

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE  
NOVOS HALETOS DE TELÚRIO E  
ORGANITELÚRIO(IV) COM BROMO E CLORO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CESAR BICCA PEREIRA**

**SANTA MARIA, RS – BRASIL**

**2013**

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS HALETOS DE TELÚRIO E ORGANITELÚRIO (IV) COM BROMO E CLORO**

**Cesar Bicca Pereira**

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

**Orientador: Prof. Dr. Gelson Noé Manzoni de Oliveira**

**Santa Maria, RS-Brasil**

**2013**

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

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS  
HALETOS DE TELÚRIO E ORGANILTELÚRIO (IV) COM BROMO E  
CLORO**

Elaborada por  
**Cesar Bicca Pereira**

Como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Gelson Noé Manzoni de Oliveira, Prof. Dr.**  
(Orientador)

---

**Ernesto Shutz Lang, Prof. Dr. (UFSM)**

---

  
**Aline Machado, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> (IFFarroupilha)**

Santa Maria, 18 de Setembro de 2013

## AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus por ter me dado forças para chegar até aqui.
- Ao Prof. Dr. Gelson Noé Manzoni de Oliveira, pela orientação como aluno de iniciação científica e como aluno de mestrado, pelo incentivo, pelos conhecimentos transmitidos e sobretudo a amizade.
- Ao Prof. Dr. Davi Fernando Back, pelas contribuições no exame de qualificação.
- A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Aline Machado pela participação na banca examinadora e pelas contribuições pertinentes ao trabalho.
- Ao Prof. Dr. Ernesto Lang pela participação nas bancas de qualificação e de defesa.
- Aos Profs. do Departamento de Química da UFSM: Dr. Clóvis Peppe, Dr. Cristiano Giacomelli, Dr. Edegar Osório da Silva, Dr. Herton Fenner, Dr. Manfredo Hörner, Dr. Marcos Antonio Villetti, Dr<sup>ª</sup> Vanessa Schmidt Giacomelli, Robert Alan Burrow pela contribuição para minha formação profissional.
- Ao Eliandro pela amizade, pelos conhecimentos transmitidos desde a iniciação científica e pelas contribuições a este trabalho.
- Aos colegas de laboratório: Douglas, Gustavo, Geraldo, Tiago, Diego e Cibele, pela amizade e auxílio no laboratório.
- Aos demais colegas do laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) da UFSM, pelo companheirismo e amizade.
- Aos funcionários da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria, pelo auxílio na parte burocrática.

- Ao meu pai (Cesar), minha mãe ( Mari Cleusa) e meus irmãos pelo apoio e incentivo incondicional. Que me deram forças para concluir esse trabalho.
  
- A Ione por ter me acompanhado, incentivado e pelo carinho e afeto durante o mestrado.
  
- Aos meus amigos por me apoiarem não só nos momentos bons, mas nos difíceis.
  
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

## RESUMO

**Titulo: Síntese e caracterização estrutural de novos haletos de telúrio e organitelúrio(IV) com bromo e cloro**

Autor: Cesar Bicca Pereira

Orientador: Prof. Dr. Gelson Noé Manzoni de Oliveira

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização de novos haletos de telúrio e organitelúrio (IV), sendo os halogênios usados cloro e bromo. Apesar de serem menos estáveis que os análogos de iodo, estes haletos foram estabilizados através de grupamentos volumosos e de ligações secundárias. A caracterização estrutural no estado sólido foi feita por difração de raios-X em monocristal, o que mostrou a presença de ligações *inter* e *intramoleculares*.

Palavras-chaves: haletos de organitelúrio, ligações secundárias, difração de raios-X

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de mestrado em química

Santa Maria, 06 de setembro de 2013

## ABSTRACT

**Title: Synthesis and Structural Characterization of Tellurium and Organitellurium (IV) Halides with bromine and chlorine.**

Author: Cesar Bicca Pereira

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

This work describes the synthesis and characterization of new tellurium and organitellurium (IV) halides, whereas the halogens chlorine and bromine were used. Despite being less stable than the analogous iodine, these halides were successfully stabilized by bulky groups and secondary bonds. The structural characterization in the solid state was carried out by X-ray diffractometry, which showed the presence of inter and intramolecular bonds.

Keywords: organitellurium halides, secondary bonds, x-ray diffraction

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

Master degreeen Dissertation in Chemistry

Santa Maria, September 6, 2013

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação da estrutura supramolecular 4-PhO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeCl <sub>3</sub> .	21
Figura 2.	Projeção do tribrometo de 2-bifeniltelurenila.	22
Figura 3.	Estrutura molecular RTeI <sub>3</sub> (R = 2-bifenil)	24
Figura 4.	Projeção da estrutura molecular do tricloreto (4-metoxifenil)-(sulfito de trifenilfosfina)- telúrio(IV)	26
Figura 5.	Projeção do PhTe(L)I (L = etilenotiourea).	26
Figura 6.	Projeção do [(2,4,6-Ph <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Te(μ <sub>2</sub> -O)Br] <sub>2</sub>	27
Figura 7.	Projeção molecular do ditelureto de bis 2,6-dimetoxifenil [(dmp-Te) <sub>2</sub> ]	34
Figura 8.	Projeção da cela unitária triclinica no plano <i>ab</i> e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> para o grupo espacial $P\bar{1}$ .	35
Figura 9.	Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto [dmp-TeBr <sub>3</sub> ] enfatizando as ligações secundarias.	36
Figura 10.	Projeção da cela unitária ortorrômbica do composto <b>2</b> no plano <i>ac</i> e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> para o grupo espacial <i>Pbca</i> , no mesmo plano.	37
Figura 11.	Projeção da estrutura pseudo-dimérica do composto [dmp-TeBr <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> -C(O)-CH <sub>3</sub> )] ( <b>3</b> ) enfatizando as interações secundárias.	38
Figura 12.	Projeção da cela unitária monoclinica no plano <i>ac</i> para o composto <b>3</b> e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> para o grupo espacial <i>C2/c</i> .	40
Figura 13.	Projeção do monômero (PyH) <sub>2</sub> [TeBr <sub>6</sub> ]. Com ênfase nas ligações de hidrogênio.	41
Figura 14.	Projeção da cela unitária monoclinica para o composto <b>3</b> e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> para o grupo espacial <i>C2/m</i> .	43
Figura 15.	Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto [dmpTeCl <sub>3</sub> ] enfatizando as ligações secundárias.	44
Figura 16.	Projeção da cela unitária ortorrômbica do composto <b>5</b> no plano <i>ac</i> e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> para o grupo espacial <i>Pbca</i> , no mesmo plano.	45
Figura 17.	Projeção da estrutura molecular do [dmpTe(μ-O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], enfatizando	46



as interações secundárias.

- Figura 18. Projeção da cela unitária monoclinica no plano *ab* e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography* para o grupo espacial  $P2_1/c$ . 47
- Figura A1. Espectro de infravermelho do  $(\text{dmpTe})_2$  (**1**) na região espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . 66
- Figura A2. Espectro de infravermelho do  $[\text{dmpTeBr}_3]$  (**2**) na região espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . 66
- Figura A3. Espectro de infravermelho do composto  $[\text{dmpTeBr}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$  (**3**) na região espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . 67
- Figura A4. Espectro de infravermelho do  $[\text{TeBr}_6]^{2-} 2(\text{PyH})^+$  (**4**) na região espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . 67
- Figura A5. Espectro de infravermelho do  $[\text{dmpTeCl}_3]$  (**5**) na região espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . 68
- Figura A6. Espectro de infravermelho do  $[\text{dmpTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)_2]$  (**6**) na região espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . 68
- Figura A7. Projeção ORTEP do composto  $(\text{dmpTe})_2$  **1**. 70
- Figura A8. Projeção ORTEP do composto  $[\text{dmpTeBr}_3]$  **2**. 70
- Figura A9. Projeção ORTEP do composto  $[\text{dmpTeBr}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$  **3**. 71
- Figura A10. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto  $[\text{TeBr}_6]^{2-} 2(\text{PyH})^+$  **4**. 71
- Figura A11. Projeção ORTEP do composto  $[\text{dmpTeCl}_3]$  **5**. 72
- Figura A12. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto  $[\text{dmpTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)_2]$  **6**. 72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Energias de Ligação C-E e E-E dados em KJ. mol <sup>-1</sup> (E = S, Se e Te).	20
Tabela 2.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para tribrometos de organiltelúrio(IV)	23
Tabela 3.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para tri-iodetos de organiltelúrio(IV)	24
Tabela 4.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica, pertinentes ao grupo espacial <i>Pbca</i> .	31
Tabela 5.	Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão <i>P2<sub>1</sub>/c</i> .	32
Tabela 6.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica, pertinentes ao grupo espacial <i>C2/c</i> .	32
Tabela 7.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica, pertinentes ao grupo espacial <i>C2/m</i> .	33
Tabela 8.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>1</b> .	34
Tabela 9.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>2</b> .	37
Tabela 10.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>3</b> .	39
Tabela 11.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>4</b> .	42
Tabela 12.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>5</b> .	45
Tabela 13.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>6</b> .	47
Tabela 14.	Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho dos compostos <b>1 a 6</b> .	49
Tabela 15.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [dmpTe] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ), [dmpTeBr <sub>3</sub> ] ( <b>2</b> ) e [dmpTeBr <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> )] ( <b>3</b> ).	54
Tabela 16.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de 2(PyH)[TeBr <sub>6</sub> ] ( <b>4</b> ), [dmpTeCl <sub>3</sub> ] ( <b>5</b> ) e [dmpTe(μ-O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>6</b> ).	55

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Síntese do tri-iodeto de 2-bifeniltelurenila.	23
Esquema 2.	Representação para a síntese dos compostos <b>2</b> a <b>6</b> , partindo do ditelureto de bis(2,6-dimetoxifenila) ( <b>1</b> ).	30
Esquema 3.	Síntese do ditelureto de bis 2,6-dimetoxifenil.	56

**LISTA DE SIGLAS**

E	Átomo de calcogênio (S, Se, Te)
X	Átomo de halogênio (F, Cl, Br, I)
R	Substituinte orgânico qualquer
dmp	Dimetoxifenil
Me	Metila
Bbt	2,6-bis[bis(trimetilsilil)metil]-4-[tris(trimetilsilil)metil]fenil
etu	Etilenotiouréia
tu	Tiuréia
su	Selenouréia
trtu	Trimetilenouréia
tmtu	Tetrametiltiouréia
esu	Etilenoselenouréia
trsu	Trimetilenoselenouréia
tmsu	Tetrametilselenouréia
CT	Transferência de carga
L	Ligante

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE ESQUEMAS</b> .....	x
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b> .....	xi
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS</b> .....	18
<b>CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
<b>3.1. Trialetos de Organitellurenila <math>R\text{Te}X_3</math> (X = Cl, Br, I)</b> .....	20
3.1.1. Composto do Tipo $R\text{TeCl}_3$ .....	21
3.2.2. Composto do Tipo $R\text{TeBr}_3$ .....	22
3.3.3. Composto do Tipo $R\text{TeI}_3$ .....	23
<b>3.2. Trialetos de Organitellurenila Estabilizados por Ligantes Auxiliares externos <math>R\text{Te}(Y)X_3</math> (X = Cl, Br e I)</b> .....	24
<b>3.3. Haletos de Organitellurenila Com Pontes de Oxigênio</b> .....	26
<b>CAPÍTULO 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	29
<b>4.1. Metodologia Sintética</b> .....	29
<b>4.2. Determinação das Estruturas Cristalinas dos Compostos Sintetizados</b> ....	30
<b>4.3. Discussão das Estruturas Cristalinas e Formação dos Arranjos Supramoleculares</b> .....	33
<b>4.4. Discussão das Análises da Espectroscopia no Infravermelho</b> .....	48
<b>CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	52
<b>5.1. Aspectos Gerais</b> .....	52

<b>5.2.</b>	<b> Materiais e Métodos</b> .....	52
5.2.1.	Pontos de Fusão.....	52
5.2.2.	Espectroscopia no Infravermelho.....	52
5.2.3.	Difração de raios-X.....	52
<b>5.3.</b>	<b> Procedimentos Experimentais</b> .....	56
5.3.1.	Síntese do (dmpTe) <sub>2</sub> (dmp = 2,6-dimetoxifenil) ( <b>1</b> ).....	56
5.3.2.	Síntese do [dmpTeBr <sub>3</sub> ] ( <b>2</b> ).....	57
5.3.3.	Síntese do [dmpTeBr <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> —C(O)—CH <sub>3</sub> )] ( <b>3</b> ).....	57
5.3.4.	Síntese do [TeBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 2(PyH) <sup>+</sup> ( <b>4</b> ).....	57
5.3.5.	Síntese do [dmpTeCl <sub>3</sub> ] ( <b>5</b> ).....	57
5.3.6.	Síntese do [dmpTe(μ-O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>6</b> ).....	58
	<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES</b> .....	60
	<b>CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	62
	<b>ANEXOS</b> .....	65
	<b>ANEXOS 1. Espectros de Infravermelho</b> .....	66
	<b>ANEXOS 2. Figuras ORTEP</b> .....	70

---

---

## **CAPÍTULO 1**

---

---

### **INTRODUÇÃO**

---

---

## 1. INTRODUÇÃO

O telúrio é encontrado na natureza associado a minérios de sulfetos, perfazendo uma abundância de aproximadamente  $10^{-7}$  % da crosta terrestre, sendo que o telúrio elementar é obtido em grande quantidade através do processo de refino eletrolítico de cobre.

O átomo de telúrio é muito versátil com relação aos estados de oxidação, podendo ocorrer nos estados  $-II$  a  $+VI$ , e com números de coordenação de 2 a 8, o que permite o desdobramento da sua química em inúmeras classes, entre elas, os sub-haletos de telúrio, haletos de telúrio, e os haletos de organitelúrio.

Em 1972 Alcock<sup>1</sup> introduziu o conceito de ligações secundárias, as quais, segundo ele, são ligações caracterizadas por distâncias interatômicas com valores que se expressam entre comprimentos de ligações covalentes e distâncias de van der Waals. Podendo ser classificadas como intra ou intermoleculares, as ligações secundárias possuem um importante papel no arranjo do empacotamento e na formação de estruturas supramoleculares.

Em 1978 Lehn<sup>2</sup> definiu a química supramolecular como a "química dos arranjos moleculares e das ligações intermoleculares" a qual se refere a entidades de grande complexidade resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas mantidas unidas por forças intermoleculares. Estas forças que levam à formação de estruturas supramoleculares podem ser ligações secundárias, ligações de hidrogênio, interações doador-aceptor (tipo ácido-base de Lewis), ou interações iônicas.

Em compostos supramoleculares podemos distinguir três níveis de organização estrutural: a estrutura primária, que ocorre a nível molecular; a estrutura secundária, que consiste na associação de moléculas, ou seja, entidades supramoleculares que resultam das interações intermoleculares, e a estrutura terciária, que representa o empacotamento cristalino das entidades supramoleculares.

O ponto de partida para a elaboração deste trabalho foi o fato de que os haletos de organitelúrio(IV) com cloro e bromo possuem menor estabilidade em comparação com o iodo, devido às diferenças de eletronegatividade e diferença de energia dos orbitais envolvidos<sup>3</sup>. Com isto em mente, partiu-se em busca de formas para estabilizar esses compostos.

A principal ferramenta usada como técnica de caracterização estrutural foi a difração de raios-X em monocristal.



Nos próximos capítulos serão abordados os objetivos desse trabalho e uma revisão bibliográfica direcionada às classes de organítelúrio (IV), assim como a discussão dos resultados e a conclusão do trabalho.

---

---

## **CAPÍTULO 2**

---

---

### **OBJETIVOS**

---

---

## 2. OBJETIVOS

São objetivos desse trabalho, visando o aprofundamento dos conhecimentos na química desta classe de compostos:

- Realizar a síntese de novos compostos de haletos de telúrio e organitelúrio, nos estados de oxidação +IV;
- Avaliar a influência dos grupamentos orgânicos ligados ao átomo de telúrio nos haletos de organitelúrio(IV);
- Analisar a ocorrência de associações supramoleculares e de interações *inter* e *intramoleculares*, através do uso de difração de raios-X em monocristal.

---

---

## **CAPÍTULO 3**

---

---

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

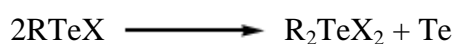
---

---

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O primeiro composto orgânico de telúrio foi sintetizado há mais de 170 anos,<sup>4</sup> porém os esclarecimentos sobre a reatividade e estrutura dos derivados orgânicos e inorgânicos só começaram a ser melhor explicados nos últimos anos.

