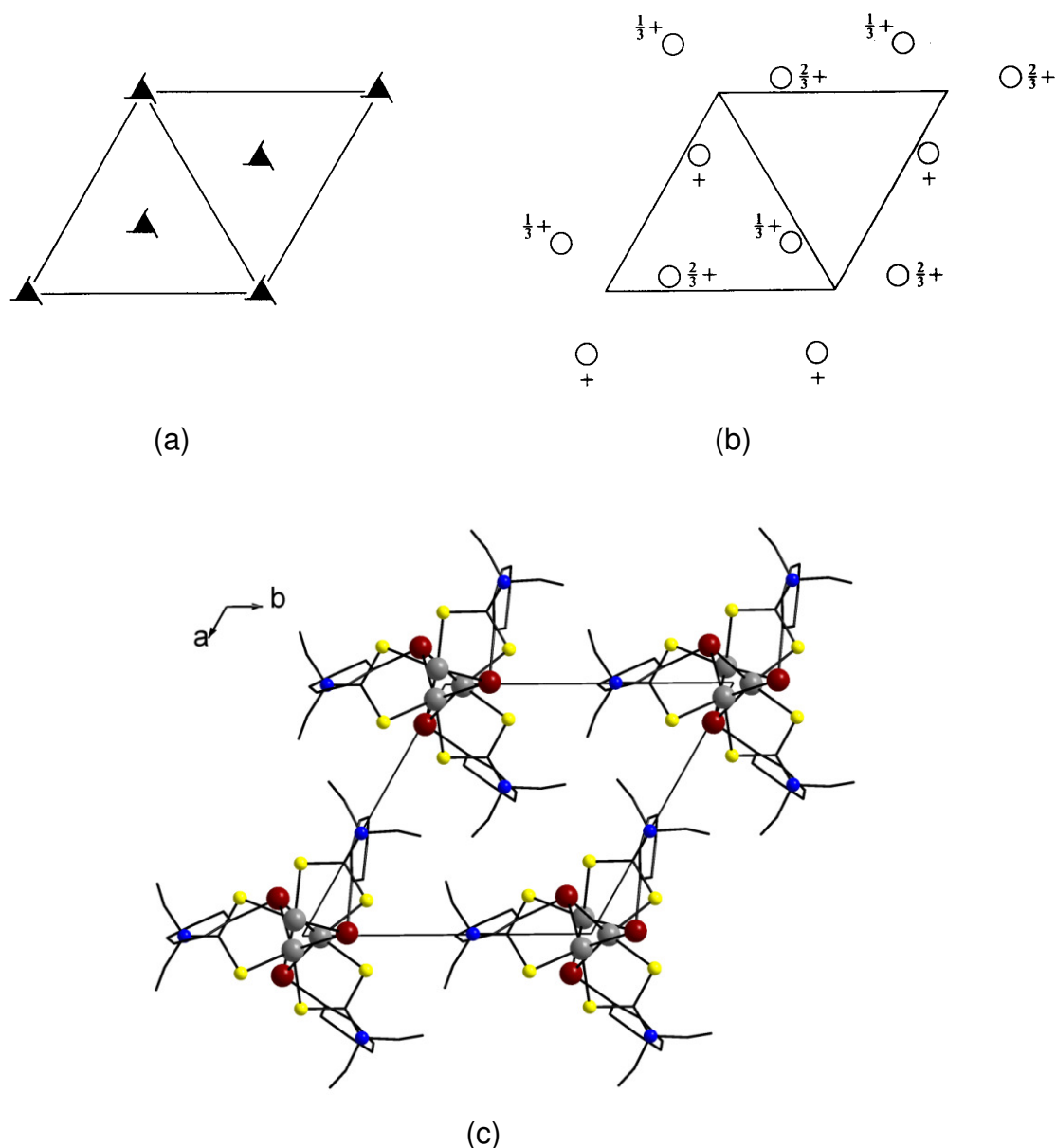


Figura 25. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária vinculada ao grupo espacial $P3_2$, (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto **1** na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, o composto **1** também foi analisado por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para sua caracterização. O espectro de infravermelho demonstrado na Figura 26 evidencia as bandas pertinentes ao grupamento fenila e ao ligante ditiocarbamato.

- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}} \sim 3050 \text{ cm}^{-1}$.

- Vibrações de $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1568 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 1484 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 1417 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 730 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C}=\text{C}-\text{C}) = 437 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Alif}} = 2977 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1264 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C}-\text{S}) = 838, 907 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C}=\text{S}) = 1202 \text{ cm}^{-1}$.

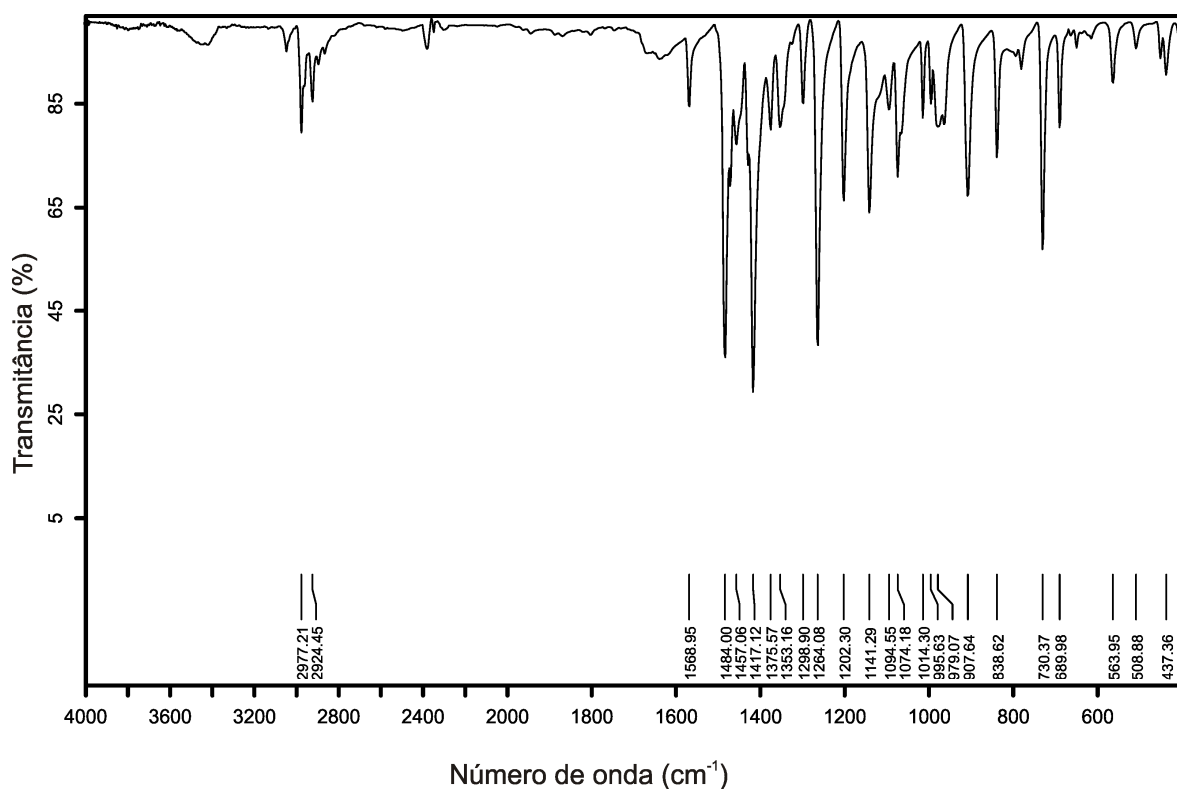


Figura 26. Espectro de infravermelho do composto 1.

4.2.2 Discussão da estrutura cristalina do composto **2**

O composto **2** foi obtido a partir da reação entre o *bis*(fenilteluroolato) de mercúrio e o ligante *bis*(dietilditiofosfato) de mercúrio, utilizando-se como solvente dimetilformamida em um tempo reacional de 1 hora, conforme descrito na seção 3.2.2.2.

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura do composto **2** é formada pela reprodução da unidade assimétrica, que corresponde a três fragmentos independentes $[\text{Hg}(\text{TePh})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}]$, conforme representado na Figura 27.

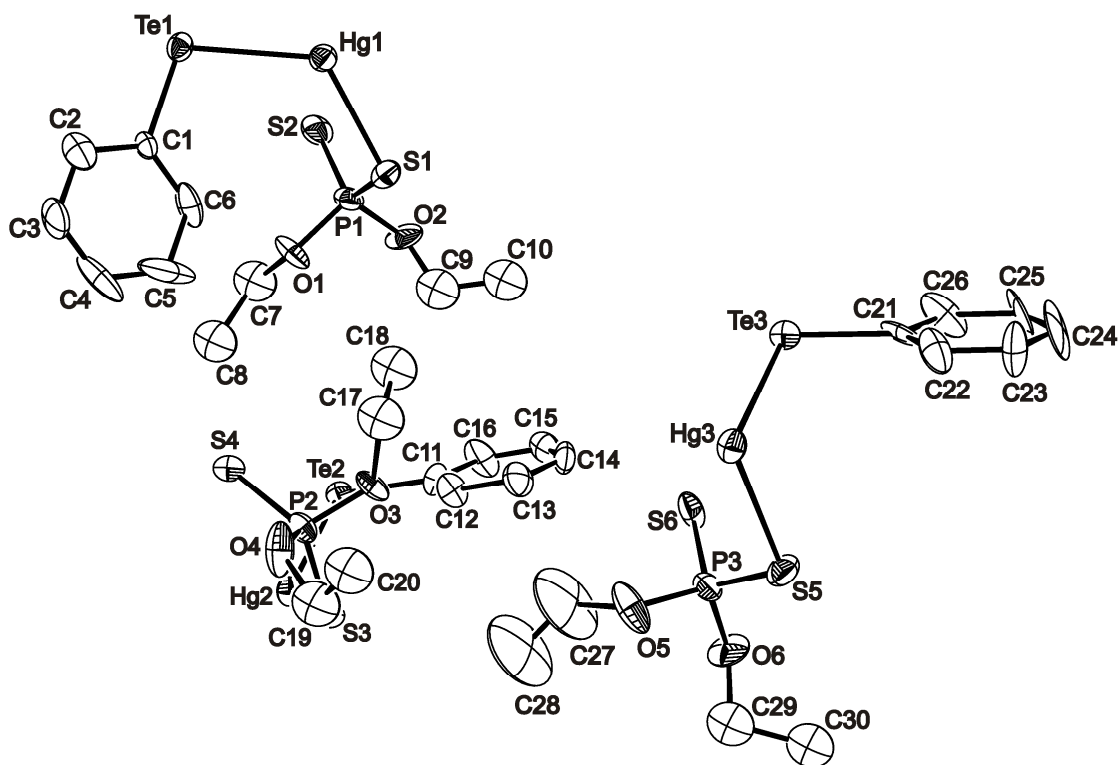


Figura 27. Projeção ORTEP⁴³ da unidade assimétrica do composto $[\text{Hg}(\text{TePh})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}]$. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicos com 30% de probabilidade ocupacional.

Ao analisar o empacotamento cristalino apresentado pelo composto **2**, pode-se observar que as unidades $[\text{Hg}(\text{TePh})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}]$ encontram-se conectadas umas as outras através de ligações em ponte do tipo $\text{Hg}-(\mu\text{-TePh})\text{-Hg}$ e $\text{Hg}-\{\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}\text{-Hg}$, formando uma estrutura polimérica unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *c*, conforme representado na Figura 28.

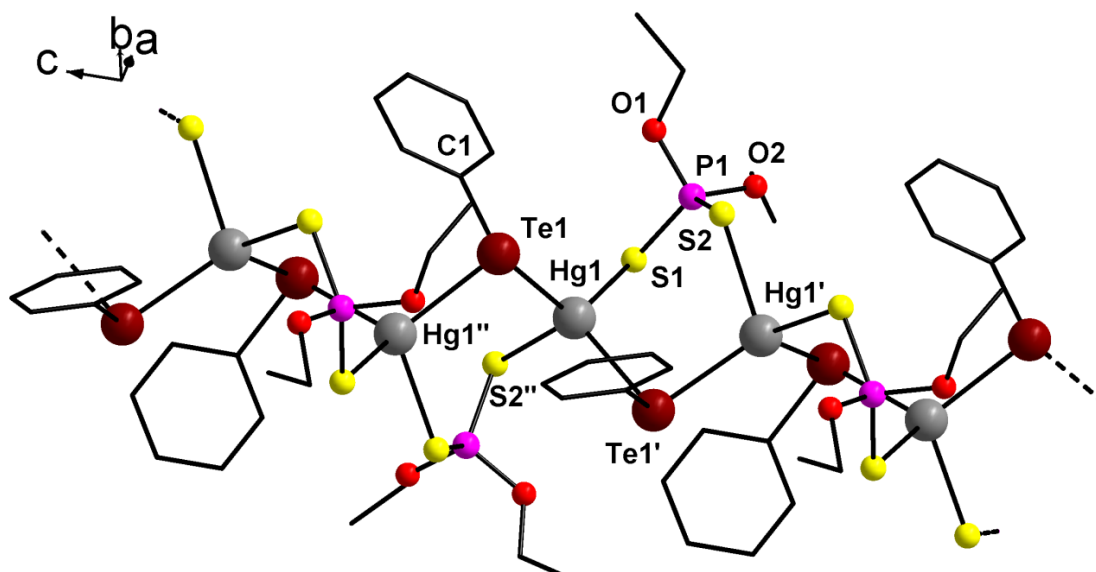


Figura 28. Representação da estrutura polimérica do composto $[\text{Hg}(\mu\text{-TePh})\{\mu\text{-S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}]_n$ (**2**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = $4-x+y, 2-x, -0,3333+z$; (") = $2-y, -2+x-y, 0,3333+z$. Por motivo de maior clareza omitiram-se as outras duas cadeias poliméricas existentes na cela unitária deste composto juntamente com os átomos de hidrogênio.

