

TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE HALETOS DE
ORGANILCALCOGÊNIOS (Se e Te) COM ESTADOS DE
OXIDAÇÃO MISTOS

GLEISON ANTÔNIO CASAGRANDE

PPGQ

SANTA MARIA – RS
BRASIL
2007

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE HALETOS DE
ORGANILCALCOGÊNIOS (Se e Te) ESTADOS DE
OXIDAÇÃO MISTOS

Por

GLEISON ANTÔNIO CASAGRANDE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química na área de concentração em Química Inorgânica da Universidade Federal de Santa Maria, como requisito parcial para a obtenção do Título de **Doutor em Química**.

SANTA MARIA – RS
BRASIL
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A COMISSÃO EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA APROVA A
TESE DE DOUTORADO:

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE
HALETOS DE ORGANILCALCOGÊNIOS (Se e Te)
COM ESTADOS DE OXIDAÇÃO MISTOS**

ELABORADA POR:

GLEISON ANTÔNIO CASAGRANDE

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE

DOUTOR EM QUÍMICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Prof.Dr. Gelson Manzoni de Oliveira – UFSM

Prof.Dr. Sebastião de Souza Lemos – UnB

Prof.Dr.Koiti Araki – USP

Prof.Dr.José Ribeiro Gregório – UFRGS

Não me lembro dos dias,
somente dos momentos.

À minha mãe Aurora, ao meu pai Sérgio
e ao meu irmão Tiago.

À Débora, pelo incentivo e incondicional
amor e carinho mesmo à distância.

AGRADECIMENTOS

- À Deus, fonte de inesgotável energia e inspiração, e também de acalanto nos momentos difíceis.
- Ao Prof.Dr. Ernesto Schulz Lang que aceitou orientar este trabalho, pela confiança, liberdade e otimismo frente às dificuldades encontradas, e sobretudo pela amizade.
- Ao Prof.Dr. Gelson Manzoni de Oliveira pela coorientação, pelo incentivo e pela primeira oportunidade como aluno de Iniciação Científica no ano de 1999.
- Ao Prof.Dr. Robert Alan Burrow pelos conhecimentos transmitidos e valiosas sugestões sempre na cristalografia.
- Ao Prof.Dr. Clóvis Peppe pelo companheirismo e conselhos, sempre com entonação filosófica e científica.
- Ao Prof.Dr. Sebastião de Souza Lemos pela amizade e hospitalidade durante meu estágio na UnB, pelos conhecimentos transmitidos durante nossas investigações em RMN, e pelo otimismo demonstrado durante os nossos maiores desafios.
- Ao Prof.Dr. Manfredo Horner pelos conhecimentos transmitidos e sugestões.
- Ao Prof.Dr. Marcos Antônio Villetti e ao Prof.Dr. Cláudio Silveira pela amizade e conhecimentos transmitidos ainda na graduação.
- Aos amigos e colegas de trabalho do LMI por partilharem de momentos agradáveis e momentos difíceis durante estes anos, e pela pronta disposição em colaborar principalmente nos experimentos.
- Aos funcionários do PPGQ (Ademir e Valéria) pelo auxílio na parte burocrática.
- Ao CNPq pela bolsa concedida, o que possibilitou a minha total dedicação em prol deste trabalho.

RESUMO

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE HALETOS DE ORGANILCALCOGÊNIOS (Se e Te) COM ESTADOS DE OXIDAÇÃO MISTOS.

Este trabalho descreve a síntese e a análise estrutural de novos haletos de organilcalcogênios (Se e Te) com estados de oxidação mistos na mesma molécula. Estudos no estado sólido, assistidos pela difração de raios-X revelam como resultado, uma tendência geral que as entidades presentes na rede cristalina têm em se associar através de ligações secundárias do tipo $E \cdots X$ e $X \cdots X$ (E = Se, Te; X = Br, I) formando com isto, diversificadas arquiteturas, como por exemplo dímeros e estruturas supramoleculares. Estudos em solução assistidos pela espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear envolvendo, sobretudo os núcleos de ^{77}Se e ^{125}Te revelaram que os compostos sintetizados apresentam comportamento distinto daquele apresentado no estado sólido, podendo-se observar como tendência geral a cisão das ligações secundárias presentes no estado sólido com a formação de equilíbrios dinâmicos envolvendo novas espécies em solução.

Universidade Federal de Santa Maria – UFSM- RS

Curso de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado em Química

Autor: Gleison Antônio Casagrande

Orientador: Prof.Dr Ernesto Schulz Lang

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL ANALYSIS OF ORGANOCHALCOGEN HALIDES (Se and Te) WITH MIXED OXIDATION STATES.

This work describes the synthesis and structural analysis of new organochalcogen halides with mixed oxidation states in the same molecule. Studies in the solid state by X-ray diffraction reveal a general tendency to associate the molecular entities *via* secondary bonds of the type $E\cdots X$ and $X\cdots X$ ($E = \text{Se, Te}$; $X = \text{Br, I}$), to form different architectures, such as dimeric and supramolecular arrays. Studies in solution by ^{77}Se and ^{125}Te RMN spectroscopy reveal that the synthesized compounds present different behavior in solution than in the solid state. There is a general tendency for the cleavage of the secondary bonds present in the solid state with the formation of a dynamic equilibrium between the different species in solution.

Federal University of Santa Maria – UFSM- RS

Graduate Course in Chemistry

PhD Thesis in Chemistry

Author: Gleison Antônio Casagrande

Academic Advisor: Prof.Dr. Ernesto Schulz Lang

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 O ÁTOMO DE TELÚRIO E SUA ESFERA DE COORDENAÇÃO.....	2
1.2 HALETOS DE ORGANITELURENILA E A QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.....	3
1.3 OBJETIVOS.....	7
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 DERIVADOS DE Te(II) PERTENCENTES À CLASSE DOS HALETOS DE ORGANITELURENILA.....	10
2.1.1 Monoaleto de Organitelurenila, RTeX Te(II).....	11
2.1.2 Monoaleto de Organilcalcogenila Te(II) , Se(II) Estabilizados com Bases de Lewis.....	15
2.1.3 Monoaleto de Organilcalcogenila Te(II), Se(II) Estabilizados via Coordenação Intramolecular.....	20
2.1.4 Haletos de organiteluratos Te(II).....	24
2.2 DERIVADOS DE Te(IV) PERTENCENTES À CLASSE DOS HALETOS DE ORGANITELURENILA.....	30
2.2.1 Trialeto de Organitelurenila Te(IV).....	31
2.2.2 Organitetraaloteluratos Te(IV).....	38
2.3 Haletos de Organitelurenila com Estados de oxidação mistos.....	43
CAPÍTULO 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	48
3.1 ASPECTOS GERAIS ENVOLVENDO A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO...49	
3.1.1 Determinação das Estruturas Cristalinas dos Compostos Sintetizados.....	51
3.1.2 Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares e a Química Supramolecular.....	54
3.2 MISCELÂNEA.....	81
3.3 ASPECTOS GERAIS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	90
CAPÍTULO 4. ESTUDOS EM SOLUÇÃO	93
4.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ⁷⁷ Se e ¹²⁵ Te.....	94
4.1.1 Investigações envolvendo RMN de ⁷⁷ Se e ¹²⁵ Te.....	94
CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL	107

5.1 ASPECTOS GERAIS.....	108
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	108
5.2.1 Análise Elementar.....	108
5.2.2 Pontos de Fusão	108
5.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	108
5.2.4 Difração de Raios-X.....	109
5.2.5 Espectroscopia no Infravermelho.....	109
5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	115
5.3.1 Procedimentos gerais para obtenção de PhTe_2 , PhSe_2 e MesTe_2	115
5.3.2 Síntese do Tetracloreto de Telúrio (TeCl_4).....	115
5.3.3 Procedimentos gerais para a obtenção do Trialeto de Organitellurenila PhTeX_3	116
5.3.4 Procedimentos gerais para obtenção de $p\text{-MeOPhTe}_2$ e $p\text{-PhOPhTe}_2$	116
5.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE INTERESSE.....	117
5.4.1 Procedimentos gerais para a síntese dos complexos (1), (2), (3), (4), (5), (6) e (8).....	117
5.4.2 Síntese do complexo (7) $[\text{PhTe}(\text{etu})\text{I}(\text{etu})\text{TePh}][\text{PhTeI}_4]$	119
5.4.3 Síntese do complexo (9) $[p\text{-PhOPhTe}(\text{tu})][p\text{-PhOPhTeI}_4]$	119
5.4.4 Procedimentos gerais para a síntese dos complexos (10) e (11).....	120
5.4.5 Síntese do composto (12) $2\text{-Br},5\text{-}p\text{-MeOPhTeBr}_3$	120
5.4.6 Síntese do composto (13) $[2\text{-}p\text{-MeO},5\text{-BrPhTe}(\text{etu})][p\text{-MeOPhTeBr}_4]$	121
5.4.7 Síntese do composto (14) [Heterociclo][PhTeI_4].....	121
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES.....	122
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
ANEXOS.....	129

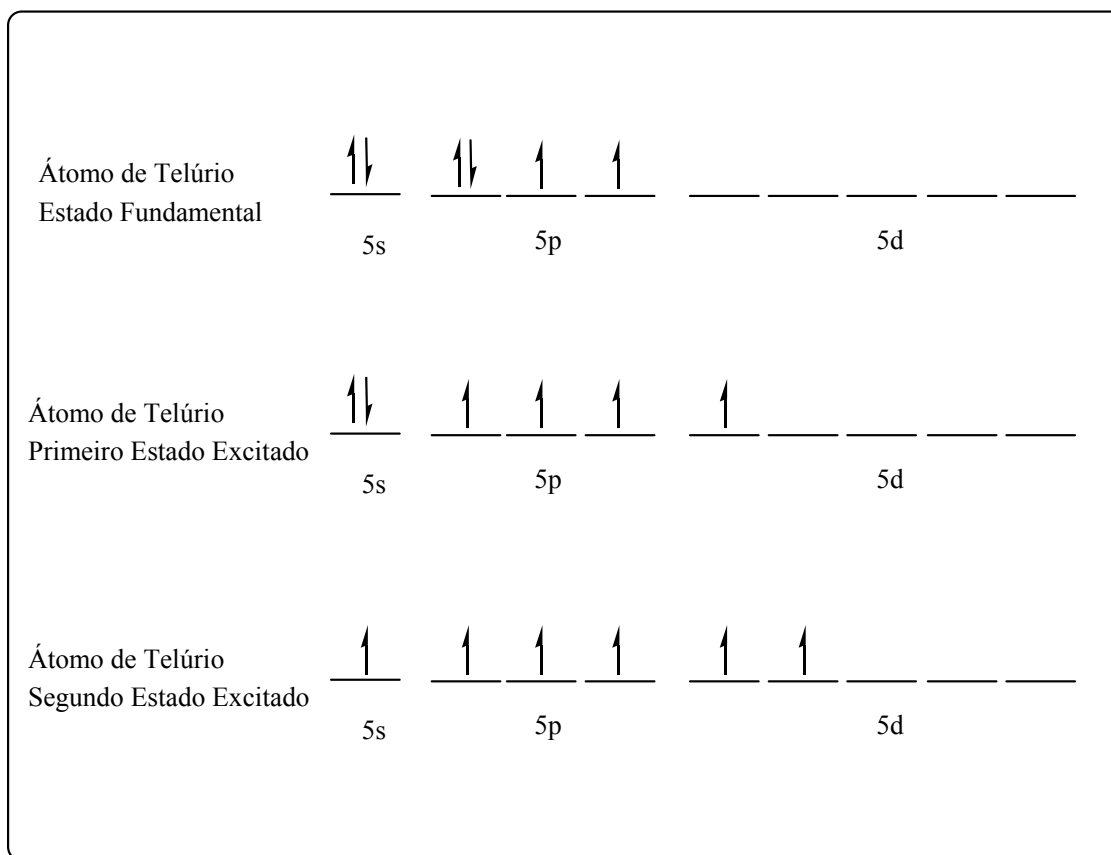
SIGLAS E ABREVIATURAS

Δ	Aquecimento da reação até temperatura de refluxo
δ	Deslocamento químico em ppm
IV	Infra-Vermelho
v_s	Deformação axial simétrica
v_{as}	Deformação axial assimétrica
etu	Etilenotiouréia
tu	Tiouréia
tmtu	Tetrametiltiouréia
g	Gramas(s)
h	Hora(s)
Hz	Hertz
MeOH	Metanol
ml	Mililitros
mmol	Milimol
p.f.	Ponto de Fusão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
R	Substituinte orgânico
Ph	Substituinte orgânico Fenila
Me	Substituinte orgânico Metila
E	Átomo de Calcogênio
$U_{(eq)}$	Parâmetro Térmico Anisotrópico
L	Ligante Doador (Base de Lewis)

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 O ÁTOMO DE TELÚRIO E SUA ESFERA DE COORDENAÇÃO.

O telúrio está situado no grupo VI da tabela periódica, pertence ao grupo dos calcogênios e pode apresentar variados estados de oxidação (-II, +II, +IV e +VI) e ainda pode apresentar números de coordenação entre 2 a 8. Observando sua distribuição eletrônica $[\text{Kr}] 4d^{10}, 5s^2, 5p^4$ e seu diagrama de orbitais atômicos no esquema 1, abaixo, podemos compreender melhor o átomo de Telúrio.



Esquema 1. Diagramas de Orbitais Atômicos para o Átomo de Telúrio.

Com base no esquema 1, acima, fica visível a possibilidade do átomo de telúrio formar ligações com os mais variados tipos de elementos e apresentar variadas geometrias de coordenação e ainda variadas hibridizações de seus orbitais. Na figura 1, estão demonstrados alguns modos de coordenação esperados para a classe dos haletos de organitelurenila.

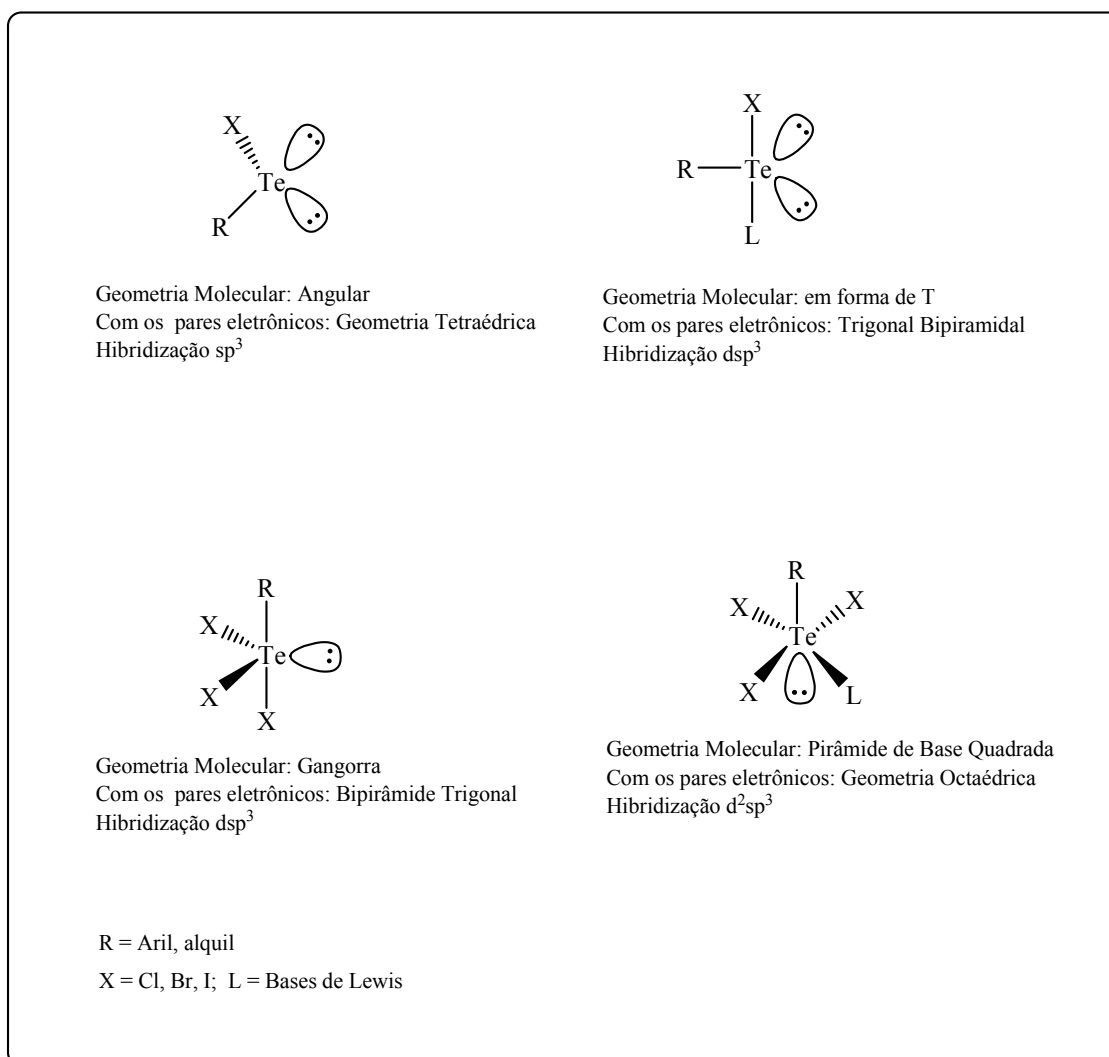


Figura 1. Alguns modos de coordenação esperados e respectivas hibridizações para o átomo de Telúrio na classe dos Haletos de Organitelurenila.

1.2 HALETOS DE ORGANITELURENILA E A QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.

Por muito tempo os químicos em geral estiveram preocupados somente com as estruturas moleculares dos compostos por eles sintetizados. Nos últimos anos está se intensificando, por parte dos químicos inorgânicos, em especial aqueles que estudam os estados mais condensados da matéria, a preocupação em se estudar as forças de natureza intermolecular que agem sobre as moléculas em especial no estado sólido¹. Novas idéias

¹ Ionel Haiduc, Frank T. Edelman; *Supramolecular Organometallic Chemistry*, New York; Wiley-VCH, 1999.

sobre a organização molecular e a química “doador-aceptor” adicionaram novos conceitos no campo das interações intermoleculares.

Em 1972, Alcock² introduz na literatura o termo “ligação secundária” para classificar forças de natureza intermediária entre as ligações covalentes e as interações de Van der Waals, e em 1978 Jean-Marie Lehn³ introduz o termo “química supramolecular” que se baseava no campo da química que se preocupava em estudar a auto-organização de moléculas discretas via ligações secundárias. Sob o ponto de vista da química supramolecular, as entidades moleculares podem se organizar em sistemas de alta complexidade e com alta organização quando levadas em consideração as forças intermoleculares que as unem. Sabe-se também que muitas das propriedades emergentes como propriedades ópticas e de transferência de carga de alguns materiais, estão em consonância com o comportamento estrutural no estado sólido, e são oriundas, sobretudo de arranjos supramoleculares altamente organizados.

Com a evolução neste campo de estudo, Michael Simard em 1991, introduz o termo “técton”⁴ para classificar as unidades moleculares discretas capazes de induzir a auto-organização (*self-assembly*) em sistemas supramoleculares.

Tendo esses conceitos afirmados como as primeiras teses acerca da química supramolecular, novas idéias tratando desta área do conhecimento, foram apresentadas por Stoddart⁵ e colaboradores, que trataram da síntese supramolecular na construção de arquiteturas planejadas e com propriedades específicas de grande importância para a área de engenharia de cristais e materiais. Mais recentemente, Mir Wais Hosseini⁶ comparou aspectos que unificam as idéias sobre a química supramolecular e traçou um paralelo entre a síntese molecular e a síntese supramolecular.

Para melhor esclarecer e ilustrar as idéias que foram explanadas até o momento, observemos a figura 2, a seguir:

² Alcock, J.M.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972** (15) 1.

³ Lehn, J.M.; *Pure Appl. Chem.* **1978** (50) 871.

⁴ Simard, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991** (113) 4696.

⁵ Stoddart, J.; Fife, M.C.T.; Fraser, J.; *Acc. Of Chemical Res.* **1997** (30) 393.

⁶ Hosseini, M.W.; *Crys. Eng. Comm.* **2004** 6(56) 318.