Os haletos de organitelurenila  $R\text{TeX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), em contraste com os derivados de enxofre e selênio, são relativamente instáveis, e se decompõem<sup>3,5</sup> tanto na forma cristalina como em solução. O mecanismo de decomposição forma dialetos de organitelurenila e telúrio elementar.



A estabilidade dos haletos de arenitelurenila aumenta na ordem  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ , sugerindo que a estabilidade está relacionada com as semelhanças de eletronegatividade, de energia e simetria dos orbitais entre os átomos que participam da ligação  $\text{Te-X}$ . Esta ordem é também sugerida pela dissociação da ligação calcogênio-halogênio (que ocorre facilmente em solventes coordenantes, comparada com outros solventes), e o fator energético que envolve a energia da ligação  $\text{C-Te}$ , conforme a tabela 1 abaixo.

**Tabela 1.** Energias de Ligação C-E e E-E dados em  $\text{KJ. mol}^{-1}$  ( $E = \text{S}, \text{Se e Te}$ ).

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

Como o trabalho foi realizado com enfoque nos haletos de organitelúrio(IV), a revisão bibliográfica será direcionada a esses.

#### 3.1. Trihaletos de Organitelúrio (IV) $R\text{TeX}_3$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Os derivados orgânicos e inorgânicos de telúrio (IV) do tipo trihaletos de organitelúrio (IV) recebem bastante atenção com respeito à síntese e à análise estrutural. Existem muitos exemplos desses compostos<sup>6</sup> e alguns métodos já firmados, como halogenólise de diteluretos em meio orgânico, condensação de tetracloreto de telúrio com

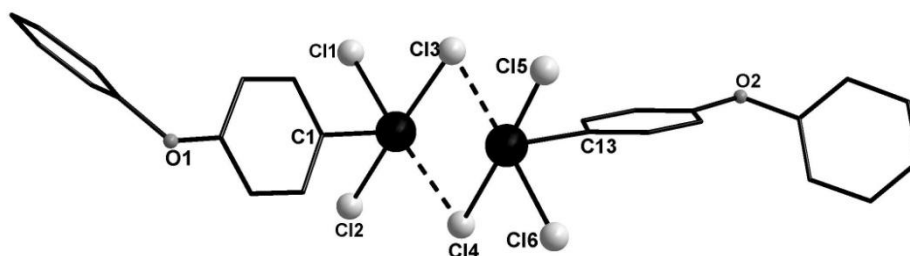
hidrocarbonetos aromáticos contendo substituinte ativante e reação de cloretos de arilmercúrio com tetracloreto de telúrio<sup>7</sup>.

Na maioria das estruturas de trihaletos de organotelúrio(IV)  $R\text{TeX}_3$  descritas na literatura, observa-se que um par isolado de elétrons é estereoquimicamente ativo, isto é, o par eletrônico participa na hibridização do centro de telúrio(IV) e, desta maneira, ocupa uma posição estereoquímica efetiva. Porém, em cada caso particular, há ligações secundárias adicionais que afetam a geometria ao redor do centro de telúrio. De uma forma geral é muito comum observar-se ligações secundárias do tipo  $\text{Te}\cdots\text{X}$  entre moléculas vizinhas, e estes contatos, em sua maioria, completam o que conhecemos por segunda esfera de coordenação do átomo de Te(IV), gerando arranjos supramoleculares.

### 3.1.1. Composto do Tipo $R\text{TeCl}_3$

Brid<sup>8</sup> e colaboradores, em 1980, obtiveram o composto  $4\text{-EtO-C}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$  que apresenta a unidade assimétrica consistindo em um dímero não centrossimétrico, associado por uma ligação secundária  $\text{Cl}(6)\cdots\text{Te}(1)$  de 3,10 Å. Ao mesmo tempo, este dímero associa-se com moléculas vizinhas através de ligações secundárias do tipo  $\text{Cl}(3)\cdots\text{Te}(2')$ , de 3,12 Å, observando-se a formação de uma estrutura supramolecular unidimensional estendida ao longo do eixo cristalográfico  $c$ .

Em 1985, Chadha<sup>9</sup> e colaboradores cristalizaram o dímero tricloreto de (*p*-fenoxifenil)telúrio(IV). Percebe-se que as estruturas piramidais, como mostra a Figura 1, estão ligadas em pares, tendo em comum uma aresta da base cujos dois átomos de cloro atuam como pontes com distâncias  $\text{Te}(1)\cdots\text{Cl}(4)$  de 2,798(2)Å e  $\text{Te}(2)\cdots\text{Cl}(3)$  de 2,754(2)Å.

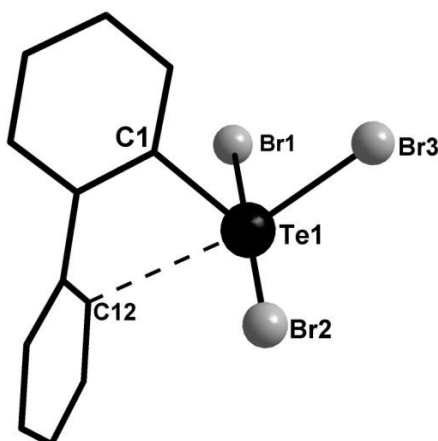


**Figura 1.** Representação da estrutura supramolecular  $4\text{-PhO-C}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$ . Operação de simetria para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; ( " ) =  $-x, -y, 1 - z$ .

### 3.1.2. Composto do Tipo $R\text{TeBr}_3$

O estudo dos trihaletos de organitелúrio com cloro e bromo começou a ser desenvolvido com o intuito de mostrar sua estrutura molecular, menos influenciada pelos efeitos das ligações intermoleculares que os análogos tri-iodetos, e assim fornecer uma representação precisa do arranjo estrutural de uma molécula de trihaletos livre.

Em 1977, Knobler e McCullough<sup>10</sup> sintetizaram e caracterizaram a organização estrutural no estado sólido do composto tribrometo de 2-bifeniltelurenila(IV). Observou-se a formação de uma espécie dimérica, associada por uma ligação secundária  $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2')$  de 3,71 Å, que se encontra dentro da soma dos raios de van der Waals para  $\text{Te}-\text{Br}$ . A representação molecular do tribrometo de 2-bifeniltelurenila  $\text{Te}(\text{IV})$  encontra-se na figura a seguir.



**Figura 2.** Projeção do tribrometo de 2-bifeniltelurenila

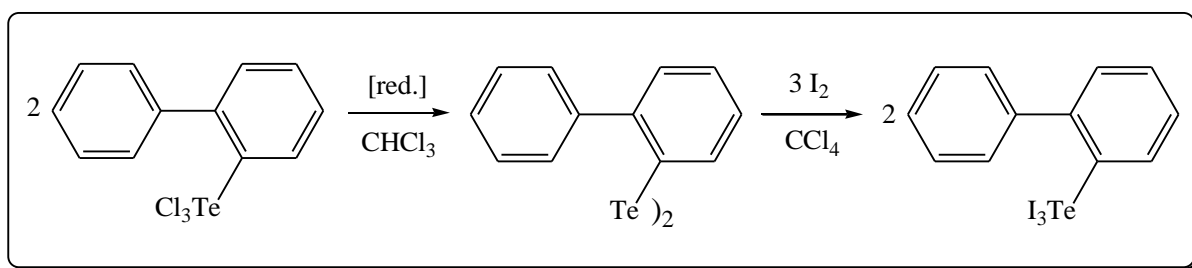
Analisando as interações inter e intramoleculares, verifica-se que o átomo de  $\text{Te}(\text{IV})$  mostra uma geometria de coordenação octaédrica irregular, com ângulos  $\text{Br}(3)-\text{Te}(1)-\text{C}(12)$  de  $168,5^\circ$ ;  $\text{Br}(3)-\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2')$  de  $108,8^\circ$ ; e  $\text{Br}(1)-\text{Te}(1)-\text{C}(12)$  de  $88,1^\circ$ . A distorção no poliedro de coordenação do átomo central pode estar associada com a repulsão entre o par eletrônico estericamente ativo que se encontra isolado e os demais átomos presentes no ambiente de coordenação do átomo de telúrio. Observa-se ainda a presença de uma ligação  $\text{Te}(1)\cdots\text{C}(12)$  de  $2,94\text{Å}$ , que completa o ambiente coordenativo do átomo de  $\text{Te}(\text{IV})$ , com um valor menor que a soma dos raios de van der Waals. A seguir é listada uma tabela com outros compostos analisados estruturalmente no estado sólido.

**Tabela 2.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para tri-brometos de organiteltúrio (IV).

Composto	$d(\text{Te}-\text{Br}1)/\text{Å}$	$d(\text{C}-\text{Br}2)/\text{Å}$	$d(\text{Te}-\text{Br}3)/\text{Å}$	Referência
$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{TeBr}_3$	2,647(1)	2,675(1)	2,490(1)	10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{TeBr}_3$	2,821(3)	2,513(2)	2,529(2)	11
$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NTeBr}_3$	2,673(3)	2,658(3)	2,589(3)	12
$\text{MesTeBr}_3$	2,641(2)	2,471(4)	2,683(3)	13

### 3.1.3. Composto do Tipo $R\text{TeI}_3$

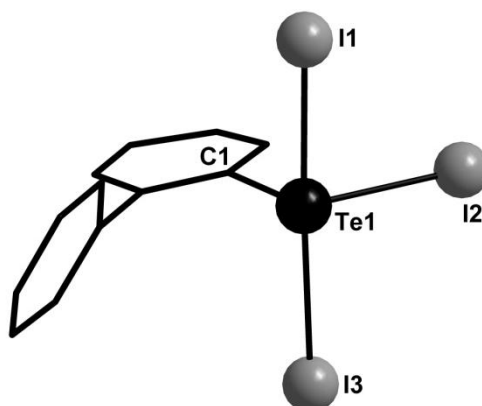
Em 1976 foi publicado<sup>14</sup> o primeiro estudo relacionado a compostos do tipo  $R\text{TeI}_3$ , os quais foram utilizados na parte inicial de uma investigação sobre a estrutura molecular e os arranjos das ligações intermoleculares presentes nos tri-iodetos de organotelúrio(IV). Desta maneira, o triiodeto de 2-bifeniltelurenila foi sintetizado usando a rota descrita no esquema 3.



**Esquema 1.** Síntese do tri-iodeto de 2-bifeniltelurenila.

Analisando o composto em questão pode-se aferir que a configuração ao redor do átomo de telúrio pode ser descrita como bipirâmide trigonal (Figura 12), onde as posições axiais estão ocupadas pelos átomos I1 e I3, enquanto que C1, I2 e um par de elétrons livres ocupam as posições equatoriais.





**Figura 3.** Estrutura molecular  $R\text{TeI}_3$  ( $R = 2\text{-bifenil}$ ).

**Tabela 3.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para tri-iodetos de organitелúrio (IV).

Composto	$d(\text{Te}-\text{I1})/\text{Å}$	$d(\text{C}-\text{I2})/\text{Å}$	$d(\text{Te}-\text{I3})/\text{Å}$	Referência
(2-bifenil) $\text{TeI}_3$	2,833(1)	2,769(1)	3,099(1)	14
( $\beta$ -2-bifenil) $\text{TeI}_3$	2,828(1)	2,748(1)	3,028(1)	15
(4-MeOPh) $\text{TeI}_3$	2,776(1)	2,797(1)	3,097(1)	8
( $\alpha$ -nafetil) $\text{TeI}_3$	2,8689(17)	2,7438(15)	3,0530(16)	16

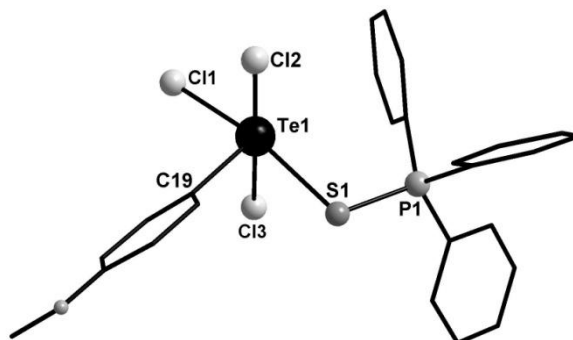
### 3.2. Trihaletos de Organitелúrio (IV) Estabilizados por Ligantes Auxiliares externos $R\text{Te}(Y)X_3$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ e $\text{I}$ )

Outra forma de ocorrência dos trihaletos é com a presença de um ligante auxiliar externo, que pode formar pontes, ligando dois grupamentos de telúrio, ou também como um único ligante. Neste subcapítulo trataremos dos compostos mais relevantes que tiveram sua estrutura no estado sólido caracterizada pelo método de difração de raios-X em monocristal.

São poucos os exemplos na literatura sobre esses tipos de compostos. Em 1999, Husebye<sup>17</sup> e colaboradores descreveram a adição do ligante  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{S})\text{Ph}_2$  a uma solução de  $4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-TeCl}_3$ , obtendo o composto de adição  $[(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-TeCl}_3)_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{S})\text{Ph}_2\}]$  em que os dois grupamentos  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-TeCl}_3$  ligaram-se em

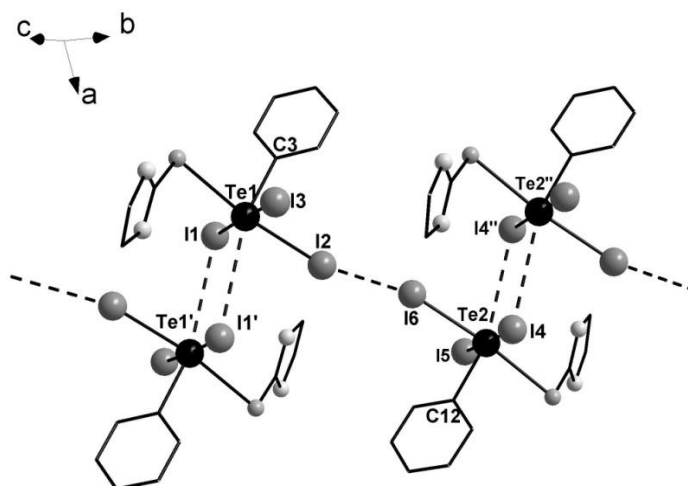
ponte através dos átomos de enxofre. A coordenação dos dois átomos de telúrio é pseudo octaédrica, com o grupo anisilo e um par isolado de elétrons em posições axiais. Alguns anos depois, o mesmo grupo descreveu a reação entre 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-TeCl<sub>3</sub> e o ligante <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)-Fc-P(s)<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> (Fc = ferroceno) com a consequente obtenção do complexo [(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-TeCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{μ-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(S)-Fc-P(S)<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>}].

Matulova<sup>18</sup> e colaboradores estudaram compostos bidentados e obtiveram o tricloreto (4-metoxifenil)-(sulfito de trifenilfosfina)- telúrio(IV) com comprimento de ligação Te1—S1 de 2,752Å e ângulos Cl(1)—Te(1)—S(1) de 170,31(3)°, e para Cl(2)—Te(1)—Cl(3), de 178,99(3)°.



**Figura 4.** Projeção da estrutura molecular do tricloreto (4-metoxifenil)-(sulfito de trifenilfosfina)- telúrio(IV)

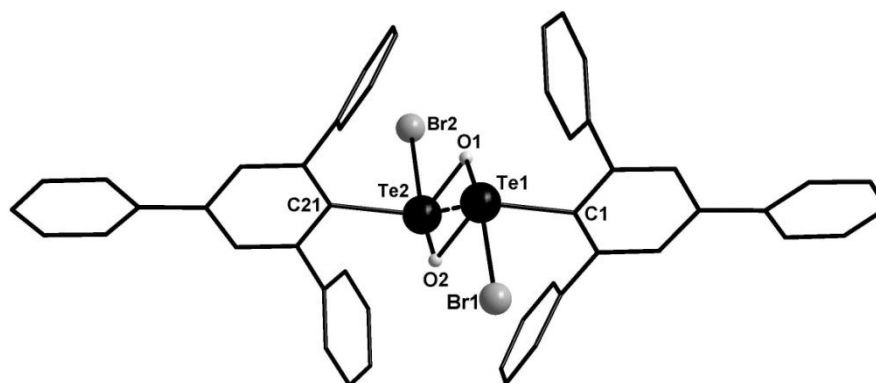
Em 2006 Lang<sup>19</sup> e colaboradores sintetizaram dois compostos do tipo  $\text{PhTe(L)X}_3$  ( $\text{L} =$  etilenotiourea,  $\text{X} = \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ). O composto  $\text{PhTe(etu)I}_3$  é mostrado na figura abaixo,



**Figura 5.** Projeção do  $\text{PhTe(L)I}$  ( $\text{L} =$  etilenotiourea). Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: (') =  $2-x, -y, -z$ ; (") =  $-x, 1-y, -z$ .