Ao analisarmos o arranjo polimérico adotado por este composto, podemos observar que a geometria de coordenação apresentada por cada átomo de mercúrio é tetraédrica distorcida, com suas esferas de coordenação formadas por dois ligantes $[\text{TePh}]^-$ e dois $[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^-$. Já para o átomo de telúrio, ao se considerar a presença de um par de elétrons isolado estereoquimicamente ativo neste átomo é possível evidenciar uma geometria de coordenação piramidal, onde a posição apical do poliedro de coordenação é ocupada pelo par de elétrons não ligantes, tendo sua esfera de coordenação completada ainda por dois átomos de mercúrio e um átomo de carbono proveniente do grupamento fenila.

Na Figura 29 tem-se representado as três cadeias poliméricas formadas na cela unitária do composto **2** onde observa-se que não ocorrem interações entre estas, sendo cada uma delas independente dentro da cela unitária.

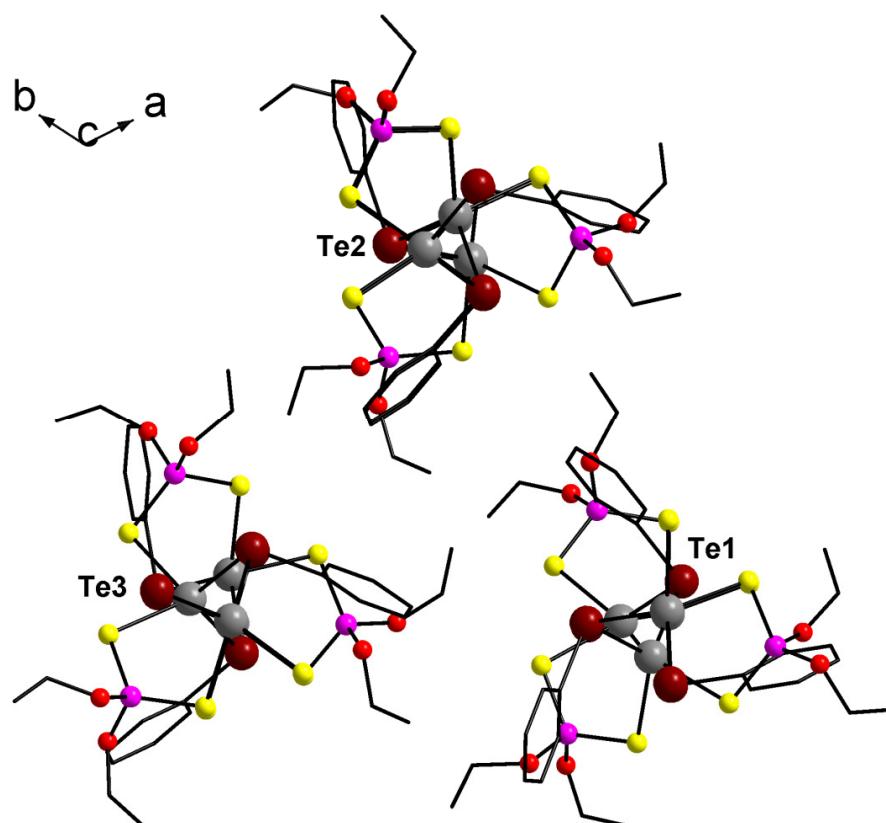


Figura 29. Projeção das três cadeias poliméricas do composto **2** formadas na cela unitária, evidenciando a não ocorrência de interações entre estas. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Os comprimentos de ligação Hg–Te para este composto, encontram-se na faixa de 2,7366(16) a 2,7635(16) Å, enquanto que as distâncias de ligação apresentadas para Hg–S e Te–C encontram-se na faixa de 2,554(6) – 2,699(6) Å e 2,094(10) – 2,137(11) Å, respectivamente. Os valores citados encontram-se dentro da faixa de comprimentos de ligação existentes na literatura.^{27-29,53} Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural do composto **2** estão selecionados na Tabela 6.

Tabela 6. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2**. Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de Ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de Ligação (°)</i>	
Te1–Hg1	2,7441(16)	Hg1''–Te1–Hg1	91,894(1)
Te1–Hg1'	2,7542(15)	Te1–Hg1–Te1'	114,401(1)
Te1–C1	2,094(10)	Te1–Hg1–S1	122,624(1)
Hg1–Te1'	2,7542(15)	Te1–Hg1–S2''	106,350(1)

(continuação)

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg1–S1	2,590(6)	S1–Hg1–S2 ⁽¹⁾	86,736(1)
Hg1–S2 ⁽¹⁾	2,656(6)	Hg1–Te1–C1	104,263(1)
Te2–Hg2	2,7407(15)	Te1'–Hg1–S2 ⁽¹⁾	113,527(1)
Te2–Hg2'	2,7598(15)	Te1'–Hg1–S1	109,832(1)
Te2–C11	2,118(10)	Hg2 ⁽¹⁾ –Te2–Hg2	91,470(0)
Hg2–Te2 ⁽¹⁾	2,7598(15)	Te2–Hg2–Te2'	115,19(3)
Hg2–S3	2,572(5)	Te2–Hg2–S3	123,32(13)
Hg2–S4 ⁽¹⁾	2,682(6)	Te2–Hg2–S4 ⁽¹⁾	106,03(15)
Te3–Hg3	2,7366(16)	S3–Hg2–S4 ⁽¹⁾	86,23(18)
Te3–Hg3'	2,7635(16)	Hg2–Te2–C11	103,6(4)
Te3–C21	2,137(11)	Te2'–Hg2–S4 ⁽¹⁾	110,78(14)
Hg3–Te3 ⁽¹⁾	2,7635(16)	Te2'–Hg2–S3	110,71(14)
Hg3–S5	2,699(6)	Hg3 ⁽¹⁾ –Te3–Hg3	91,84(4)
Hg3–S6 ⁽¹⁾	2,554(6)	Te3–Hg3–Te3'	114,31(3)
		Te3–Hg3–S5	105,11(16)
		Te3–Hg3–S6 ⁽¹⁾	121,56(17)
		S5–Hg3–S6 ⁽¹⁾	87,7(2)
		Hg3–Te3–C21	104,1(4)
		Te3'–Hg3–S6 ⁽¹⁾	111,90(17)
		Te3'–Hg3–S5	112,66(14)

(¹) = 4-x+y, 2-x, -0,3333+z; (²) = 2-y, -2+x-y, 0,3333+z.

Semelhantemente ao composto **1**, verifica-se uma alongação sistemática das elipsoides dos átomos de carbono do grupamento fenila, conforme Figura 27, onde a estratégia de modelagem da desordem deste grupamento também não ocasionou a melhoria dos índices finais de refinamento para o composto **2**. Deste modo, esta alongação das elipsoides se deve ao maior grau de liberdade que este grupamento apresenta.

O composto **2** se inclui no grupo espacial não centrossimétrico $P3_1$. A reprodução sistemática do conteúdo de cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede trigonal, segundo os dados da *International Tables for Crystallography*.⁵² Ao comparar o diagrama (b) com a projeção (c) do conteúdo da cela unitária do composto, é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se três unidades assimétricas do composto na cela

unitária e a presença do elemento de simetria eixo de rotação-translação (3_1) paralelo a direção cristalográfica [001], conforme demonstrado na Figura 30.

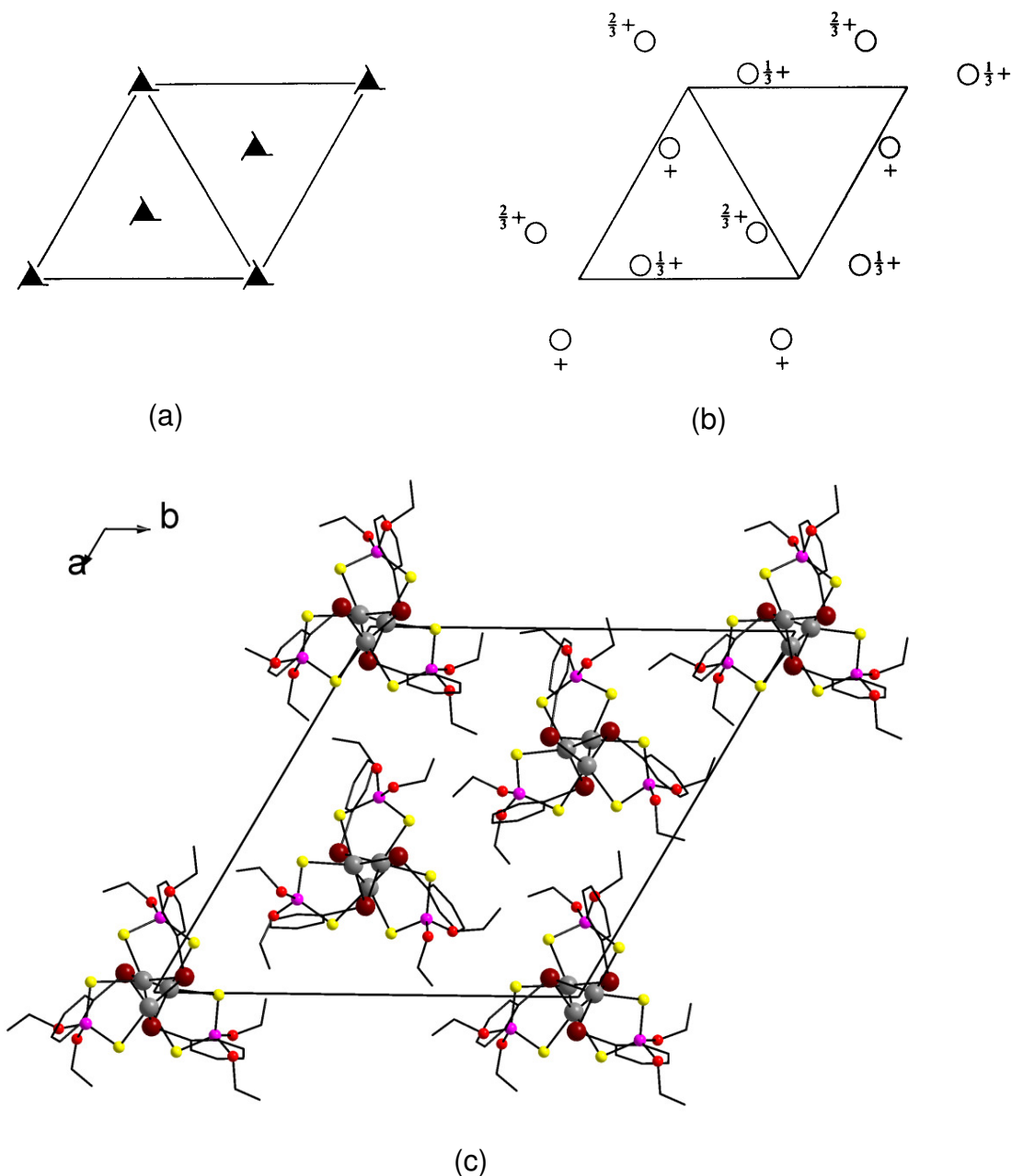


Figura 30. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária vinculada ao grupo espacial $P3_1$, (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto **2** na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal do composto **2**, fez-se também a análise por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para sua caracterização. O espectro de infravermelho

demonstrado na Figura 31 evidencia as bandas pertinentes ao grupamento fenila e ao ligante ditiofosfato.

- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}} = 3052 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C=C}) = 1570 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H}) = 1472 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C-C-H}) = 1434 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C=C-H}) = 738 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C=C-C}) = 453 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Alif}} = 2983 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-O}) = 940, 1017 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{P-O}) = 778 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{P-S}) = 557 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu_{\text{as}}(\text{P-S}) = 636 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{P=S}) = 691 \text{ cm}^{-1}$.

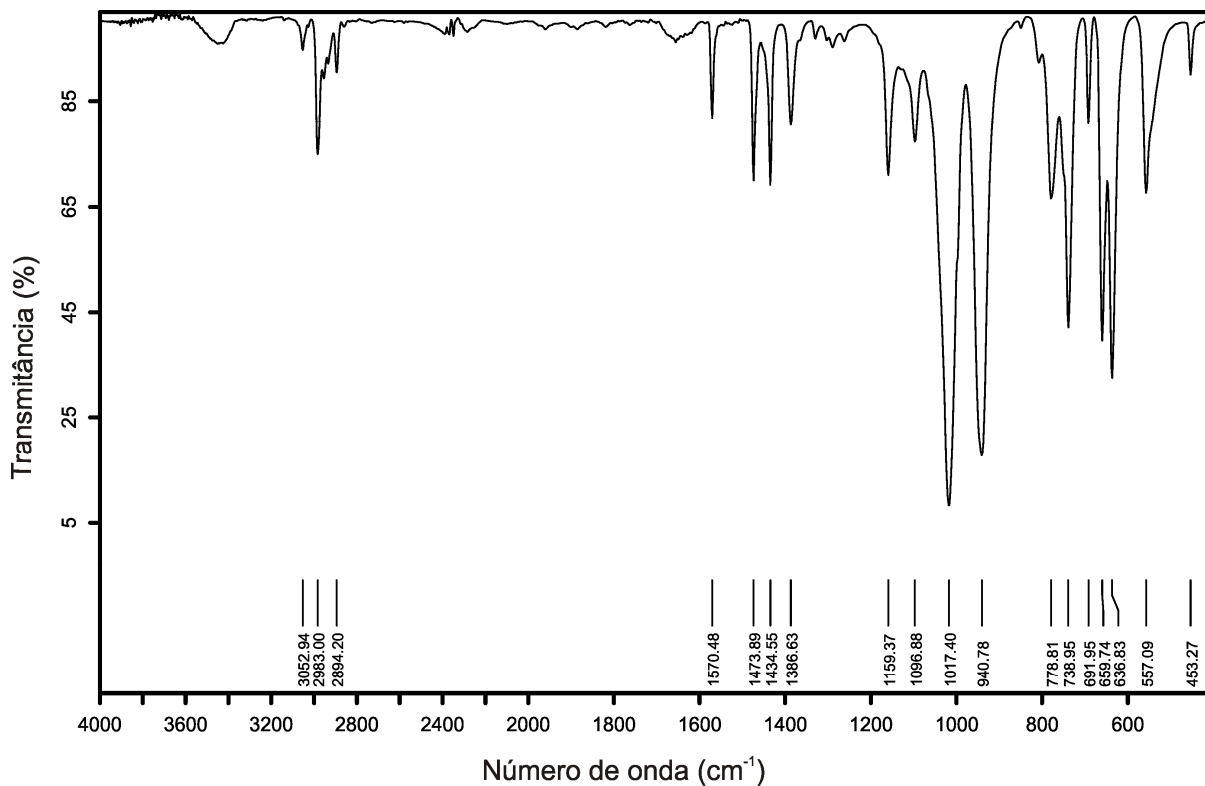


Figura 31. Espectro de infravermelho do composto 2.