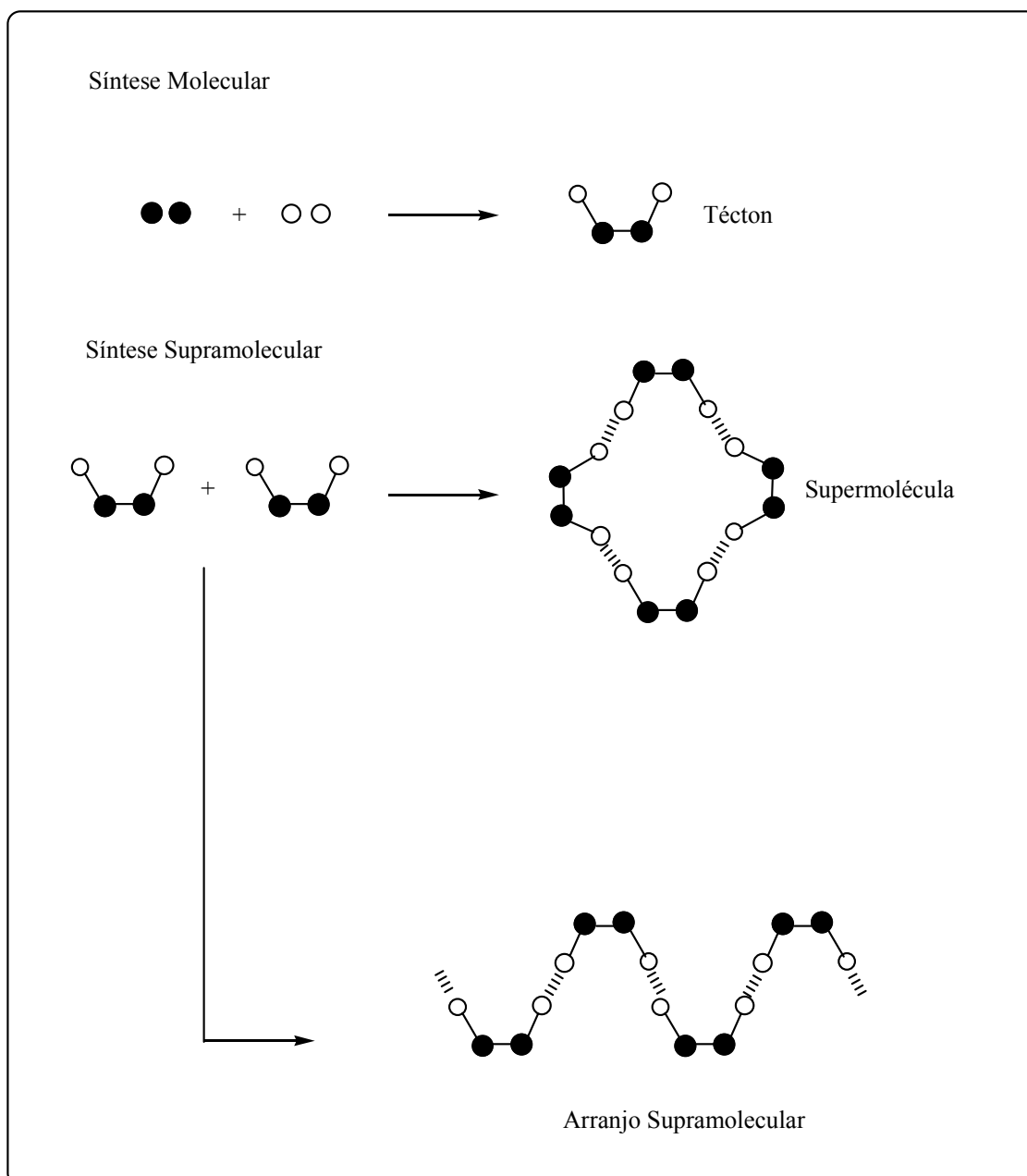


Figura 2. Ilustração ressaltando a diferença de síntese molecular e síntese supramolecular.

As interações que unem os téctons em arranjos supramoleculares são dos mais variados tipos, como interações $\pi \cdots \pi$, $M \cdots \pi$, $M \cdots L$, $M \cdots M$ (M = Metais de transição, L = Bases de Lewis), $X \cdots X$, $E \cdots X$ (X = Halogênios, E = Se e Te), ligações de hidrogênio etc; e alguns requisitos são necessários para a síntese supramolecular, dentre eles:

- A presença de elementos com significativa eletronegatividade em alguma posição dentro da unidade tectônica, quando a união das mesmas envolver ligações de hidrogênio.
- Presença de orbitais vazios capazes de receber densidade eletrônica de algum átomo doador da unidade tectônica vizinha.
- As forças que unem os átomos dentro de uma mesma unidade tectônica devem ser de natureza covalente.

O ponto de partida para o planejamento e desenvolvimento deste trabalho considerou entre outros aspectos, a grande tendência do átomo de telúrio em expandir sua esfera de coordenação, apresentando orbitais “d” vazios capazes de receber pares de elétrons para formar ligações secundárias, principalmente quando se trata da classe dos haletos de organitelurenila, juntamente com precedentes registrados na literatura relacionados à sua participação⁷ em estruturas supramoleculares. Ainda dentro desta linha de raciocínio, sabe-se que espécies hipervalentes de Telúrio do tipo $[\text{RTeX}_2]^-$ e RE(L)X^8 (R = aril, E = Se, Te; L = S e P doadores e X = Br, I), com geometria de coordenação em forma de “T” também conhecidos como [10-E-3] (dez elétrons e 3 centros), podem, em alguns casos, com uma pequena variação no seu ambiente de coordenação, e da natureza do átomo doador, bem como das condições experimentais, apresentar propriedades de transferência de carga.

Fatores determinantes para seguirmos nesta linha de investigação foram também, além da grande escassez de exemplos desta classe de compostos na literatura, a possibilidade de se sintetizar espécies halogenadas contendo átomos de Calcogênios (Se e Te) na mesma molécula com valência mista E(II), E'(IV) (E = Se, Te; E' = Te), e que podem apresentar propriedades semelhantes às relacionadas acima. No desenvolvimento do nosso trabalho as unidades $[\text{RTeX}_4]^-$ (R = aril, X = Br, I) serão algumas vezes tratadas como téctons, uma vez que se enquadram nos conceitos fundamentais que envolvem o âmbito da química supramolecular.

⁷ Zukerman-Spector, J.; Haiduc, I.; *Phosp. Sulfur and Silicon*. **2001** (171) 73.

⁸ Boyle, P.D.; Godfrey, S.M.; McAuliffe, R.G.; Pritchard, R.G.; *Chem. Comm.* **1999** 2159.

1.3 OBJETIVOS.

Tendo em vista o atual estado da pesquisa nesta área e a necessidade de aprofundar conhecimentos em síntese e caracterização de novos sistemas supramoleculares baseados em haletos de organicalcogênios, este trabalho visa:

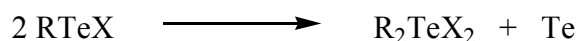
- Investigar a síntese de novos haletos de organitelurenila levando em consideração a possibilidade de se inserir átomos de calcogênios com estados de oxidação mistos na mesma molécula.
- Avaliar a auto-organização estrutural das moléculas no estado sólido levando em consideração ligações secundárias intra e intermoleculares, tendo como principal ferramenta para isto, a difração de Raios-X em monocristal.
- Fazer um estudo comparativo do comportamento das espécies no estado sólido e em solução, confrontando para isso os resultados das análises de difração de Raios-X e Ressonância Magnética Nuclear, sobretudo dos núcleos de ^{125}Te e ^{77}Se .

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

Apesar do primeiro composto orgânico de telúrio ter sido sintetizado há mais de 150 anos⁹, conhecimentos mais claros a respeito da reatividade e estrutura de outros derivados orgânicos e inorgânicos de telúrio começaram a ter mais consistência somente nos últimos anos.

Em contraste com derivados análogos de enxofre e selênio, os monoaleto de organitellurenila RTeX , são compostos relativamente instáveis, e se decompõem^{10,11} facilmente tanto na forma cristalina como em solução. O mecanismo da decomposição destas espécies envolve a formação de dialetos de organitellurenila e telúrio elementar conforme a equação abaixo:



A estabilidade dos monoaleto de aritellurenila aumenta na ordem $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, ou seja, até que haja uma maior aproximação da igualdade nas eletronegatividades e na energia dos orbitais envolvidos na ligação Te-X em questão; de maneira generalizada, os derivados RTeX_3 de Te(IV) também têm sua instabilidade avaliada de maneira semelhante. Tal instabilidade é predominantemente termodinâmica e é induzida por dois fatores: a dissociação da ligação calcogênio-halogênio que ocorre de maneira facilitada em solventes coordenantes quando comparada a outros haletos de calcogenila, e um fator energético termodinâmico que envolve a energia de ligação C-Te . Essa ligação tem a menor energia entre as ligações carbono-calcogênios conforme verifica-se na tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Energias de Ligação C-E e E-E dados em (kJ. Mol^{-1})

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

⁹ Woehler, F.; *Ann. Chem.* **1840**, 35, 111.

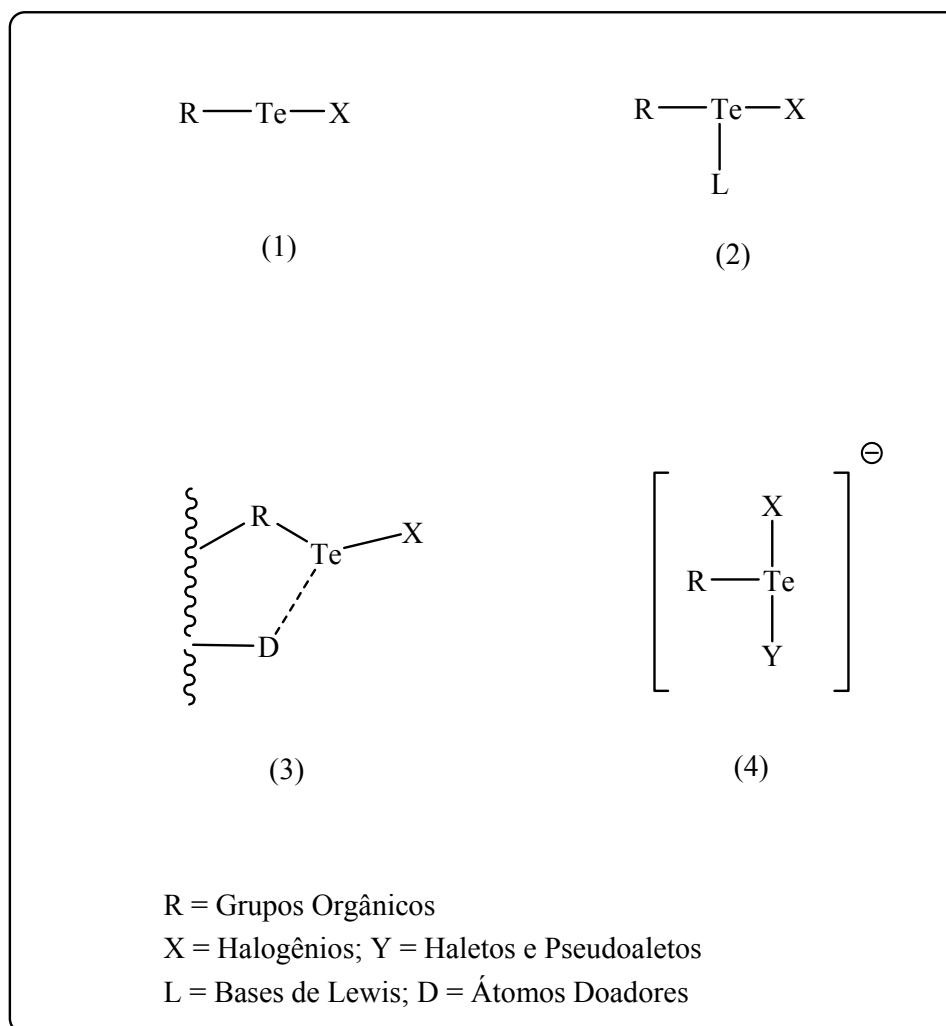
¹⁰ Petraghani, N.; Comasseto, J.V.; *Syntesis* **1986** 1.

¹¹ Dorn, W.L.; Schulz, P.; Klar, G.; *Z. Naturforsch.* **1976** (31) 1043.

Como o presente trabalho está enquadrado dentro da classe dos haletos de organitелurenila, a revisão bibliográfica terá seu enfoque direcionado a eles. Tendo isso em vista, será dada ênfase aos aspectos sintéticos dos derivados em questão e também à análise estrutural, sobretudo no que tange aos aspectos e informações oriundas da análise no estado sólido.

2.1 DERIVADOS DE Te(II) PERTENCENTES À CLASSE DOS HALETOS DE ORGANITELURENILA.

Os compostos de Te(II) pertencentes aos haletos de organitелurenila podem ser basicamente enquadrados dentro de quatro grupos conforme o esquema 2 abaixo:



Esquema 2. Haletos de Organitелurenila com átomo de Te no estado de oxidação Te(II).

Os principais métodos para a obtenção de haletos de organitellurenila Te(II) estáveis, estão associados com:

- Possível impedimento estérico em relação à ligação Te–X evitando reações de desproporcionamento para o caso 1 do esquema 2.
- utilização de ligantes auxiliares na estabilização da ligação Te–X formando-se complexos neutros estáveis (caso 2 esquema 2).
- coordenação intramolecular entre o átomo de telúrio e átomos doadores de grupos funcionais previamente incorporados na molécula (caso 3 esquema 2).
- formação de complexos carregados negativamente como no caso 4 do esquema 2.

2.1.1 Monoaleto de Organitellurenila, RTeX Te(II).

O primeiro monoaleto de Te(II) sintetizado, foi o Iodeto de β -naitellurenila¹²(A) seguido do iodeto de 2-bifenitellurenila¹³(B) figura 3. O aumento da estabilidade destes iodetos quando comparada com outros haletos de organitellurenila pode ser explicada pela blindagem estérica que os grupamentos orgânicos exercem sobre o eixo da ligação Te–X.

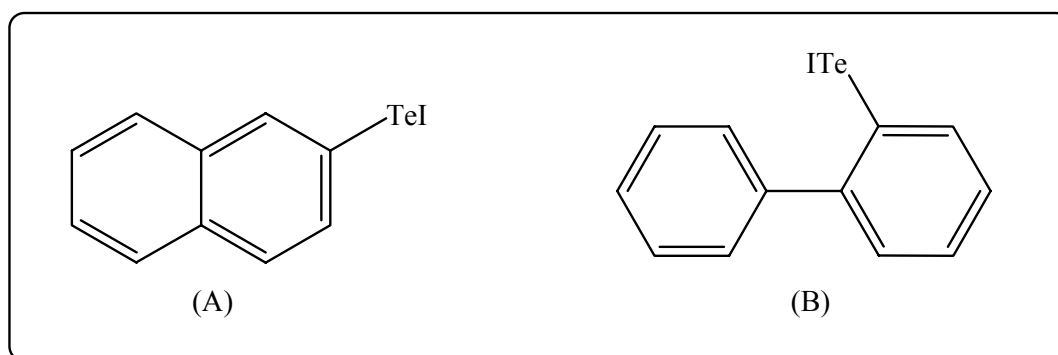


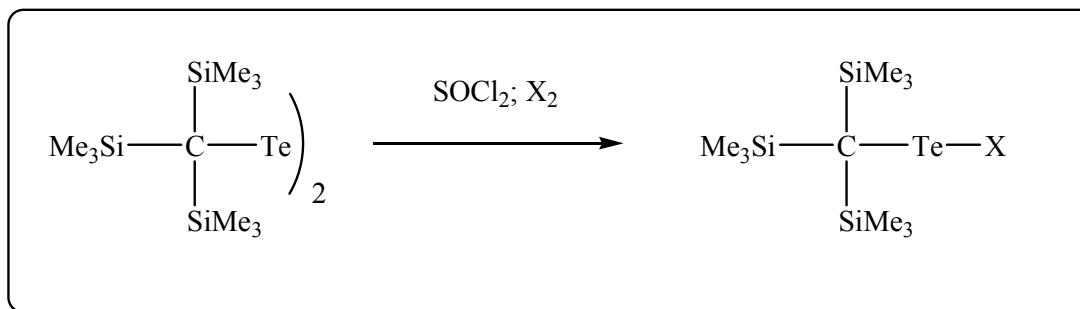
Figura 3. Iodetos de aritellurenila com grupamentos orgânicos volumosos.

Haletos de alquitellurenila são raros, mas foi possível sintetizar-se¹⁴ via inserção oxidativa de halogênio no respectivo tris-(trimetilsilil)-metilditelureto, os monoaleto (Me_3Si)₃CTeX (X = Cl, Br, I,) conforme esquema 3 a seguir:

¹² Vicentini, G.; Giesbrecht, E.; Pitombo, L.R.; *Chem. Ber.* **1959** (92) 40.

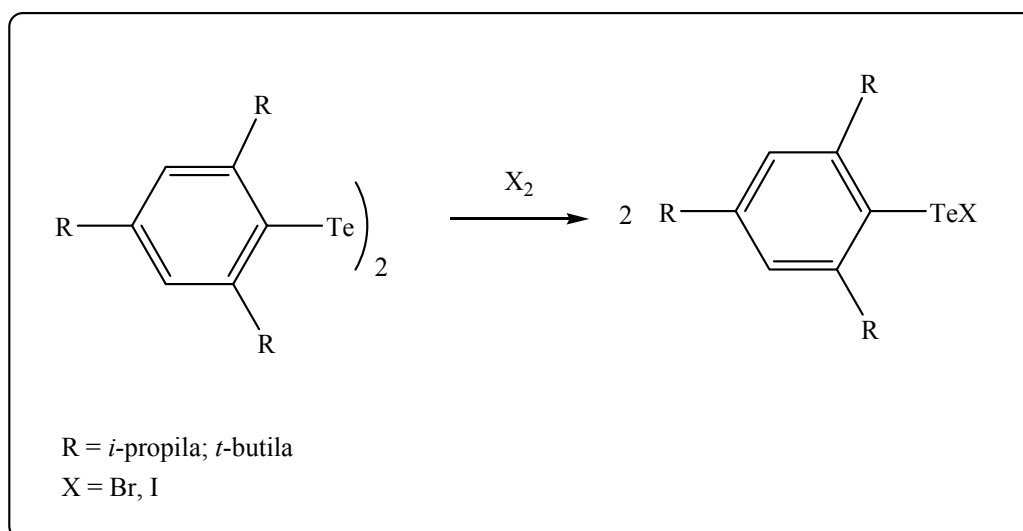
¹³ Schulz, P.; Klar, G.; *Z. Naturforsch.* **1975** (30) 43.

¹⁴ Giselsbrecht, K.; Bildstein, B.; Sladry, F.; *Chem. Ber.* **1989** (122) 1255.



Esquema 3. Obtenção dos monoaleto de alquiltelurenila volumosos.

Du Mont e colaboradores¹⁵ investigaram a síntese de monoaleto de ariltelurenila envolvendo substituintes volumosos a fim de evitar reações de desproporcionamento¹⁰ e conseguir isolar os produtos de forma pura e estável. O esquema 4 representa resumidamente as investigações realizadas.

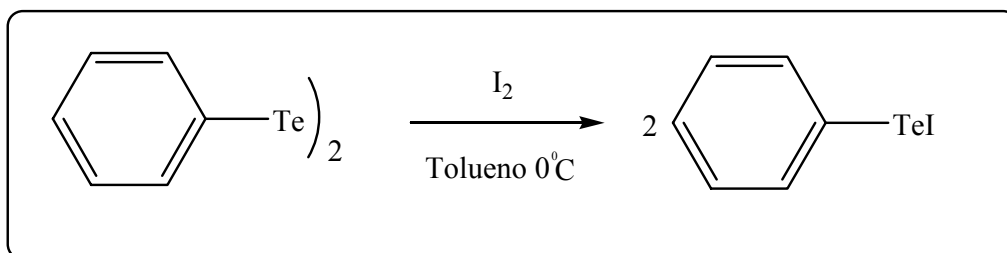
Esquema 4. Obtenção dos 2,4,6-R₃C₆H₂TeX.

Nestas investigações ainda foi comprovado que os iodetos de ariltelurenila sintetizados são termicamente mais estáveis que os respectivos brometos, conforme foi mencionado anteriormente.

Até este momento, nenhuma tentativa de sintetizar-se os respectivos iodetos de feniltelurenila havia frutificado, pois imaginava-se que o grupamento fenila não era capaz de evitar reações de desproporcionamento. Em 1999 trabalhando-se em condições

¹⁵ Du Mont, W.W.; Meyer, H.U.; Kubiniok, S.; Saak, W.; *Chem Ber.* **1992** (125) 761.

especiais, como baixa temperatura, e utilizando-se solvente apolar, conseguiu-se isolar o PhTeI^{16} , esquema 5.



Esquema 5. Obtenção do Iodeto de Feniltelurenila.

O sucesso na obtenção do PhTeI , pode estar relacionado com o fato da estrutura apresentar-se no estado sólido como um tetrâmero (figura 4), esta estrutura apresenta ligações $\text{Te}\cdots\text{Te}$ na ordem de $3,181\text{\AA}$, tais ligações apresentam um valor relativamente maior que as encontradas em diarilditeluretos $(\text{ArTe})_2$, as quais estão na faixa de $2,694\text{\AA}$ e $2,700\text{\AA}^{17}$, mas estão em discordância com os raios covalentes ($2,74\text{\AA}$) previstos por Pauling¹⁸, sendo assim, tratadas como ligações secundárias. Essas ligações seriam responsáveis pela estabilidade destas espécies, evitando com isso as indesejáveis reações de desproporcionamento.

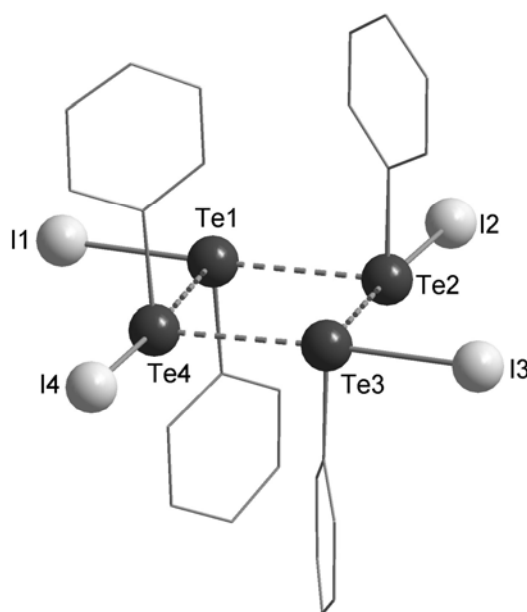


Figura 4. Representação estrutural do tetrâmero $(\text{PhTeI})_4$.