### 3.3. Haletos de Organitelurenila com Pontes de Oxigênio

Em 1997 Lang<sup>20</sup> e colaboradores sintetizaram o composto  $[(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Te}(\mu_2\text{-O})\text{Br}]_2$ , formado por duas unidades  $[(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{TeBr}]$  ligadas por pontes de oxigênio e por uma interação  $\text{Te}(1)\cdots\text{Te}(2)$  medindo  $3,106(12)$  Å, menor que a soma dos raios de van der Waals.



**Figura 6.** Projeção de  $[(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Te}(\mu_2\text{-O})\text{Br}]_2$

---

---

## **CAPÍTULO 4**

---

---

### **APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

---

---

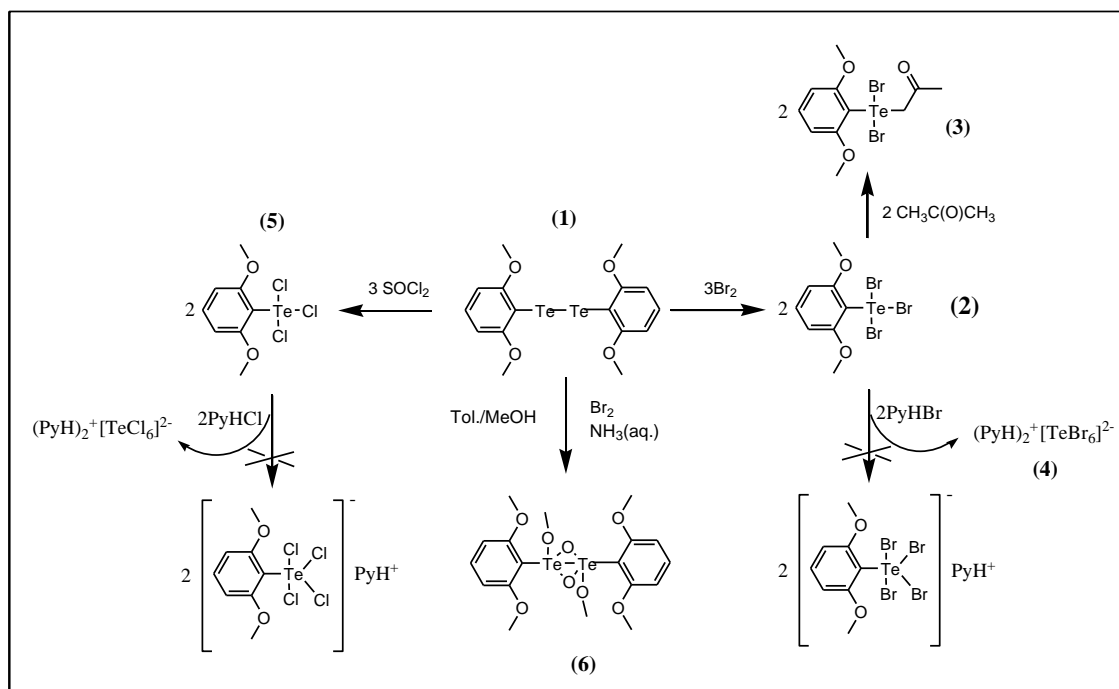
## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, totalizando seis compostos inéditos na literatura.

O ditelureto de bis(2,6-dimetoxifenila) {dmpTe-Tedmp} (**1**) foi utilizado como reagente de partida, atuando como precursor dos demais compostos, conforme visualizado no esquema 4.

### 4.1. Metodologia sintética

A síntese do ditelureto de bis(2,6-dimetoxifenila) (**1**) envolve a reação via lítio do 1-iodo-2,6-dimetoxifenil, em presença de telúrio elementar. Os trialeto de organiteltúrio (IV) {dmpTeX<sub>3</sub>} **2** (X = Br) e **5** (X = Cl) foram obtidos pela reação direta do ditelureto com três equivalentes de Br<sub>2</sub> e SOCl<sub>2</sub> (cloreto de tionila), respectivamente, segundo o esquema 3. O composto **3** [dmpTeBr<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub>)] foi obtido dissolvendo o composto **2** em acetona. Tentativas de obtenção de tetra-haletos de organiteltúrio (IV) [dmpTeX<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, com a adição de haletos de piridônio, não se mostraram eficientes, possivelmente devido ao impedimento estérico dos grupos metoxi. Essas espécies sofreram clivagem da ligação C-Te, gerando assim os hexa-haletos de telúrio (PyH)<sub>2</sub><sup>+</sup>[TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, já descritos na literatura, e (PyH)<sub>2</sub><sup>+</sup>[TeBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (**4**). O composto **6** foi obtido partindo de **1**, com presença de Br<sub>2</sub>, de tolueno/metanol e hidróxido de amônio.



**Esquema 2.** Representação para a síntese dos compostos **2** a **6**, partindo do ditelureto de bis(2,6-dimetoxifenila) (**1**).

#### 4.2. Determinação das Estruturas Cristalinas dos Compostos Sintetizados.

As estruturas destes compostos foram resolvidas empregando-se métodos diretos, com o programa SHELXS-97.<sup>21</sup> Os refinamentos foram efetuados com pacote de programas SHELXS-97,<sup>22</sup> envolvendo o método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides.

Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos respectivos átomos não hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas utilizando-se os programas Diamond<sup>23</sup> e ORTEP 3<sup>24</sup>, sendo que as representações ORTEP se encontram no anexo II.

De maneira geral, os aspectos relacionados com a cristalografia serão discutidos reunindo-se os compostos em grupos que apresentam semelhanças cristalográficas.

A análise das intensidades de difração coletadas para **1**, **2**, **5** e **6** 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 esses compostos. Já para os compostos **3** e **4**, há ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral ( $hkl$ ) de reflexões, obedecendo à condição de reflexão  $h + k = 2n + 1$ , o que leva à determinação de um tipo de Bravais  $C$  para a cela unitária destes compostos.

As celas primitivas exibidas pelo composto **1** pertencem ao sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (Nº 2 - *International Tables for Crystallography*)<sup>25</sup>. Este grupo espacial apresenta como únicos operadores de simetria centros de inversão localizados nos vértices e nos centros das arestas da cela unitária.

Os compostos **2** e **5** pertencem ao sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial  $Pbca$  (Nº 61 - *International Tables for Crystallography*)<sup>25</sup>. Este grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue  $mmm$ . A Tabela 4 resume a condição de reflexão observada relacionada ao tipo de Bravais e as condições de reflexões observadas para as classes integrais, seriais e zonais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Da ausência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices  $hkl$ , confirmou-se o tipo de Bravais  $P$  para a rede cristalina de **2** e **5**.

**Tabela 4.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica, pertinentes ao grupo espacial  $Pbca$ .

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação / Direção Cristalográfica
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais $P$
Serial	$h00$	$h = 2n + 1$	$2_1 / [100]$
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Serial	$00l$	$l = 2n + 1$	$2_1 / [001]$
Zonal	$0kl$	$k = 2n + 1$	$b / [100]$
Zonal	$h0l$	$l = 2n + 1$	$c / [010]$
Zonal	$hk0$	$h = 2n + 1$	$a / [001]$

O composto **6** pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ . As condições de reflexão que permitem a determinação dos elementos de simetria, eixo de rotação helicoidal ( $2_1$ ) e plano de reflexão-deslizamento ( $c$ ) pertinente ao grupo espacial  $P2_1/c$ , são resumidas na Tabela 5.



**Tabela 5.** Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão  $P2_1/c$ .

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação / Direção Cristalográfica
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais $P$
Serial	$00l$	$l = 2n$	$c / [010]$
Serial	$0k0$	$l = 2n$	$2_1 / [010]$
Zonal	$h0l$	$k = 2n$	$c / [010]$

Os compostos **3** e **4** também pertencem ao sistema cristalino monoclinico. O composto **3** pertence ao grupo espacial  $C2/c$  (N° 15) e o composto **4** ao grupo espacial  $C2/m$  (N° 12). O tipo de Bravais  $C$  é determinado devido à ocorrência de extinções sistemáticas de reflexões na classe integral ( $hkl$ ), obedecendo à condição de reflexão  $h + k = 2n + 1$ .

As condições de reflexão observadas para as classes integrais ( $hkl$ ), seriais ( $h00$ ,  $0k0$  e  $00l$ ) e zonais ( $h0l$ ) vinculadas ao tipo de Bravais  $C$ , correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos para estes grupos espaciais, estão reunidas nas tabelas 6 e 7.

**Tabela 6.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica, pertinentes ao grupo espacial  $C2/c$ .

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação / Direção Cristalográfica
Integral	$hkl$	$h + k = 2n + 1$	Tipo de Bravais $C$
Serial	$h00$	$h = 2n + 1$	$2_1 / [100]$
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Serial	$00l$	$l = 2n + 1$	$2_1 / [001]$
Zonal	$h0l$	$h, l = 2n + 1$	$c / [010]$
Zonal	$0kl$	$k = 2n + 1$	$b / [100]$
Zonal	$hk0$	$h + k = 2n + 1$	$n / [001]$

**Tabela 7.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica, pertinentes ao grupo espacial  $C2/m$ .

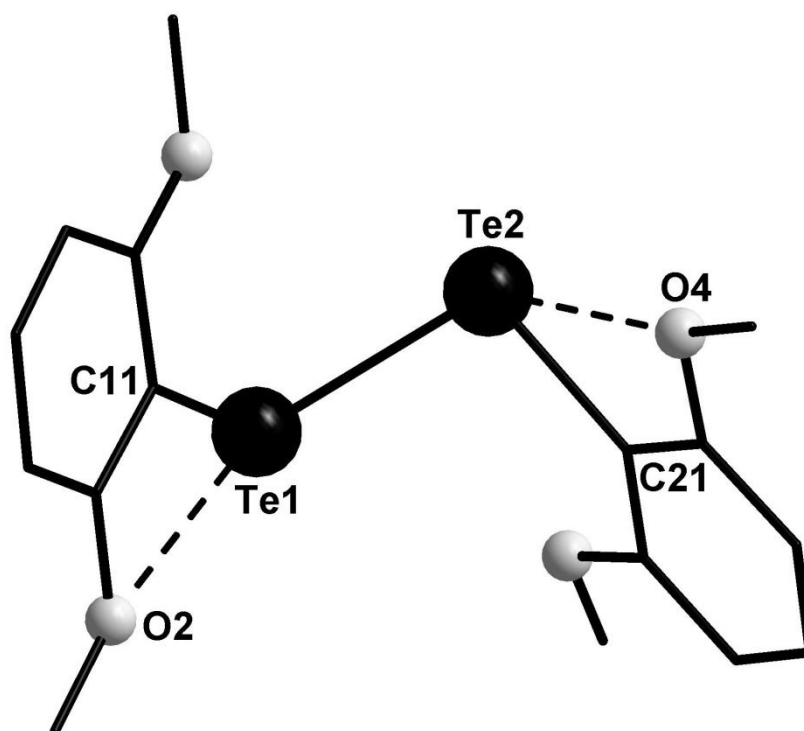
Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação / Direção Cristalográfica
Integral	$hkl$	$h + k = 2n + 1$	Tipo de Bravais $C$
Serial	$h00$	$h = 2n + 1$	$2_1 / [100]$
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Zonal	$h0l$	$h = 2n + 1$	$a / [010]$
Zonal	$0kl$	$k = 2n + 1$	$b / [100]$
Zonal	$hk0$	$h + k = 2n + 1$	$n / [001]$

### 4.3. Discussão das Estruturas Cristalinas e Formação dos Arranjos Supramoleculares

A discussão das estruturas cristalinas destaca a formação de arquiteturas supramoleculares, originadas pela presença de ligações secundárias de natureza *intra* ou *intermoleculares*, além de ligações de hidrogênio. Conforme a definição de Alcock<sup>1</sup>, as ligações secundárias devem apresentar forças de natureza intermediária entre as ligações covalentes e as interações de van der Waals.

O ditelureto de dimetoxibenzeno, conforme a Figura 7, apresenta-se na forma de um monômero. O átomo de telúrio com estado de oxidação + 1 e hibridização  $sp^3$  apresenta um arranjo tetraédrico, devido às duas ligações e aos dois pares de elétrons, conferindo assim uma geometria angular, formada pela ligação com outro átomo de telúrio e com o carbono do anel, com ângulos para C(11)-Te(1)-Te(2) de  $100.02(2)^\circ$  e de  $101.4(2)^\circ$  para C(21)-Te(2)-Te(1).

Analisando os dados cristalográficos do composto **1**, representado na Figura 7, observa-se que a ligação Te(1)–Te(2) apresenta comprimento de  $2,705(7) \text{ \AA}$ . Esses valores se encontram abaixo dos raios covalentes ( $2,94 \text{ \AA}$ ), mostrando que a ligação Te–Te tem caráter predominantemente covalente. Observa-se ainda uma ligação secundária envolvendo os átomos de telúrio e os oxigênios dos grupamentos metoxi. Os principais comprimentos e ângulos de ligação estão resumidos na Tabela 8.

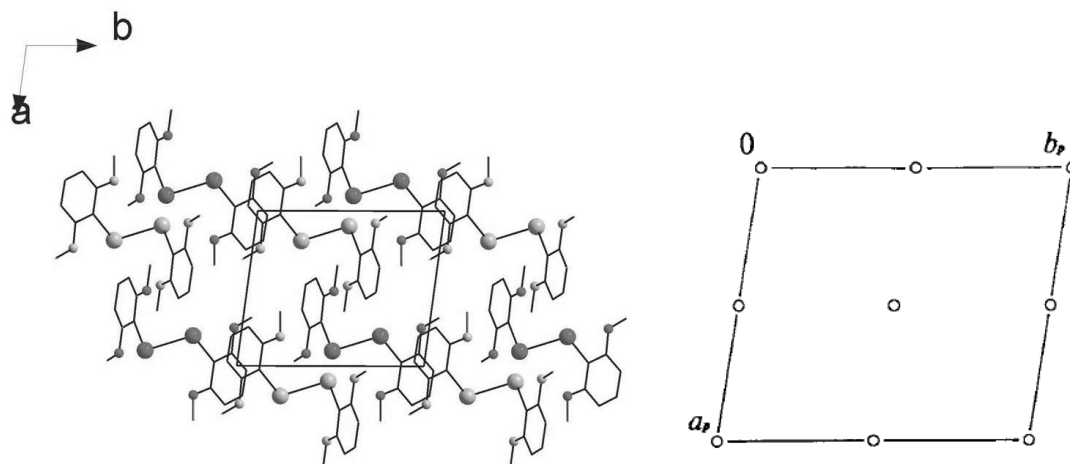


**Figura 7.** Projeção molecular do ditelureto de bis 2,6-dimetoxifenil [(dmp-Te)<sub>2</sub>]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

**Tabela 8.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te(1)-C(11)	2,131(6)	C(11)-Te(1)-Te(2)	100,02(2)
Te(1)-Te(2)	2,705(7)	C(21)-Te(2)-Te(1)	101,4(2)
Te(2)-C(21)	2,129(8)	C(22)-C(21)-Te(2)	120,4(6)
C(22)-O(3)	1,356(10)	C(12)-O(1)-C(17)	118,4(6)
C(26)-O(4)	1,363(11)	C(22)-O(3)-C(27)	119,4(7)
C(16)-O(2)	1,368(8)	C(16)-O(2)-C(18)	117,0(6)
C(12)-O(1)	1,354(9)	C(26)-O(4)-C(28)	117,7(9)
O(1)-C(17)	1,414(9)		
O(3)-C(27)	1,411(10)		
O(2)-C(18)	1,436(9)		
O(4)-C(28)	1,450(11)		
Te(1)...O(2)	3,096(4)		
Te(2)...O(4)	3,091(4)		

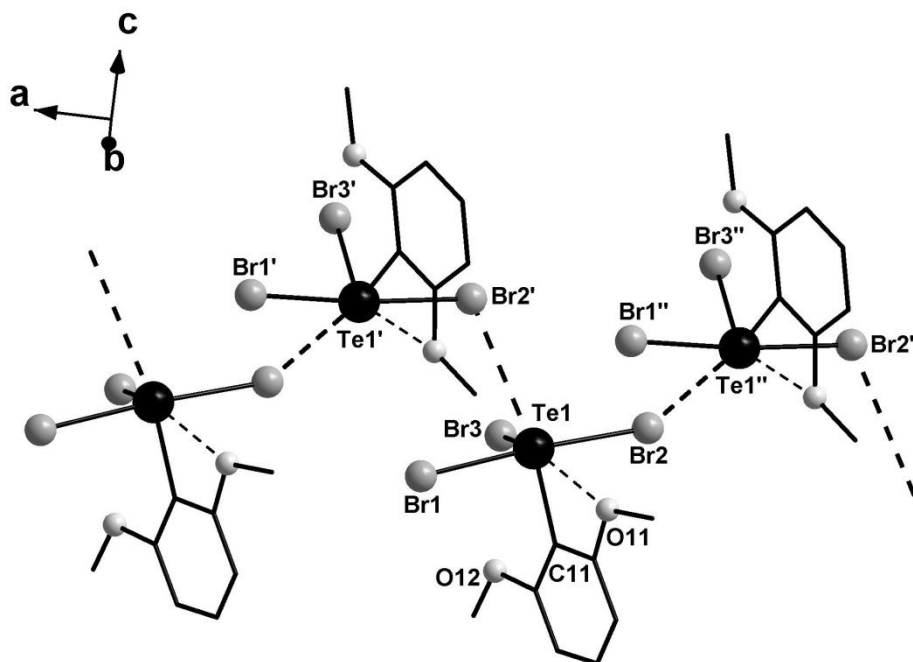
A representação sistemática da cela unitária pode ser prevista pela análise das operações de simetria, neste caso apenas centros de inversões, conforme a comparação da projeção do conteúdo da cela unitária desse composto com o diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> para o grupo espacial  $P\bar{1}$ , mostrado na figura 8.