4.2.3 Discussão da estrutura cristalina do composto **3**

A reação entre o *bis*(fenilteluroolato) de mercúrio e o ligante pirrolidinaditiocarbamato de sódio utilizando-se como solvente dimetilsulfóxido, em um tempo reacional de 1 hora, resultou na obtenção do composto **3**, conforme descrito na seção 3.2.2.3.

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostrou que a estrutura do composto **3** é formada pela reprodução da unidade assimétrica que corresponde ao fragmento $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$, conforme representado na Figura 32.

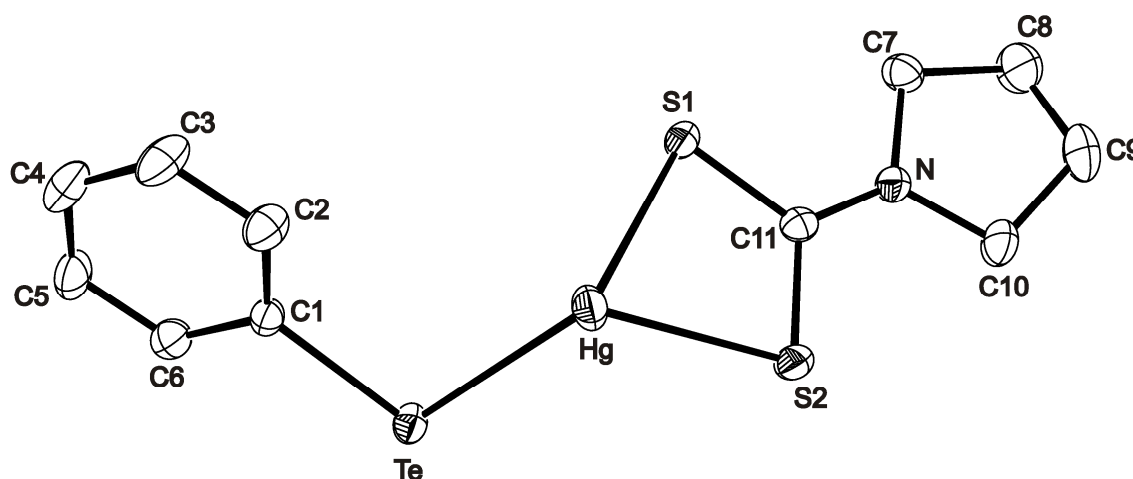


Figura 32. Projeção ORTEP⁴³ da unidade assimétrica do composto $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsóides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.

Ao analisar o empacotamento cristalino do composto **3**, verifica-se que as unidades $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ se encontram conectadas umas as outras por meio de ligações em ponte do tipo $\text{Hg}-(\mu\text{-TePh})\text{-Hg}$, formando uma estrutura polimérica unidimensional ao longo da bissetriz dos eixos cristalográficos *bc*, conforme representado na Figura 33. Além disso, cada átomo de mercúrio apresenta sua esfera de coordenação formada por dois ligantes em ponte $[\text{TePh}]^-$ e um ligante $[\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8]^-$, exibindo desta forma um ambiente de coordenação tetraédrico distorcido. Já o átomo de telúrio apresenta uma esfera de coordenação formada por dois átomos de mercúrio e um átomo de carbono proveniente do grupamento fenila, onde se levada em consideração a presença do par de elétrons não ligante

estereoquimicamente ativo neste átomo, o poliedro de coordenação poderá adotar uma geometria descrita como piramidal.

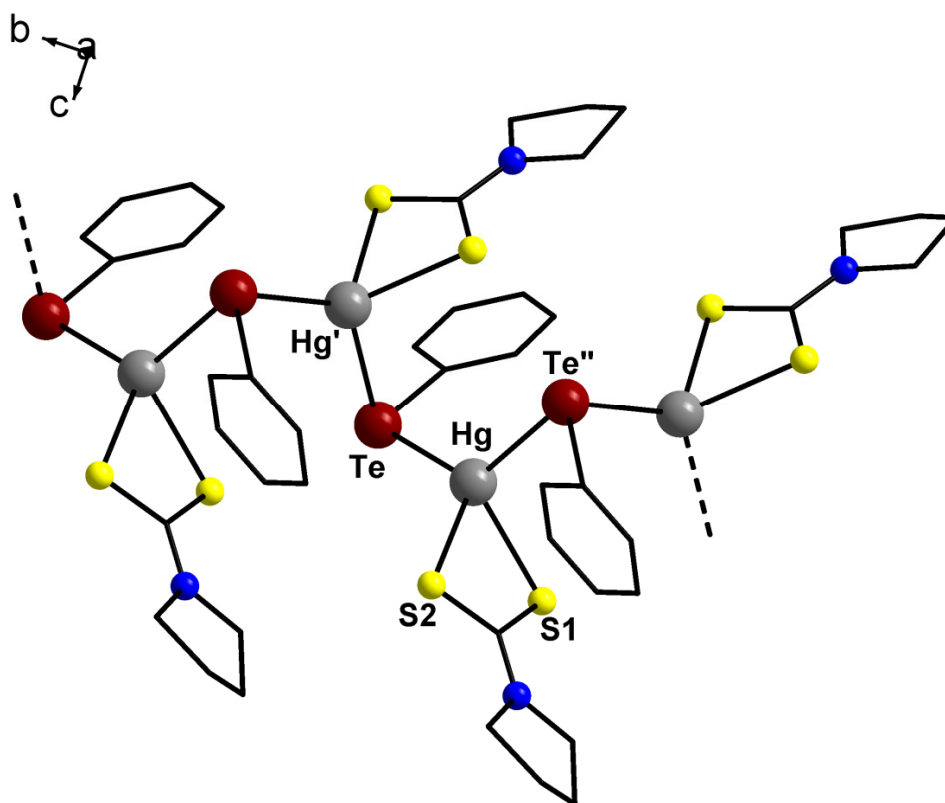


Figura 33. Representação da estrutura polimérica do composto $[\text{Hg}(\mu\text{-TePh})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_n$ (**3**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = $1-x, 0,5+y, 0,5-z$; (") = $1-x, -0,5+y, 0,5-z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

As distâncias de ligação Hg–Te para este composto encontram-se na faixa de 2,7069(1) a 2,7879(1) Å, enquanto que as distâncias de ligação Hg–S1, Hg–S2 e Te–C apresentadas são de 2,6375(1), 2,6114(1) e 2,1275(1) Å, respectivamente. Os valores citados se encontram dentro da faixa de comprimentos de ligação existentes na literatura.²⁷⁻²⁹ Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural do composto **3** estão selecionados na Tabela 7.

Tabela 7. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **3**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te–Hg	2,7069(1)	Te–Hg–Te"	123,720(1)
Te–Hg'	2,7879(1)	Te–Hg–S1	121,915(1)
Te"–Hg	2,7879(1)	Te–Hg–S2	118,485(1)

(continuação)

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te–C1	2,1275(1)	Te ^{''} –Hg–S1	105,768(1)
Hg–S1	2,6375(1)	Te ^{''} –Hg–S2	104,347(1)
Hg–S2	2,6114(1)	S1–Hg–S2	69,386(1)
		Hg–Te–Hg'	96,419(1)
		Hg–Te–C1	101,887(1)
		Hg'–Te–C1	93,508(1)

(') = 1-x, 0,5+y, 0,5-z; (") = 1-x, -0,5+y, 0,5-z.

A reprodução sistemática do conteúdo de cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$, conforme dados da *International Tables for Crystallography*.⁵²

Comparando o diagrama (b) com a projeção (c) do conteúdo da cela unitária do composto **3**, é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se quatro unidades assimétricas do composto na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular à direção cristalográfica [010], eixo de rotação-translação (2_1) na direção cristalográfica [010] e centros de inversão localizados nos vértices, no centro das arestas e no centro da cela unitária, conforme demonstrado na Figura 34.

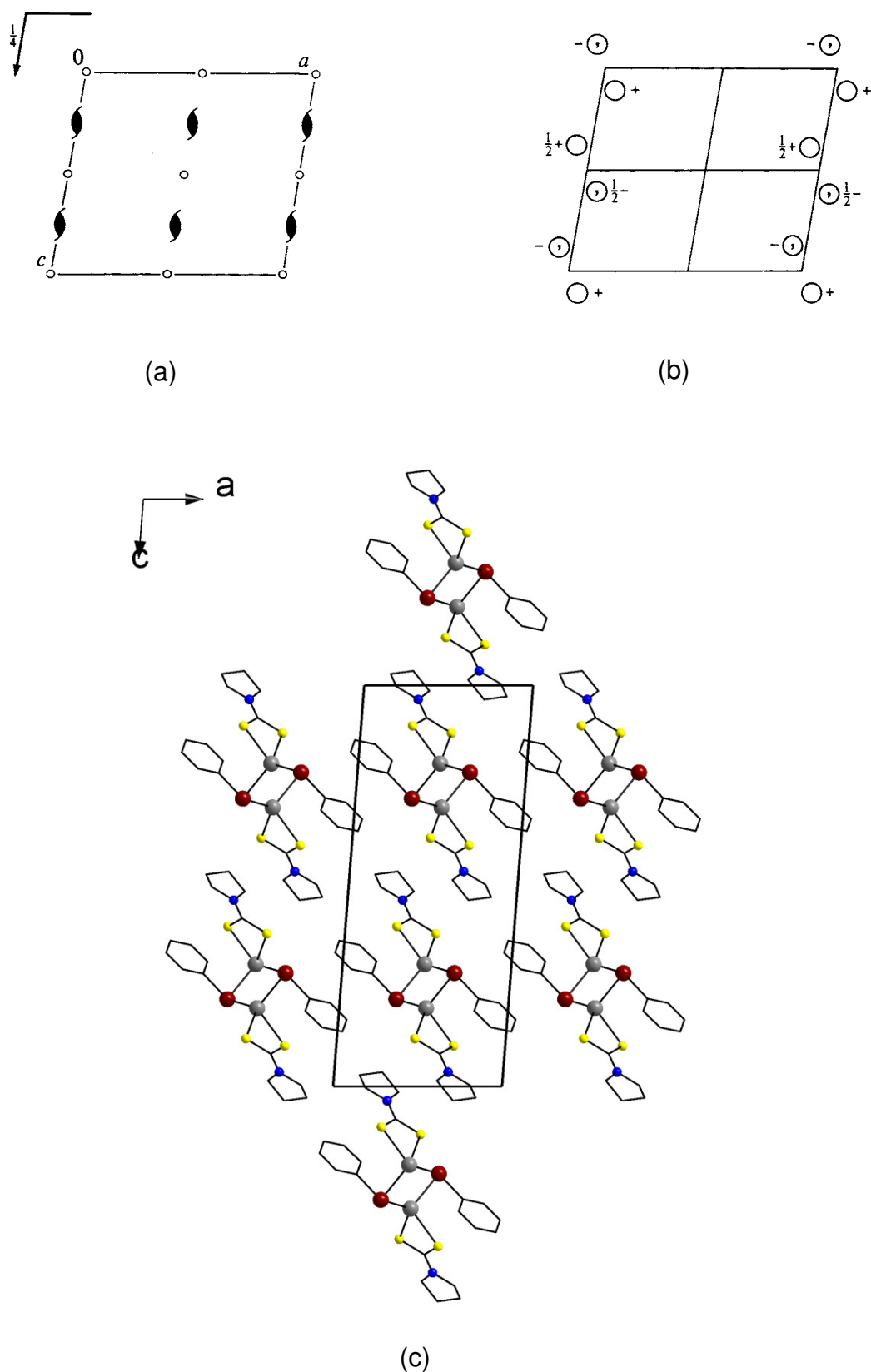


Figura 34. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na célula unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$, (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da célula unitária do composto **3** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, o composto **3** também foi analisado por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para sua caracterização. O espectro de infravermelho demonstrado na Figura 35 evidencia as bandas pertinentes ao grupamento fenila e ao ligante ditiocarbamato.

- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}} \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1568 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 1477 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 1445 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 729 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C}=\text{C}-\text{C}) = 450 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1249 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C}-\text{S}) = 943, 913 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C}=\text{S}) = 1166 \text{ cm}^{-1}$.