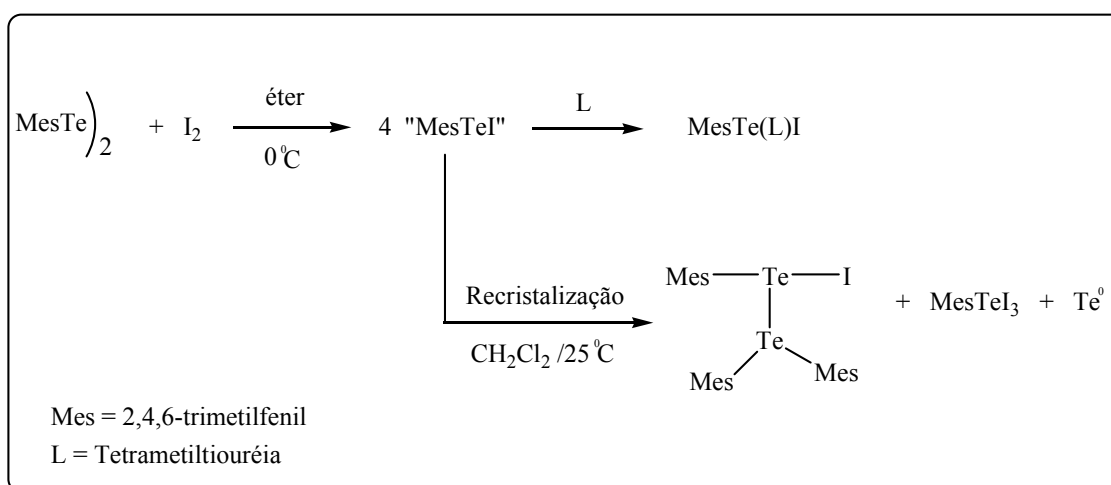
¹⁶ Lang, E.S.; Fernandes, R.M.; Silveira, E.T.; Abram, U.; Vázquez-Lopes, E.M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999** (625) 1401.

¹⁷ Lang, E.S.; Strahle, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994** (620) 1678.

¹⁸ Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, third ed. Cornell University Pres, Ithaca, NY, 1960.

Durante a recristalização do $(\text{PhTeI})_4$ em tolueno à quente, observa-se novamente a formação de $(\text{Ph})_2\text{TeI}_2$ e telúrio elementar, mostrando a baixa estabilidade destas espécies.

A inesperada reatividade dos derivados RTeX traria ainda mais surpresas. Lang e colaboradores¹⁹, na tentativa de isolar o Iodeto de Mesitiltelurenila, obtiveram o primeiro exemplo de um monoiodeto de ariltelurenila estabilizado via ligação $\text{Te}\cdots\text{Te}$. O esperado “MesTeI” sofre uma reação de desproporcionamento conforme o esquema 6.



Esquema 6. Obtenção do $\text{MesTe}(\text{Te}(\text{Mes})_2)\text{I}$.

Cristais apropriados à difração de raios-X foram obtidos pela recristalização do sólido “MesTeI” em CH_2Cl_2 , e sua estrutura cristalina e molecular está representada na figura 5. Provavelmente a presença dos grupamentos metila nas posições 2,4,6 do anel aromático, impediram estericamente a formação de um tetrâmero análogo ao $(\text{PhTeI})_4$, e este composto existe como uma molécula discreta não apresentando associações com moléculas vizinhas.

O composto $\text{MesTe}(\text{Te}(\text{Mes})_2)\text{I}$ pode ser considerado um iodeto de organiltelurenila estabilizado por uma ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{Te}$ de 3,283Å formada com o átomo de Te(2) presente no teluroéter formado (figura 5).

¹⁹ Lang, E.S.; Ledesma, G.N.; Vazquez-Lopez, E.M.; Abram, U.; *Inorg. Chem. Comm.* **2004** (7) 478.

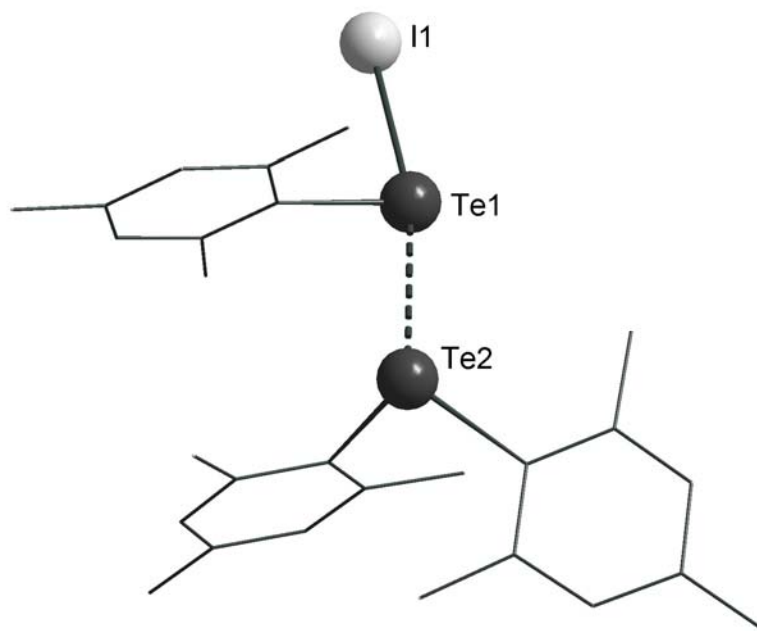


Figura 5. Estrutura molecular do MesTe(Te(Mes)₂)I enfatizando a ligação secundária Te...Te de 3,283Å.

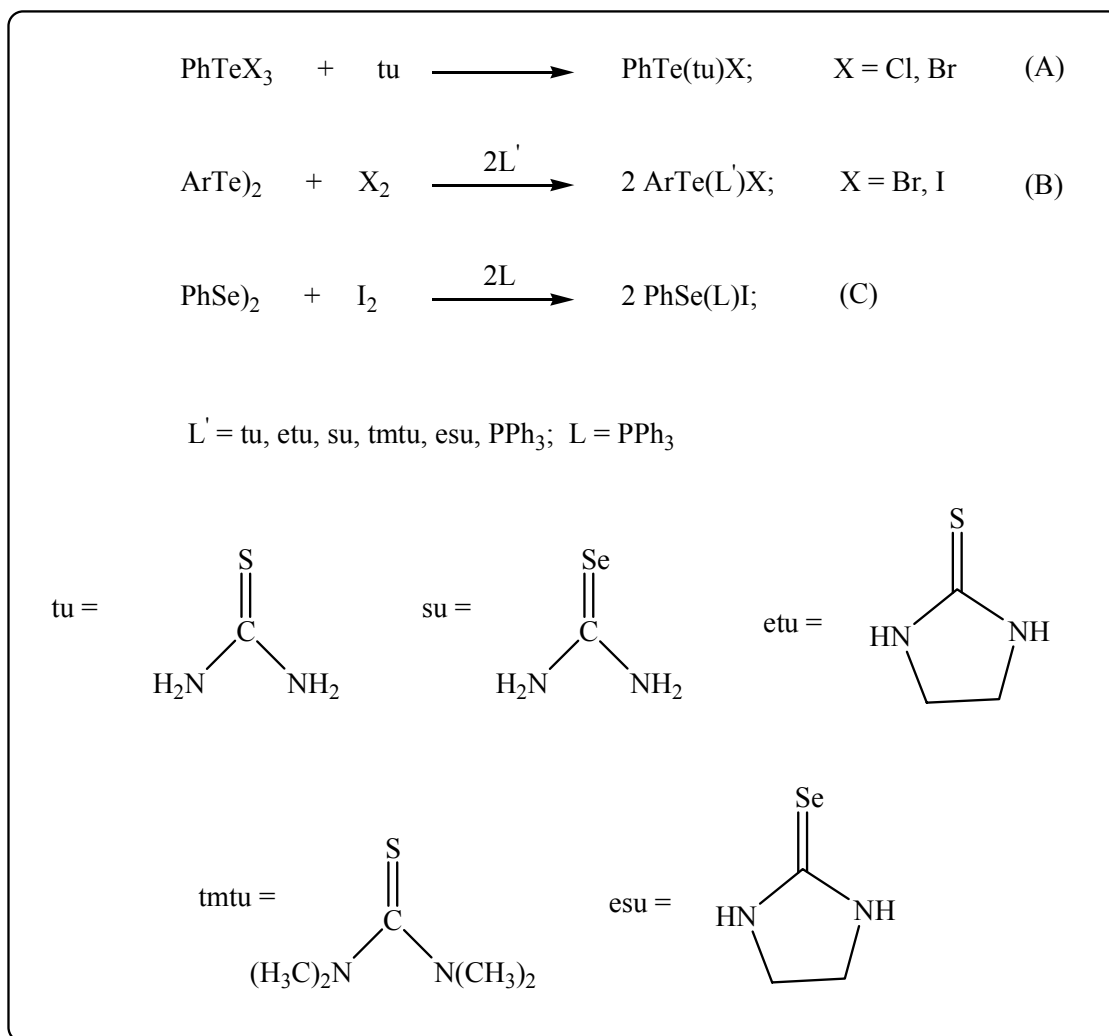
2.1.2 Monoaleto de Organilcalcogenila Te(II) , Se(II) Estabilizados com Bases de Lewis.

A síntese dos principais haletos de organilcalcogenila conhecidos até o momento foram investigadas por Foss e colaboradores²⁰, Vikane²¹, e mais tarde por Godfrey²² e colaboradores. A representação esquemática da síntese destes derivados juntamente com as principais metodologias envolvidas nos processos, encontram-se resumidas no esquema 7 a seguir:

²⁰ Foss, O.; Husebye, S.; *Acta Chem.Scand.* **1966** (20) 132.

²¹ Vikane, O.; *Acta Chem. Scand.* a) **1975** (29) 150. b) 1975 (29) 787

²² Godfrey, S.M.; Boyle, P.D.; McAuliffe, C.A.; Pritchard, R.G.; Sheffield, J.M.; *Chem. Commun.* **1999** 2159-2160.



Esquema 7. Obtenção dos principais derivados de Te(II) estabilizados por bases de Lewis.

É sabido que²³ moléculas orgânicas que contenham em sua estrutura átomos doadores do grupo 15 e 16 formam, em alguns casos, complexos de transferência de carga (CT) com dióxigênio, como por exemplo, uma solução de I₂ em metanol [MeO(H)⋯I-I]. Esta associação pode ser observada no UV-Vis²⁴, a banda de transferência de carga pode ser muito forte e é responsável pelas cores extremamente vivas e intensas destes tipos de soluções. Geralmente, adutos de dióxigênio ou IX (X = Br, Cl) são compostos de transferência de carga quando apresentam uma certa linearidade no arranjo das ligações que envolvem E-I-X, (E = P, As, S, Se, Te). Mediante a utilização da rota C mostrada no esquema 7, Godfrey²² e colaboradores

²³ Cotton, F.A and Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley Interscience, New York, 5th edn. **1990** ch. 14, p. 549

²⁴ Miessler, G. L.; Tarr, D.; *Inorganic Chemistry* 2nd ed. Prentice Hall, Inc. New Jersey **1998** p. 189.

sintetizaram o composto $\text{PhSe}(\text{PPh}_3)\text{I}$, cuja estrutura no estado sólido foi caracterizada através da difração de raios-X em monocristal, e sua estrutura molecular está representada na figura 6.

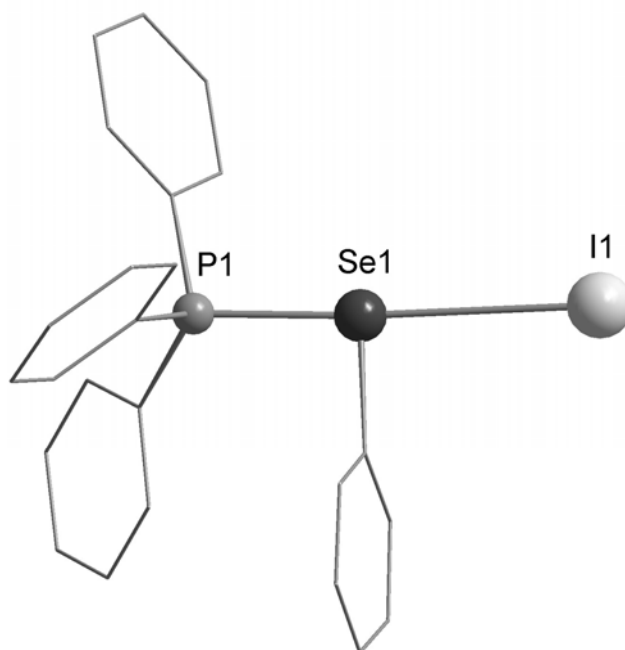


Figura 6. Estrutura molecular do complexo de transferência de carga sintetizado por Godfrey.

Este composto mostra claramente uma configuração de um complexo de transferência de carga (CT) similar ao análogo $[(\text{Ph})_3\text{P}\cdots\text{I}-\text{I}]$, a distância de ligação $\text{Se}-\text{I}$ é de $3,256\text{\AA}$, encontrando-se dentro da soma dos raios de van der Waals ($4,1\text{\AA}$), e está próxima à distância $\text{I}-\text{I}$ de $3,142\text{\AA}$ em $[(\text{Ph})_3\text{P}\cdots\text{I}-\text{I}]$. A grande semelhança entre estes dois compostos também pode ser observada em solução nos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Já foi descrito anteriormente²⁵ que o composto $[(\text{Ph})_3\text{P}\cdots\text{I}-\text{I}]$ sofre ionização em solução de CDCl_3 produzindo espécies iônicas $[\text{Ph}_3\text{PI}]\text{I}$ com $\delta\text{-}^{31}\text{P}$ de 41 ppm, e surpreendentemente, no espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto $\text{PhSe}(\text{PPh}_3)\text{I}$, observa-se um único sinal em δ 41 ppm, comportamento idêntico ao observado para $[\text{Ph}_3\text{PI}]\text{I}$ não conseguindo-se observar nenhuma constante de acoplamento $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$. Com as medições de RMN foi possível sugerir que: a) $[\text{Ph}_3\text{PI}]^+$ e $\text{PhSe}(\text{PPh}_3)\text{I}$, são eletronicamente muito similares, e b) o composto $\text{PhSe}(\text{PPh}_3)\text{I}$, existe em solução como

²⁵ Bricklebank, N.; Godfrey, S.M.; McAuliffe, C.A.; Kobryn, P.J.; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **1993** 101.

espécies possivelmente iônicas $[\text{Ph}_3\text{PI}][\text{SePh}]$ e não mantém, em solução, sua estrutura tal qual a existente no estado sólido.

A natureza de CT no estado sólido deste composto, é confirmada pela geometria em forma de “T” para o átomo de selênio com ângulos $\text{P}(1)\text{--Se}(1)\text{--C}_{\text{ar}}$ de $93,59^\circ$ e $\text{P}(1)\text{--Se}(1)\text{--I}(1)$ de $176,9^\circ$. Um pouco mais tarde o mesmo grupo de investigação de Godfrey avaliou a reatividade²⁶ da trifetilfosfina frente ao tetrâmero $[\text{PhTeI}]_4$ sintetizado por Lang e colaboradores, e, mencionado na figura 4. Foi obtido um complexo análogo ao de selênio discutido anteriormente. Sua estrutura molecular está representada na figura 7, abaixo.

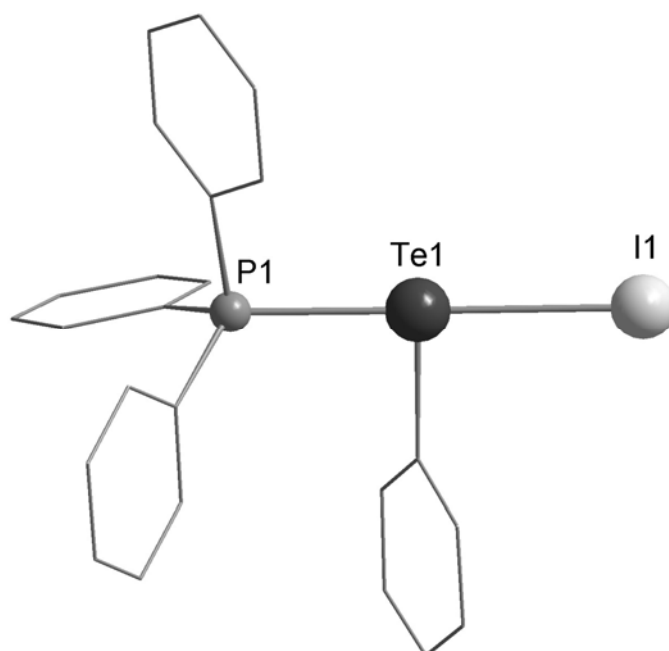


Figura 7. Estrutura molecular presente no estado sólido do complexo $\text{PhTe}(\text{PPh}_3)\text{I}$ ²⁶.

As propriedades de transferência de carga (CT) no estado sólido desta espécie é confirmada novamente pela geometria de coordenação do átomo de telúrio em forma de “T” com ângulos $\text{C}_{\text{ar}}\text{--Te}(1)\text{--P}(1)$ de $91,0^\circ$, e o ângulo quase linear entre $\text{P}(1)\text{--Te}(1)\text{--I}(1)$ de $179,45^\circ$. Caso este composto tivesse características de um complexo iônico, este ângulo se afastaria ao máximo dos 180° . Estudos em solução para este composto foram esclarecedores, e o espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrou um único pico em $\delta\text{--}^{31}\text{P}$ de 26,9 ppm, que está deslocado para um campo mais alto quando comparado com $\delta\text{--}^{31}\text{P}$ de 41

²⁶ Godfrey, S.M.; Boyle, P.D.; McAuliffe, C.A.; Cross, W.I.; Pritchard, R.G.; Sheffield, J.M.; *Angew.Chem.* **2000** (112) 1868.

ppm para as espécies iônicas $[\text{Ph}_3\text{PI}]\text{I}$ já mencionadas acima. Mesmo não tendo-se observado os satélites do ^{125}Te neste experimento, foi sugerido que o composto $\text{PhTe}(\text{PPh}_3)\text{I}$ mantém sua estrutura em solução tal qual a existente no estado sólido.

Mediante a utilização da rota B esquema 7, Zukerman-Schpector e colaboradores²⁷ sintetizaram os derivados $\text{PhTe}(\text{tmtu})\text{I}$ e β -naftil- $\text{Te}(\text{tmtu})\text{I}$ representados nas figuras 8 e 9 respectivamente.

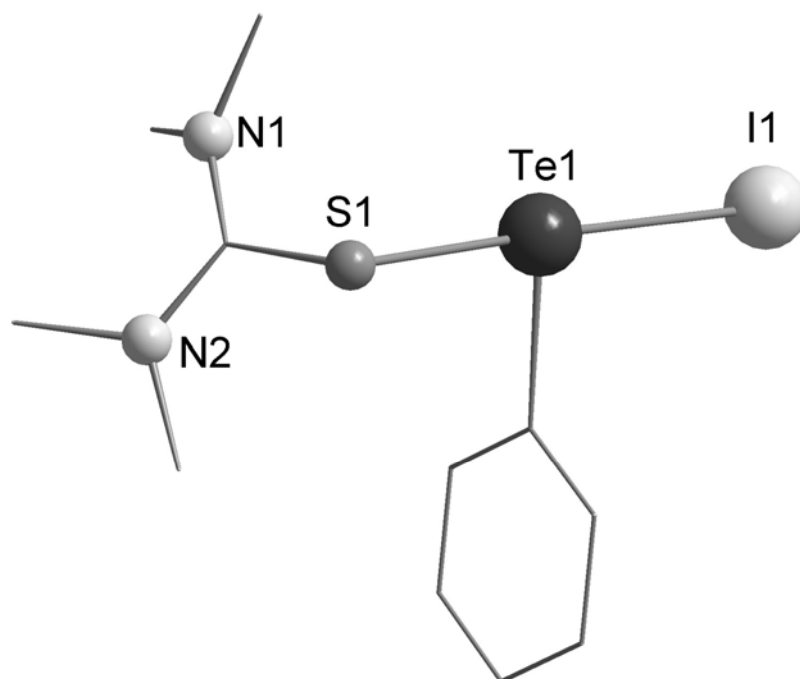


Figura 8. Estrutura molecular presente no estado sólido do complexo $\text{PhTe}(\text{tmtu})\text{I}$.

Estas estruturas apresentaram uma conformação semelhante aos compostos obtidos por Godfrey, no que tange à esfera de coordenação do átomo de telúrio, em forma de “T” para os dois casos, envolvendo ângulos $\text{S}(1)\text{--Te}(1)\text{--I}(1)$ de $177,78^\circ$ para $\text{PhTe}(\text{tmtu})\text{I}$ e $178,58^\circ$ para β -naftil- $\text{Te}(\text{tmtu})\text{I}$ respectivamente. No âmbito da química supramolecular observa-se que no estado sólido o complexo $\text{PhTe}(\text{tmtu})\text{I}$ associa-se com uma molécula vizinha, através de fracas ligações secundárias $\text{S}(1)\cdots\text{Te}(1)\#$ de $3,97\text{Å}$ ($\# = -x, -y, -z$) formando através disto dímeros centrossimétricos.

²⁷ Zukerman-Schpector, J.; Lang, E.S.; Abram, U.; Ledesma, G.N.; *Z. Kristallogr.* **2006** (221) 1.