**Figura 8.** Projeção da cela unitária triclínica no plano  $ab$  e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> para o grupo espacial  $P\bar{1}$ .

Para a formação do composto **2**,  $dmp\text{-TeBr}_3$ , partiu-se de **1** com a adição de três equivalentes de  $\text{Br}_2$ . Neste complexo observa-se que ocorreu a oxidação do Te(I) para Te(IV). Para este composto, o átomo de telúrio apresenta uma hibridização  $dsp^3$ , mostrando um arranjo bipiramidal, devido às quatro ligações e o par de elétrons isolado, caracterizando assim uma geometria em forma de gangorra. Porém, ao considerarmos as interações secundárias, a configuração apresenta-se como ocataédrica distorcida.

Conforme visualizado na Figura 9, este composto forma no estado sólido um pseudo-polímero unidimensional em zigue-zague, estendido ao longo do eixo cristalográfico  $a$ , através de ligações secundárias  $\text{Te}\cdots\text{Br}$  com distância de  $3,473(0)$  Å, menor do que a soma dos raios de van der Waals e maior do que as dos raios covalentes.



**Figura 9.** Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto [dmp-TeBr<sub>3</sub>] enfatizando as ligações secundárias. Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $\frac{1}{2} + x, y, 1 \frac{1}{2} - z$ ; ( " ) =  $-\frac{1}{2} + x, y, 1 \frac{1}{2} - z$

Em todos os complexos os átomos de telúrio interagem de uma maneira relativamente forte com os átomos de oxigênio dos dois grupos metoxi. Wada<sup>26,27</sup> e colaboradores discutiram este tipo de interação, incluindo a dependência da barreira rotacional do grupo Ar. Em (RTe)<sub>2</sub> (**1**) as distâncias de Te ⋯ O são de 3,1638(2) para o segmento Te(1)⋯ O(11), 3,0938(2), para o segmento Te(1)⋯ O(12) e de 3,5022 (2) Å para Te(1)⋯ O(21). A soma dos raios de van der Waals para Te / O é 3.58 Å.

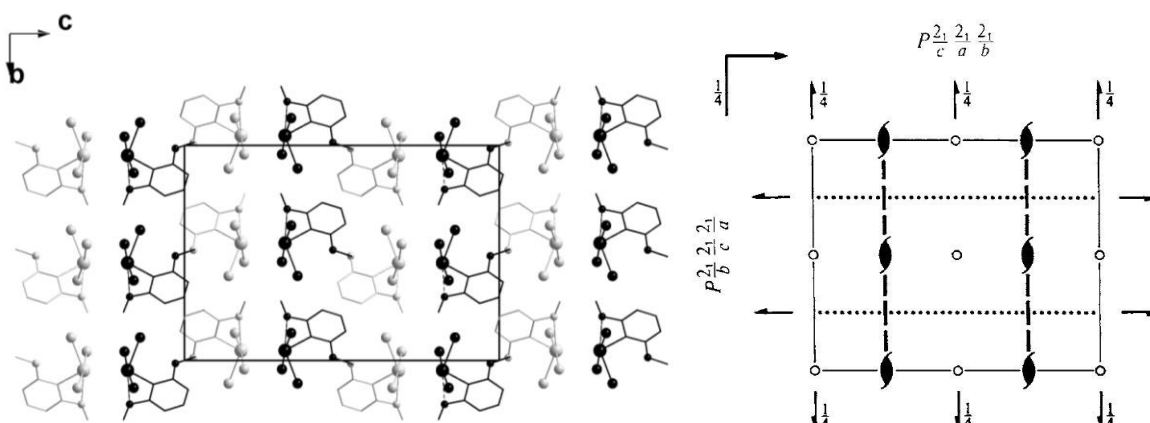
A geometria octaédrica de **2** só é possível por causa da redução da interação Te(1)⋯O(11) (2,812(0)Å), e, simultaneamente, com o alongamento da distância (no mesmo plano) Te(1)⋯O(12) (3,2983(3)Å). Este esforço para manter O11 no mesmo plano que Br1, Br2 e Br3 tanto quanto possível é também visível na distorção do anel fenila entre as duas ligações metoxi. As ligações axiais C(11)-Te(1)⋯Br(2') do octaedro distorcido em **2** apresentam ângulos praticamente lineares (169,53(0)°). Demais comprimentos e ângulos de ligação selecionados encontram-se na Tabela 9.

**Tabela 9.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Br(2)-Te(1)	2,6896(13)	Br(3)-Te(1)-Br(1)	94,20(7)
Br(1)-Te(1)	2,6322(13)	Br(3)-Te(1)-Br(2)	83,09(6)
Br(3)-Te(1)	2,429(2)	Br(1)-Te(1)-Br(2)	175,18(4)
C(11)-Te(1)	2,109(9)	C(11)-Te(1)-Br(1)	88,3(3)
O(11)-C(12)	1,362(11)	C(11)-Te(1)-Br(2)	88,3(3)
O(12)-C(16)	1,380(13)	C(11)-Te(1)-Br(2)	100,9(3)
Te(1)⋯O(11)	2,812(0)	C(16)-C(11)-Te(1)	128,1(8)
Te(1)⋯O(12)	3,2983(3)	C(12)-C(11)-Te(1)	111,0(7)
Te(1)⋯Br(2')	3,473(0)	C(16)-O(11)-C(17)	119,2(8)
Br(2)-Te(1'')	3,473(0)	C(16)-O(12)-C(18)	118,3(8)
		C(11)-Te(1)⋯Br(2')	169,53(0)
		Br(3)-Te(1)⋯O(11)	149,95(0)

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $\frac{1}{2} + x, y, 1 - \frac{1}{2} - z$ ;  
 ( " ) =  $-\frac{1}{2} + x, y, 1 - \frac{1}{2} - z$

A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial centrossimétrico *Pbca*, conforme ilustrado na Figura 10, onde é possível observar centros de inversão localizados no centro das faces *bc* e na metade dos segmentos *b* e *c*, além de eixos helicoidais ( $2_1$ ) e dos planos de espelhamento deslizamento no plano do papel e perpendicular ao plano do papel.



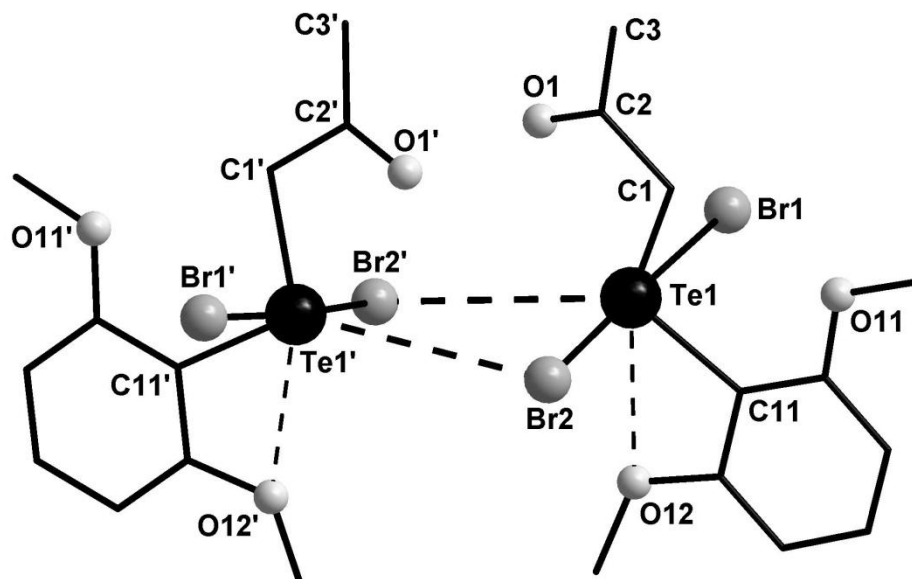
**Figura 10.** Projeção da cela unitária ortorrômbica do composto **2** no plano *bc* e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> para o grupo espacial *Pbca*, no mesmo plano. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás.

A dissolução do complexo **2** em acetona e posterior recristalização conduz à substituição de um dos brometos pelo ânion  $\text{CH}_3\text{COCH}_2^-$ , com a eliminação de HBr e a formação de  $[\text{dmp-TeBr}_2(\text{CH}_2\text{-C(O)-CH}_3)]$  (**3**), demonstrado na Figura 11. O átomo de telúrio com número de oxidação + 4 apresenta-se com geometria primária também em forma de gangorra.

Embora em **2** a distância Br3-Te1 seja a mais curta, com 2,429 (2) Å {Br2-Te1 = 2,6896 (13); Br1-Te1 = 2,6322 (13)}, um ataque nucleofílico ao Te1 nesta posição não é surpreendente, uma vez que a ligação Br3-Te1 parece ser a mais vulnerável, ao contrário das ligações Te1-Br1/Te1-Br2, do ponto de vista estereoquímico e de simetria.

O composto **3** realiza duas interações eletrostáticas  $\text{Te}\cdots\text{Br}$  com distância de 3,8086 (4)Å; estas interações  $\text{Br}\cdots\text{Te}$  em **3** permitem um arranjo dimérico retorcido, no qual as duas unidades monoméricas apresentam uma geometria octaédrica distorcida, com os ligantes Br na posição axial. É razoável assumir que estas interações desempenham um papel importante na estabilização estrutural do composto.

Demais comprimentos e ângulos de ligação encontram-se destacado na Tabela 10.



**Figura 11.** Projeção da estrutura pseudo-dimérica do composto  $[\text{dmp-TeBr}_2(\text{CH}_2\text{-C(O)-CH}_3)]$  (**3**) enfatizando as interações secundárias. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes: ( ' ) = 1 - x, y 1/2 - z.

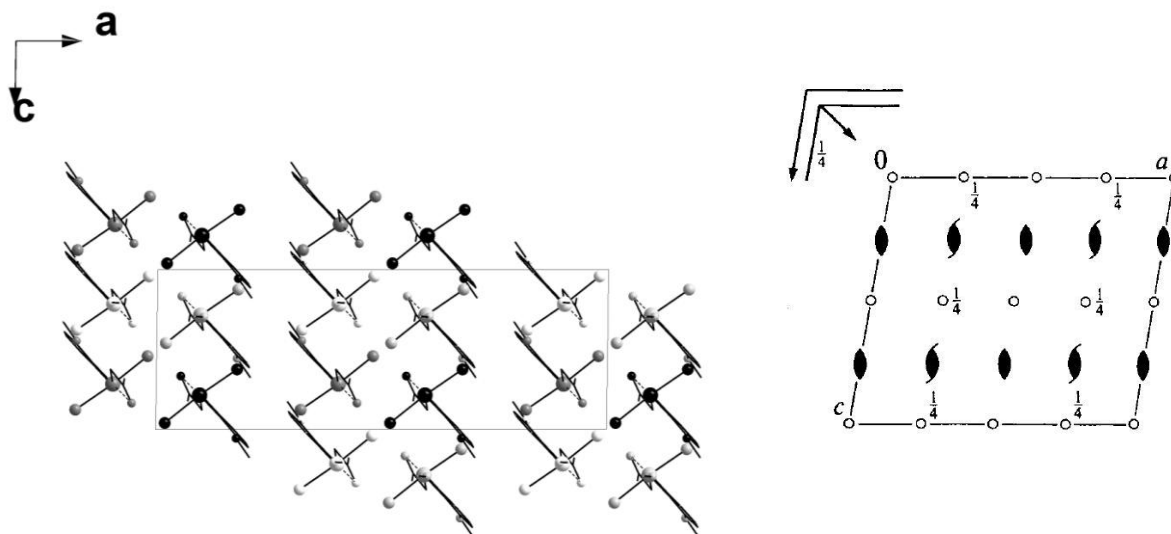
**Tabela 10.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **3**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te(1)-Br(1)	2,7202(6)	C(11)-Te(1)-C(1)	101,94(17)
Te(1)-Br(2)	2,6468(6)	C(11)-Te(1)-Br(2)	88,31(11)
Te(1)-C(11)	2,101(4)	C(1)-Te(1)-Br(2)	89,42(13)
Te(1)-C(1)	2,135(5)	C(11)-Te(1)-Br(1)	89,50(11)
C(1)-C(2)	1,510(6)	C(11)-Te(1)-Br(1)	89,50(11)
O(1)-C(2)	1,212(5)	C(1)-Te(1)-Br(1)	87,07(14)
C(2)-C(3)	1,474(7)	Br(2)-Te(1)-Br(1)	175,393(18)
O(12)-C(16)	1,368(5)	C(2)-C(1)-Te(1)	106,5(3)
O(12)-C(18)	1,431(6)	O(1)-C(2)-C(3)	123,5(4)
O(11)-C(12)	1,350(6)	O(1)-C(2)-C(1)	119,9(4)
O(11)-C(17)	1,427(5)	C(11)-Te(1)⋯Br(2)'	138,68(0)
Te(1)⋯O(12)	2,822(0)	C(1)-Te(1)⋯O(12)	153,42(1)
Te(1)⋯Br(2)'	3,809(13)		

Operação de simetria para gerar átomos equivalentes: ( ' ) = 1 - x, y 1½ - z.

A representação sistemática da cela unitária pode ser prevista pela análise das operações de simetria, como os eixos ( $2_1$ ) e centros de inversão, contidas no grupo espacial  $C2/c$ . A Figura 12 apresenta à direita as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> e à esquerda, projeção da cela unitária do composto **3**.



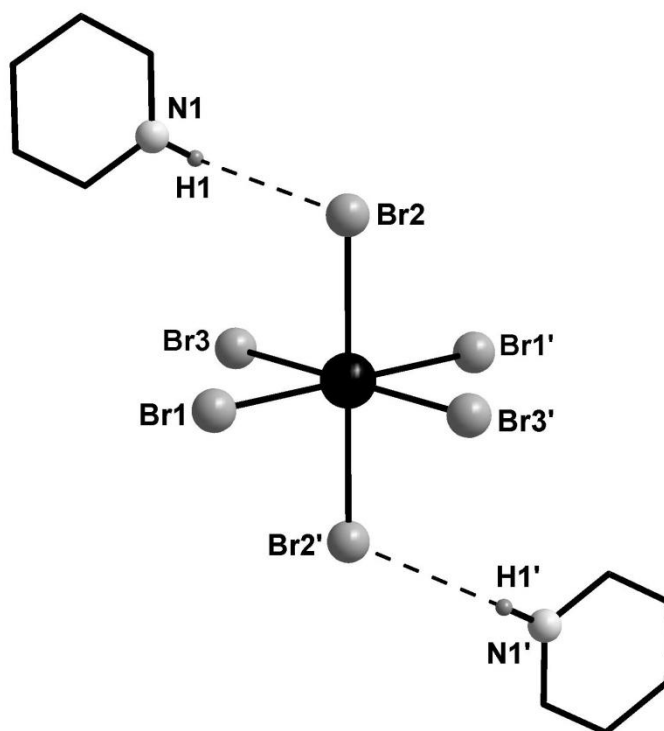


**Figura 12.** Projeção da cela unitária monoclinica no plano  $ac$  para o composto **3** e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> para o grupo espacial  $C2/c$ .