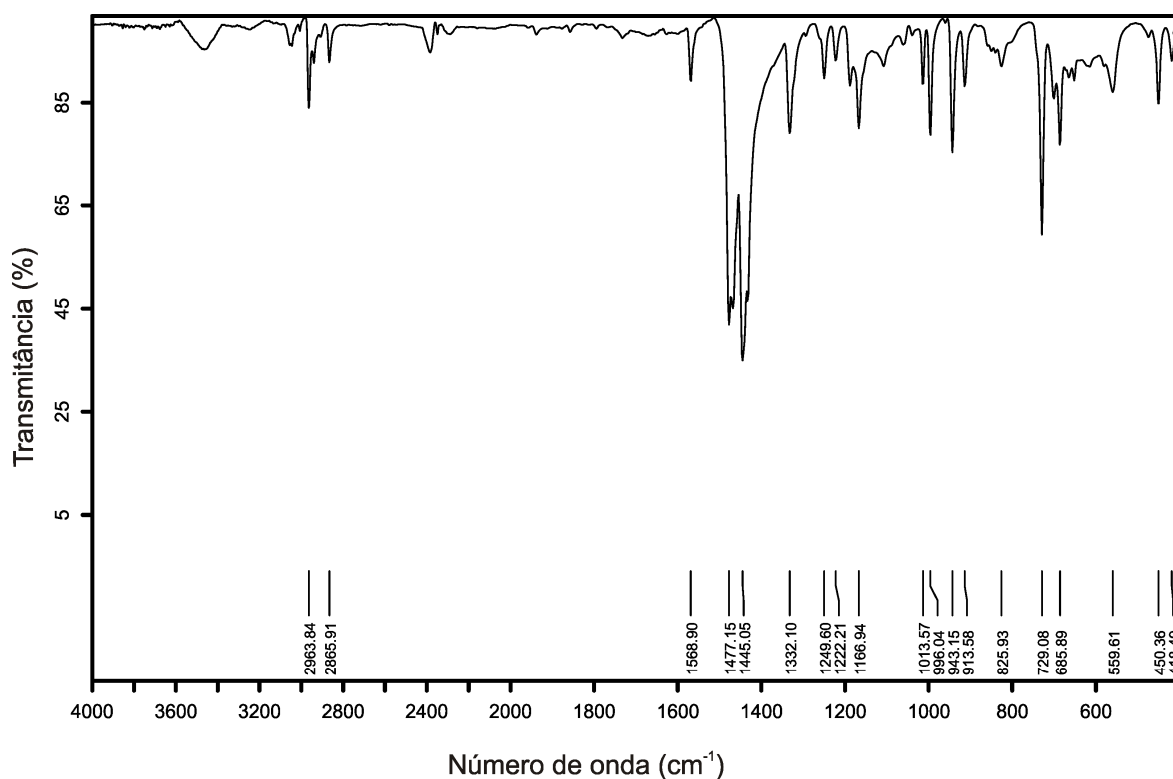


Figura 35. Espectro de infravermelho do composto **3**.

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

Obteve-se o composto **4** através da reação entre o *bis*(2,6-dimetoxibenzenotelurolato) de mercúrio e o ligante pirrolidinaditiocarbamato de sódio, utilizando-se como solvente dimetilsulfóxido em um tempo reacional de 1 hora, conforme descrito na seção 3.2.2.4.

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura deste composto é formada pela reprodução da unidade assimétrica, que corresponde ao fragmento $[\text{Hg}_2(\text{Tedmb})_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$, conforme está representado na Figura 36.

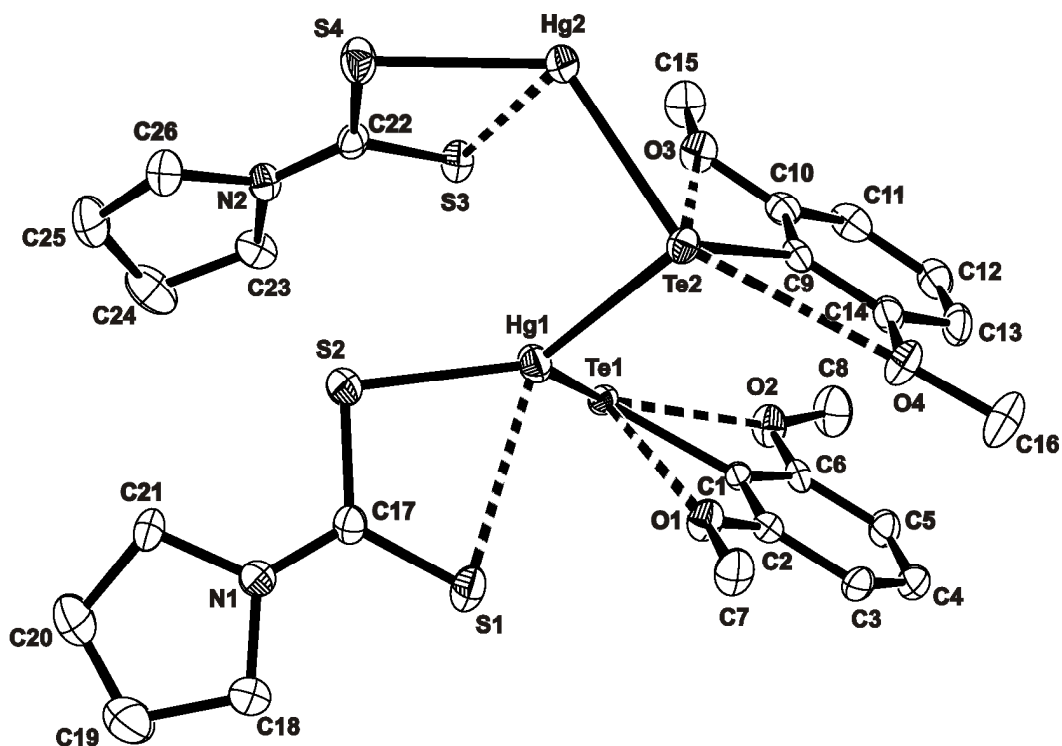


Figura 36. Projeção ORTEP⁴³ da unidade assimétrica do composto $[\text{Hg}_2(\text{Tedmb})_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsóides térmicos com 30% de probabilidade ocupacional.

Ao analisar o empacotamento cristalino do composto **4**, observa-se que as unidades $[\text{Hg}_2(\text{Tedmb})_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ encontram-se conectadas umas as outras através de ligações em ponte do tipo $\text{Hg}-(\mu\text{-Tedmb})\text{-Hg}$, formando uma estrutura polimérica unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *a*, conforme representado na Figura 37.

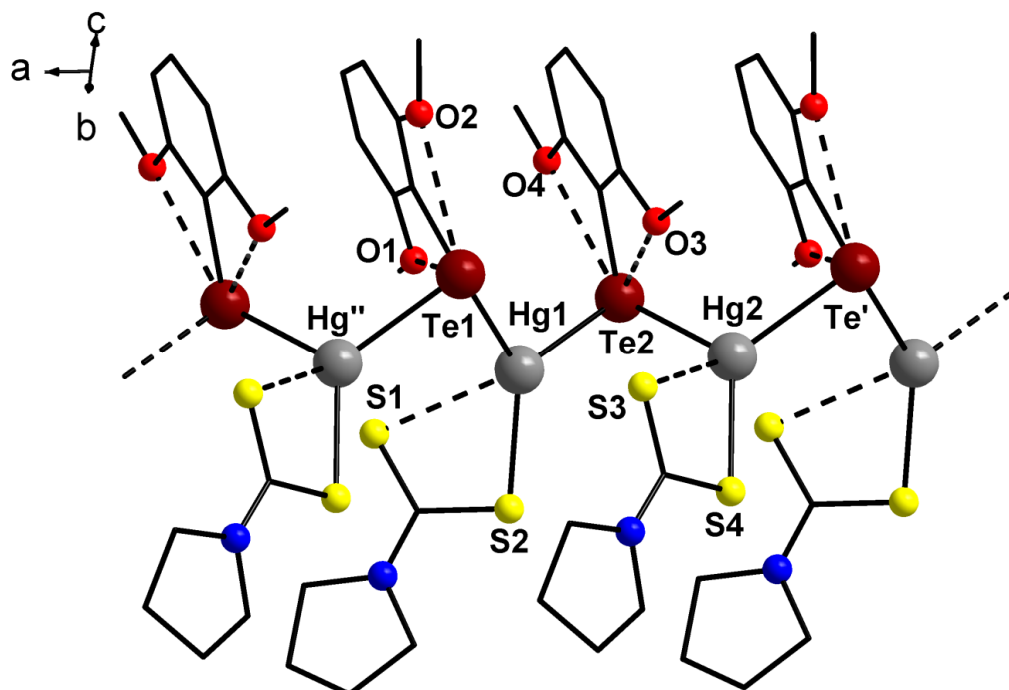


Figura 37. Representação da estrutura polimérica do composto $[\text{Hg}_2(\mu\text{-Tedmb})_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]_n$ (4). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = $-1+x, y, z$; (") = $1+x, y, z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A análise do arranjo polimérico adotado pelo composto demonstra uma geometria de coordenação trigonal distorcida para cada átomo de mercúrio, sendo este poliedro de coordenação formado por dois ligantes $[\text{Tedmb}]^-$ e um ligante $[\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8]^-$. Observa-se ainda a ocorrência de interações intramoleculares existentes entre os átomos de $\text{Hg1}\cdots\text{S1}$ e $\text{Hg2}\cdots\text{S3}$, onde ao considerá-las como atuantes sobre a esfera de coordenação dos átomos metálicos, a geometria de coordenação secundária apresentada será tetraédrica distorcida.

Para o átomo de telúrio, que se encontra ligado a dois átomos de mercúrio e a um átomo de carbono por meio de ligações covalentes, verifica-se um ambiente de coordenação piramidal, no qual a posição apical deste poliedro é ocupada pelo par de elétrons isolado existente no átomo de telúrio. Porém observa-se a existência de interações intramoleculares entre os átomos de telúrio e os dois átomos de oxigênio pertencentes ao grupamento metoxila, que levam a uma geometria de coordenação em forma de bipirâmide trigonal, ao considerarmos essas interações como atuantes sobre a esfera de coordenação do átomo de telúrio.

Os comprimentos de ligação $\text{Hg}\text{-Te}$, $\text{Hg}\text{-S}$ e $\text{Te}\text{-C}$ para este composto encontram-se na faixa de 2,7387(1) a 2,8008(1), 2,5170(1) a 2,5426(1) e 2,1292(1) a 2,1334(1) Å, respectivamente. Já as distâncias encontradas para as interações

Te...O e Hg...S estão na faixa de 3,0708(1) a 3,2075(1) e 2,9251(1) a 3,0263(1) Å, respectivamente. Os valores citados se encontram dentro da faixa de comprimentos de ligação existentes na literatura.^{29,46,53,54} Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural do composto **4** estão selecionados na Tabela 8.

Tabela 8. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**. Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de Ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de Ligação (°)</i>	
Te1–Hg1	2,8008(1)	Hg ^{''} –Te1–Hg1	86,64(2)
Te1–Hg ^{''}	2,7387(1)	Hg ^{''} –Te1...O1	80,302(2)
Te1–C1	2,1292(1)	Hg ^{''} –Te1...O2	110,991(2)
Te2–Hg2	2,7998(1)	Hg ^{''} –Te1–C1	95,855(2)
Te2–Hg1	2,7413(1)	Hg1–Te1...O1	59,166(1)
Te2–C9	2,1334(1)	Hg1–Te1...O2	147,678(2)
Te ['] –Hg [']	2,8008(1)	Hg1–Te1–C1	103,933(2)
Te ['] –Hg2	2,7387(1)	Hg1–Te2–Hg2	87,871(2)
Hg1...S1	3,0263(1)	Hg1–Te2...O3	80,108(2)
Hg1–S2	2,5170(1)	Hg1–Te2...O4	110,009(2)
Hg2...S3	2,9251(1)	Hg1–Te2–C9	96,045(2)
Hg2–S4	2,5426(1)	Hg2–Te2...O3	60,661(1)
Te1...O1	3,1888(1)	Hg2–Te2...O4	148,584(2)
Te1...O2	3,0904(1)	Hg2–Te2–C9	104,823(2)
Te2...O3	3,2075(1)	Te1–Hg1–Te2	110,822(2)
Te2...O4	3,0708(1)	S1...Hg1–S2	64,033(2)
		Te1–Hg1...S1	97,645(2)
		Te1–Hg1–S2	124,927(2)
		Te2–Hg1...S1	124,215(2)
		Te2–Hg1–S2	122,524(2)
		Te2–Hg2–Te [']	111,265(2)
		S3...Hg2–S4	65,318(2)
		Te2–Hg2...S3	97,883(2)
		Te2–Hg2–S4	121,317(2)
		Te ['] –Hg2...S3	123,692(2)
		Te ['] –Hg2–S4	125,019(2)

([']) = -1+x, y, z; (^{''}) = 1+x, y, z.

⁵⁴ Bharara, M. S.; Bui, T. H.; Parkin, S.; Atwood, D. A., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5753.

Para o composto **4** que se inclui no grupo espacial centrossimétrico $P\bar{1}$, a reprodução sistemática do conteúdo de célula unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede triclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁵² Ao comparar o diagrama (b) com a projeção (c) do conteúdo de célula do composto, é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se duas unidades assimétricas do composto na célula unitária e a presença do elemento de simetria centro de inversão ($\bar{1}$) que está localizado na origem, no centro da célula, nos vértices e no centro das arestas da célula unitária, conforme demonstrado na Figura 38.