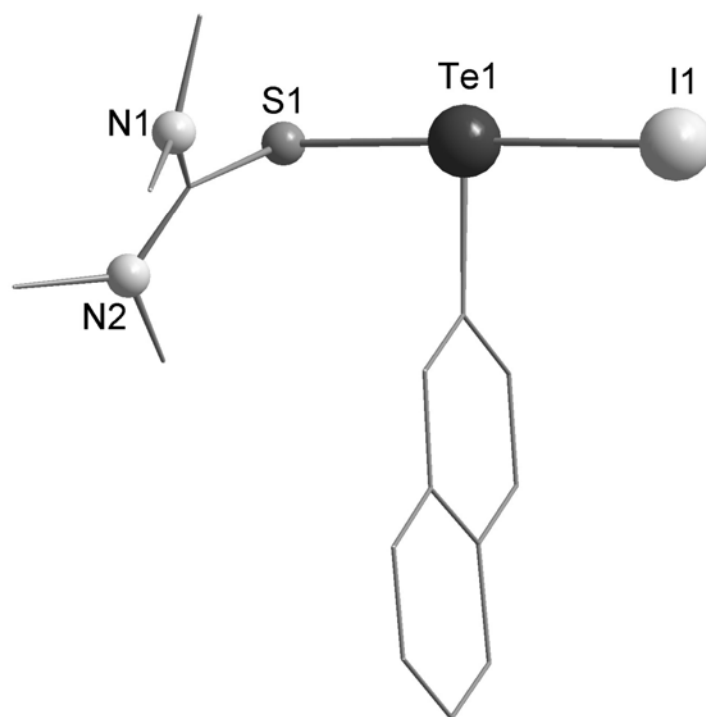


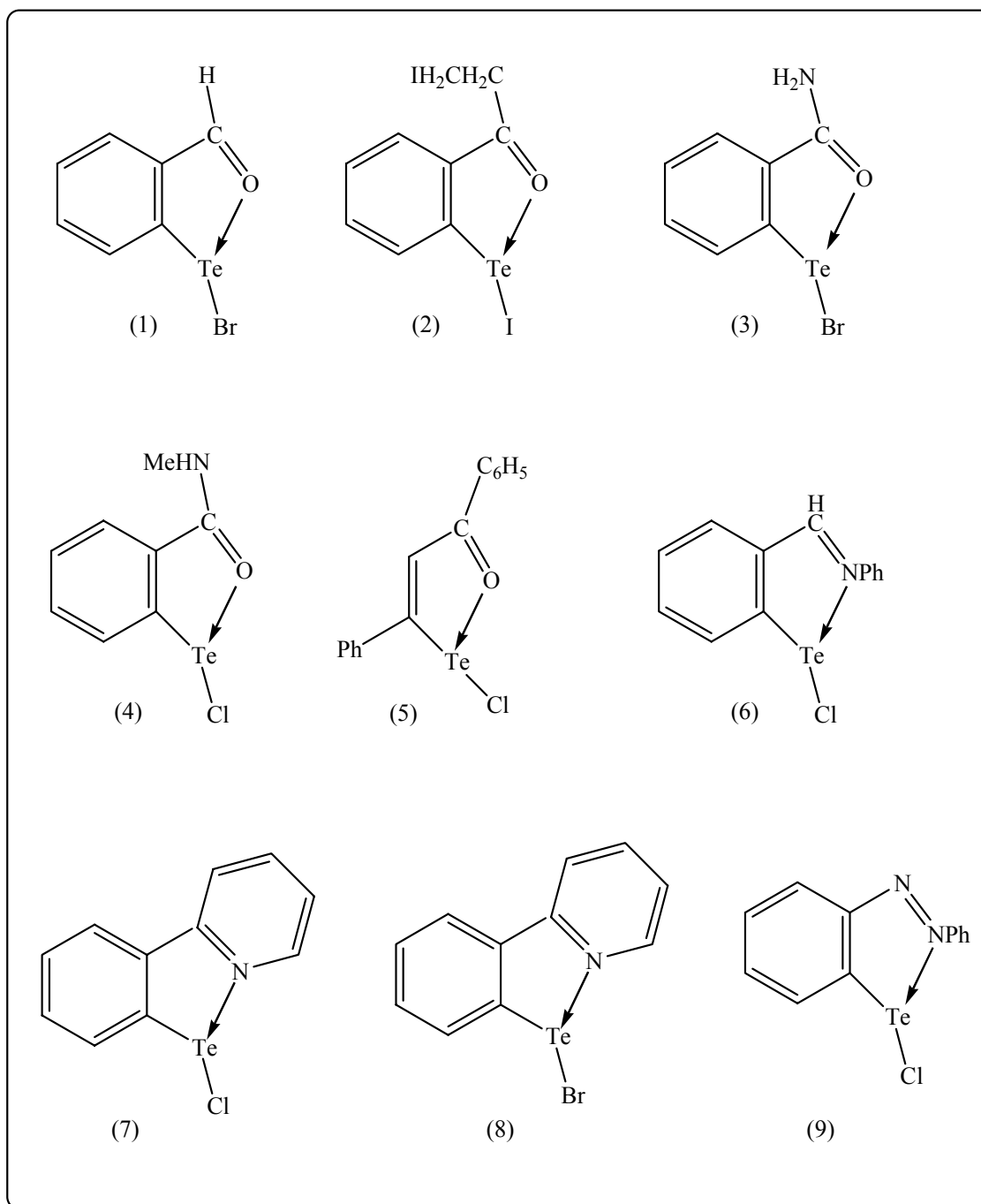
Figura 9. Estrutura molecular presente no estado sólido do complexo β -naftil-Te(tmtu)I.

O complexo β -naftil-Te(tmtu)I também apresenta uma associação centrossimétrica através de ligações secundárias que envolvem duas moléculas adjacentes, esta dimerização ocorre devido à formação de uma ligação $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(1)\#$ de $3,77\text{\AA}$ ($\# = -x,-y,-z$), diferentemente da associação anterior que ocorria via ligação $\text{S}(1)\cdots\text{Te}(1)\#$, possivelmente devido ao grupamento β -naftila ser mais volumoso, e com isto impedir o mesmo comportamento associativo destas espécies.

2.1.3 Monoaleto de Organilcalcogenila Te(II), Se(II) Estabilizados via Coordenação Intramolecular.

Uma estratégia bastante comum para a estabilização de monoaleto de organilcalcogenila instáveis é fazendo a incorporação de algum grupo funcional que contenha em sua estrutura átomos doadores e que estejam estericamente e eletronicamente disponíveis para realizarem ligações intramoleculares com os centros em questão, conforme o caso 3 do esquema 2. Neste contexto passaremos a apresentar os principais exemplos dessa classe de compostos.

Alguns exemplos mais gerais estão apresentados no esquema 8, as distâncias de ligação envolvendo o átomo de Telúrio e o átomo doador estão listadas na tabela 2.

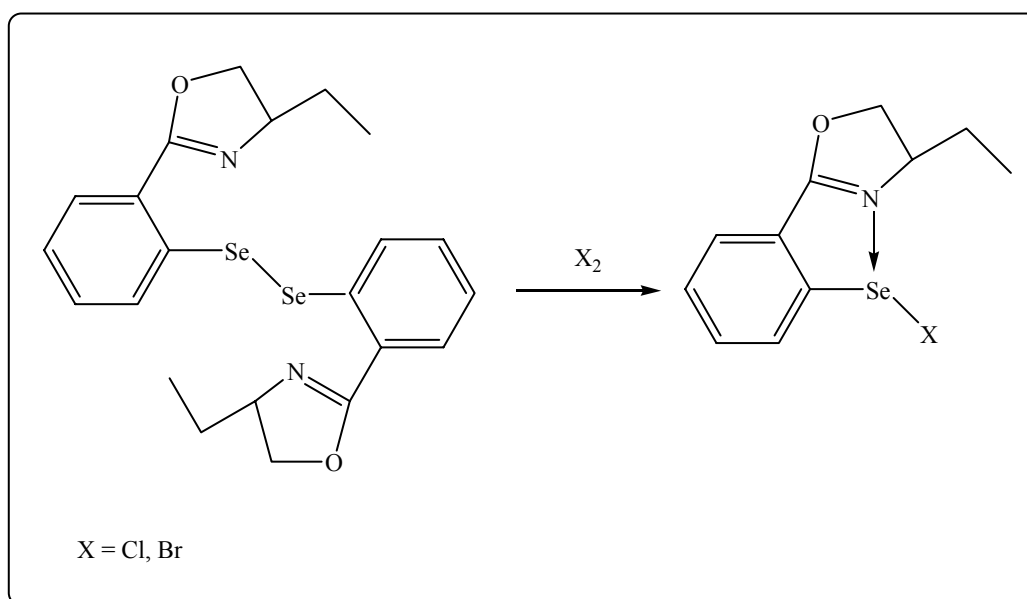


Esquema 8. Alguns monoalcois de organitelenúria estabilizados via coordenação intramolecular.

Tabela 2. Comprimentos de ligações em alguns monoaleto de organiltelurenila.

Composto	d (Te–O)/Å	Referência	Composto	d (Te–N)/Å	Referência
(1)	2,31	28	(6)	2,21	29
(2)	2,36	30	(7)	2,23	31
(3)	2,23	32	(8)	2,23	33
(4)	2,25	31	(9)	2,21	34
(5)	2,190	34	-	-	-

Apesar dos monoaleto de organiltelurenila $RSeX$ Se(II) ($X = Cl, Br, I$) serem bem mais estáveis que os seus análogos de telúrio, pode-se em alguns casos ter esta estabilidade aumentada pela coordenação intramolecular de um átomo doador ao centro de selênio. Este fato foi evidenciado por Singh e colaboradores³⁴ que investigaram a inserção oxidativa de X_2 ($X = Br, I$) em um disseleneto apropriado, conforme esquema 9.



Esquema 9. Síntese de um monoaleto de organiltelurenila Se(II).

²⁸ Baiwir, P.M.; Labres, G.; Dupont, L.; *Acta. Crystallogr. B* **1974** (30) 139

²⁹ Sadekov, I.D.; Ladatko, A.A.; Minkin, V.I.; *Zh. Obshch. Khim.* **1990** (60) 2764.

³⁰ Minkin, V.I.; Sadekov, I.D.; *J. Organomet. Chem.* **1991** (402) 331

³¹ Dupont, L.; Diedberg, O.; Lamote, J.; *Acta. Crystallogr. B* **1979** (35) 849.

³² Greaves, M.R.; Hamor, T.A.; Lobana, T.S.; *J. Organomet. Chem.* **1991** (420) 327.

³³ Detty, M.R.; Murray, B.J.; Smith, D.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983** (105) 875.

³⁴ Singh, H.B.; Mugesh, G.; Butcher, R.J.; *Tetrahedron Asymmetry* **1999** (10) 237.

Destas investigações foi possível relatar alguns detalhes a respeito das estruturas cristalinas e do seu comportamento no estado sólido, e devido à grande semelhança entre as duas estruturas, uma representação genérica das mesmas foi criada na figura 10.

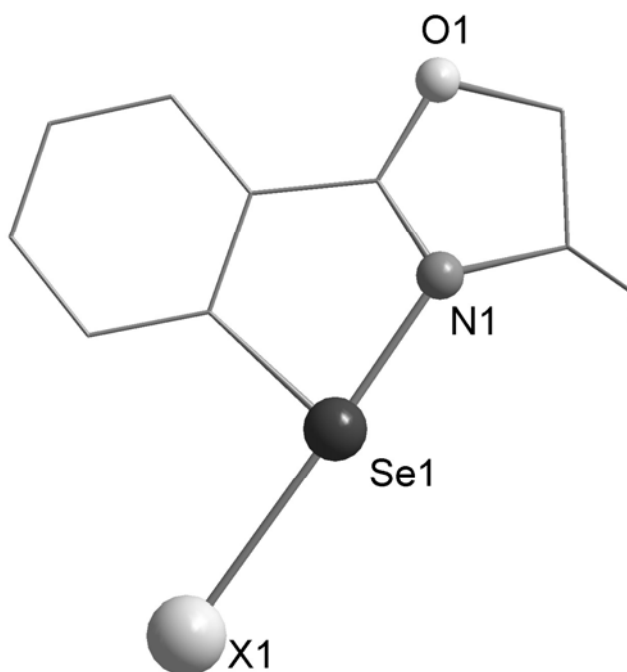


Figura 10. Representação genérica da estrutura molecular dos monoaleto de organilselenila sintetizados por Singh.

Azidas de organilselenila ($RSeN_3$) são espécies extremamente instáveis, pois se decompõem rapidamente no respectivo disseleneto e N_2 , em alguns casos estas espécies existem somente à baixas temperaturas e condições especiais. Para ilustrar a importância da ocorrência de ligações intramoleculares na estabilização deste tipo de composto, foi possível isolar³⁵ a azida representada na figura 11.

³⁵ Klapotke, T.M.; Krumm, B.; Polborn, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004** (126) 710.

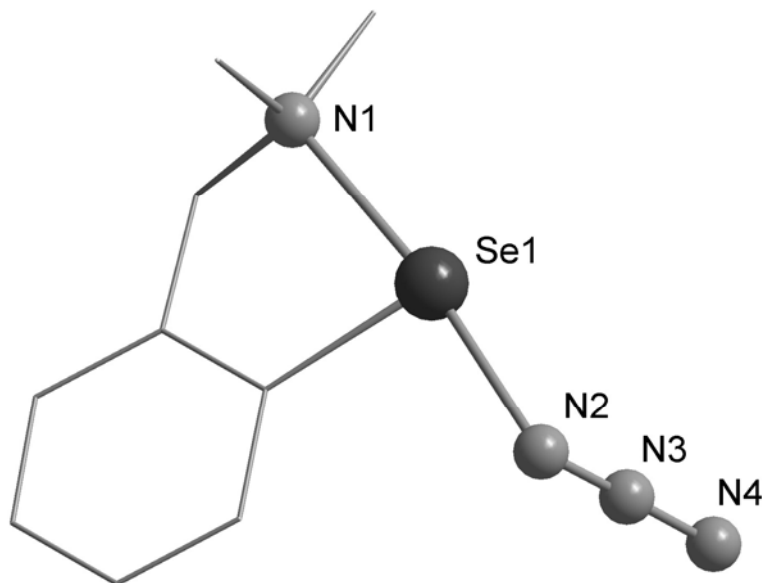


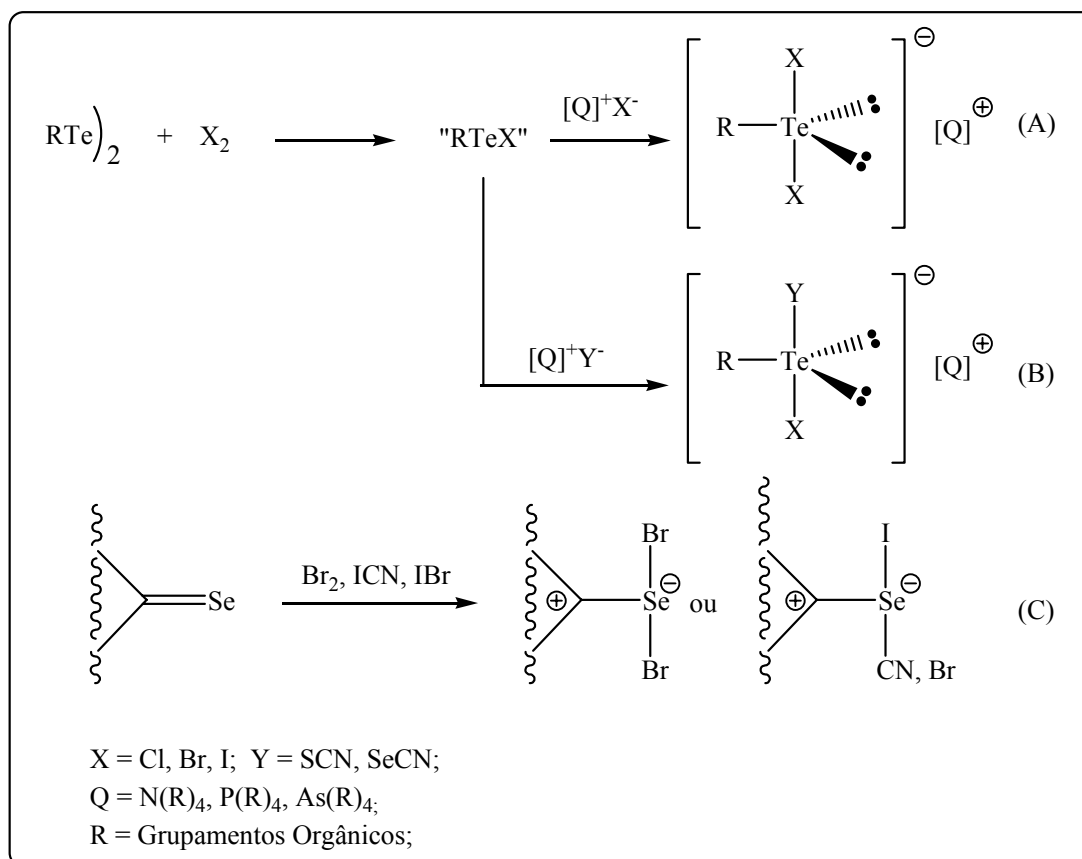
Figura 11. Estrutura molecular presente no estado sólido de 2-MeNCH₂C₆H₄SeN₃.

Esta molécula é estável à temperatura ambiente, acredita-se que esta estabilidade adicional é promovida pela presença da ligação intramolecular N(1)–Se(1) de 2,24Å.

A geometria de coordenação que envolve o átomo de selênio é em forma de “T” como esperado para derivados desta natureza, isso pode ser confirmado pelo ângulo N(1)–Se–N(2) de 172,40° e C_{ar}–Se–N(2) de 92,74°. Vale a destacar que este foi o primeiro exemplo de uma azida de organilselenila caracterizada por difração de raios-X descrita na literatura até o momento.

2.1.4 Haletos de organiteleratos Te(II).

Uma proposta para a obtenção de haletos de organitelerenila Te(II) que sejam bastante estáveis, consiste na geração de espécies de telúrio carregadas, o que é possível pela inserção de um segundo grupamento carregado negativamente na esfera de coordenação do átomo de telúrio. Um exemplo clássico é a reação de sais de amônio ou de pseudo-haletos com monoaletos de organitelerenila, e também por reação de halogênios com calcogenonas, conforme esquema 10 abaixo.



Esquema 10. Obtenção dos organodialoteluratos Te(II).

Mediante a rota A do esquema 10, Vikane e colaboradores prepararam³⁶ dois complexos de fórmula geral $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{PhTeIX}]$ ($X = \text{Br}, \text{I}$). Observou-se pela análise estrutural que o volumoso grupamento tetrafenilarsônio $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ impediu qualquer associação intermolecular através de ligações secundárias, ocasionando um empacotamento contendo apenas moléculas discretas na cela cristalina, conforme a figura 12.

³⁶ Vikane, O.; Hauge, S.; *Acta Chemica Scand.* **1983** (37) 723.

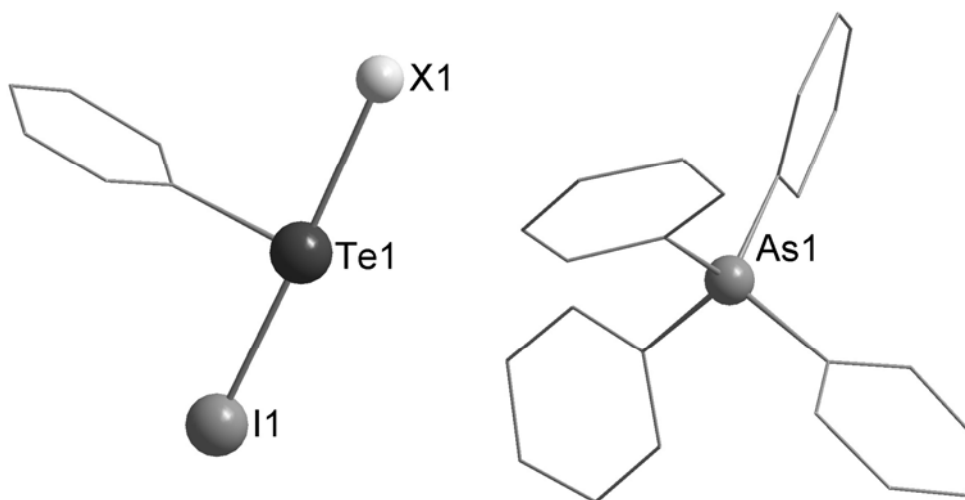


Figura 12. Representação da estrutura molecular do complexo $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{PhTeIX}]$.

Observando-se os ângulos formados entre $\text{I}(1)\text{--Te}(1)\text{--Br}(1)$ ($177,93^\circ$) e $\text{I}(1)\text{--Te}(1)\text{--I}(2)$ ($178,03^\circ$) verifica-se uma certa linearidade envolvendo os 3 centros. Estes complexos muitas vezes são denominados [10-E-3], pois são compostos hipervalentes que contém 10 elétrons presentes no centro de telúrio.

Seguindo este raciocínio, Du Mont e colaboradores investigaram a formação de espécies $[\text{RTeI}_2]^-$, frente a cátions tetraetilamônio³⁷, porém, neste caso, o grupamento orgânico seria mais volumoso ($\text{R} = 2,4,6\text{-triiisopropilbenzeno}$). Novamente nenhum contato intermolecular foi observado entre moléculas vizinhas no estado sólido, o que pode estar relacionado com o grande volume dos cátions $[\text{Et}_4\text{N}]^+$. A figura 13 representa somente a parte aniônica $[\text{RTeI}_2]^-$.