Com a objetivo de formar o composto  $(\text{PyH})[\text{dmp-TeBr}_4]$ , adicionou-se  $\text{PyHBr}$  ao composto **2**, verificando-se que esse composto não se forma, provavelmente devido ao impedimento estérico do dimetoxibenzeno. No entanto, o que foi observado foi uma decomposição, com o rompimento da ligação  $\text{C-Te}$ , devido possivelmente à umidade presente na solução, gerando assim o hexabrometo de telúrio,  $(\text{PyH})_2^+[\text{TeBr}_6]^{2-}$  (**4**).

Observando-se a Figura 13, verificamos que o átomo de telúrio apresenta número de oxidação + 4, com geometria octaédrica.

O íon piridônio se liga ao Br através de ligações de hidrogênio com comprimento de 2,9151 Å. Os comprimentos e ângulos de ligação são mostrados na Tabela 11.



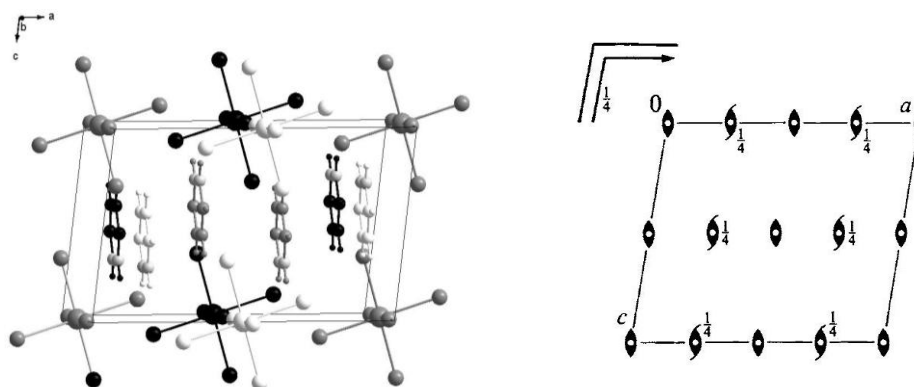
**Figura 13.** Projeção do monômero  $(\text{PyH})_2[\text{TeBr}_6]$  (**4**), destacando as ligações de hidrogênio, em linhas tracejadas. Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: (') =  $1 - x, y - z$

**Tabela 11.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te(1)-Br(2)	2,6917(7)	Br(2')-Te(1)-Br(2)	180,0
Te(1)-Br(1)	2,6933(7)	Br(2)-Te(1)-Br(1)	90,0
Te(1)-Br(3)	2,7421(7)	Br(1)-Te(1)-Br(1')	180,000(10)
C(2)-C(3)	1,339(9)	Br(2)-Te(1)-Br(3)	90
C(2)-N(1)	1,357(8)	Br(1)-Te(1)-Br(3)	87,48(2)
Br(2)···H(1)	2,9151	Br(1')-Te(1)-Br(3)	92,52(2)
		Br(2)-Te(1)-Br(3')	90
		Br(1)-Te(1)-Br(3')	92,52(2)
		Br(1')-Te(1)-Br(3')	87,48(2)
		Br(3)-Te(1)-Br(3')	180,000(10)
		N(1)-H(1)···Br(2)	123,985

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

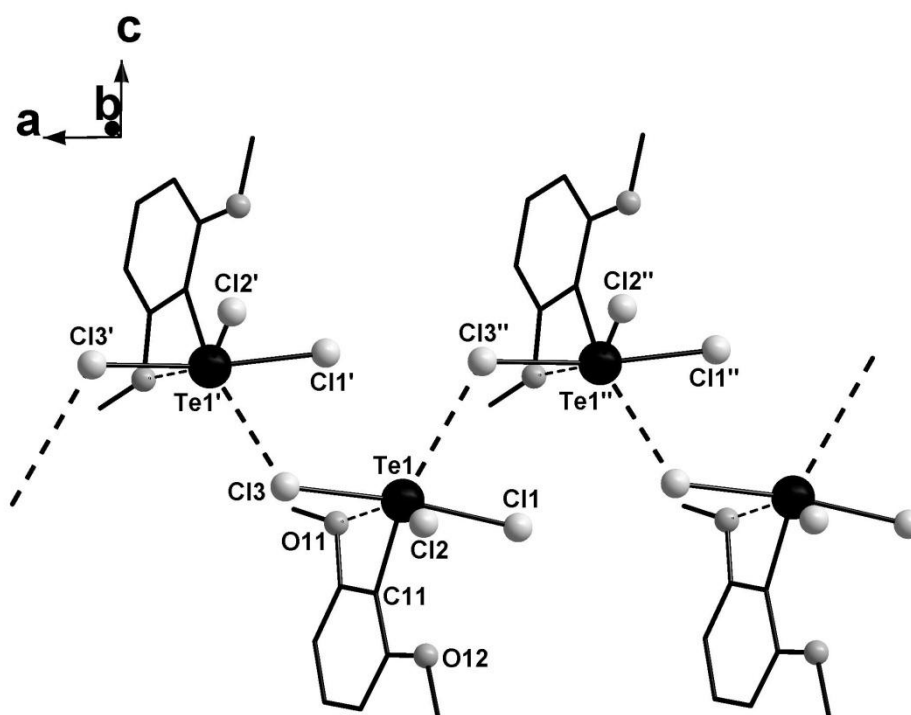
A representação sistemática da cela unitária pode ser prevista pela análise das operações de simetria, contidas no grupo espacial  $C2/m$ . A Figura 14 apresenta à direita as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> e à esquerda, projeção da cela unitária do composto **4**.



**Figura 14.** Projeção da cela unitária monoclinica para o composto **3** e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> para o grupo espacial  $C2/m$ . Os átomos claros estão na frente do plano, os cinzas no meio e os escuros atrás.

O composto  $[dmpTeCl_3]$  (**5**) é formado a partir de  $(dmp-Te)_2$  (**1**), com 3 equivalentes de  $SOCl_2$ . O átomo de Te(IV), com hibridização  $dsp^3$ , apresenta um arranjo bipiramidal, conferindo assim uma geometria primária em forma de gangorra, devida às quatro ligações e ao par de elétrons isolado. Entretanto, considerando-se as interações secundárias, essa geometria pode ser descrita como octaédrica distorcida.

Este complexo é estruturalmente semelhante ao composto **2**; observando-se a Figura 15, verifica-se que o mesmo apresenta-se no estado sólido como um pseudo-polímero unidimensional em zigue-zague, configuração atingida através das ligações secundárias  $Te(1)\cdots Cl(3)$ , com comprimento de  $3,387(1)\text{Å}$ .



**Figura 15.** Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto  $[\text{dmpTeCl}_3]$  (5), enfatizando as ligações secundárias (linhas tracejadas). Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: (') =  $\frac{1}{2} + x, y, 1 \frac{1}{2} - z$ ; (") =  $-\frac{1}{2} + x, y, 1 \frac{1}{2} - z$

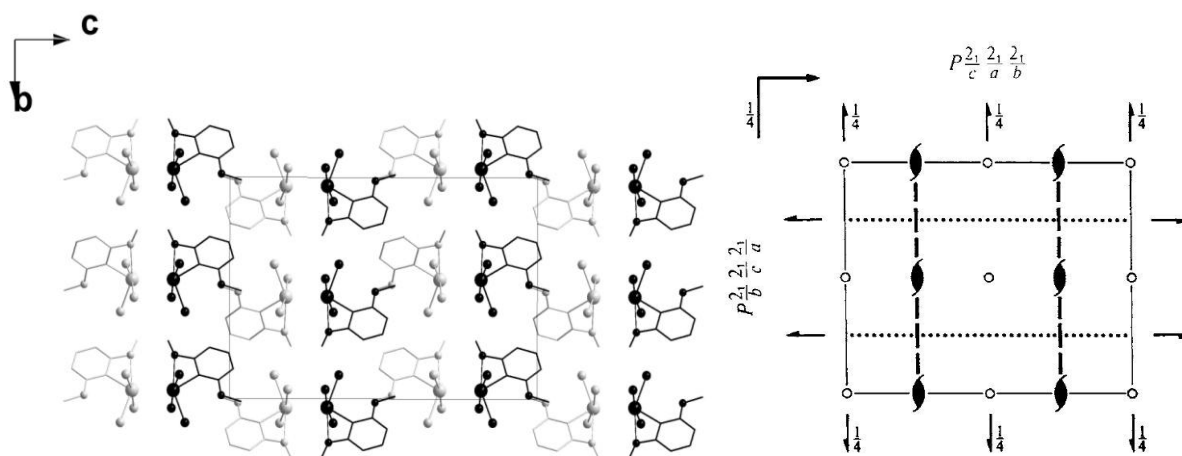
Os comprimentos e ângulos de ligação estão descritos na Tabela 12.

**Tabela 12.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te(1)-C(11)	2,102(5)	C(11)-Te(1)-Cl(2)	102,32(15)
Te(1)-Cl(1)	2,4660(13)	C(11)-Te(1)-Cl(1)	88,36(14)
Te(1)-Cl(3)	2,5185(12)	Cl(2)-Te(1)-Cl(1)	89,57(5)
O(11)-C(12)	1,360(6)	C(11)-Te(1)-Cl(3)	87,48(14)
O(11)-C(17)	1,421(6)	Cl(2)-Te(1)-Cl(3)	85,38(5)
O(12)-C(16)	1,353(6)	Cl(1)-Te(1)-Cl(3)	172,63(5)
Te(1)⋯O(11)	2,773(4)	C(12)-O(11)-C(17)	118,6(4)
Te(1)⋯O(12)	3,323(4)	C(16)-O(12)-C(18)	118,6(4)
Te(1)⋯Cl(3'')	3,387(1)	C(11)-Te(1)⋯Cl(3'')	166,36(16)
Cl(3)-Te(1')	3,387(1)	Cl(1)-Te(1)⋯O(11)	103,69(8)

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $\frac{1}{2} + x, y, 1 \frac{1}{2} - z$ ; ( " ) =  $-\frac{1}{2} + x, y, 1 \frac{1}{2} - z$

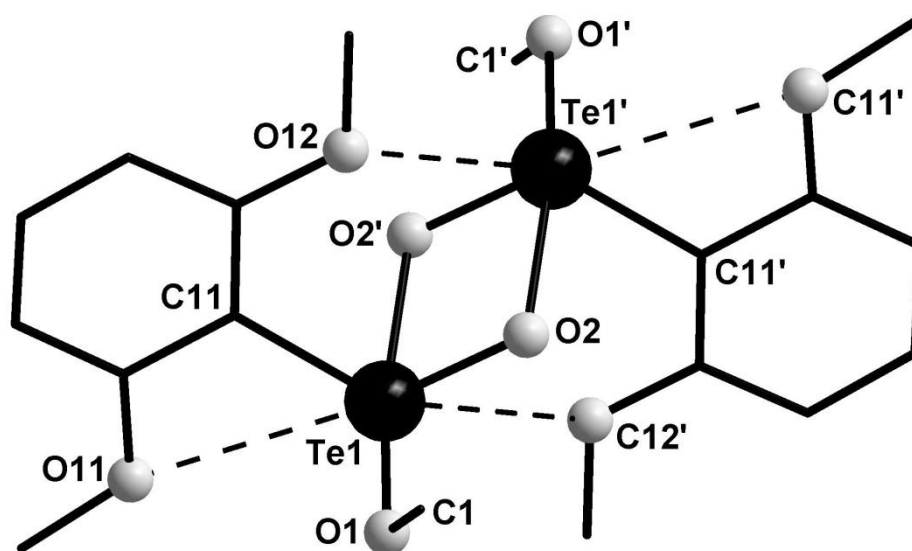
A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial centrossimétrico *Pbca*, conforme ilustrado na Figura 16, onde podemos observar centros de inversão localizados no centro das faces *bc* e na metade dos segmentos *b* e *c*, além de eixos helicoidais ( $2_1$ ).



**Figura 16.** Projeção da cela unitária ortorrômbica do composto **5** no plano *bc* e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> para o grupo espacial *Pbca*, no mesmo plano. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás.

O composto  $[\text{dmpTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)]_2$  (**6**) é formado com a inserção dos grupamentos  $\mu\text{-O}$  e metoxi aos átomos de telúrio do composto **1**. O átomo de telúrio apresenta número de oxidação + 4.

Nesse complexo observa-se uma geometria primária em forma de gangorra para o átomo de telúrio. Porém, ao considerarmos as ligações secundárias, ela pode ser descrita como octaédrica distorcida, conforme visualizado na Figura 17.



**Figura 17.** Projeção da estrutura molecular do  $[\text{dmpTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)]_2$  (**6**). As linhas tracejadas são interações secundárias. Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:  $(\prime) = 1-x, -y, 2-z$ .

Na síntese do composto **6**, o que muitos podem chamar de alquimia, por envolver a reação com solução aquosa que geralmente leva a clivagem da ligação C–Te não ocorre devido as ligações intramoleculares do átomo de telúrio com os oxigênios dos grupamentos metoxi. Beckmann<sup>28</sup> e colaboradores também obtiveram as ligações  $\mu\text{-O}$  em compostos orgânicos de telúrio sem o rompimento da ligação C–Te usando solução de Hidróxido de Sódio.

Devido aos grupamentos metoxi na posição orto no grupamento orgânico não há o rompimento da ligação carbono telúrio.

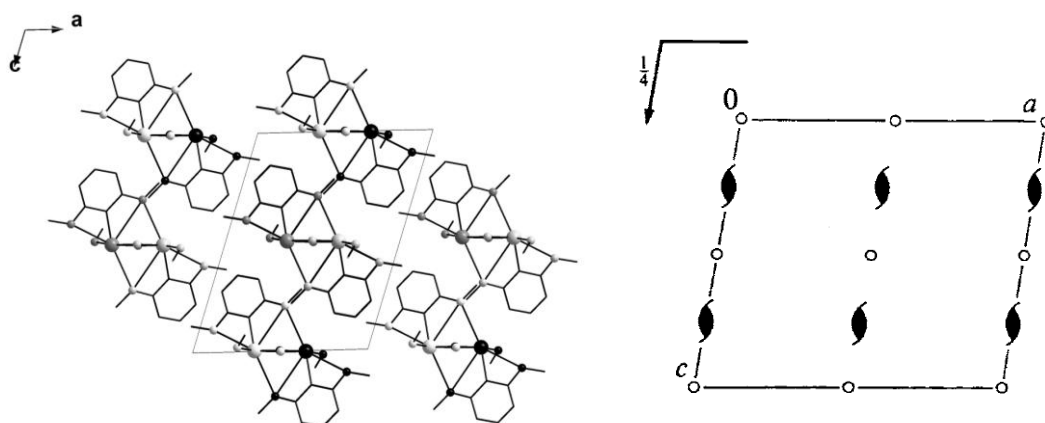
Os comprimentos e ângulos de ligações selecionados são expostos na Tabela 13.

**Tabela 13.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te(1)-O(2)	1,895(2)	O(2)-Te(1)-O(1)	88,78(10)
Te(1)-O(1)	1,996(2)	O(2)-Te(1)-C(11)	106,39(11)
Te(1)-C(11)	2,123(3)	O(1)-Te(1)-C(11)	91,63(11)
Te(1)-O(2')	2,142(2)	O(2)-Te(1)-O(2')	77,23(10)
O(11)-C(12)	1,361(4)	O(1)-Te(1)-O(2')	164,80(9)
O(2)-Te(1')	2,142(2)	C(11)-Te(1)-O(2')	86,73(10)
O(1)-C(1)	1,422(4)	O(2)-Te(1)-Te(1')	41,42(7)
O(12)-C(16)	1,351(4)	O(1)-Te(1)-Te(1')	129,92(7)
Te(1)⋯O(11)	2,930(1)	C(11)-Te(1)-Te(1')	97,50(9)
Te(1)-O(12')	3,061(2)	O(2')-Te(1)-Te(1')	35,82(6)
		Te(1)-O(2)-Te(1')	102,77(10)
		O(2)-Te(1)⋯O(11)	153,27(0)

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: ( ' ) =  $1 - x, -y, 2 - z$

A representação sistemática da cela unitária pode ser prevista pela análise das operações de simetria como o eixo de rotação helicoidal ( $2_1$ ) e o plano de reflexão-deslizamento ( $c$ ), contidas no grupo espacial  $P2_1/c$ . A Figura 18 apresenta à direita as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> e à esquerda, projeção da cela unitária do composto **6**.