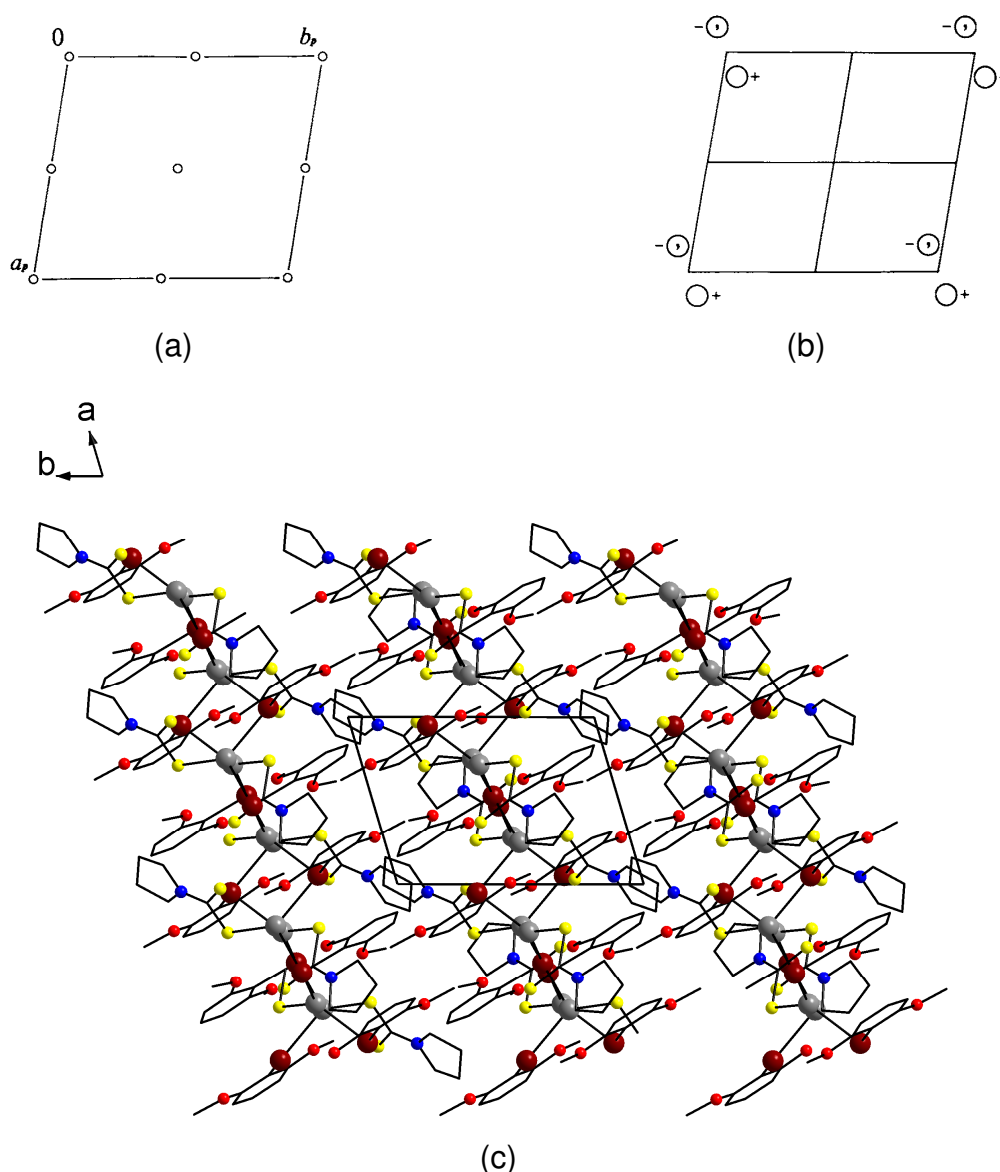


Figura 38. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na célula unitária vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$, (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da célula unitária do composto **4** na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, também fez-se a análise por espectroscopia de infravermelho do composto **4**, como ferramenta complementar para sua caracterização. O espectro de infravermelho demonstrado na Figura 39 evidencia as bandas pertinentes ao grupamento 2,6-dimetoxibenzeno e ao ligante ditiocarbamato.

- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}} \sim 3010 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C=C}) = 1582 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H}) = 1463 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C-C-H}) = 1424 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C=C-H}) = 749 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C=C-C}) \sim 450 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{as}}(\text{C-O-C}) = 1103 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Me}} = 2952 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-N}) = 1241 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-S}) = 946 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C=S}) = 1167 \text{ cm}^{-1}$.

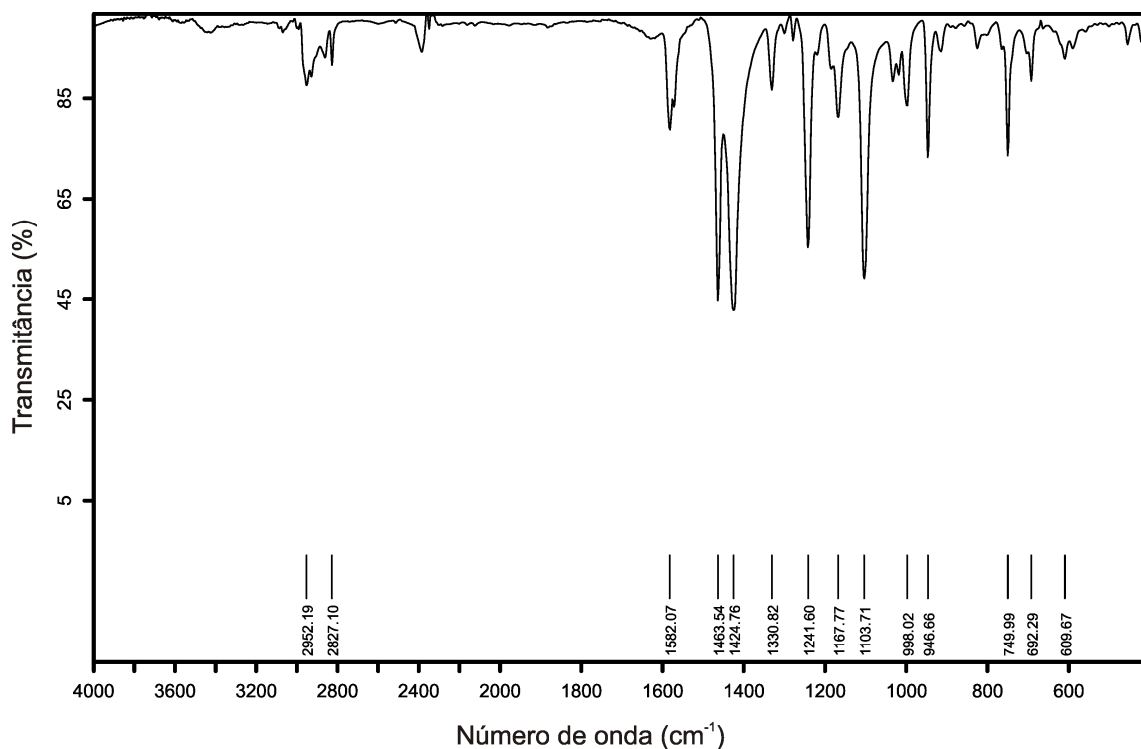


Figura 39. Espectro de infravermelho do composto **4**.

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

O composto **5** foi obtido através da reação entre o *bis*(2,6-dimetoxibenzenotelurolato) de mercúrio e o ligante pirrolidinaditiocarbamato de sódio, utilizando-se como solvente dimetilsulfóxido em um tempo reacional de 24 horas, conforme descrito na seção 3.2.2.5, sendo este composto resultado de um aperfeiçoamento da reação na qual foi possível obter o composto **4**, onde observou-se no decorrer do tempo de cristalização a formação de um segundo produto que pode ser identificado como o composto **5**.

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura molecular do composto **5** é formada por uma unidade assimétrica, apresentando fórmula molecular $[\text{Hg}(\text{dmb})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$, conforme representado na Figura 40.

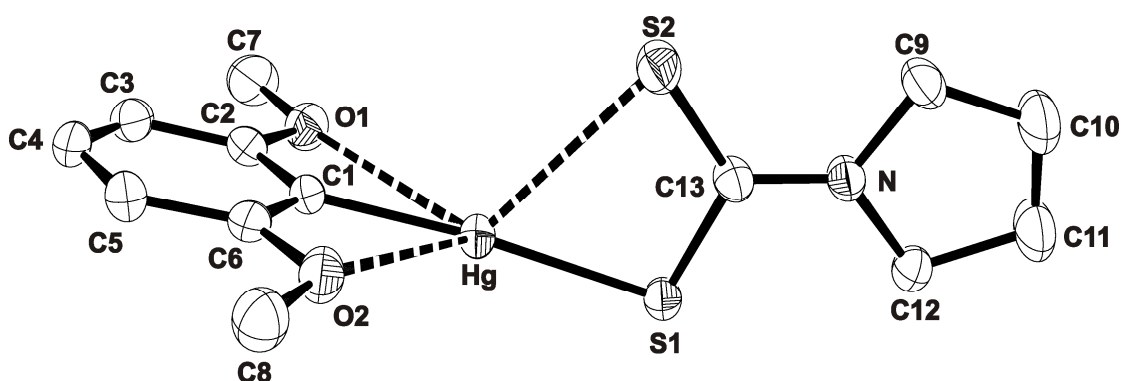


Figura 40. Projeção ORTEP⁴³ da unidade assimétrica do composto $[\text{Hg}(\text{dmb})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicos com 30% de probabilidade ocupacional.

A projeção da estrutura cristalina no estado sólido do composto **5** revelou um comportamento incomum frente aos demais resultados apresentados, pois ao invés de formar um composto polimérico, este comporta-se como um composto molecular, conforme verificado na Figura 41. Observa-se a ocorrência de ligações intramoleculares entre $\text{Hg}\cdots\text{O}$ e $\text{Hg}\cdots\text{S}$, as quais juntamente das ligações covalentes ($\text{Hg}-\text{S}$ e $\text{Hg}-\text{C}$), conferem ao átomo de mercúrio uma geometria de coordenação pirâmide de base quadrada distorcida. Ao desconsiderarmos essas interações como

atuantes sobre a esfera de coordenação do átomo de mercúrio é possível observar uma geometria de coordenação linear.

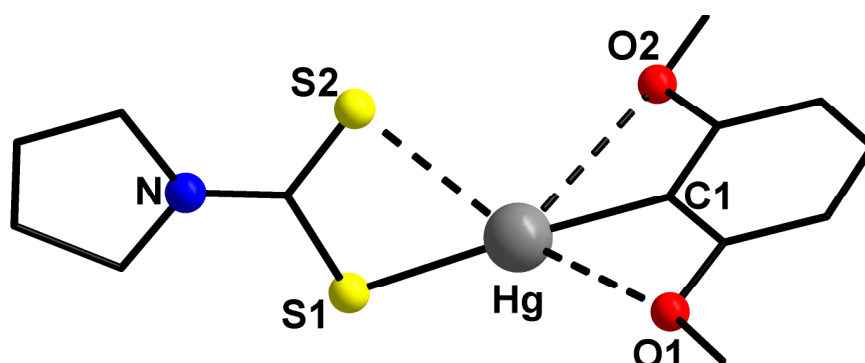


Figura 41. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}(\text{dmb})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ (**5**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Acredita-se que a não ocorrência da formação de um arranjo polimérico neste caso, possa estar associado a um favorecimento na estabilidade estrutural provocada por uma extrusão oxidativa do átomo de telúrio, com sua respectiva saída da estrutura ocasionada por uma transmetalção entre Te-Hg , sendo observada desta forma a ocorrência de um composto molecular e a formação do composto estável TeO_2 .

Os comprimentos de ligação para as interações intramoleculares $\text{Hg}\cdots\text{O}$ existentes neste composto encontram-se na faixa de $3,0615 - 3,0698(1)$ Å, já a distância observada para a interação $\text{Hg}\cdots\text{S}$ é de $2,9611(1)$ Å, enquanto que o comprimento de ligação apresentado para Hg-S é de $2,3731(1)$ Å, ambas distâncias encontram-se de acordo com valores listados na literatura.⁵³⁻⁵⁵ Os comprimentos e ângulos de ligação mais relevantes para este composto se encontram listados na Tabela 9.

Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Hg–C1	2,0596(1)	S1–Hg \cdots S2	66,790(1)
Hg \cdots O1	3,0698(1)	S1–Hg \cdots O1	131,623(1)
Hg \cdots O2	3,0615(1)	S1–Hg \cdots O2	129,007(2)

⁵⁵ Döring, M.; Hanh, G.; Stoll, M.; Wolski, A. C., *Organometallics*. **1997**, *16*, 1879.

(continuação)

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Hg–S1	2,3731(1)	S1–Hg–C1	175,396(2)
Hg...S2	2,9611(1)	S2...Hg...O1	110,703(1)
		S2...Hg...O2	103,966(1)
		S2...Hg–C1	117,430(2)
		O1...Hg...O2	99,087(1)
		O1...Hg–C1	49,255(1)
		O2...Hg–C1	49,832(1)

O composto **5** se inclui no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$, onde a reprodução sistemática do conteúdo de cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁵² A comparação entre o diagrama (b) e a projeção (c) do conteúdo de cela do composto demonstra uma relação entre ambas. Verificam-se quatro unidades assimétricas do composto na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular à direção cristalográfica [010], eixo de rotação-translação (2_1) na direção cristalográfica [010] e centros de inversão ($\bar{1}$) localizados nos vértices, centro das arestas e no centro da cela unitária, conforme demonstrado na Figura 42.

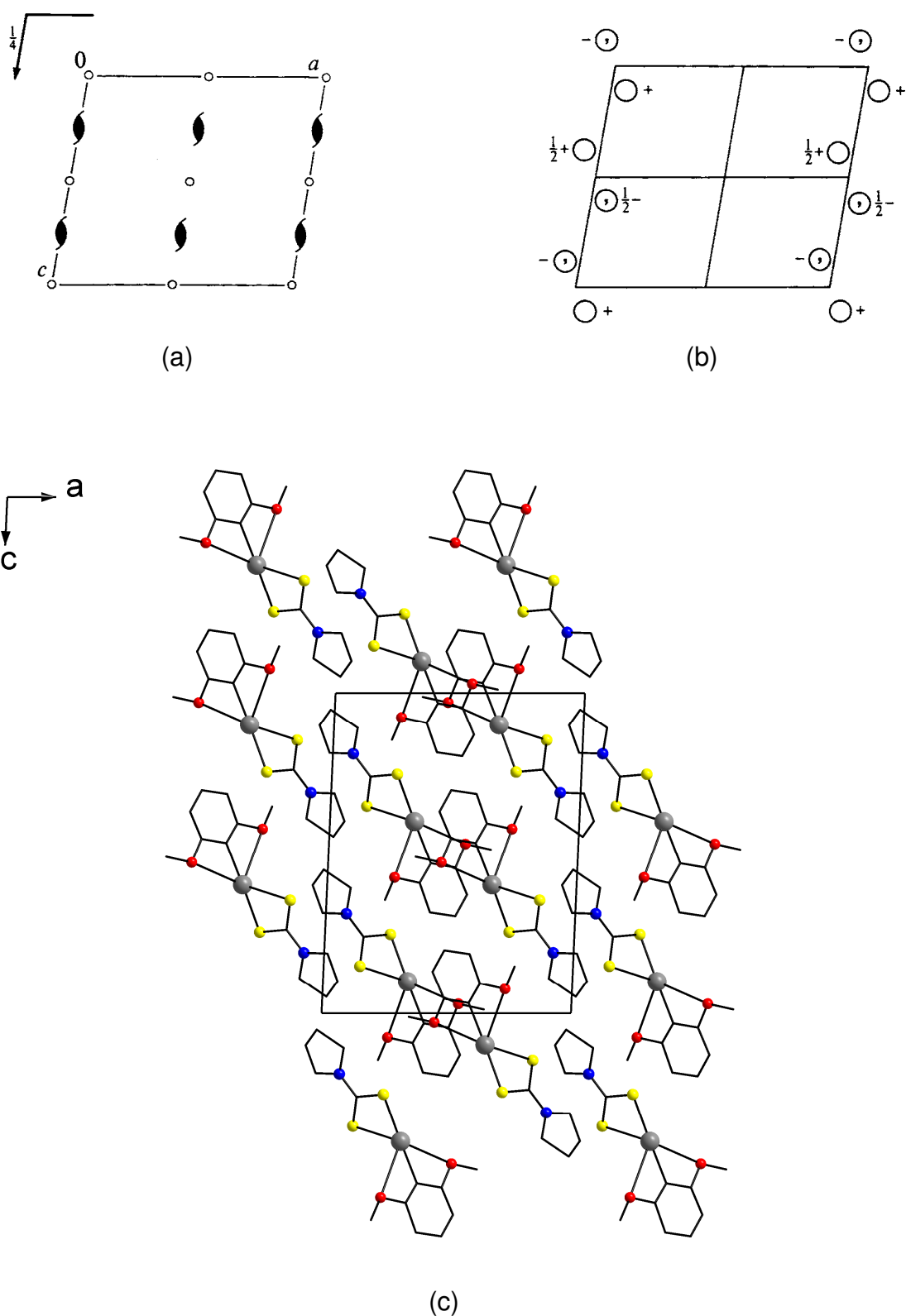


Figura 42. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na célula unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$, (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da célula unitária do composto **5** na direção cristalográfica $[010]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, o composto **5** também foi analisado por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para sua caracterização. O espectro de infravermelho demonstrado na Figura 43 evidencia as bandas pertinentes ao grupamento 2,6-dimetoxibenzeno e ao ligante ditiocarbamato.

- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}} \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C=C}) = 1582 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H}) = 1461 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C-C-H}) = 1441 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C=C-H}) = 758 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C=C-C}) = 455 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{as}}(\text{C-O-C}) = 1102 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Me}} = 2970 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-N}) = 1237 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-S}) = 946 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C=S}) = 1161 \text{ cm}^{-1}$.

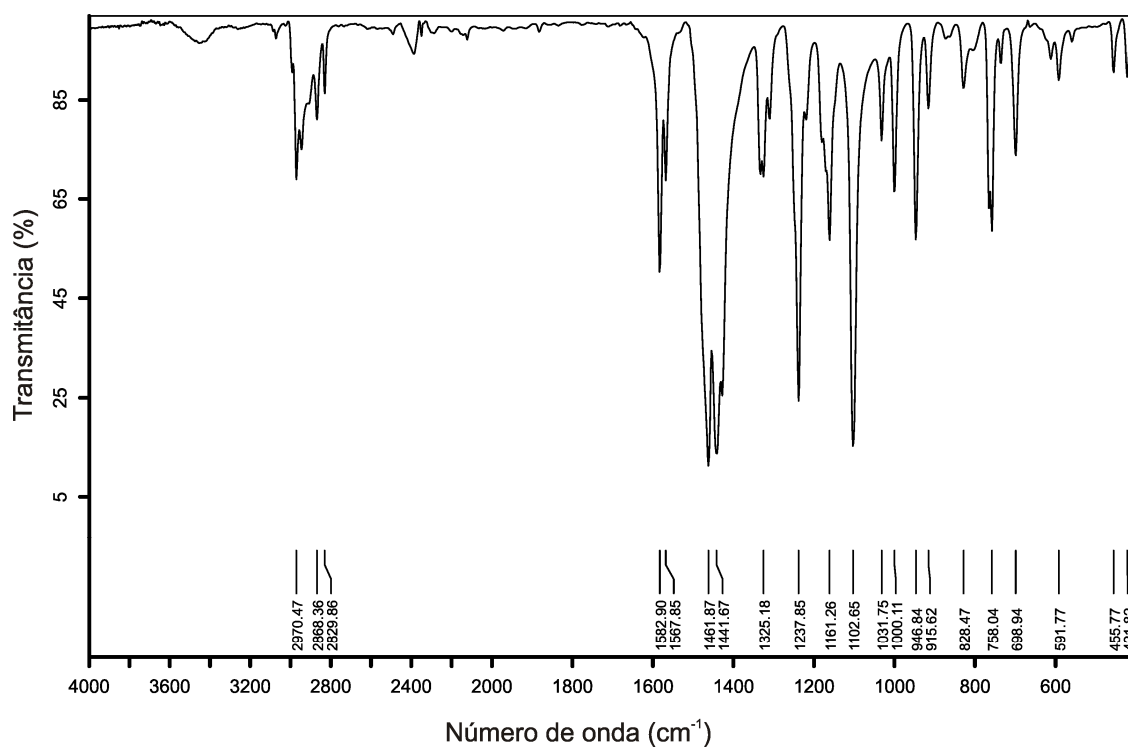


Figura 43. Espectro de infravermelho do composto **5**.

4.2.6 Discussão da estrutura cristalina do composto **6**

O composto **6** foi obtido através da reação entre *bis*(2,4,6-trimetilbenzenotelurolato) de mercúrio e o ligante pirrolidinaditiocarbamato de sódio, utilizando-se como solvente dimetilsulfóxido em um tempo reacional de 1 hora, conforme descrito na seção 3.2.2.6.

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostrou que a estrutura do composto **6** é formada pela reprodução da unidade assimétrica, que corresponde a unidade molecular $[\text{Hg}(\text{Temes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$, conforme está representado na Figura 44.

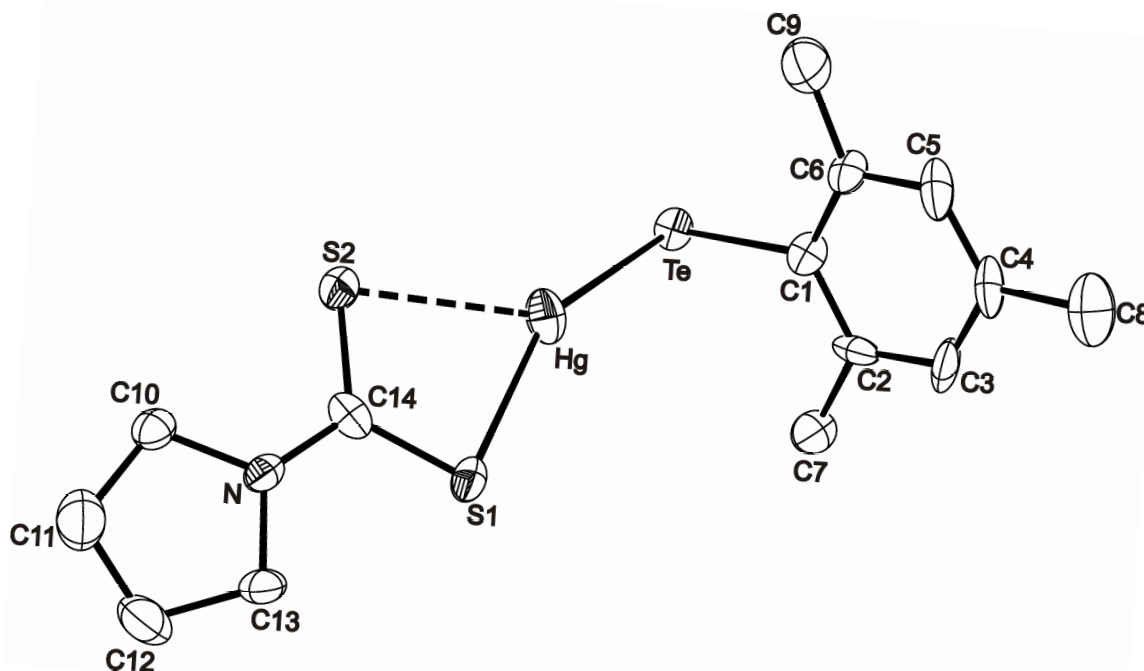


Figura 44. Projeção ORTEP⁴³ da unidade assimétrica do composto $[\text{Hg}(\text{Temes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade ocupacional.

O empacotamento cristalino adotado pelo composto **6**, (Figura 45) revela que as unidades $[\text{Hg}(\text{Temes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ encontram-se conectadas umas às outras através de interações de comprimento $3,1350(2)$ Å existentes entre $\text{Te}\cdots\text{Hg}$ de moléculas adjacentes, ocasionando desta forma um empacotamento pseudopolimérico unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *b*.

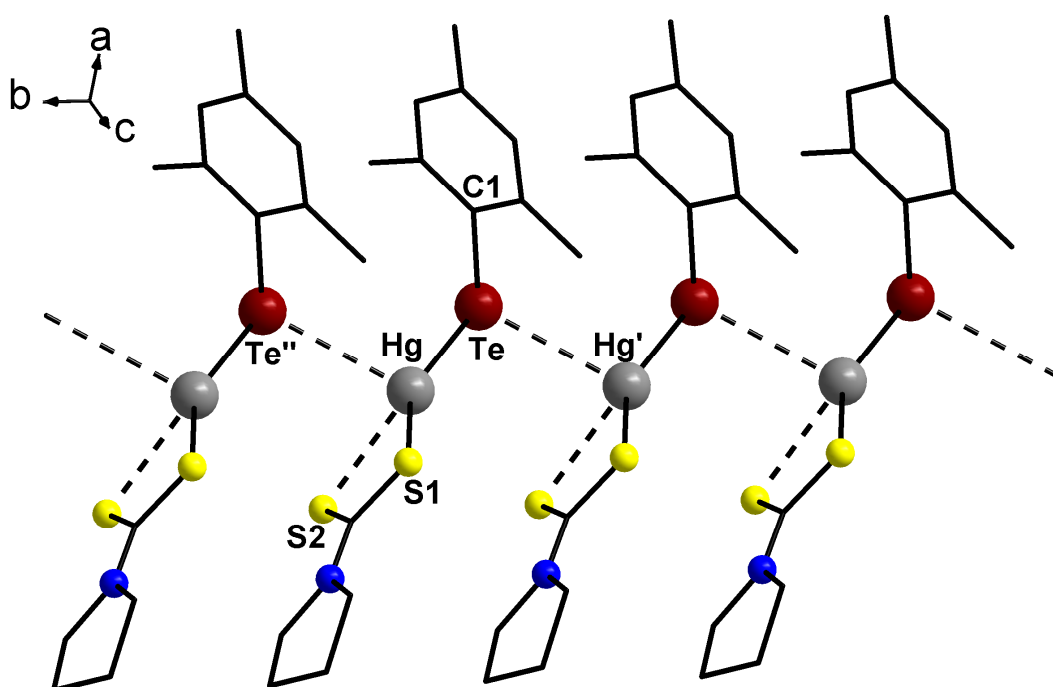


Figura 45. Representação da estrutura pseudopolimérica do composto $[\text{Hg}(\text{Temes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_n$ (**6**). Operadores de simetria utilizados para gerar átomos equivalentes: (') = $x, -1+y, z$; (") = $x, 1+y, z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Quando analisado o pseudopolímero, observa-se que os átomos de mercúrio encontram-se tetracoordenados, pois apresentam-se ligados a um átomo de telúrio e a um átomo de enxofre por meio de ligações covalentes e a um átomo de telúrio e um átomo de enxofre por meio de interações, onde ao considerarmos a interação intramolecular $\text{Hg}\cdots\text{S}$ e a interação intermolecular $\text{Te}\cdots\text{Hg}$ como participantes da esfera de coordenação, a geometria apresentada será tetraédrica. Já para os átomos de telúrio é observada uma geometria angular. Porém, se levada em consideração a interação $\text{Te}\cdots\text{Hg}$ existente e a presença de um par de elétrons isolado estereoquimicamente ativo neste átomo, este adotará uma geometria de coordenação piramidal.

As distâncias de ligação $\text{Hg}\text{--}\text{Te}$ para este composto são de $2,6242(2)$ Å, enquanto que as distâncias $\text{Hg}\text{--}\text{S}$ e $\text{Hg}\cdots\text{S}$ são de $2,4856(2)$ e $2,73201(2)$ Å, respectivamente. Os valores citados se encontram dentro da faixa de comprimentos de ligação existentes na literatura.^{27,53,54} Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural do composto **6** estão selecionados na Tabela 10.

Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Hg–Te	2,6242(2)	Hg–Te...Hg'	101,455(2)
Hg...Te	3,1350(2)	Hg–Te–C1	95,758(4)
Hg–S1	2,4856(2)	Hg'...Te–C1	118,758(3)
Hg...S2	2,73201(2)	Te''...Hg–Te	101,455(2)
Te–C1	2,1586(2)	Te''...Hg–S1	98,781(3)
		Te''...Hg...S2	82,266(3)
		Te–Hg–S1	150,412(3)
		Te–Hg...S2	134,310(3)
		S2...Hg–S1	69,676(3)

(') = $x, -1+y, z$; (") = $x, 1+y, z$.

Para o composto **6** que se inclui no grupo espacial centrossimétrico $C2/c$, a reprodução sistemática do conteúdo de cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁵² Ao comparar o diagrama (b) com a projeção (c) do conteúdo de cela do composto, é possível encontrar relação entre ambas. Verificam-se oito unidades assimétricas do composto na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) na direção cristalográfica [001], plano de espelhamento-deslizamento (n) na direção cristalográfica [101], eixos de rotação (2) paralelos a direção cristalográfica [010] e centros de inversão ($\bar{1}$), conforme demonstrado na Figura 46.