³⁷ Du Mont, W. W., Meyer, H.; Pohl, S.; *Chem. Ber.* **1992** (125) 761.

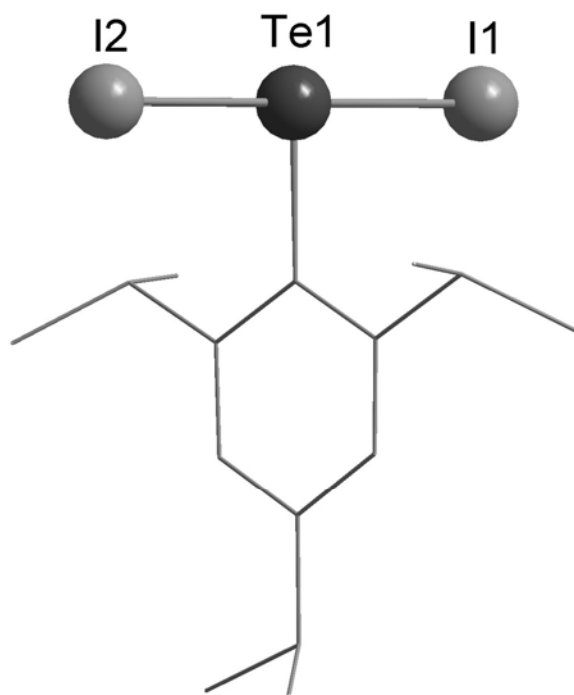


Figura 13. Representação do ânion [2,4,6-tri-isopropilbenzeno-TeI₂]⁻.

Observa-se a geometria em forma de “T” do átomo de Te(II), nesta estrutura, comprovada pela medição dos ângulos I(2)–Te(1)–I(1) de 179,8°, e C_{ar}–Te(1)–I(1), de 90,01°.

Recentemente Devillanova e colaboradores³⁸ investigaram a inserção de Br₂ em algumas selonas conforme a rota C do esquema 10, objetivando a formação de complexos hipervalentes de selênio. Da reação da *N,N*-dimetil-4-imidazolidina-2-selona com Br₂ foi possível isolar cristais apropriados a difração de raios-X, e sua estrutura molecular está representada na figura 14.

³⁸ Devillanova, F.A.; Aragoni, M.C.; Arca, M.; Isaia, F.; Verani, G.; *J. Eur. Inorg. Chem.* **2001** (7) 3122.

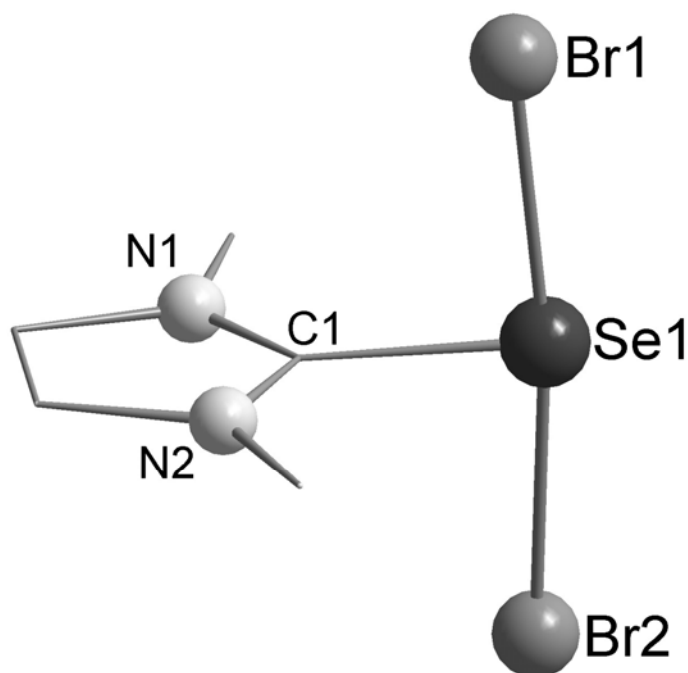


Figura 14. Representação da estrutura molecular do complexo sintetizado por Devillanova³⁸.

Pela observação da figura 14, e a análise dos ângulos que envolvem o centro de selênio, fica confirmado como previsto, uma geometria de coordenação em forma de “T”, típica dos complexos hipervalentes do tipo [10-E-3], com os ângulos Br(1)–Se(1)–Br(2) 172,81° e C(1)–Se(1)–Br(2) 87,43°.

Nesta mesma linha de raciocínio, Devillanova e colaboradores investigaram³⁹ a adição de ICN em *N,N*-dimetil-4-imidazolidina-2-selona. A análise dos dados cristalográficos do composto obtido, revelam que esta estrutura está relacionada através de um centro de inversão com uma molécula vizinha, formando com isso uma estrutura dimérica formada por fracas ligações secundárias Se...I, conforme mostra a figura 15 a seguir.

³⁹ Devillanova, F.A.; Aragoni, M.C.; Lippolis, F.; Grimaldi, P.; Demartin, F.; *J. Eur. Inorg. Chem.* **2004** 2363.

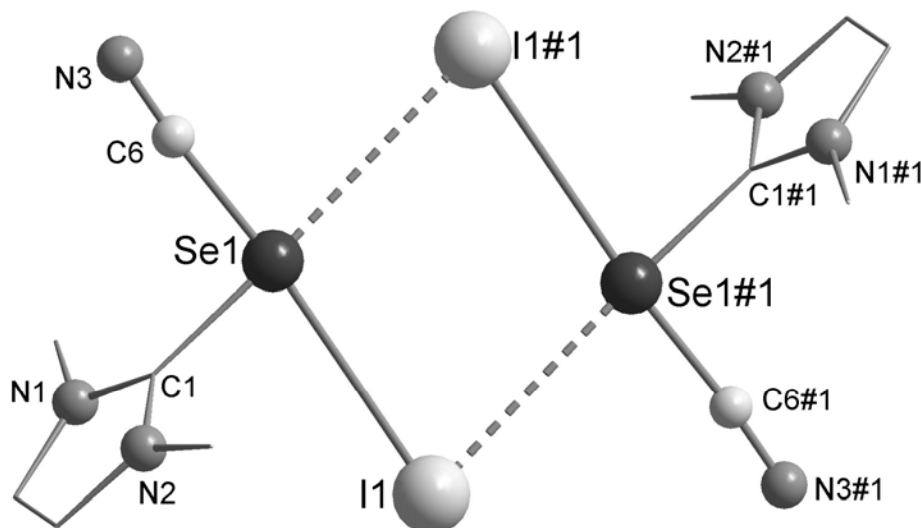


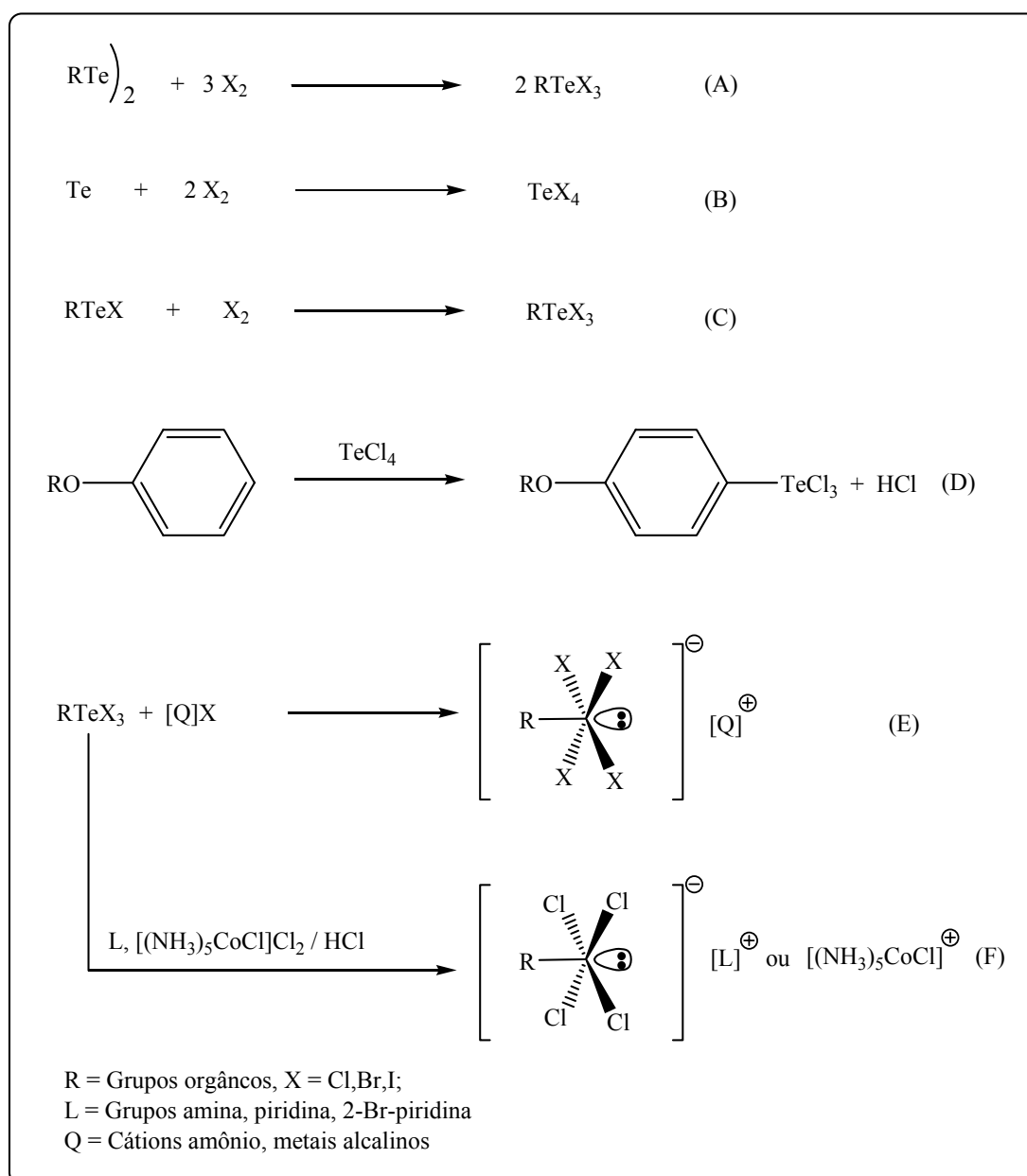
Figura 15. Projeção da estrutura dimérica com ênfase na ligação secundária $\text{Se}(1)\cdots(1)\#1$ de $3,42\text{\AA}$. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes ($\#1 = -x, 1-y, 1-z$).

Devido a algumas peculiaridades envolvendo as ligações na unidade $\text{I}-\text{Se}-\text{CN}$, os autores argumentam sobre a plausibilidade em se considerar esta espécie com um composto iônico tipo $[\text{RSeCN}]\text{I}$ ou simplesmente um composto hipervalente $[\text{RSe}(\text{I})\text{CN}]$.

Analisando-se a ligação $\text{Se}(1)-\text{I}(1)$, de $3,30\text{\AA}$, observa-se que ela é relativamente maior do que o esperado para uma ligação covalente $\text{Se}-\text{I}$, a qual teria um valor de $2,70\text{\AA}$. Embora o valor medido esteja dentro do limite para uma ligação de van der Waals, $4,1\text{\AA}^{18}$, este enlace (envolvendo $\text{Se}(1)-\text{I}(1)$) estaria sugerindo um certo caráter iônico ao composto. Estes resultados, juntamente com cálculos envolvendo a Teoria da Densidade Funcional (DFT) mostravam que o complexo não pode ser tratado como um composto puramente iônico. Mesmo que os estudos de DFT mostrem uma forte polarização da ligação $\text{Se}(1)-\text{I}(1)$, isto ainda indicaria um certo caráter hipervalente no átomo de $\text{Se}(1)$, o que é confirmado pela geometria em forma de “T” que o centro de selênio apresenta, com ângulos de ligação $\text{I}(1)-\text{Se}(1)-\text{C}(6)$ $176,8^\circ$ e $\text{C}(1)-\text{Se}(1)-\text{I}(1)$ de $87,8^\circ$. Em conclusão, o composto pode ser tratado como do tipo Doador-Aceptor entre o átomo de Se e o átomo de I , formando uma espécie $[\text{RSe}^{+\delta}(\text{CN})\cdots\text{I}^{-\delta}]$. As fracas ligações $\text{Se}(1)\cdots(1)\#1$ de $3,42\text{\AA}$ são as responsáveis pela organização dimérica entre duas moléculas vizinhas.

2.2 DERIVADOS DE Te(IV) PERTENCENTES À CLASSE DOS HALETOS DE ORGANITELURENILA.

Os derivados orgânicos e inorgânicos de Te(IV) que têm recebido mais atenção com respeito à síntese e análise estrutural no estado sólido são os trialeto de organitелurenila, os tetraaleto de telúrio, e ainda neste contexto, encontram-se os organil-tetraaloteluratos de formula geral $[R\text{TeX}_4]^-$ (R = Grupos orgânicos; X = Cl, Br, I), o esquema 11 reúne as principais rotas de síntese dos derivados de Te(IV).



Esquema 11. Síntese dos principais derivados de Te(IV) da classe dos haletos de organitелurenila.

Existe uma ampla gama de exemplos⁴⁰ de compostos pertencentes à classe dos haletos de organitellurenila Te(IV), e na maioria dos casos, há entre estes compostos bastante semelhança em termos estruturais. Discutiremos a seguir apenas alguns representantes desta classe de compostos.

Estudos sobre aspectos estruturais de uma grande variedade de haletos de organitellurenila Te(IV) têm revelado muitas particularidades a respeito de efeitos de ligações secundárias intermoleculares. Na maioria das estruturas que reúnem os compostos mencionados no esquema 11, observa-se um par isolado de elétrons que é estereoquimicamente ativo, isto é, o par eletrônico participa na hibridização do centro de telúrio(IV) e, desta maneira, ocupa uma posição estereoquímica efetiva e bem determinada. Porém, em cada caso particular, há ligações secundárias adicionais, que podem afetar o ambiente e a geometria geral ao redor do centro de telúrio(IV). De uma forma geral é muito comum observar-se ligações secundárias do tipo Te...X entre moléculas vizinhas, e estes contatos, em sua maioria completam o que conhecemos por segunda esfera de coordenação do átomo de Te(IV).

2.2.1 Trialeto de Organitellurenila Contendo Te(IV).

Os trialeto de organitellurenila contendo Te(IV) são conhecidos de longa data, e são os que apresentam maior riqueza em detalhes estruturais envolvendo a química supramolecular⁴¹. Para maior entendimento deste assunto, serão apresentados os exemplos mais relevantes que tratam deste importante tema.

Mediante a síntese envolvendo a rota A no esquema 11, avaliou-se a organização estrutural no estado sólido do composto tribrometo de 2-bifenitellurenila Te(IV), sintetizado por Knobler e McCullough⁴² em 1977. Pelos dados obtidos pela difração de raios-X observou-se a formação de uma espécie dimérica, associada por uma ligação secundária Te(1)...Br(2)#1 de 3,71 Å, a qual encontra-se dentro da soma dos raios de van der Waals Te-Br que são de 4,2 Å¹⁸. A representação do dímero formado encontra-se na figura 16, a seguir.

⁴⁰ Petragnani, N.; *Tellurium in Organic Synthesis*. Academic Press; San Diego, CA; **1994**.

⁴¹ Ionel, H.; Zukerman-Spector, J.; *Phosph. Sulfur and Silicon*. **2001** (171) 171.

⁴² Knobler, C.; McCullough, J.D.; *Inorg. Chem.* **1977** (16) 612.

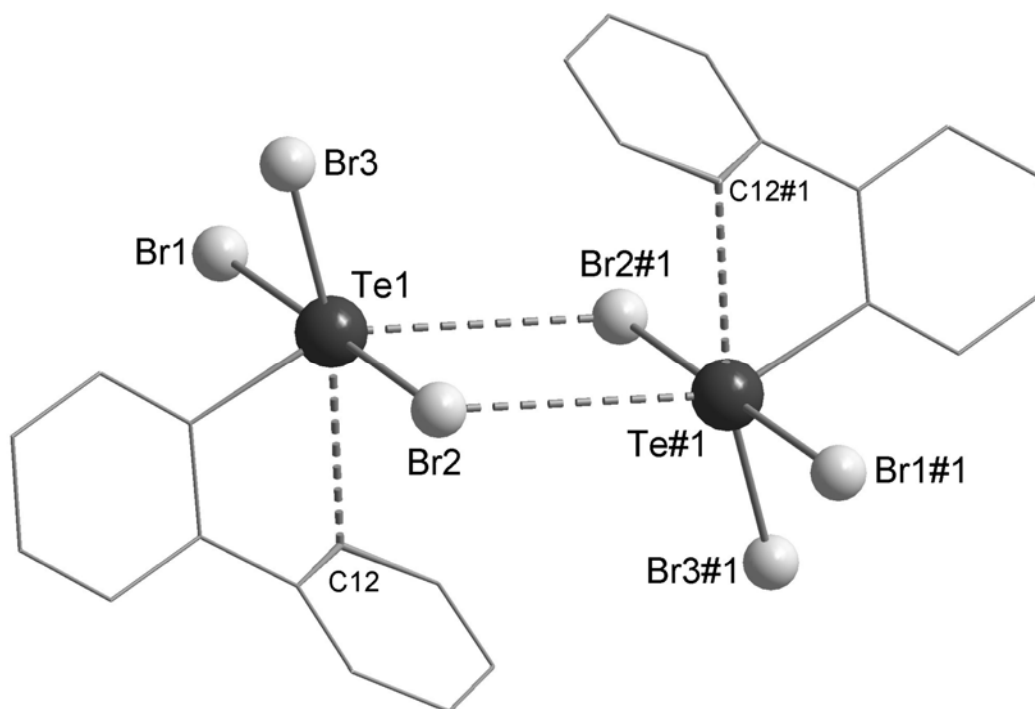


Figura 16. Projeção da estrutura dimérica enfatizando a ligação secundária $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2)\#1$ de $3,71\text{\AA}$ e a ligação $\text{Te}(1)\cdots\text{C}(12)$ de $2,94\text{\AA}$. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes ($\#1 = -1-x, -1-y, -z$).

Pela análise dos contatos inter e intramoleculares, observa-se que o átomo de $\text{Te}(\text{IV})$ apresenta uma geometria de coordenação octaédrica bastante irregular, confirmada pelos ângulos $\text{Br}(3)\text{--}\text{Te}(1)\text{--}\text{C}(12)$, de $168,5^\circ$, $\text{Br}(3)\text{--}\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2)\#1$, de $108,8^\circ$, e $\text{Br}(1)\text{--}\text{Te}(1)\text{--}\text{C}(12)$, de $88,1^\circ$. Esta geometria de coordenação sugere uma hibridização d^2sp^3 para o centro de telúrio, e esta distorção no poliedro de coordenação do átomo central pode estar associada com a repulsão entre o par eletrônico estereoquimicamente ativo, que se encontra isolado, e os demais átomos presentes no ambiente de coordenação do átomo de telúrio. Curiosamente, observou-se a presença de uma ligação $\text{Te}(1)\cdots\text{C}(12)$ de $2,94\text{\AA}$, que atua completando o ambiente coordenativo do átomo de $\text{Te}(\text{IV})$, contato este, que não pode ser desprezado, uma vez que se encontra dentro dos raios de van der Waals para uma ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{C}$ ($3,80\text{\AA}$).

Mais tarde, Bird e colaboradores⁴³ investigaram o comportamento estrutural de complexos de trialeto de alcoxi-feniltelurenila 4-EtO-C₆H₄TeX₃ (X = Cl, Br, I), representados nas figuras 17 e 18.

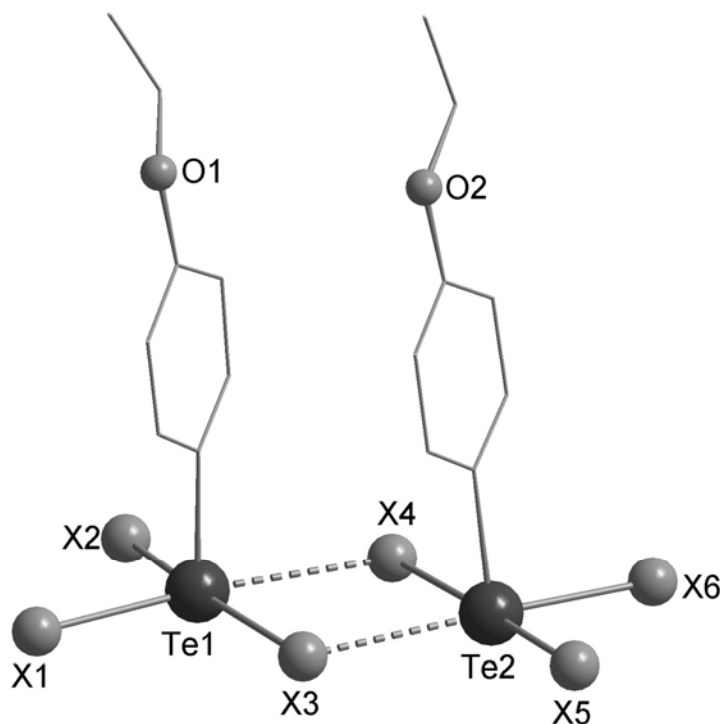


Figura 17. Representação genérica para os complexos 4-EtO-C₆H₄TeX₃ (X = Br, I), com ênfase para as ligações secundárias Te...X.