**Figura 18.** Projeção da cela unitária monoclinica no plano  $ac$  e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>25</sup> para o grupo espacial  $P2_1/c$ .



#### 4.4. Discussão das Análises da Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho destes compostos foram registrados numa janela espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , e a seguir serão apresentadas as principais regiões de absorção com as respectivas correlações existentes segundo a literatura.<sup>29,30</sup> Os espectros encontram-se em anexo.

- Região de absorção (3200-3000  $\text{cm}^{-1}$ ): Nesta região observam-se as bandas de estiramento da ligação N–H para sais de amônio.
- Região de absorção (3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ ): Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento C–H, para carbonos aromáticos.
- Região de absorção (2900-3000  $\text{cm}^{-1}$ ): Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento C–H, para carbonos alifáticos.
- Região de absorção (1750-1680  $\text{cm}^{-1}$ ): Vibrações características de estiramentos (C=O).
- Região de absorção (1630-1565  $\text{cm}^{-1}$ ): Bandas originadas por vibrações de estiramentos (C=C) e (C=N).
- Região de absorção (1550-1420  $\text{cm}^{-1}$ ): Bandas originadas por vibrações de deformações (C–N–H) e (C–C–H).
- Região de absorção (1275-1200  $\text{cm}^{-1}$ ): Bandas originadas por vibrações assimétricas (C–O–C).
- Região de absorção (1150-1070  $\text{cm}^{-1}$ ): Vibrações características de estiramentos (C–O).
- Região de absorção (1075-1020  $\text{cm}^{-1}$ ): Bandas originadas por vibrações simétricas (C–O–C).
- Região de absorção (750-600  $\text{cm}^{-1}$ ): Bandas originadas pelas vibrações de deformações (C–C–H) fora do plano de anéis aromáticos substituídos.

**Tabela 14.** Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho dos composto **1** a **6**. (F = forte, md = média e fr = fraca)

Modo Vibracional	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	Composto
$\nu(\text{N-H})$	3228,2 ; 3177,7	Fr	<b>4</b>
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	2998,4	Fr	<b>1</b>
“	3004,5	Fr	<b>2</b>
“	3059,5	Fr	<b>3</b>
“	3063,2	Fr	<b>4</b>
“	2995,3	Fr	<b>5</b>
“	3090	Fr	<b>6</b>
$\nu(\text{C-H})_{\text{Me}}$	2933,9; 2830,1	Fr	<b>1</b>
“	2933,54; 2826,9	Fr	<b>2</b>
“	2932,7; 2830,86	Fr	<b>3</b>
“	2937,7; 2836,3	Fr	<b>5</b>
“	2934,2; 2833,31	Fr	<b>6</b>
$\nu(\text{C=O})$	1659, 2	F	<b>3</b>
$\nu(\text{C=C}) ; \nu(\text{C=N})$	1630,8 ; 1600,4	F	<b>4</b>
$\nu(\text{C=C})$	1577,9	F	<b>1</b>
“	1585,2	F	<b>2</b>
“	1598,,4	Md	<b>3</b>
“	1582,2	F	<b>5</b>
“	1581,8	F	<b>6</b>
$\delta(\text{C-C-H}) ; \delta(\text{C-N-H})$	1530,5; 1480,5	F	<b>4</b>
$\delta(\text{C-C-H})$	1463,8	F	<b>1</b>
“	1471,8	F	<b>2</b>
“	1447,4	F	<b>3</b>
“	1469,1	F	<b>5</b>
“	1469,1	F	<b>6</b>
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$	1245,9	F	<b>1</b>
“	1253,5	F	<b>2</b>
“	1277,6	Md	<b>3</b>
“	1251,5	F	<b>5</b>

“	1248,2	F	<b>6</b>
$\nu_s(\text{C-O})$	1019,5	Md	<b>1</b>
“	1019,2	Md	<b>2</b>
“	1100,9	Md	<b>3</b>
“	1019,2	Md	<b>5</b>
“	1022,93	Md	<b>6</b>
$\delta_{f. pl.}(\text{C-C-H})$	766,14 ; 706,0	F	<b>1</b>
“	766,9; 706,7	F	<b>2</b>
“	764,5; 638,6	F	<b>3</b>
“	734,6; 671,4	F	<b>4</b>
“	766,5; 707,75	F	<b>5</b>
“	765,8; 641,5	F	<b>6</b>

---

---

**CAPÍTULO 5**

---

---

**PARTE EXPERIMENTAL**

---

---

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1. Aspectos Gerais

O cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) e o bromo elementar foram utilizados conforme recebidos. O telúrio elementar foi seco em estufa por 12 horas antes do uso. Os reagentes comerciais foram utilizados sem purificação prévia. Os solventes empregados foram secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.

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

### 5.2. Materiais e Métodos

#### 5.2.1. Pontos de Fusão

Os pontos de fusão (p.f) dos compostos foram determinados em triplicata utilizando um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPEF-301, do Laboratório de Materiais Inorgânicos (UFSM).

#### 5.2.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro Bruker Tensor-27 (DQ-UFSM) com janela espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para este experimento foram utilizadas pastilhas sólidas de KBr contendo aproximadamente 3-5 mg de amostra em 100 mg de KBr. Empregou-se a seguinte convenção para classificar as bandas de absorção quanto a sua intensidade relativa: forte (F); média (md); fraca (fr).

#### 5.2.3. Difração de Raios X

A coleta dos dados de difração de raios X foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD, usando radiação de  $\text{Mo K}\alpha$  (0,71073Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química (UFSM). As estruturas dos 6 compostos foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97. Os refinamentos foram efetuados com o pacote de programas SHELXL-97, envolvendo o método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseada na geometria completa dos

fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não hidrogenóides. As tabelas que reúnem as informações referentes à coleta de dados e do refinamento das estruturas cristalinas de todos os compostos sintetizados encontram-se a seguir.

**Tabela 15.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [dmpTe]<sub>2</sub> (1), [dmpTeBr<sub>3</sub>] (2) e [dmpTeBr<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)] (3).

Composto	1	2	3
Fórmula molecular	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Te	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Te
Peso molecular (g)	529,50	504,38	481,64
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrômico	Monoclínico
Grupo especial	$\bar{1}$ (N° 2)	<i>Pbca</i> (N° 61)	<i>C2/c</i> (N° 15)
Parâmetros de cela			
<i>a</i> (Å)	8,3428(5)	8,1971(9)	26,288(3)
<i>b</i> (Å)	10,0205(6)	14,1122(16)	12,1942(17)
<i>c</i> (Å)	10,8135(6)	21,281(2)	9,2198(10)
α (°)	98,480(3)	90	90
β (°)	96,874(4)	90	90,858(7)
γ (°)	96,394(4)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	879,99(9)	2461,8(5)	2955,2(6)
<i>Z</i>	2	8	8
Coeficiente linear de absorção μ (mm <sup>-1</sup> )	3,328	10,504	7,415
Dimensão do crystal (mm)	0,32 x 0,22 x 0,14	0,12 x 0,06 x 0,05	0,314 x 0,059 x 0,057
F(000)	500	1700	1808
Região de varredura angular θ (°)	2,9 – 30,01	1,91 – 26,42	2,86 – 28,27
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 34 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Número de reflexos coletados	18059	20117	13571
Número de reflexos independentes	4996 [R <sub>int</sub> =0,0773]	2520 [R <sub>int</sub> =0,0294]	3620 [R <sub>int</sub> =0,0431]
Critério de observação	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]
Correção de absorção	Gaussian (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,386 T <sub>max</sub> = 0,675	Gaussian (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,376 T <sub>max</sub> = 0,7065	Gaussian (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,862 T <sub>max</sub> = 0,634
Método de refinamento	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
Dado / restrições / parâmetros	4996 / 0 / 199	2520 / 0 / 128	3620 / 0 / 154
Goodness-of-fit ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,944	1,233	0,994
Índices de discordância finais	R <sub>1</sub> = 0,0436 wR <sub>2</sub> = 0,0744	R <sub>1</sub> = 0,0508 wR <sub>2</sub> = 0,1403	R <sub>1</sub> = 0,0375 wR <sub>2</sub> = 0,0803
Índices de discordância final (dados totais)	R <sub>1</sub> = 0,01065 wR <sub>2</sub> = 0,0933	R <sub>1</sub> = 0,0686 wR <sub>2</sub> = 0,1581	R <sub>1</sub> = 0,0577 wR <sub>2</sub> = 0,0886
Densidade eletrônica residual (e. Å <sup>-3</sup> )	0,979 e –0,878	3,079 e –1,001	2,384 e –0,649

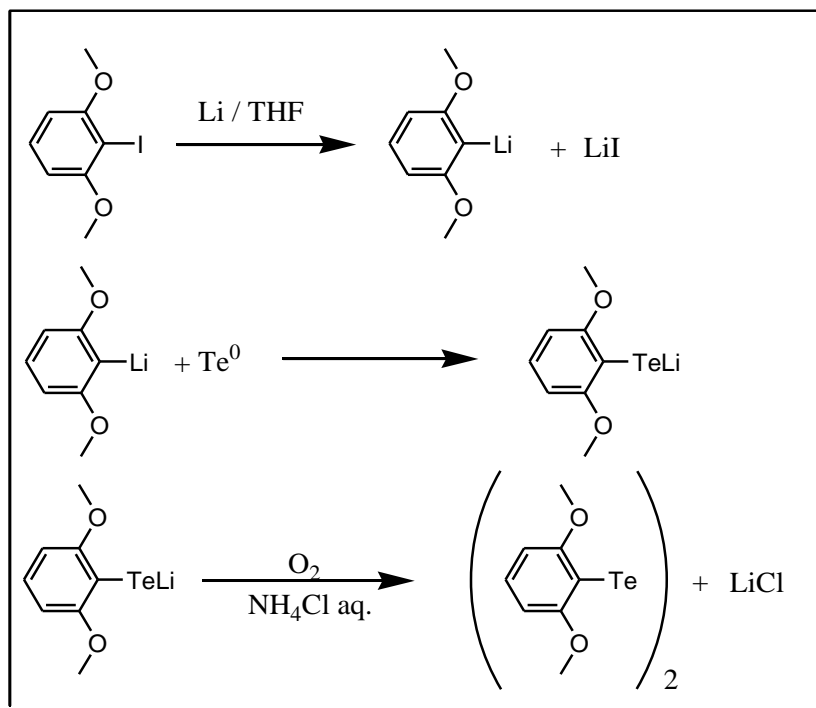
**Tabela 16.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de 2(PyH)[TeBr<sub>6</sub>] (**4**), [dmpTeCl<sub>3</sub>] (**5**) e [dmpTe(μ-O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**).

Composto	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Fórmula molecular	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>12</sub> N <sub>18</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Te	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> Te
Peso molecular (g)	1542,55	371,10	623,58
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômico	Monoclínico
Grupo especial	C <sub>2</sub> /m	<i>Pbca</i> (N° 61)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (N° 14)
Parâmetros de cela			
<i>a</i> (Å)	13,163	8,0339(3)	10,6486(7)
<i>b</i> (Å)	8,792	13,8130(6)	7,1299(4)
<i>c</i> (Å)	8,318	20,8987(9)	13,9056(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	96,75	90	107,821
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	956,0	2319,18(17)	1005,10(10)
<i>Z</i>	2	8	4
Coefficiente linear de absorção μ (mm <sup>-1</sup> )	14,088	3,228	2,945
Dimensão do crystal (mm)	0,34 x 0,23 x 0,20	0,21 x 0,19 x 0,11	0,41 x 0,22 x 0,07
F(000)	700	1408	600
Região de varredura angular θ (°)	2,47 – 30,50	2,95 – 27,86	3,25 – 30,06
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Número de reflexos coletados	6396	11599	5196
Número de reflexos independentes	1554 [R <sub>int</sub> =0,0273]	2729 [R <sub>int</sub> =0,0767]	2739 [R <sub>int</sub> =0,0188]
Crítério de observação	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]
Correção de absorção	Gaussian (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,034 T <sub>max</sub> = 0,091	Gaussian (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,914 T <sub>max</sub> = 1	Gaussian (SADABS) T <sub>min</sub> = 0,6733 T <sub>max</sub> = 0,746
Método de refinamento	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	M.C / M.Q. ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
Dado / restrições / parâmetros	1554 / 0 / 49	2729 / 0 / 127	2739 / 0 / 127
Goodness-of-fit ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,025	0,969	1,031
Índices de discordância finais	R <sub>1</sub> = 0,0334 wR <sub>2</sub> = 0,0747	R <sub>1</sub> = 0,0377 wR <sub>2</sub> = 0,0591	R <sub>1</sub> = 0,0271 wR <sub>2</sub> = 0,0617
Índices de discordância final (dados totais)	R <sub>1</sub> = 0,0557 wR <sub>2</sub> = 0,0866	R <sub>1</sub> = 0,0807 wR <sub>2</sub> = 0,0716	R <sub>1</sub> = 0,0348 wR <sub>2</sub> = 0,0652
Densidade eletrônica residual (e. Å <sup>-3</sup> )	1,128 e –1,035	0,837 e –0,602	1,481 e –0,657



### 5.3. Procedimentos Experimentais

#### 5.3.1 Síntese do $(\text{dmpTe})_2$ (dmp = 2,6-dimetoxifenil) (1).



**Esquema 5.** Síntese do ditelureto de bis 2,6-dimetoxifenil

Em um balão de duas bocas, dotado de condensador de refluxo e torneira ligada a uma fonte de Argônio, adicionou-se 22,8 mmol (6,02 g) de 1-iodo-2,6-dimetoxifenil, 22,8 mmol (2,91g) de telúrio e 45,6 mmol (0,32 g) de lítio em pó (ou em raspas) em 100 mL de tetrahydrofurano (THF). O sistema permaneceu sob agitação até o consumo total do lítio, cerca de 18 h. Após, a mistura foi aberta ao meio ambiente e adicionou-se lentamente uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturada, para a neutralização. O produto foi extraído com éter etílico e o solvente foi evaporado; o sólido vermelho então foi recrystalizado em éter etílico e diclorometano na proporção de 3:1 obtendo-se cristais puros.

Propriedades: sólido cristalino vermelho; rendimento: 85%; P. F.: 131,7 – 132,9 °C.

### 5.3.2. Síntese de [dmpTeBr<sub>3</sub>] (2)

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para a entrada de argônio, dissolveu-se 0,4 mmol (0,212 g) de [dmpTe]<sub>2</sub> em 5 mL de diclorometano e adicionou-se 1,2 mmol (0,063 mL) de bromo. Após uma hora de agitação a mistura avermelhada ficou incolor e foi filtrada. O produto foi recristalizado na própria solução a -18 °C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: sólido cristalino amarelo; rendimento: 90 % com base no [dmpTe]<sub>2</sub>; P. F.: 114,0 – 115,2 °C.

### 5.3.3. Síntese de [dmpTeBr<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub>)] (3)

O composto **3** foi obtido por dissolução de [dmpTeBr<sub>3</sub>] (2) em acetona e após a recristalização a -18 °C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: Sólido cristalino amarelo-claro; rendimento: 86% com base no [dmpTeBr<sub>3</sub>]; P. F.: 193,4 – 194,7 °C.

### 5.3.4. Síntese de (PyH)<sub>2</sub><sup>+</sup>[TeBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (4)

Partindo-se do produto **2** (0,4 mmol, ) adicionou-se 0,4 mmol (g) de brometo de piridônio em 5 mL de tolueno. Contudo, não se observa a formação do (PyH)<sup>+</sup>[dmpTeBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> esperado, possivelmente devido ao impedimento estérico dos grupamentos metoxi. O produto obtido foi o (PyH)<sub>2</sub><sup>+</sup>[TeBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, gerado pela clivagem da ligação C-Te.

### 5.3.5. Síntese de [dmpTeCl<sub>3</sub>] (5)

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para a entrada de argônio, dissolveu-se 0,4 mmol (0,212 g) de [dmpTe]<sub>2</sub> em 5 mL de diclorometano e adicionou-se 1,2 mmol (0,090 mL) de SOCl<sub>2</sub>. Após 1/2 hora de agitação a mistura avermelhada ficou incolor e foi filtrada. O produto foi recristalizado na própria solução a -18 °C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: Sólido cristalino amarelo-claro; rendimento: 82% com base no [dmpTe]<sub>2</sub>; P. F.: 109,2 – 110,5 °C.