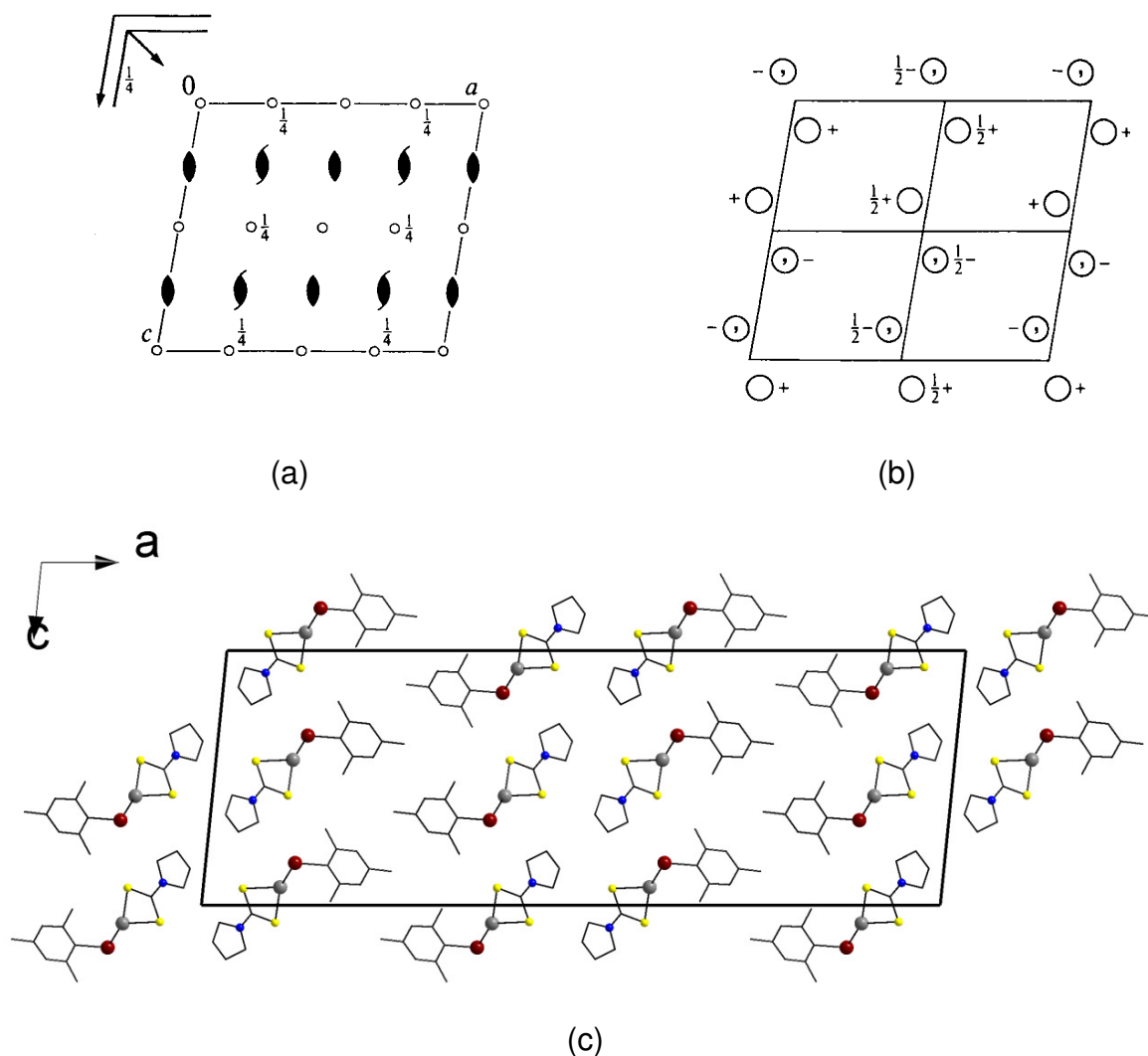


Figura 46. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária vinculada ao grupo espacial $C2/c$, (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto **6** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, o composto **6** também foi analisado por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para sua caracterização. O espectro de infravermelho demonstrado na Figura 47 evidencia as bandas pertinentes ao grupamento 2,4,6-trimetilbenzeno e ao ligante ditiocarbamato.

- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}} \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1595 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H}) \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 1444 \text{ cm}^{-1}$.

- Vibrações de $\delta_{op}(C=C-H) = 844 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{op}(C=C-C) \sim 450 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(C-H)_{Me} = 2962 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(C-N) = 1292 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(C-S) = 946 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(C=S) = 1165 \text{ cm}^{-1}$.

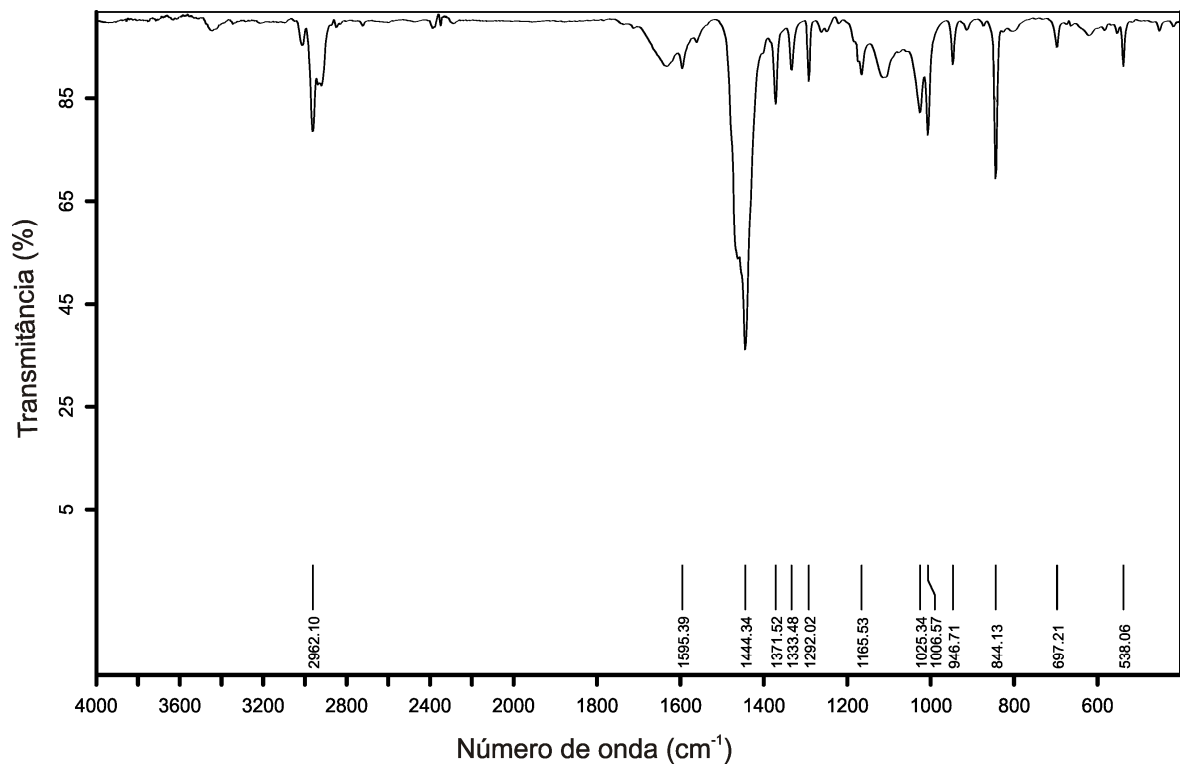


Figura 47. Espectro de infravermelho do composto 6.

4.2.7 Discussão da estrutura cristalina do composto 7

Obteve-se o composto **7** através do aperfeiçoamento da reação que originou o composto **6**, pois no decorrer do tempo de cristalização deste, foi possível observar a formação de um produto secundário, porém em baixo rendimento, que foi obtido como produto principal da reação entre *bis*(2,4,6-trimetilbenzenotelurolato) de mercúrio e o ligante pirrolidinaditiocarbamato de sódio ao se aumentar o tempo reacional de 1 hora para 24 horas, conforme descrito na seção 3.2.2.7.

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura do composto **7** é formada por uma unidade assimétrica, que corresponde a fórmula molecular $[\text{Hg}(\text{mes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$, conforme representado na Figura 48.

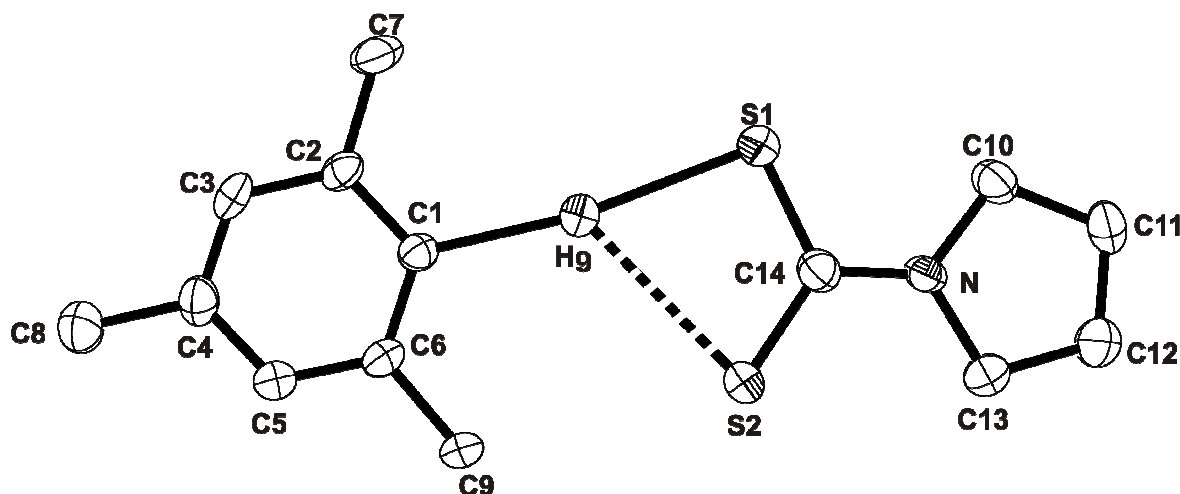


Figura 48. Projeção ORTEP⁴³ da unidade assimétrica do composto $[\text{Hg}(\text{mes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsoides térmicos com 30% de probabilidade ocupacional.

Ao analisar o empacotamento cristalino adotado pelo composto **7**, pode-se constatar que este apresenta um comportamento similar ao adotado pelo composto **5**, pois ao invés de formar um composto polimérico, este comporta-se também como um composto molecular, conforme representado na Figura 49. Verifica-se a presença de uma interação intramolecular entre $\text{Hg}\cdots\text{S}$ que juntamente das ligações covalentes ($\text{Hg}-\text{S}$ e $\text{Hg}-\text{C}$), conferem ao átomo metálico um ambiente de coordenação trigonal. Ao desconsiderarmos esta interação como atuante sobre a esfera de coordenação, é possível observar uma geometria de coordenação linear para o átomo de mercúrio.

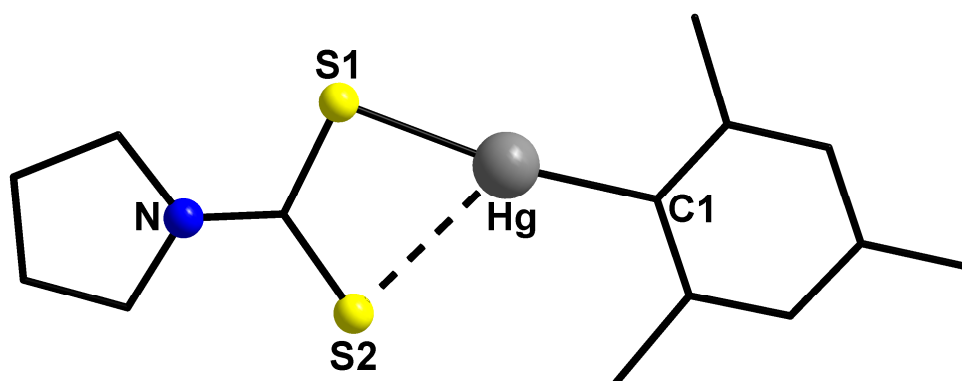


Figura 49. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}(\text{mes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ (**7**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Acredita-se que a não ocorrência da formação de um composto com arranjo polimérico neste caso, possa estar associado a um favorecimento na estabilização estrutural, ocasionada pela extrusão oxidativa do átomo de telúrio, com sua respectiva saída da estrutura, sendo esta proporcionada por uma transmetalização entre Te–Hg, havendo desta forma então a ocorrência da formação de um composto organometálico, similar ao composto **5**.

O comprimento de ligação para a interação Hg...S é de 2,9202(8), enquanto que a distância de ligação Hg–S apresentada é de 2,3973(1) Å. Os valores citados se encontram dentro da faixa de comprimentos de ligação existentes na literatura.^{53,54} Os ângulos de ligação relevantes na análise estrutural do composto **7** estão selecionados na Tabela 11.

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **7**. Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de Ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de Ligação (°)</i>	
Hg–C1	2,0646(8)	S1–Hg...S2	66,969(1)
Hg–S1	2,3973(1)	S1–Hg–C1	171,594(26)
Hg...S2	2,9202(8)	S2...Hg–C1	121,428(14)

Para o composto **7**, que se inclui no grupo espacial não centrossimétrico $P2_12_12_1$, a reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no sistema cristalino ortorrômbico, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁵² Ao comparar o diagrama (b) com a projeção (c) do conteúdo de cela do composto, é possível

encontrar relação entre ambas. Verificam-se quatro unidades assimétricas do composto na cela unitária que são relacionadas por três eixos de rotação-translação (2_1) ortogonais entre si, conforme demonstrado na Figura 50.