A figura 17 mostra uma organização dimérica não centrossimétrica entre as moléculas vizinhas; os contatos mais longos são responsáveis por essa associação, as distâncias de ligação têm os valores: Te(1)···Br(4) = 2,97Å e Br(3)···Te(2) = 2,94Å, enquanto as ligações Te(1)···I(4) e I(3)···Te(2) são de 3,27Å e 3,22Å respectivamente. A hibridização para o átomo de Te(IV) é d^2sp^3 , e a geometria da molécula é piramidal de base quadrada.

⁴³ Bird, H. P.; Kumar, V.; Pant, B.C.; *Inorg. Chem.* **1980** (19) 2487.

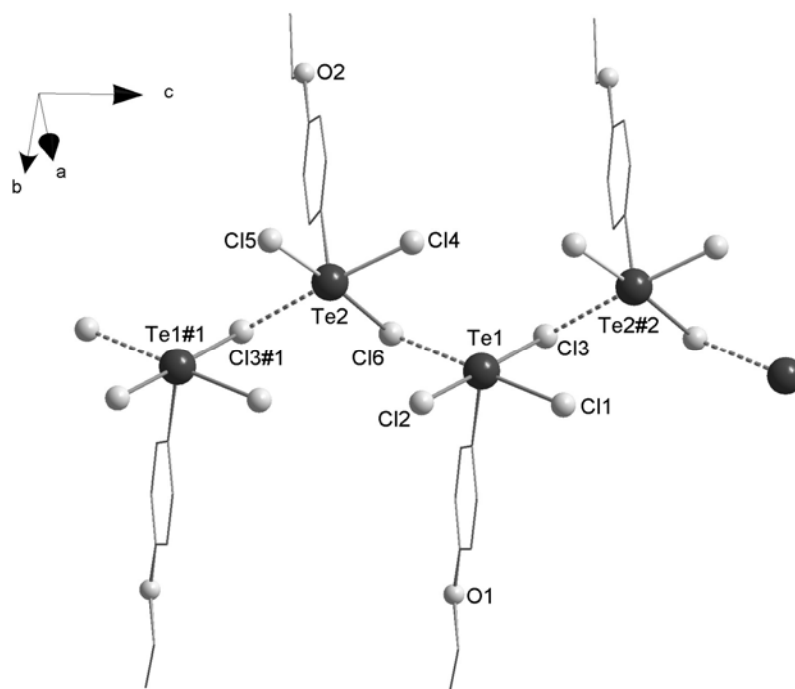


Figura 18. Projeção com ênfase nas ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ presentes na estrutura supramolecular estendida ao longo do eixo cristalográfico c . Operações de simetria para gerar átomos equivalentes ($\#1 x, y, 2-z$; $\#2 x, y, 2+z$).

A análise por difração de Raios-X revelou um comportamento diferenciado para o composto $4\text{-EtO-C}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$, na qual a unidade assimétrica consiste em um dímero não centrossimétrico associado por uma ligação secundária $\text{Cl}(6)\cdots\text{Te}(1)$ de $3,10\text{\AA}$. Ao mesmo tempo, este dímero associa-se com moléculas vizinhas através de uma ligação secundária $\text{Cl}(3)\cdots\text{Te}(2)\#2$ de $3,12\text{\AA}$, observando-se a formação de uma estrutura supramolecular unidimensional estendida ao longo do eixo cristalográfico c (figura 18).

Duas interessantes variações estruturais foram obtidas pela recristalização de PhTeI_3 ⁴⁴: as formas *cis*- PhTeI_3 e *trans*- PhTeI_3 são formadas em diferentes situações envolvendo os solventes em que são recristalizados. A notação *cis* e *trans*, refere-se aos grupamentos fenila estarem ou não no mesmo lado do plano formado pela unidade Te_2I_6 , a qual envolve a formação de dímeros centrossimétricos, como pode ser observado nas figuras 19 e 20 a seguir.

⁴⁴ Alcock, N.W.; Harrison, W.D.; *Inorg. Chem.* **1984** 869.

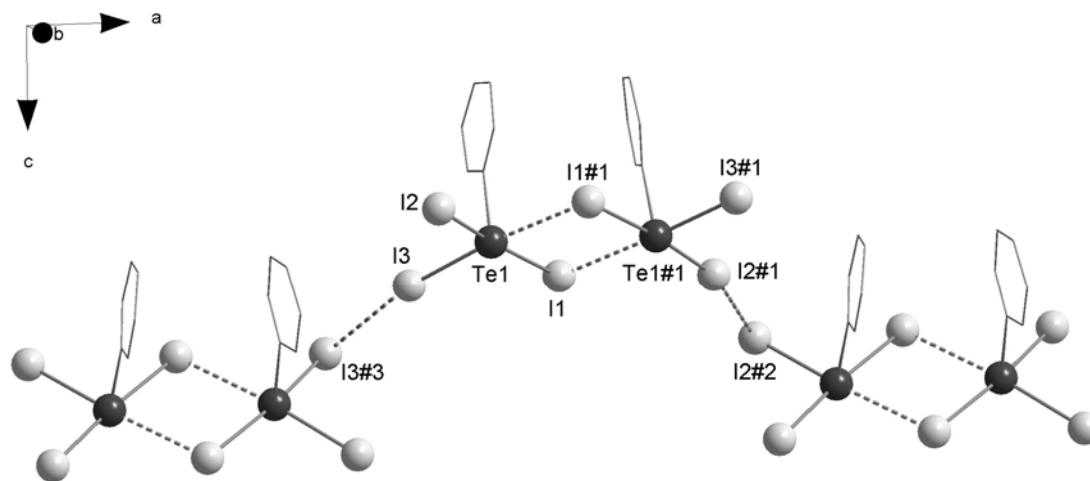


Figura 19. Projeção do composto *cis*-PhTeI₃ dando ênfase nas ligações secundárias Te⋯I e I⋯I presentes na estrutura supramolecular estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes (#1 $1-x, y, z$; #2 $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; #3 $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$).

No composto *cis*-PhTeI₃ observa-se a associação das unidades em dímeros que se conectam por uma ligação secundária Te(1)⋯I(1)#1 de 3,17Å, a qual encontra-se dentro dos limites dos raios de van der Waals (Te⋯I $R_w = 4,35\text{Å}$). Curiosamente, estes dímeros interagem com dímeros vizinhos através das ligações I(3)⋯I(3)#3 de 3,84Å e I(2)#1⋯I(2)#2 de 3,79Å, que também estão dentro da faixa para uma ligação secundária I⋯I ($R_w = 4,4\text{Å}$). Estas ligações estão diretamente relacionadas com o arranjo supramolecular do composto com crescimento unidimensional, neste caso, estendido ao longo do eixo cristalográfico *a*.

Quando observamos a estrutura da forma *trans*-PhTeI₃, (figura 20), notamos novamente a presença de dímeros centrossimétricos unidos por uma ligação Te(1)⋯I(1)#1 de 3,28Å, além de ligações I(3)⋯I(1)#2, de 3,88Å, e I(2)⋯I(1)#3 de 3,80Å. A diferença é que nesta estrutura, as ligações secundárias I⋯I são responsáveis por um crescimento bidimensional da mesma, o qual ocorre no plano cristalográfico *bc*.

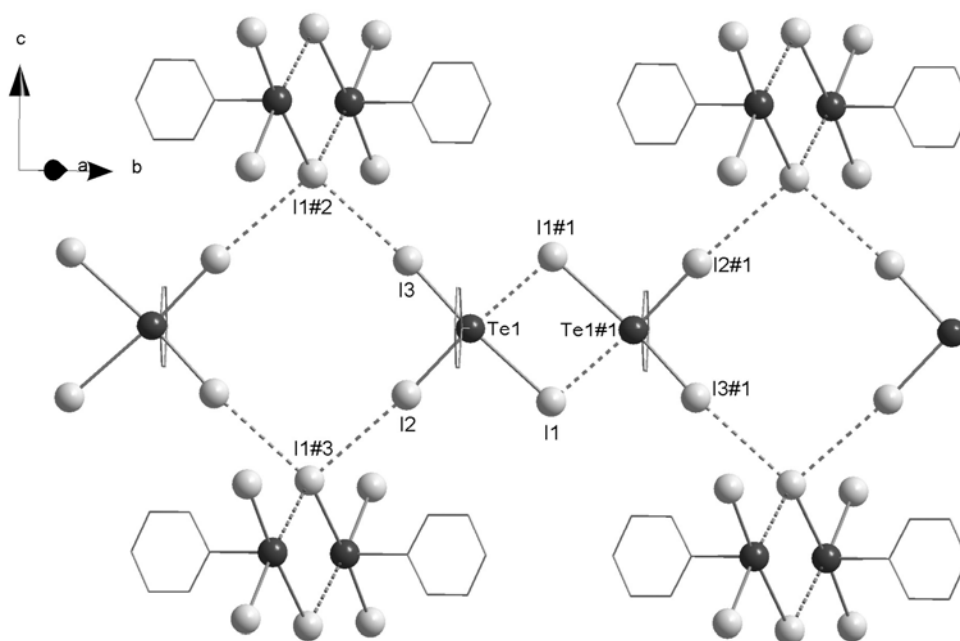


Figura 20. Projeção do composto *trans*-PhTeI₃ dando ênfase nas ligações secundárias Te...I e I...I presentes na estrutura supramolecular estendida ao longo do plano cristalográfico *bc*. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes (#1 $1-x, 1-y, z$; #2 $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; #3 $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$).

Em 2004 Lang e colaboradores⁴⁵, na intenção de avaliar o comportamento estrutural de tri-iodetos de organitellurenila com grupamentos bastante volumosos, sintetizaram o (2,4,6-Ph₃C₆H₂)TeI₃, que teve sua estrutura determinada por difração de raios-X, e cuja unidade assimétrica encontra-se representada na figura 21.

⁴⁵ Lang, E.S.; Ledesma, G. N.; Abram, U.; *J. Organomet. Chem.* **2004** (689) 2092.

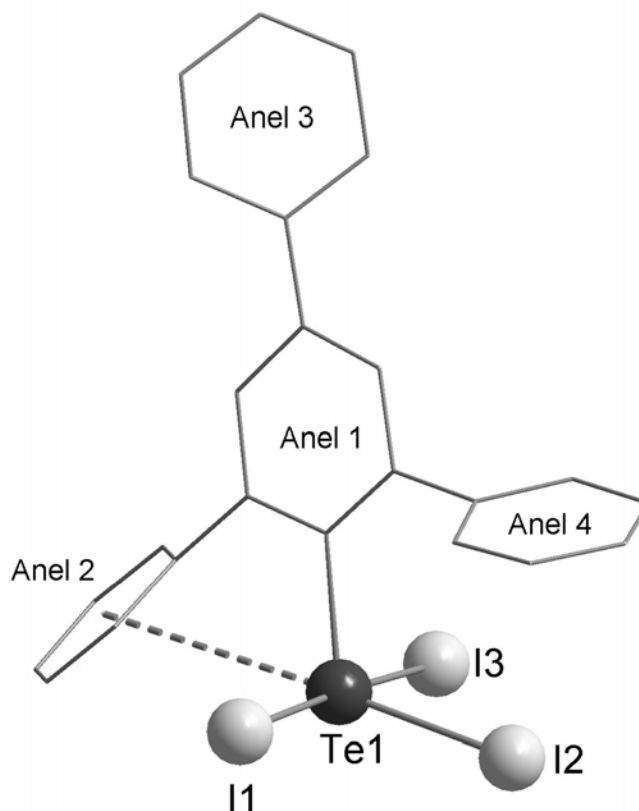


Figura 21. Estrutura molecular do composto $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{TeI}_3$.

Avaliando-se o ambiente que envolve o átomo de Te1 observou-se uma ligação de $3,78\text{\AA}$ entre o centróide do anel 2 e o átomo central; esta ligação secundária estaria completando a geometria de coordenação do átomo de Te1, uma pirâmide de base quadrada.

Quando uma análise mais detalhada é feita com intuito de localizar possíveis ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$ nesta estrutura, o que observa-se novamente é a formação de dímeros centrossimétricos unidos por ligações $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(3)\#1$, de $3,74\text{\AA}$, o que pode ser visto na figura 22.

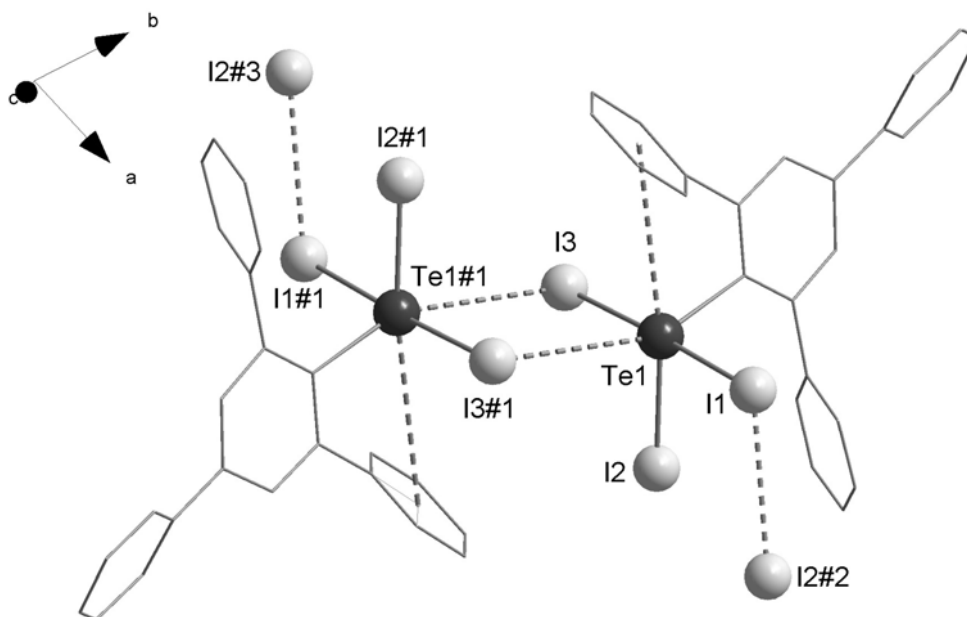


Figura 22. Projeção da estrutura dimérica formada por ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(3)\#1$ de $3,74\text{\AA}$. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes ($\#1 -x, -y, 2-z$; $\#2 1-x, -y, 2-z$; $\#3 -1+x, y, z$).

Avaliando-se nesta situação a esfera de coordenação do átomo de $\text{Te}(1)$ torna-se evidente a hibridização d^2sp^3 com geometria de coordenação octaédrica distorcida. Além dos ângulos mencionados acima, observa-se ainda um ângulo levemente agudo entre $\text{I}(3)\text{--}\text{Te}(1)\#1\text{--}\text{C}_{\text{ar}}$ de $155,2^\circ$. Observa-se também que estes dímeros associam-se com moléculas vizinhas por ligações $\text{I}(1)\cdots\text{I}(2)\#2$, de $3,58\text{\AA}$, conferindo a esta molécula uma estrutura supramolecular unidimensional estendida na direção cristalográfica a .

2.2.2 Organiltetraaloteluratos $\text{Te}(\text{IV})$.

Tetraaloteluratos $[\text{RTeX}_4]^-$, são sintetizados de maneira geral conforme as rotas E e F do esquema 11, e representam um vasto número de compostos com semelhanças bastante comuns, por este motivo apresentaremos apenas os exemplos mais relevantes detalhando as características estruturais que mais se assemelham com os compostos alvos deste trabalho.

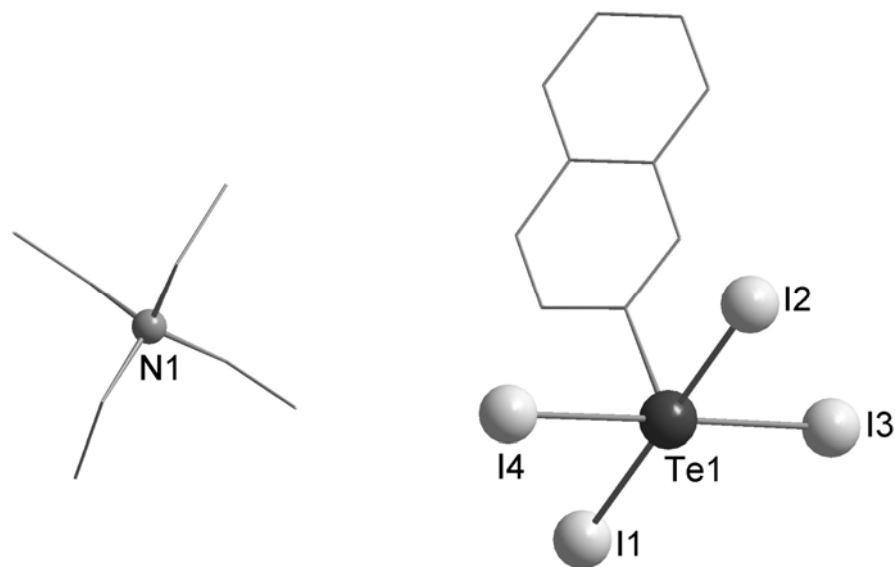
A tabela 3, reúne os principais compostos de fórmula geral $[\text{PhTeX}_3\text{Y}]^-[Q]^+$ reportados na literatura.

Tabela 3. Principais compostos de fórmula geral $[\text{PhTeX}_3\text{Y}][\text{Q}]^+$ ^{46,47,48,49}.

Grupo R	X	Y	$[\text{Q}]^+$
Ph, Me	Cl	Cl, Br	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$
Ph	Br	I	$(\text{Ph})_4\text{P}$
	I	Br, I	$(\text{Ph})_4\text{As}$
	Cl	Cl	Piridônio
4-EtOPh	Cl	Cl	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$
	Cl	Br	$(\text{Ph})_3\text{P}(\text{CH}_3)$
	I	I	$(\text{C}_4\text{H}_5)\text{N}$

De maneira geral, o que os autores propõem é que as unidades $[\text{PhTeX}_4]^-$ passam a ter maior dificuldade de associar-se quando cátions volumosos são utilizados como contra-íons, sugerindo então, que a organização das espécies negativas no estado sólido, tem uma relação com o tamanho das espécies carregadas positivamente.

Em alguns casos⁵⁰, mesmo assim, pode-se observar arranjos supramoleculares para a auto-organização dos ânions no estado sólido, como é o caso do composto $[\beta\text{-NatilTeI}_4][\text{Et}_4\text{N}]$, cuja estrutura molecular está representada na figura 23.

Figura 23. Estrutura molecular do composto $[\beta\text{-NatilTeI}_4][\text{Et}_4\text{N}]$.

⁴⁶ Irgolic, K.J.; *J. Organomet. Chem.* **1975** (103) 91.

⁴⁷ Krebs, B. P.; Paulat, V.; *Eur. Cryst. Meeting.* **1974** 238.

⁴⁸ Alcock, N.W.; Harrison, W.D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983** 2015.

⁴⁹ Lang, E.S.; Oliveira, G.M.; Ledesma, G.N.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005** (631) 1524.

Observando o centro de Te(IV) da figura 23, notamos uma geometria de coordenação em forma de pirâmide de base quadrada com ângulos de ligação $C_{ar}-Te(1)-I(2)$, de $90,7^\circ$ e $I(4)-Te(1)-I(3)$, de $178,6^\circ$ bem próximos do ideal, o que confere uma hibridização d^2sp^3 para o átomo de Te(IV), com o par de elétrons estereoquimicamente ativo mantendo-se isolado em posição trans ao ápice da pirâmide que está ocupado pelo átomo de carbono aromático do anel.

Quando observamos os contatos que envolvem a organização supramolecular (figura 24) formada pelos ânions $[\beta-NatilTeI_4]^-$, a situação modifica-se:

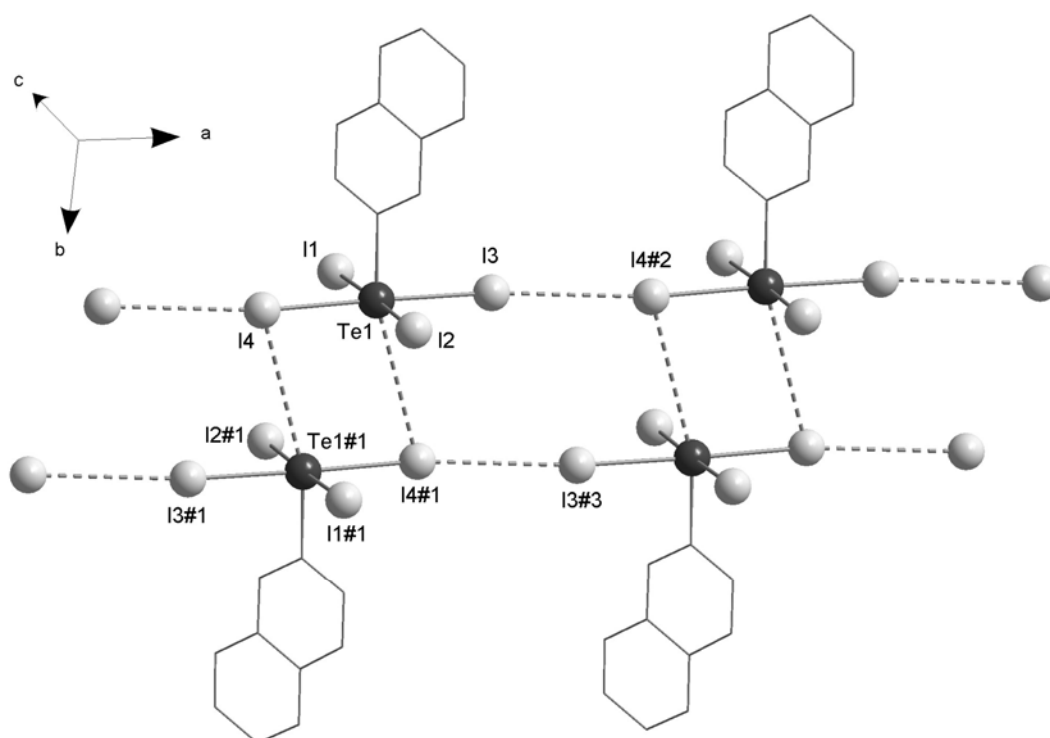


Figura 24. Projeção do composto $[\beta-NatilTeI_4][Et_4N]$ dando ênfase nas ligações secundárias $Te \cdots I$ e $I \cdots I$ presentes na estrutura supramolecular estendida ao longo do eixo cristalográfico a . Para clareza as unidades catiônicas foram omitidas. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes ($\#1$ $1-x, 1-y, -z$; $\#2$ $1+x, y, z$; $\#3$ $2-x, 1-y, -z$).