### 5.3.6. Síntese de $[\text{dmpTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)]_2$ (**6**)

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para a entrada de argônio, dissolveu-se 0,4 mmol (0,212 g) de  $[\text{dmpTe}]_2$  em 10 mL de mistura 1:1 de metanol/tolueno e adicionou-se 0,04 mmol (0,021 mL) de  $\text{Br}_2$ . Após ½ hora de agitação adiciona-se alguns mililitros de uma solução aquosa de amônia diluída, e a mistura vermelho castanho passou a incolor, com formação de precipitado branco. O precipitado foi filtrado e recristalizado em metanol sob atmosfera de argônio.

Propriedades: Sólido cristalino incolor; rendimento: 72% com base no  $[\text{dmpTe}]_2$ ; P.F.: 179,5 – 180,7 °C.

---

---

## **CAPÍTULO 6**

---

## **CONCLUSÕES**

---

## 6. CONCLUSÕES

Em vista dos objetivos iniciais desse trabalho e observando-se os resultados obtidos conclui-se que:

- Foi possível sintetizar novos haletos de telúrio, haletos de organitelúrio e organitelúrio nos estados de oxidação + IV;
- Com base nos dados cristalográficos verificou-se a ocorrência de interações intramoleculares entre o telúrio e oxigênio, o que possibilitou a estabilização dos compostos;
- Ligações secundárias intermoleculares do tipo  $\text{Te}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) levaram, em alguns casos, à formação de estruturas poliméricas supramoleculares.

---

---

## **CAPÍTULO 7**

---

---

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alcock, J.M. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
2. Lehn, J.M.; *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871.
3. Petragnani, N.; Comasseto, J.V.; *Synthesis* 1986 1.
4. Woehler, F.; *Ann. Chem.* **1840**, 35, 111.
5. Dorn, W.L.; Schulz, P.; Klar, G.; *Z. Naturforsch.* **1976**, 31, 1043.
6. Petragnani, N.; *Tellurium in Organic Synthesis*. Academic Press; San Diego, CA; **1994**.
7. Iorgolic, N.W. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 103, 197.
8. Bird, H. P.; Kumar, V.; Pant, B.C.; *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2487.
9. Chadha, R.K.; Drake, J.E. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 251-255.
10. Knobler, C.; McCullough, J.D.; *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 612.
11. Alcock N.W; Harrison, W.D. *Acta Crystallogra., Sect. B.* **1982**, 51, 1692-1700.
12. Al-Salim, N.; West, A.A.; mcWhinnie, W.R.; Hamor, T.A. *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2363-2371.
13. Darkternieks, D.; O'Connell, J.; Tiekink, E.R.T. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 49-54.
14. McCullough, J.D.; Kobler, C. *Inorg. Chem.* **1976**, 15(11), 2728-2731
15. McCullough, J.D. *Inorg. Chem.* **1977**, 16(9), 2318-2321
16. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Silveira, E. T.; Burrow, R.A.; Vazquez-Lopez, E. M. *J.Organomet.Chem.* **2002** (664) 306.
17. Novasad, J.; Törnroos, K.W.; Necas, M.; Slawin, A.M.Z.; Woolins, J.D.; Husebye, S. *polyhedron* **1999**, 18, 2861-2867.
18. Matulanova, V.; Man, S.; Necas, M. *Polyhedron.* **2007**, 26, 2569
19. Casagrande, G.A.; Lang, E.S.; Trioni, B.; Burrow, R.A.; de Oliveira, G.M.; Lemos, S.S. *Z.Anorg.Allg.Chem.* **2006**, 632, 893.
20. Lang, E.S.; Abram, U.; Strahle, J. *Z.Anorg.Allg.Chem.* **1997**, 623, 1968.
21. Sheldrick, G.M.; *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Gottingen, Alemanha, **1997**.
22. Sheldrick, G.M.; *SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Gottingen, Alemanha **1997**.

23. Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999** (32) 1028. (DIAMOND: Visual Crystal Structure).
24. Farrugia, L.J.; ORTEP 3 Program for Ellipsoid do Crystal Structures.; *J. Appl. Cryst.* (30) **1997**.
25. Hann, T.; International Tables for Crystallography, Vol A: Space Group Symmetry, 2nd ed. D. Reiel Publishing, Dordrecht, Países Baixos, **1987**.
26. Asahara, M.; Tanaka, M.; Erabi, T.; Wada, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000** 3493.
27. Asahara, M.; Taomoto, S.; Tanaka, M.; Erabi, T.; Wada, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 973.
28. Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Spandl J. *J. Organometallic Chemistry.* **2008** (693) 957.
29. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. “*Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*” 2<sup>da</sup> Ed. Academic Press, New York, **1975**.
30. Silverstein, R.M.; Webster, F.X. “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”, 6<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, **1998**.



---

---

**ANEXO I**

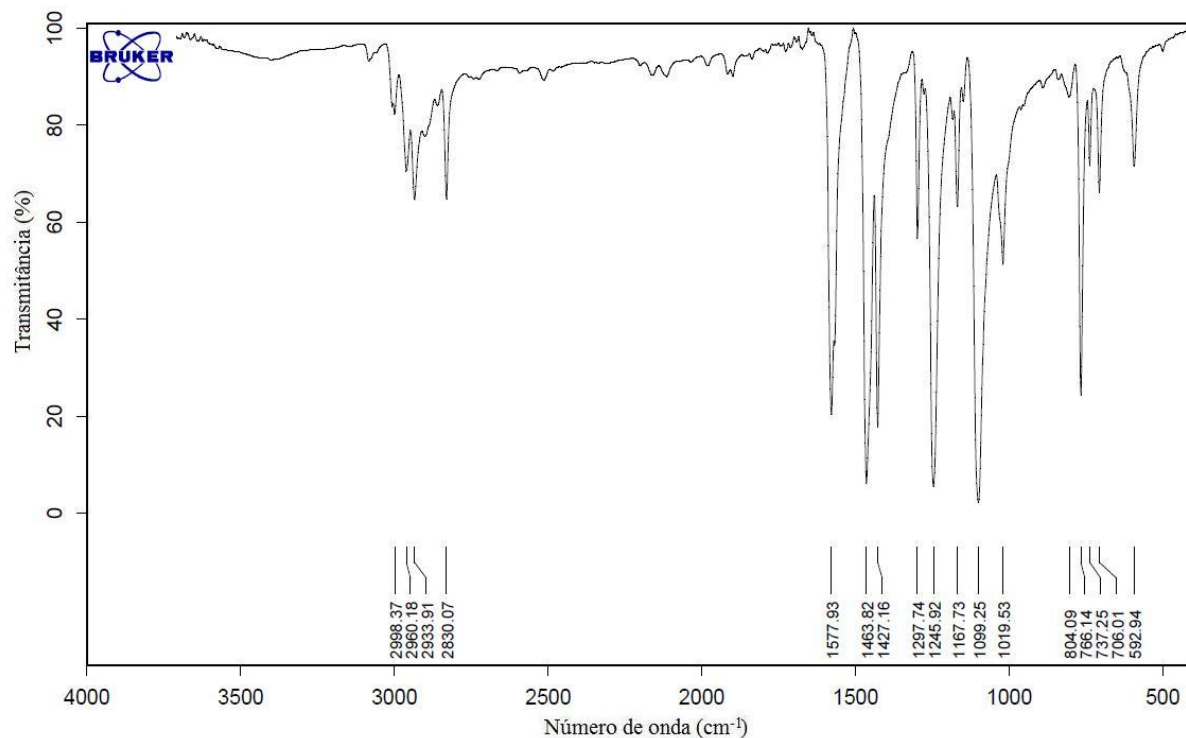
---

---

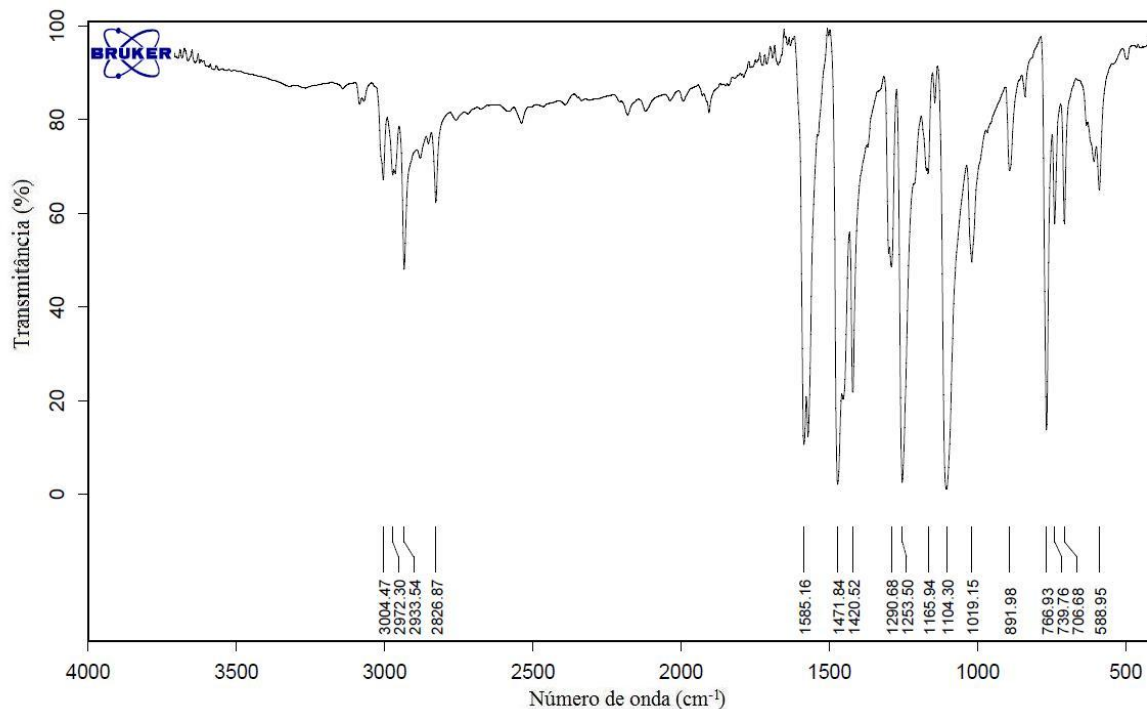
**ESPECTROS DE INFRAVERMELHO**

---

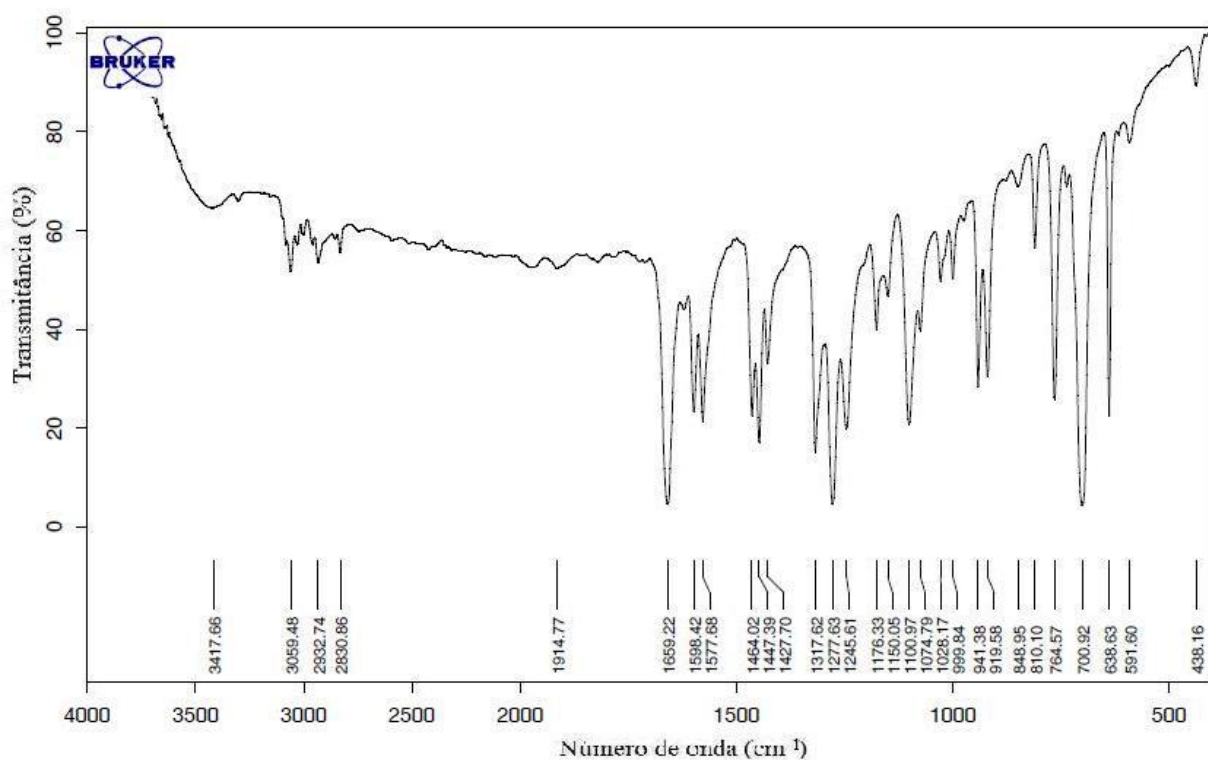
---



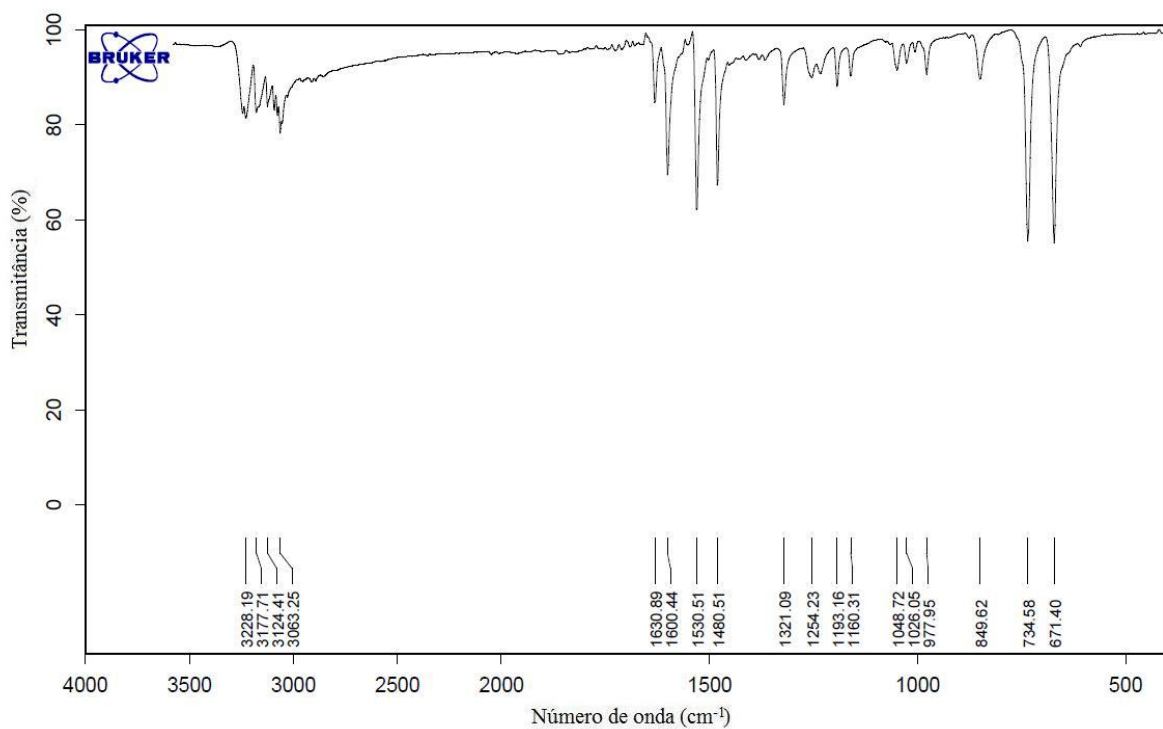
**Figura A1.** Espectro de infravermelho do  $(\text{dmpTe})_2$  (1) na região espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