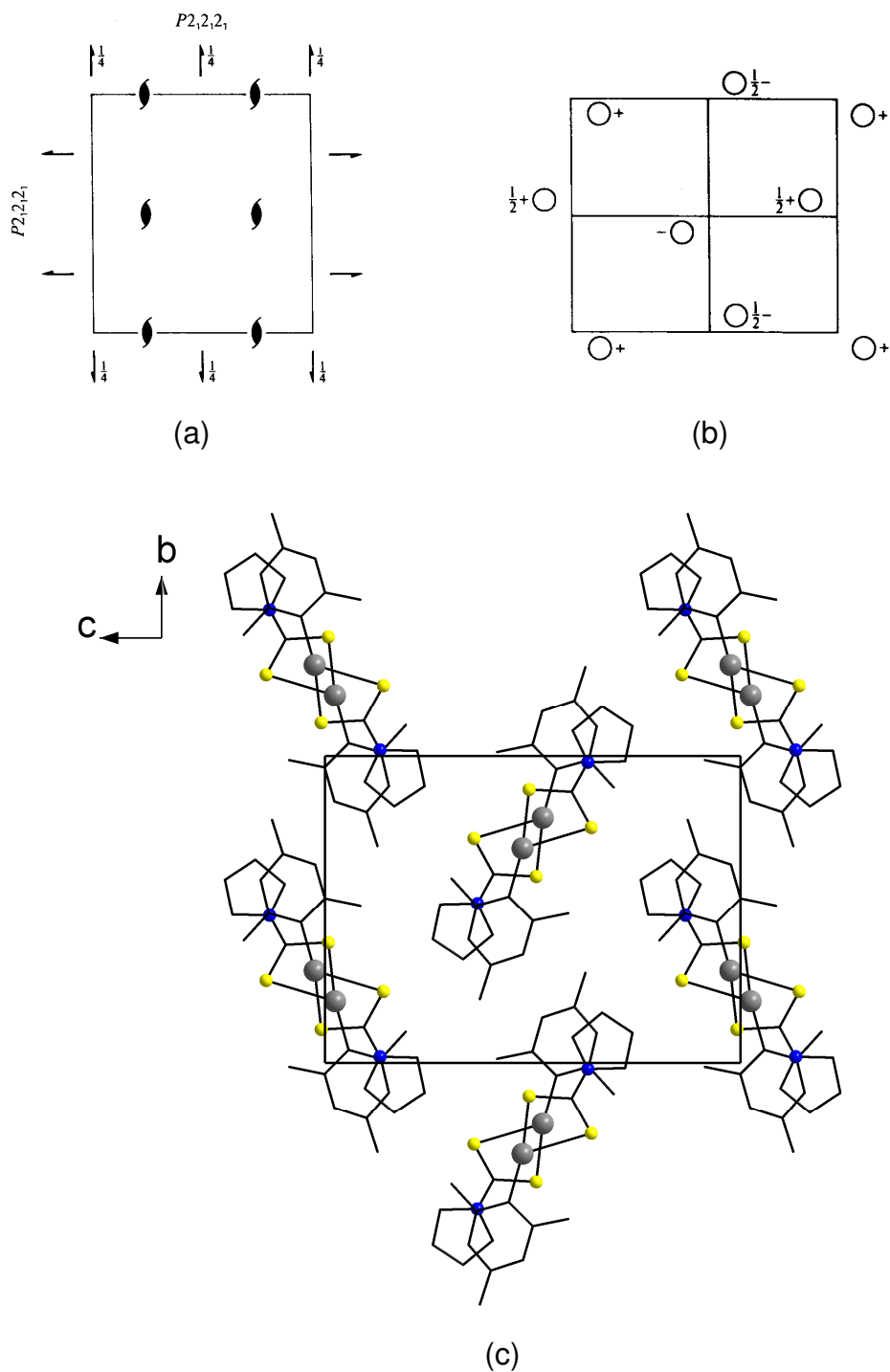


Figura 50. (a) Representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica, vinculados ao grupo espacial $P2_12_12_1$. (b) Diagrama da localização das unidades assimétricas geradas pelos elementos de simetria e (c) Projeção do conteúdo da cela unitária do composto **7** na direção cristalográfica $[100]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, também fez-se a análise por espectroscopia de infravermelho do composto **7**, como ferramenta complementar para sua caracterização. O espectro de infravermelho demonstrado na Figura 51 evidencia as bandas pertinentes ao grupamento 2,4,6-trimetilbenzeno e ao ligante ditiocarbamato.

- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}} \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C=C-H}) = 1472 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta(\text{C-C-H}) = 1441 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C=C-H}) = 703 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\delta_{\text{op}}(\text{C=C-C}) = 451 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-H})_{\text{Me}} = 2954 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-N}) = 1249 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C-S}) = 947 \text{ cm}^{-1}$.
- Vibrações de $\nu(\text{C=S}) = 1166 \text{ cm}^{-1}$.

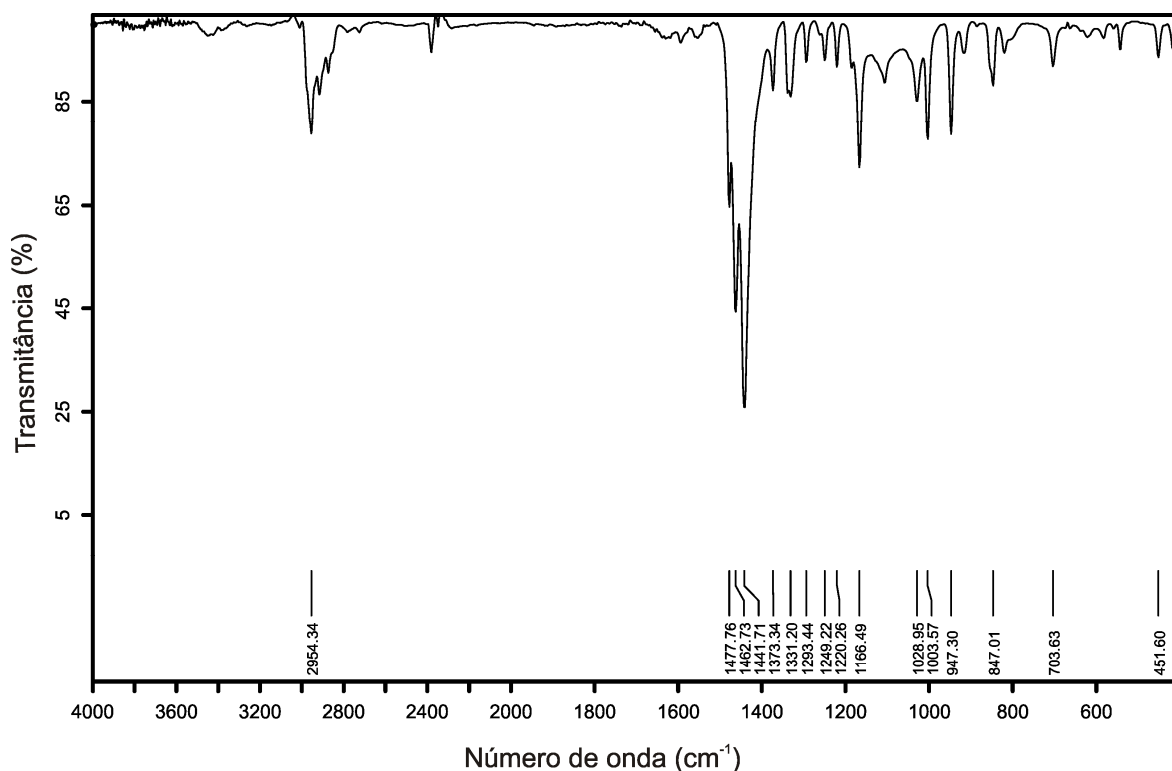


Figura 51. Espectro de infravermelho do composto **7**.

5 CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos e analisando os resultados obtidos no decorrer da execução deste trabalho, pode-se concluir:

- A metodologia sintética empregada neste trabalho proporcionou a obtenção de sete compostos derivados do $\text{Hg}(\text{TeAr})_2$ em bons rendimentos, que são: $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_n$ (**1**), $[\text{Hg}(\text{TePh})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}]_n$ (**2**), $[\text{Hg}(\text{TePh})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_n$ (**3**), $[\text{Hg}(\text{Tedmb})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_n$ (**4**), $[\text{Hg}(\text{dmb})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ (**5**), $[\text{Hg}(\text{Temes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_n$ (**6**) e $[\text{Hg}(\text{mes})(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]$ (**7**);
- Através da análise estrutural por difração de raios X em monocristal, foi possível verificar os diferentes modos de coordenação dos ligantes ao metal e a organização dos diferentes arranjos estruturais adotados pelos compostos obtidos, destacando-se a rede polimérica unidimensional adotada pelos compostos **1**, **2**, **3** e **4**, a disposição molecular dos compostos **5** e **7** e a disposição pseudopolimérica, gerada por interações de van der Waals, para o composto **6**;
- Com a substituição do grupamento fenila por anéis aromáticos contendo grupamentos em posição *orto*, foi possível verificar uma forte influência no empacotamento cristalino da estrutura, tendo como resultado um enfraquecimento da ligação Hg–Te e obtenção dos produtos **5** e **7**, resultantes da extrusão oxidativa do átomo de telúrio ocasionada por uma transmetalção.
- A utilização de ligantes e grupamentos arila adequados permite o controle do acoplamento entre as unidades mínimas geradas, o que possibilita a obtenção de sistemas realmente poliméricos ou moleculares.

CAPÍTULO 6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lee, J. D., *Química Inorgânica não tão Concisa*, 4ª ed., Edgard Blucher, São Paulo, **1997**.
2. Shriver D. F. Atkins P., *Química Inorgânica*, 4ª ed., Bookman, Porto Alegre, **2008**.
3. Basmadjian, G. P.; Parker, G. R.; Magarian, R. A.; Kirschner, A. S.; Ice, R. D., *J. Label. Comp. Radiopharmaceuticals* **1979**, 16, 33.
4. Bube, R. H., *An. Rev. Mat. Science* **1990**, 20, 19.
5. Malik, M. A.; Afzaal, M.; O'Brien, P., *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4417.
6. Patai, S.; Rappoport, Z., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium compounds*, vol. 1, John Wiley and Sons, New York, **1986**.
7. Singh, A. K.; Sharma, S., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 209, 49.
8. Gysling, H. J., *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 42, 133.
9. Roof, L. C.; Kolis, J. W., *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1037.
10. Kahn, O., *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 647.
11. Evans, O. R.; Lin, W., *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 511.
12. American Chemical Society, *SciFinder Scholar*, versão 2012.
13. Morsali, A.; Masoomi, M. Y., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1882.

14. Morsali, A.; Zhu, L.-G., *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1184.
15. Sudha, N.; Sinhg, H. B., *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 135, 469.
16. Wang, N.; Feng, Y-C.; Shi, W.; Zhao, B.; Cheng, P.; Liao, D-Z.; Yan, S-P., *CrystEngComm.* **2012**, 14, 2769.
17. Givaja, G.; Amo-Ochoa, P.; Gómez-García, C. J.; Zamora, F., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 115.
18. Gallego, A.; Castillo, O.; Gómez-Garcías, C. J.; Zamora, F.; Delgado, S., *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 718.
19. Jiao, C-h.; He, C-h.; Geng, J-c.; Cui, G-h., *Transition Met. Chem.* **2012**, 37, 17.
20. Matulova, V.; Necas, M., *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 757.
21. Janiak, C., *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
22. Desiraju, G.R.; *Nature* **2001**, 412, 397.
23. Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VHC, Weinheim, Alemanha, **1995**.
24. Cheng, L.; Gou, S.; Wang, J., *J. Mol. Struct.* **2011**, 992, 111.
25. Mahmoudi, G.; Morsali, A., *CrystEngComm.* **2009**, 11, 1868.
26. Corrêa, C. C.; Lopes, L. B.; dos Santos, L. H. R.; Diniz, R.; Yoshida, M. I.; de Oliveira, L. F. C.; Machado, F. C., *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 367, 187.
27. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Back, D. F.; do Santos, S. S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 730.

- 28.Lang, E. S.; Back, D. F.; de Oliveira, G. M., *Polyhedron* **2008**, *27*, 3255.
- 29.Lang, E. S.; Back, D. F.; de Oliveira, G. M., *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1966.
- 30.Ahmed, M. A. K.; McWhinnie, W. R.; Granger, P., *Polyhedron* **1986**, *5*, 859.
- 31.Haiduc, I.; King, R. B.; Newton, M. G., *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 301.
- 32.Singh, A. K.; Basumatary, J. K., *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 73.
- 33.Cotero-Villegas, A. M.; García, P. G.; Höpfl, H.; Pérez-Redondo, M. del C.; Martinez-Salas, P.; López-Cardoso, M.; Olivares, R. C., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2071.
- 34.Kumar, R. K.; Aravamudan, G.; Seshasayee, M.; Sivakumar, K.; Fun, H-K.; Goldberg, I., *Polyhedron* **1988**, *17*, 1659.
- 35.Zhang, A.; Ma, Q.; Lu, M.; Zhou, G.; Li, C.; Wang, Z., *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 15492.
- 36.Cotton, F. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1961.
- 37.Chivers, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1185.
- 38.Lang, E. S.; Peppe, C.; Zan, R. A.; Abram, U.; Vázquez-López, E. M.; Krumm, B.; Ruscitti, O. P., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2815.
- 39.Back, D. F.; de Oliveira, G. N. M.; Burrow, R. A.; Castellano, E. E.; Abram, U.; Lang, E. S., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2356.
- 40.Ritch, J. S.; Chivers, T., *Dalton Trans.* **2008**, 957.

41. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1998**.
42. Sheldrich, G. M. *Acta Cryst.* 112, A64, **2008**.
43. Farrujia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* 565, 30, **1997**.
44. Branderburg, K.; Berndt, M. *J. Appl. Cryst.* 1028, 32, **1999**.
45. Petragnani, N., *Best Synthetic Methods: Tellurium in Organic Synthesis*, 1^a edição, Academic Press, Londres, **1994**.
46. Faoro, E.; Oliveira G. M. de; Lang, E. S.; Pereira, C. B., *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 807.
47. Akiba, M.; Lakshmikantham, M. V.; Jen, K-Y.; Cava, M. P., *J. Organomet. Chem.* **1984**, 49, 4819.
48. Okamoto, Y.; Takefumi, Y., *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, 99.
49. Ivanov, A. V.; Korneeva, E. V.; Bukvetskii, B. V.; Goryan, A. S.; Antzutkin, O. N.; Forsling, W., *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, 34, 59.
50. Dakternieks, D. R.; Graddon, D.P., *Aust. J. Chem.* **1970**, 23, 2521.
51. Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2^a ed., Oxford Science Publications, Oxford, **2001**.
52. Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, 5^a edição, The International Union of Crystallography – Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, **2005**.

53. Almagro, X.; Clegg, W.; Cucurrul-Sánchez, L.; González-Duarte, P.; Traveria, M., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 137
54. Bharara, M. S.; Bui, T. H.; Parkin, S.; Atwood, D. A., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5753.
55. Döring, M.; Hanh, G.; Stoll, M.; Wolski, A. C., *Organometallics* **1997**, *16*, 1879.