Nota-se que as unidades aniônicas se organizam em espécies diméricas através das ligações secundárias $Te(1) \cdots I(4)\#1$ de $4,10\text{\AA}$, as quais completam a geometria octaédrica do átomo de Te(IV). Ainda observa-se a presença das ligações $I(3) \cdots I(4)\#2$ com um comprimento de $3,95\text{\AA}$, que se repetem em todo o âmbito da estrutura

crystalina, caracterizando esta organização como um arranjo supramolecular estendido na direção cristalográfica a .

Investigações⁵⁰ a respeito da formação de complexos do tipo $[\text{PhTeX}_4][2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N}]$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) trouxeram novas informações no que tange a interação das unidades catiônicas e aniônicas. Como estes complexos são isoestruturais a estrutura molecular de ambos está representada de forma genérica na figura 25.

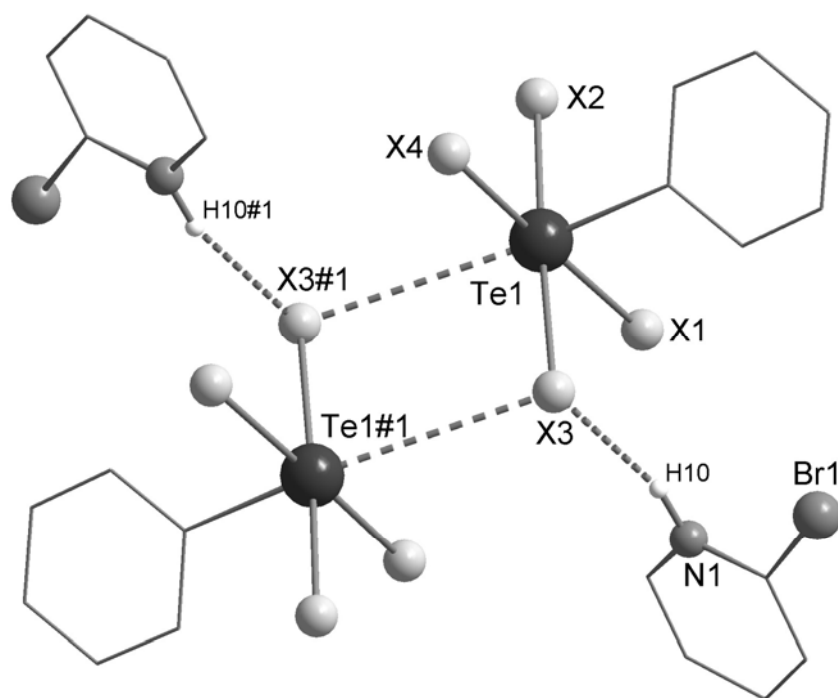


Figura 25. Representação genérica para os complexos $[\text{PhTeX}_4][2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N}]$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) dando ênfase para as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$ e ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{X}$. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes ($\# = -x, 1-y, 1-z$).

A unidade assimétrica é formada por uma espécie $[\text{PhTeX}_4]^-$ e uma espécie catiônica 2-Br-piridônio $[2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$. Estas duas unidades interagem entre si através de uma ligação de hidrogênio $\text{H}(10)\cdots\text{I}(3),\text{Br}(3),\text{Cl}(3)$ de $2,81\text{\AA}$, $2,57\text{\AA}$ e $2,36\text{\AA}$ respectivamente, ocorrendo a formação de um dímero centrosimétrico unido por ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(3)\#1,\text{Br}(3)\#1,\text{Cl}(3)\#1$ de $3,77\text{\AA}$, $3,63\text{\AA}$ e $3,59\text{\AA}$

⁵⁰ Lang, E.S.; Oliveira, G.M.; Fernandes, R.M.; Vázquez-Lopez, E.M.; *Inorg. Chem. Comun.* **2003** (6) 869.

respectivamente. Em todos os casos o átomo de telúrio apresenta uma geometria de coordenação octaédrica levemente distorcida com, ângulos bem próximos do ideal.

Um composto interessante, que mostra a possibilidade de espécies $[\text{PhTeCl}_4]^-$ estabilizar fragmentos que contêm metais de transição, foi sintetizado e caracterizado pela difração de raios-X⁵⁰, este complexo foi um dos primeiros exemplos da literatura com estas características, e sua estrutura está representada na figura 26, abaixo.

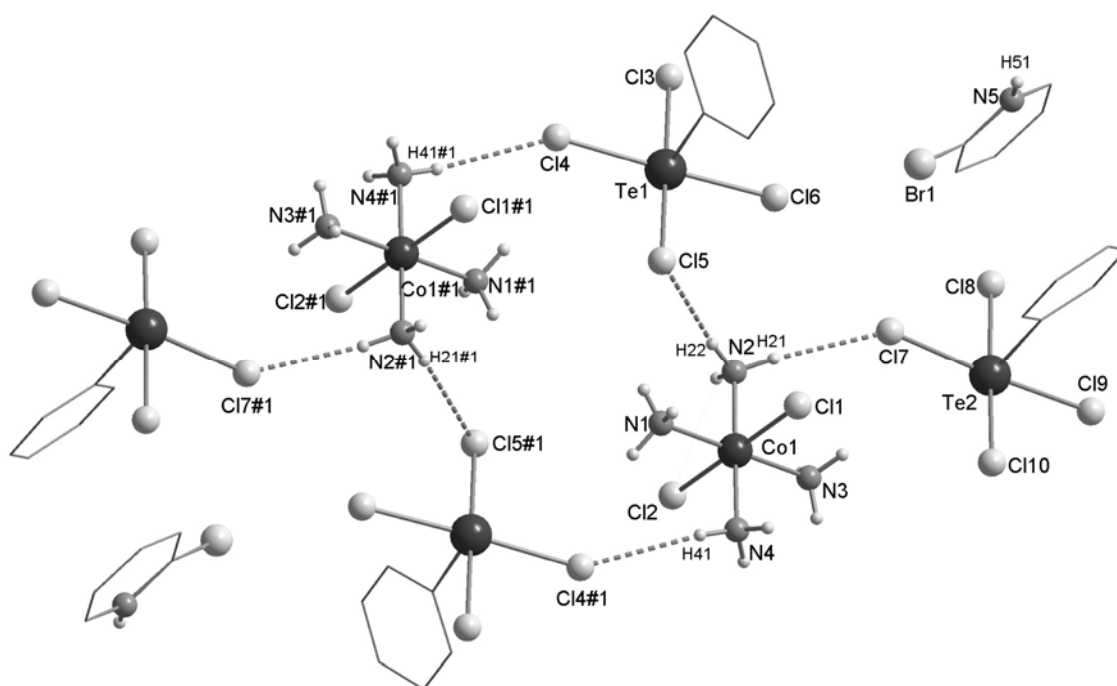


Figura 26. Projeção do composto $\{[(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)]\}[\text{PhTeCl}_4]^{50}$ dando ênfase nas ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{Cl}$ presentes na estrutura dimérica. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes ($\#1 -x, 1-y, -z$).

A unidade assimétrica consiste em duas unidades $[\text{PhTeCl}_4]^-$ estabilizadas por um cátion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]^+$ Co(III) e um cátion $[2\text{-Br-piridônio}]^+$, formando um sal complexo misto, ou sal duplo quanto ao cátion. Estas espécies interagem dentro da parte assimétrica por ligações de hidrogênio $\text{Cl}(7)\cdots\text{H}(21)$ de $2,59\text{\AA}$ e $\text{Cl}(5)\cdots\text{H}(22)$ de $2,72\text{\AA}$. A estrutura dimérica apresenta um centro de inversão e ligações $\text{H}(41)\cdots\text{Cl}(4)\#1 = 2,68\text{\AA}$. Não foram observadas interações secundárias entre átomos de telúrio e íons cloretos vizinhos, a geometria de coordenação para os átomos de telúrio são pirâmides de base quadrada, com os grupos fenila em posição apical. O átomo de cobalto(III)

apresenta uma geometria de coordenação octaédrica com quatro ligantes amônia em posição equatorial, e os dois íons cloretos ocupando as posições axiais formando entre si um ângulo de $179,7^\circ$.

2.3 Haletos de Organitелurenila com Estados de Oxidação Mistos.

Haletos de organitелurenila com estados de oxidação mistos representam uma classe de compostos bastante interessantes, e devido à grande escassez de exemplos de compostos desta natureza, ainda há inúmeras idéias e conceitos a serem fundamentados com respeito a este tema. Acredita-se⁵¹ que, em alguns casos, complexos envolvendo átomos presentes na mesma molécula com estados de oxidação diferentes podem, em certas condições apresentarem transferência de carga entre si, e em decorrência disto, produzir os chamados condutores moleculares. Para os derivados de telúrio com valência mista isto ainda é motivo de estudos e continua pouco investigado até o momento. A grande facilidade com que ocorrem reações de desproporcionamento, bem como a acentuada tendência que o átomo de telúrio apresenta a se oxidar de Te(II) à Te(IV) foram alguns dos motivos que fizeram acreditar na dificuldade de obter-se espécies envolvendo átomos de telúrio com estados de oxidação diferentes na mesma molécula.

O primeiro exemplo de composto envolvendo os haletos de organitелurenila com valência mista que foi caracterizado e publicado na literatura, foi sintetizado recentemente por Meyers e colaboradores⁵², e foi obtido como subproduto de reações que ocorriam para a preparação de filmes contendo ligas de Te–Se. A sua estrutura foi determinada por difração de raios-X em monocristal e está representada na figura 27.

⁵¹ Ferraro, J.R.; Williams, J.M.; *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, NY; **1987**.

⁵² Meyers, E.A.; Zingaro, R.A.; Pathirana, M.K.K.; Reibenspies, J.H.; *Acta Cryst.* **1991** (C47) 516.

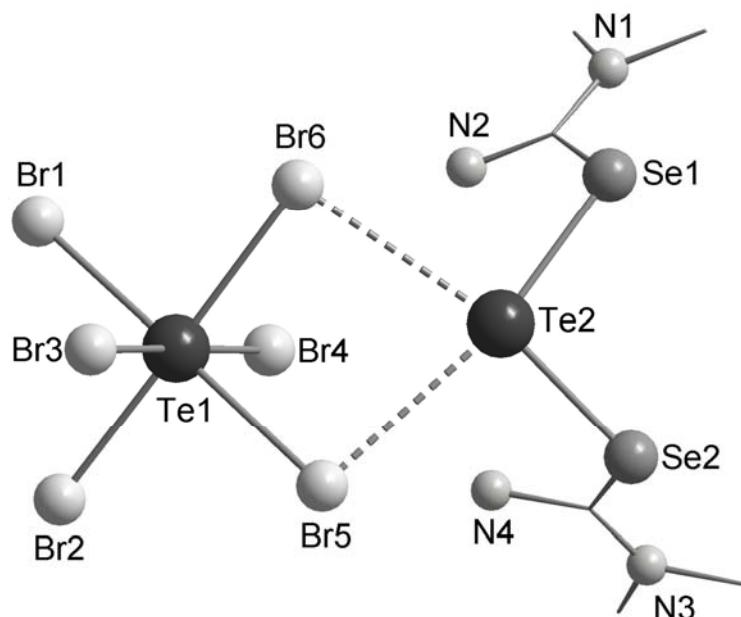
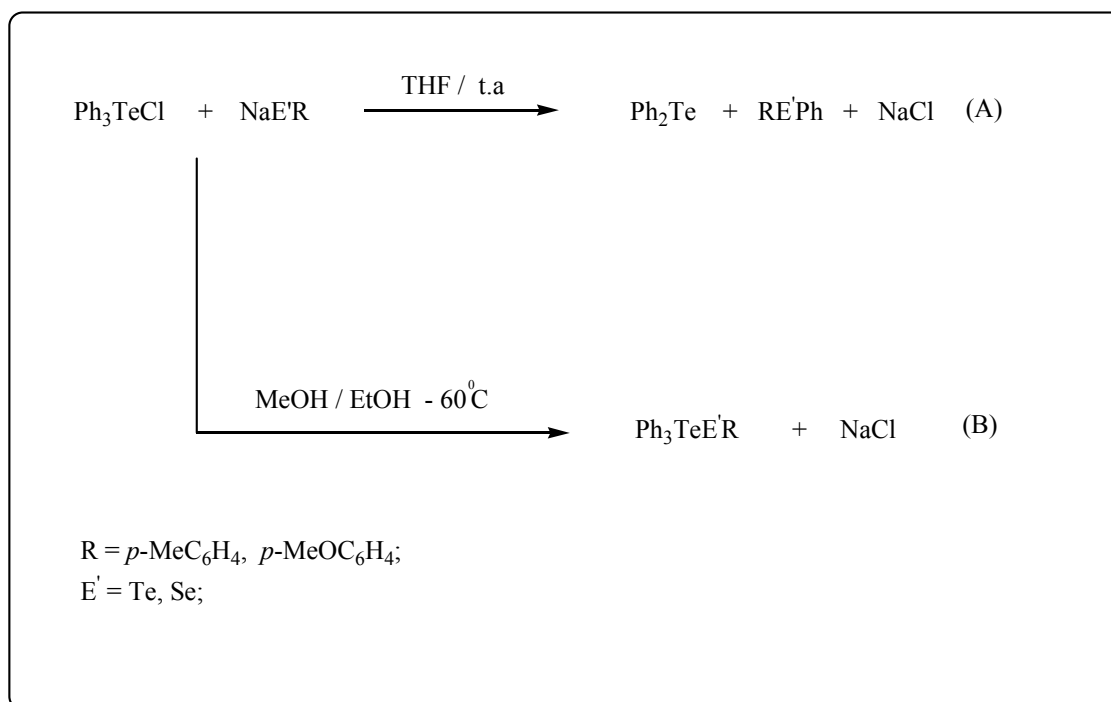


Figura 27. Estrutura molecular do complexo $[(\text{Me})_2\text{N}(\text{C})(\text{Se})\text{NH}_2]^{+2}[\text{TeBr}_6]^{-2}$, dando ênfase nas ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Br}$ ⁵².

Observa-se que o átomo de Te(II) está coordenado a duas moléculas de N,N-dimetilselenouréia e também formando duas ligações secundárias $\text{Te}(2)\cdots\text{Br}(5)$ de 3,27Å e $\text{Te}(2)\cdots\text{Br}(6)$ com valor de 3,31Å. O átomo de Te(2) apresenta uma geometria de coordenação aproximadamente quadrada planar com ângulos $\text{Br}(6)\text{--Te}(2)\text{--Se}(2)$ de 168,3° e $\text{Br}(5)\text{--Te}(2)\text{--Se}(1)$, de 168,7°. Levando-se em consideração os dois pares de elétrons estereoquimicamente ativos e isolados, e as duas ligações secundárias com os átomos de Br(5) e Br(6), o átomo de Te(2) tem uma hibridização d^2sp^3 . O átomo de Te(1) apresenta um estado de oxidação (+IV) formando quatro ligações covalentes com Br(1), Br(2), Br(3), Br(4) e duas ligações dativas coordenadas com Br(5) e Br(6), estas duas últimas, são em média, 0,018Å mais longas que as demais, o que é explicado pelo envolvimento destes átomos nas ligações secundárias com o átomo de Te(2). O átomo de Te(1) apresentaria uma hibridização d^3sp^3 , mas não se percebe grande influência na distorção do poliedro de coordenação, a qual, deveria ser ocasionada pelo par de elétrons isolado e estereoquimicamente ativo neste caso.

Du Mont e colaboradores⁵³ trabalhando em condições especiais conseguiram isolar e caracterizar por difração de raios-X mais dois exemplos de compostos envolvendo calcogênios com valência mista, a síntese obedece ao esquema 12 a seguir.

⁵³ Du Mont, W.W.; Jeske, J.; Jones, P.G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996** (35) 2653.



Esquema 12. Compostos de valência mista preparados por Du Mont e colaboradores.

Conforme o esquema acima, foram necessárias condições especiais para a síntese dos compostos, uma vez que, à temperatura ambiente, formava-se o teluroéter Ph_2Te e o respectivo telureto assimétrico. Com exceção dos compostos que envolvem o grupamento $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, os demais foram caracterizados por difração de raios-X à baixa temperatura, e como são compostos isoestruturais, estão representados de forma genérica na figura 28.

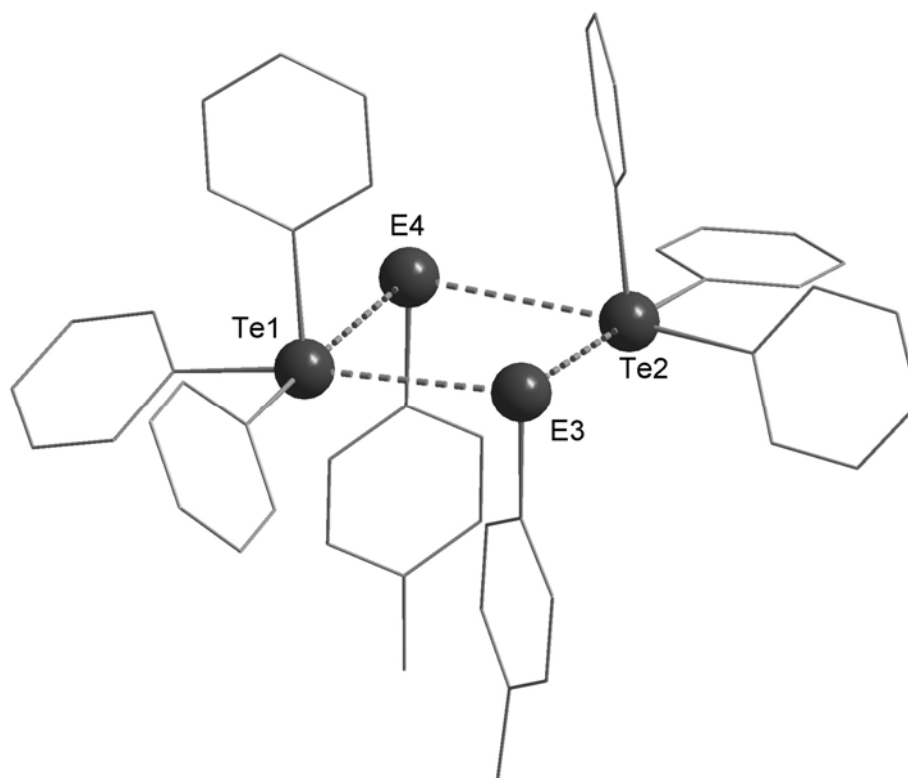


Figura 28. Representação genérica para os compostos de valência mista $[\text{Ph}_3\text{TeEC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^{53}$ dando ênfase para as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{E}$ ($\text{E} = \text{Te}, \text{Se}$).

Os estudos no estado sólido revelaram que os compostos associam-se através de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{E}$ formando dímeros não centrosimétricos. Os grupos com $\text{Te}(\text{IV})$ estão reunidos nas unidades trifeniltelurônio $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$ e os grupos com $\text{Te}(\text{II})$ estão localizados nas unidades calcogenolatos $[p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{E}]^-$. A parte central deste arranjo consiste na formação de um quadrado que envolve os quatro átomos de calcogênio, com ângulos $\text{Te}(4)\text{--Te}(1)\text{--Te}(3) = 87,5^\circ$ e $\text{Te}(1)\text{--Te}(3)\text{--Te}(2) = 93,5^\circ$, as ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{Te}(3)$ e $\text{Te}(1)\cdots\text{Se}(3)$ medem $3,52\text{\AA}$ e $3,32\text{\AA}$ respectivamente, e apresentam valores um pouco acima das ligações covalentes $\text{Te}\text{--Te}$ ($2,85\text{\AA}$) e $\text{Te}\text{--Se}$ ($2,60\text{\AA}$); as ligações secundárias $\text{Te}(2)\cdots\text{Te}(4)$ e $\text{Te}(2)\cdots\text{Se}(4)$ têm comprimentos de $3,59\text{\AA}$ e $3,27\text{\AA}$ respectivamente.

Finalmente, em 1998, Kumar e colaboradores⁵⁴ investigando reações de ditiocarbamatos de telúrio em meio ácido, sintetizaram o complexo $[\text{Te}^{\text{IV}}\{(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3\}_3[\text{Te}^{\text{II}}\{(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\}_2]\text{ClO}_4$, envolvendo o ligante N,N-ditilditiocarbamato e espécies catiônicas contendo um átomo de $\text{Te}(\text{II})$ e um átomo de

⁵⁴ Kumar, R.K.; Aravamudan, G.; Sivakumar, K.; Goldberg, I.; *Polyhedron* **1998** (17) 1659.

Te(IV). Estudos no estado sólido deste complexo revelaram características muito interessantes, e a estrutura molecular do complexo está representada na figura 29, abaixo.