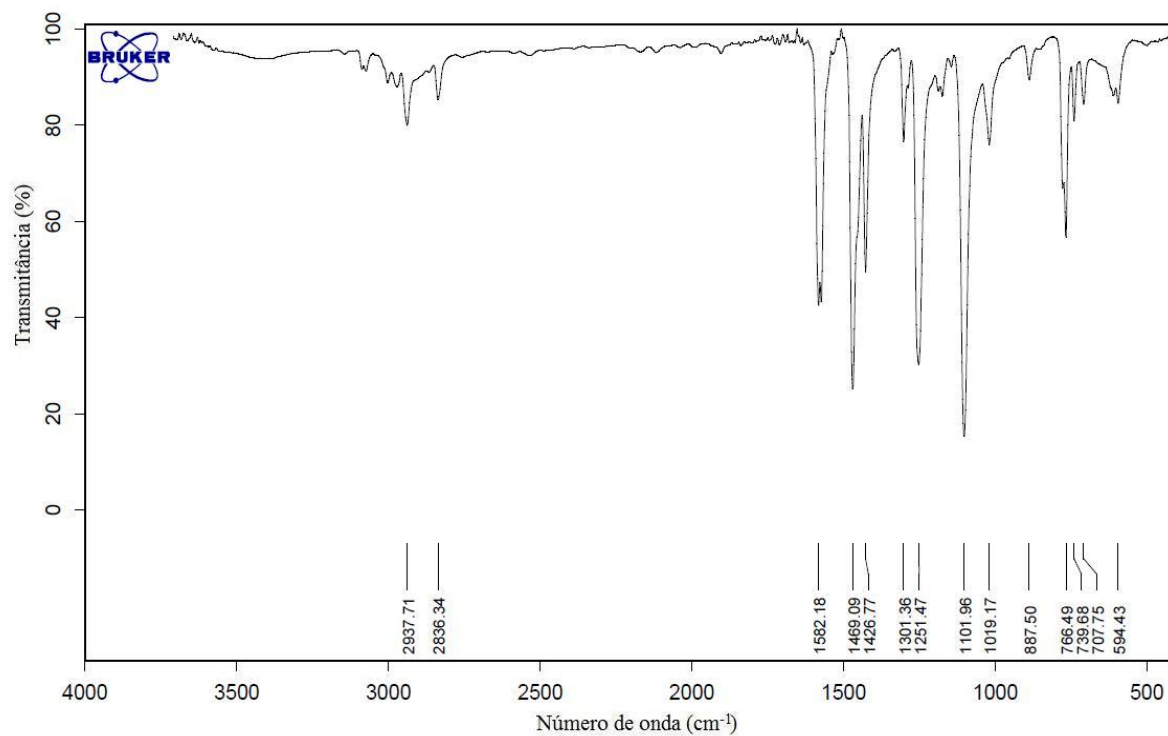
**Figura A2.** Espectro de infravermelho do  $[\text{dmpTeBr}_3]$  (2) na região espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



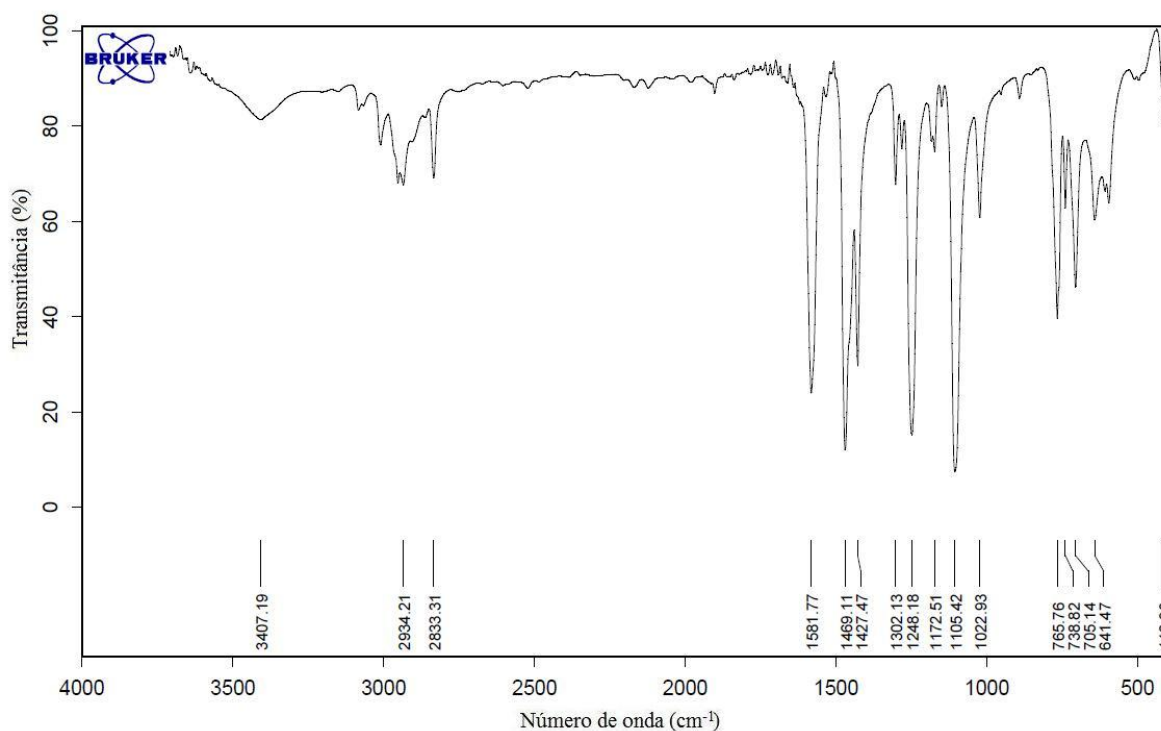
**Figura A3.** Espectro de infravermelho do composto  $[\text{dmpTeBr}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$  (3) na região espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura A4.** Espectro de infravermelho do  $[\text{TeBr}_6]^{2-} \cdot 2(\text{PyH})^+$  (4) na região espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura A5.** Espectro de infravermelho do [dmpTeCl<sub>3</sub>] (**5**) na região espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.



**Figura A6.** Espectro de infravermelho do [dmpTe(μ-O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**) na região espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

---

---

**ANEXO II**

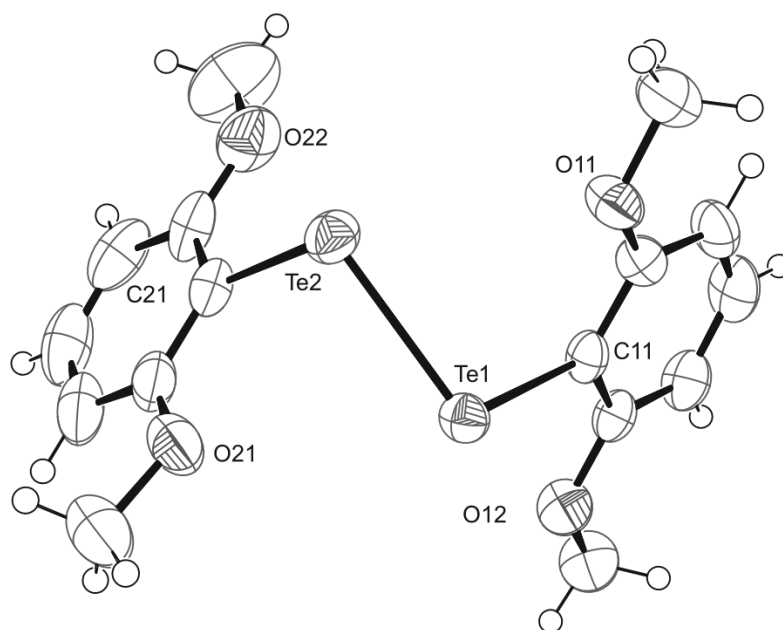
---

---

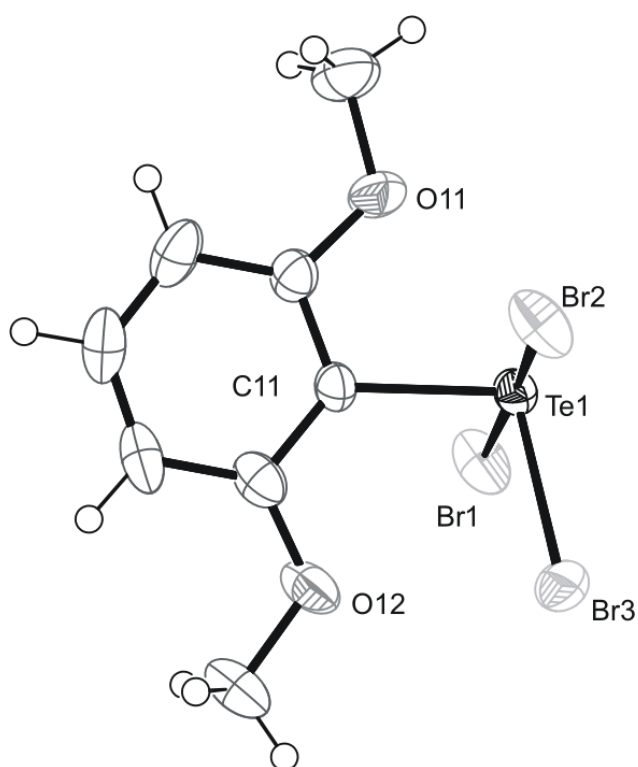
**FIGURAS ORTEP**

---

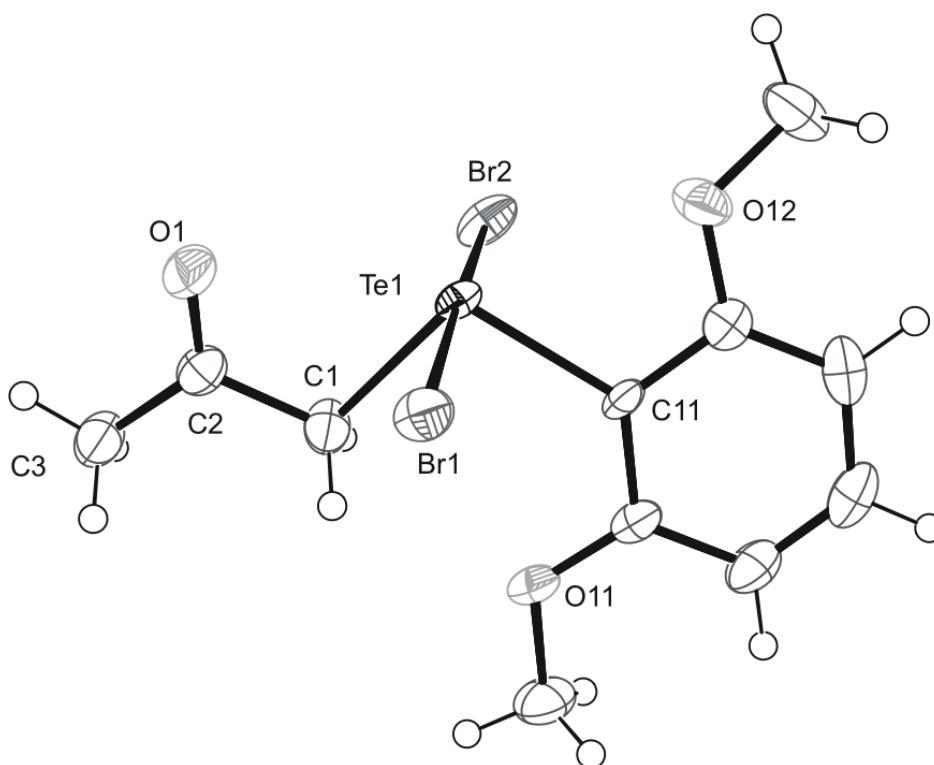
---



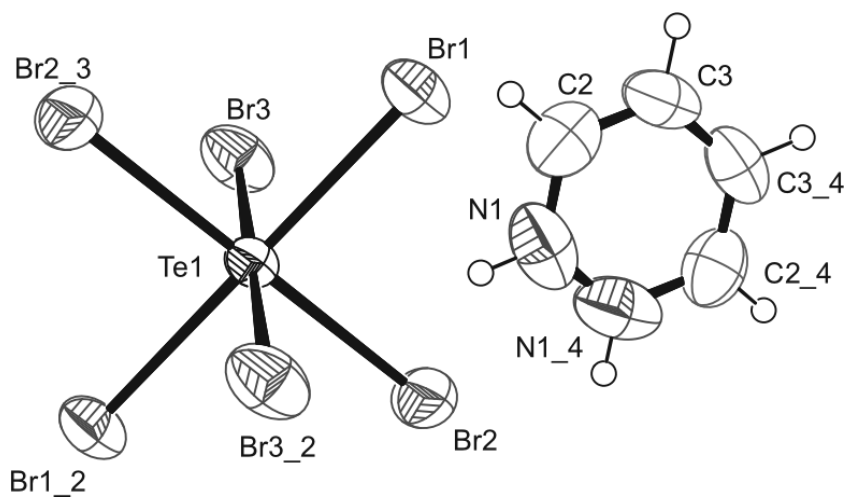
**Figura A7.** Projeção ORTEP do composto  $[\text{dmpTe}]_2$  **1**.



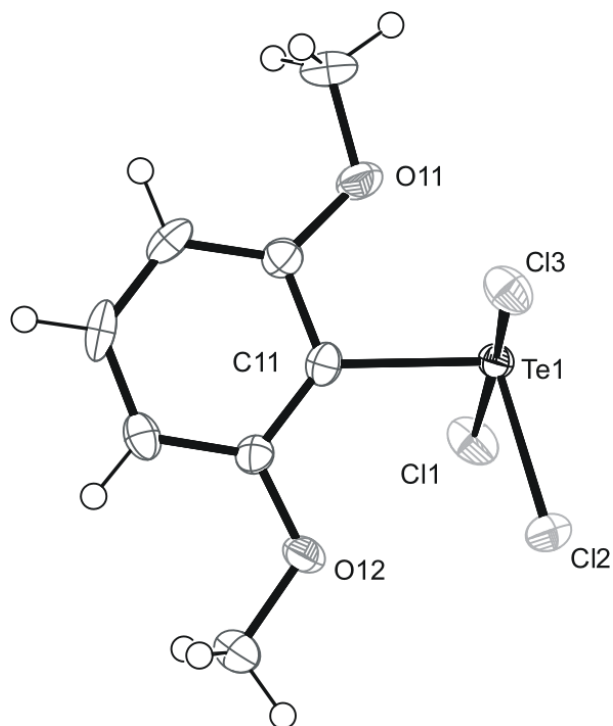
**Figura A8.** Projeção ORTEP do composto  $[\text{dmpTeBr}_3]$  **2**.



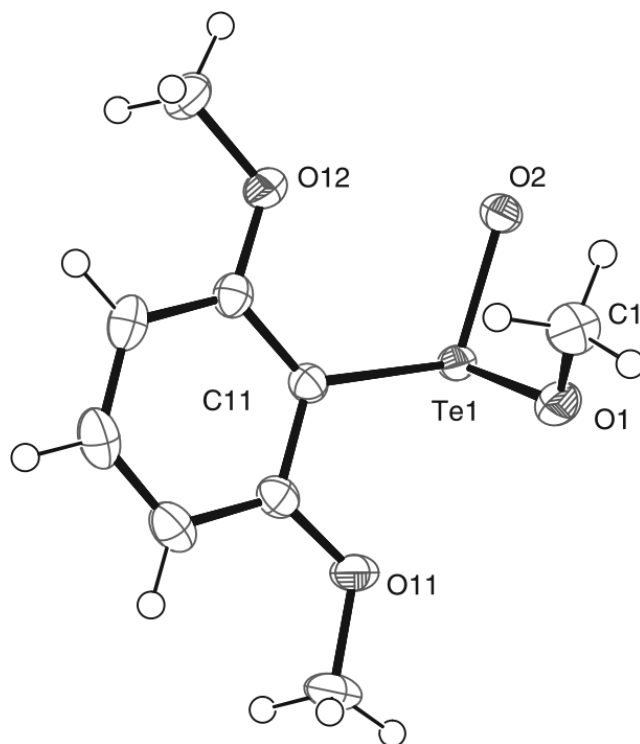
**Figura A9.** Projeção ORTEP do composto  $[\text{dmpTeBr}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$  **3**.



**Figura A10.** Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto  $[\text{TeBr}_6]^{2-} \cdot 2(\text{PyH})^+$  **4**. Com probabilidade de 50% de encontrar os átomos de nitrogênio nas diferentes posições.



**Figura A11.** Projeção ORTEP do composto  $[\text{dmpTeCl}_3]$  **5**.



**Figura A12.** Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto  $[\text{dmpTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)_2]$  **6**.