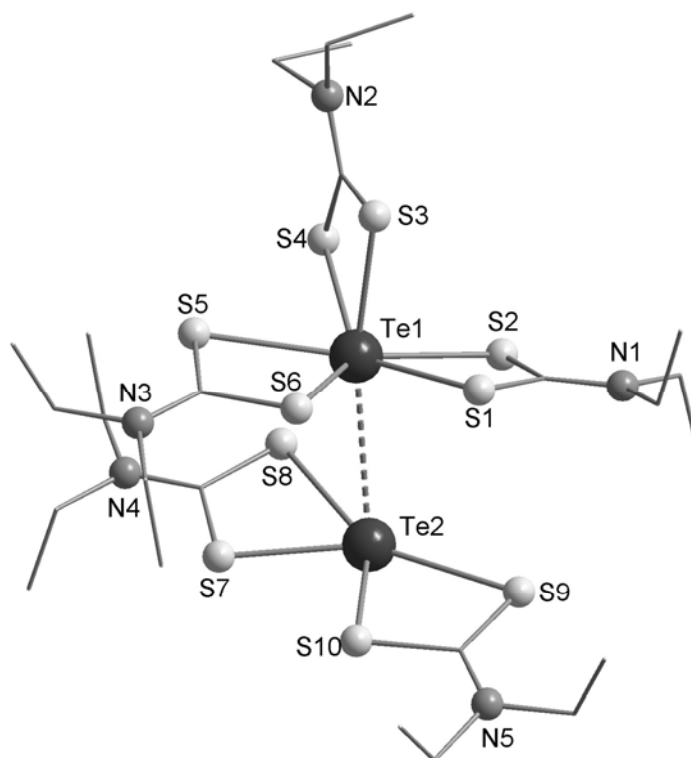


Figura 29. Estrutura do complexo $[\text{Te}^{\text{IV}}\{(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3\}][\text{Te}^{\text{II}}\{(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\}](\text{ClO}_4)^{54}$, para melhor clareza o ânion ClO_4^- foi omitido na projeção.

Pelo exame da figura, percebe-se claramente a formação de um complexo de valência mista, com o átomo de Te(1) com estado de oxidação IV e o átomo de Te(2) apresentando um estado de oxidação II. Este complexo é estabilizado por uma ligação secundária $\text{Te}(2)\cdots\text{Te}(1)$ de $3,35\text{\AA}$, onde o par de elétrons livres do átomo de Te(II) coordena-se a um orbital “d” vazio do átomo de Te(IV), conferindo a este uma geometria de coordenação na forma de uma bipirâmide de base pentagonal bastante irregular, como demonstram os ângulos $\text{Te}(2)\text{--}\text{Te}(1)\text{--}\text{S}(3)$, de $169,1^\circ$, $\text{Te}(2)\text{--}\text{Te}(1)\text{--}\text{S}(4)$, de $114,1^\circ$ e $\text{Te}(2)\text{--}\text{Te}(1)\text{--}\text{S}(1)$, com valor de $86,9^\circ$. Os autores sugerem que esta grande distorção é causada, sobretudo, pela formação dos anéis de quatro membros $[\text{Te}(1)\text{S}\text{--}\text{C}\text{--}\text{S}]$ e pela presença de um par de elétrons livres que ainda estaria ocupando uma posição no espaço de coordenação que envolve o átomo de Te(1). O átomo de Te(2) apresenta uma geometria de coordenação em forma de uma pirâmide de base quadrada também distorcida.

CAPÍTULO 3
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

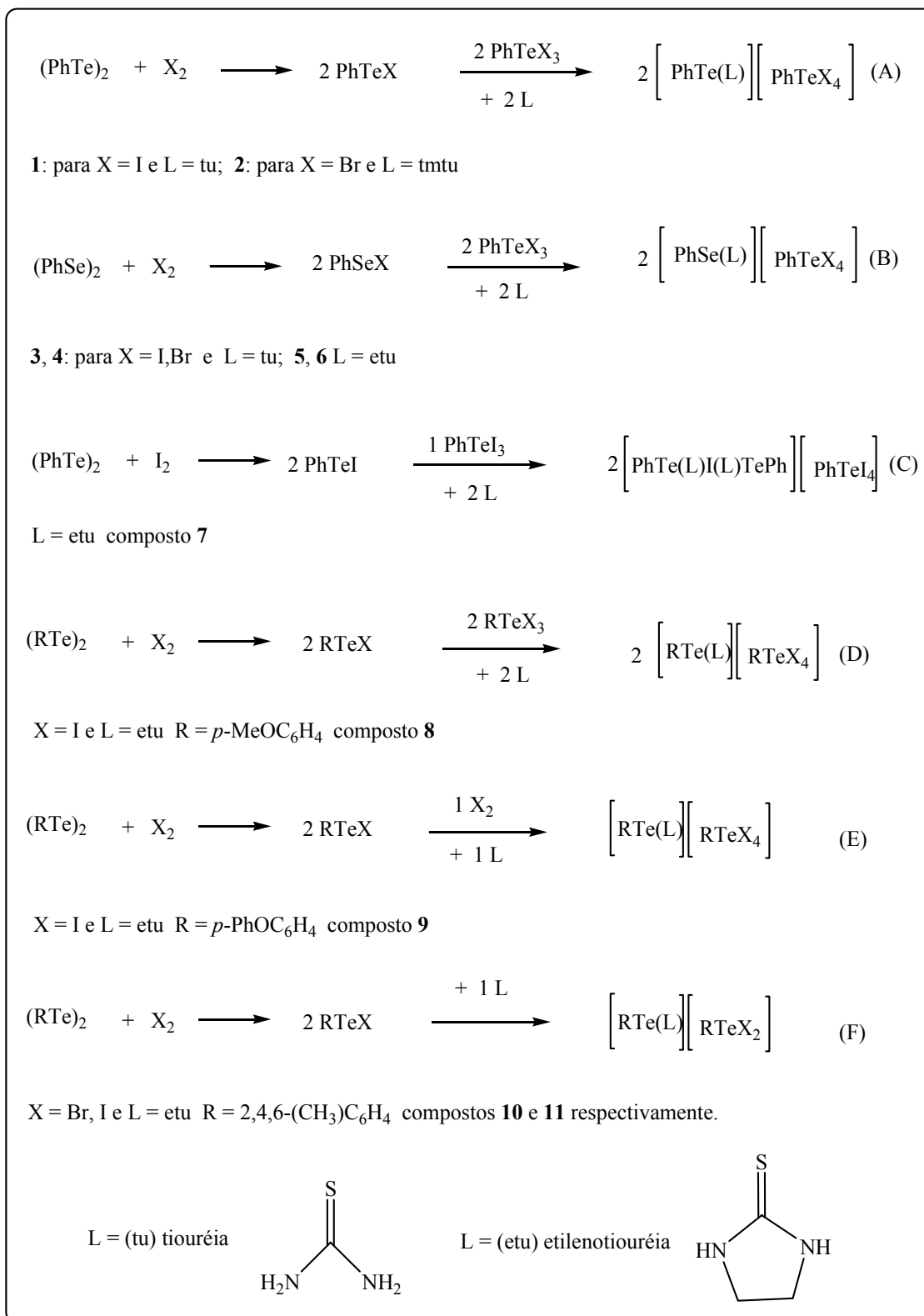
3.1 ASPECTOS GERAIS ENVOLVENDO A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas as principais observações e conclusões que este trabalho forneceu. De maneira geral, os aspectos relacionados com a cristalografia serão discutidos reunindo-se os compostos em grupos que apresentam semelhanças cristalográficas, simplificando desta maneira a forma de sua apresentação na discussão. Além dos 11 compostos que foram sintetizados e que estão representados no esquema 13 abaixo, dedicaremos mais um pequeno subtítulo, que está localizado no final deste capítulo, para a apresentação de mais três compostos que foram sintetizados e caracterizados, estes compostos estarão localizados em uma parte especial do texto, pois apresentam algumas características bastante peculiares principalmente no que tange a aspectos sintéticos.

Achamos necessário lembrar que os compostos **1** e **2** já foram sintetizados anteriormente por integrantes de nosso grupo de pesquisa, através de outra metodologia⁵⁵ diferente daquela descrita neste trabalho. A caracterização complementar destes compostos será apresentada no presente trabalho. As investigações que envolvem a síntese e caracterização de todos os 14 compostos sintetizados serão descritas a seguir.

O esquema 13 resume a metodologia sintética aplicada na obtenção dos 11 primeiros compostos, que de uma maneira geral seguem uma metodologia “*one-pot reaction*” onde os intermediários não são isolados, mas sim gerados *in situ* no decorrer da reação. A primeira etapa reacional envolve uma inserção oxidativa de halogênio na ligação calcogênio–calcogênio e formação de um intermediário de Te(II) ou Se(II), após segue-se com a complexação deste intermediário por um ligante (base de Lewis) com formação de espécies de calcogênios tricoordenadas RE(L)X. A seguir adiciona-se uma espécie eletrofílica de Te(IV), como RTeX₃ afim de capturar o átomo de halogênio presente no intermediário RE(L)X, formando com isso ânions bastante estáveis, os tetraaloteluratos [RTeX₄]⁻. Os compostos **10** e **11** não representam exemplos de complexos de valência mista, porém devido à semelhança sintética serão discutidos juntamente com os demais exemplos.

⁵⁵ Ledesma, G.N.; *Síntese e Análise Estrutural de novos Haletos de Te(IV)*; Tese de Doutorado, UFSM, Santa Maria BR. **2004**.



Esquema 13. Representação generalizada da síntese dos 11 primeiros compostos sintetizados.

3.1.1 Determinação das Estruturas Cristalinas dos Compostos Sintetizados.

As estruturas dos 14 compostos foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97⁵⁶. Os refinamentos foram efetuados com o pacote de programas SHELXL-97⁵⁷, 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. Para o composto **14**, que será discutido na parte final deste capítulo, os átomos de hidrogênios foram localizados no mapa de densidades eletrônicas (mapa de Fourier). As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND⁵⁸ e ORTEP⁵⁹. As tabelas 15-19 presentes no capítulo 5 reúnem as informações da coleta de intensidades e dados do refinamento das estruturas cristalinas de todos os compostos sintetizados.

A análise das intensidades de difração coletadas para todos os compostos sintetizados revela a ausência de extinções sistemáticas na classe integral (hkl) de reflexões, com isto permite-se deduzir uma cela unitária pertencente ao tipo de Bravais primitivo (P) para todos os complexos.

As celas primitivas exibidas pelos compostos **1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 e 13** pertencem ao sistema cristalino Triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$ (Nº 2 da International Tables for Crystallography⁶⁰). Este grupo espacial apresenta como único operador de simetria centros de inversão localizados nos vértices e centros das arestas da cela unitária. Os compostos **4, 12 e 14** pertencem ao sistema cristalino Monoclínico e apresentam uma simetria de Laue $2/m$, o composto **4** pertence ao grupo espacial $P2_1$ (Nº 4), já os compostos **12 e 14** tem vinculados os grupos espaciais $P2_1/n$ e $P2_1/c$ respectivamente. A escolha do grupo espacial não padrão $P2_1/n$ para o composto **12** deve-se ao fato de que o ângulo monoclínico β fica mais próximo do valor de 90° (os grupos espaciais $P2_1/n$ e

⁵⁶ Sheldrick, G.M.; *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Gottingen, Alemanha, **1997**.

⁵⁷ Sheldrick, G.M.; *SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Gottingen, Alemanha **1997**.

⁵⁸ Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999** (32) 1028. (DIAMOND: Visual Crystal Structure)

⁵⁹ Farrugia, L.J.; ORTEP 3 Program for Ellipsoid do Crystal Structures.; *J. Appl. Cryst.* (30) **1997**..

⁶⁰ Hann, T.; *International Tables for Crystallography, Vol A: Space Group Symmetry*, 2nd ed. D. Reiel Publishing, Dordrecht, Países Baixos, **1987**.

$P2_1/c$ diferem apenas nas coordenadas tomadas como referência, que por sua vez mudam a disposição dos elementos de simetria, mas são simetricamente equivalentes como mostra a figura 30).

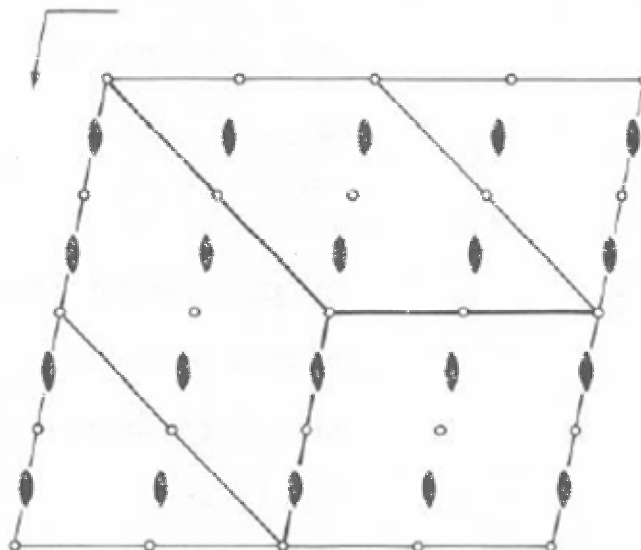


Figura 30. Projeção no plano cristalográfico ac (direção $[010]$) de uma cela monoclinica com simetria de Laue $2/m$, mostrando os operadores de simetria e as duas possibilidades de escolha para a cela unitária: $P2_1/c$ e $P2_1/n$.

Os compostos **10** e **11** pertencem ao sistema cristalino ortorrômbico grupo espacial $P2_12_12_1$ (Nº 19) possuindo uma simetria de Laue mmm . As demais relações entre conteúdos de cela e operadores de simetria vinculados as respectivas celas, serão discutidas de forma didática para alguns exemplos selecionados estrategicamente no decorrer da discussão dos diversos compostos.

As condições de extinção que permitiram a ordenação dos compostos aos seus respectivos grupos espaciais estão apresentadas nas tabelas 4, 5, 6 e 7 a seguir.

Tabela 4. Condições de extinção pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$ (Nº 14).

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação/Direção Cristalográfica
Integral	hkl	-	Tipo Bravais P
Serial	0k0	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Zonal	h0l	$l = 2n + 1$	$c / [010]$

Tabela 5. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial alternativo $P2_1/n$ (Nº 14) sistema cristalino monoclinico.

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação/Direção Cristalográfica
Integral	hkl	-	Tipo Bravais P
Serial	0k0	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Zonal	h0l	$h+l = 2n + 1$	$n / [010]$

Tabela 6. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (Nº 19) sistema cristalino Ortorrômboico.

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação/Direção Cristalográfica
Integral	hkl	-	Tipo Bravais P
Serial	0k0	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Serial	h00	$h = 4n + 1$	$4_1 / [0101]$

Tabela 7. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial $P2_1$ (Nº 4), sistema cristalino monoclinico.

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação/Direção Cristalográfica
Integral	hkl	-	Tipo Bravais P
Serial	0k0	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$

3.1.2 Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares e a Química Supramolecular.

Após a determinação das estruturas cristalinas, conforme descrito no início deste capítulo, passaremos a analisar e discutir os compostos dando ênfase as relações existentes entre as características cristaloquímicas e as investigações que se referem à análise de arquiteturas supramoleculares e ligações secundárias que poderão emergir desta análise.

As unidades assimétricas de **1** e **2** estão representadas nas figuras 31 e 32 respectivamente, as quais contêm exatamente a unidade molecular para estes dois compostos.

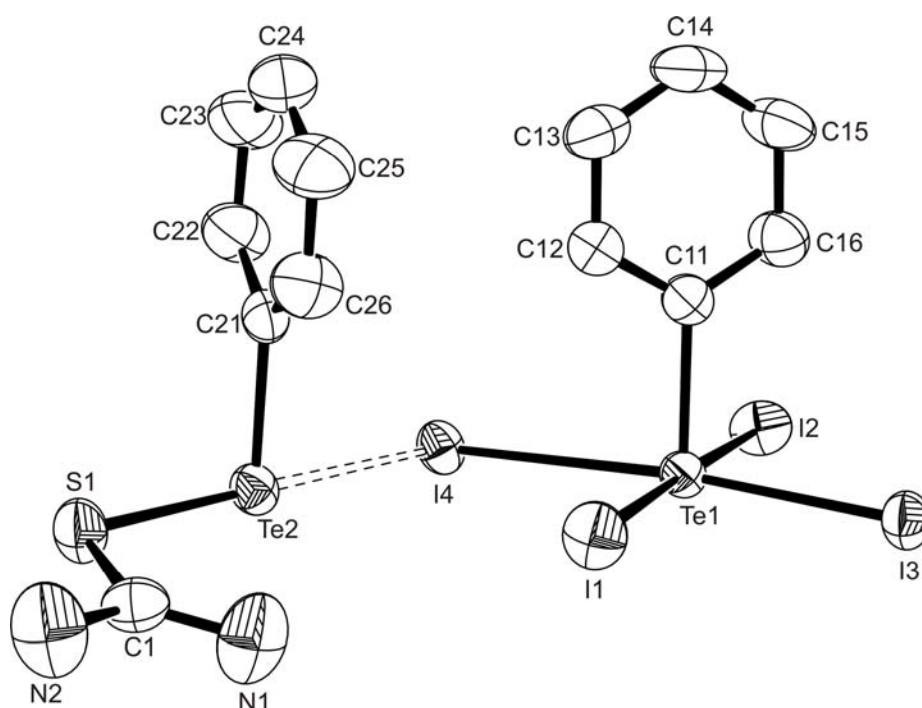


Figura 31. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **1** dando ênfase à ligação secundária Te(2)···I(4). Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

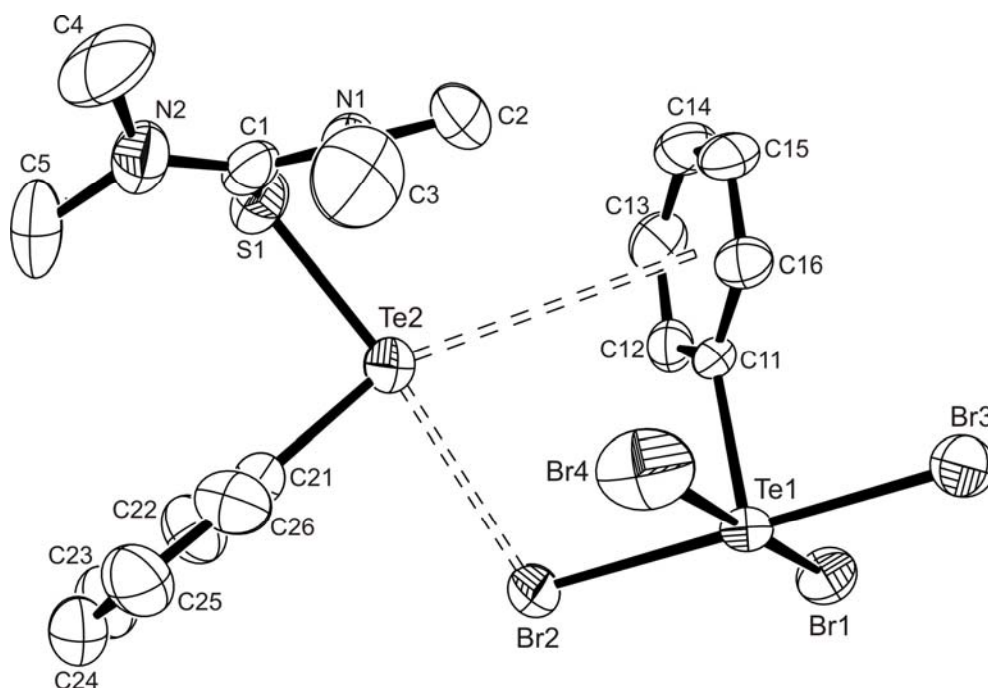


Figura 32. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **2** dando ênfase as ligações secundárias $\text{Te}(2)\cdots\text{Br}(2)$ e $\text{Te}(2)\cdots\pi$. Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Estes dois compostos representam exemplos de complexos com estados de oxidação mistos, onde o átomo de $\text{Te}(\text{II})$ encontra-se na unidade carreadora da carga positiva, podendo ser tratado como um cátion telurônio, e o átomo de $\text{Te}(\text{IV})$ integra o ânion feniltetraalotelurato. Avaliando-se a esfera de coordenação dos átomos de $\text{Te}(\text{II})$ para estes dois compostos, observa-se que no composto **1** o átomo de $\text{Te}(2)$ tem uma hibridização dsp^3 e, apresenta uma geometria de coordenação em forma de “T”, levando-se em consideração a ligação secundária $\text{Te}(2)\cdots\text{I}(4)$ de $3,1687(8)\text{\AA}$, o ângulo formado entre $\text{S}(1)\text{--}\text{Te}(2)\text{--}\text{I}(4)$, de $176,11(5)^\circ$, e o ângulo $\text{S}(1)\text{--}\text{Te}(2)\text{--}\text{C}(21)$, com valor de $91,93(18)^\circ$. Para o composto **2** o átomo de $\text{Te}(2)$ apresenta uma hibridização d^2sp^3 e uma geometria de coordenação quadrada planar com uma certa irregularidade o que é comprovado pela análise dos ângulos $\text{S}(1)\text{--}\text{Te}(2)\text{--}\text{Br}(2)$, de $173,38(7)^\circ$ e $\text{C}(21)\text{--}\text{Te}(2)\text{--}\pi$, de $155,50(5)^\circ$, e $\text{Br}(2)\text{--}\text{Te}(2)\text{--}\pi$ com o valor de $77,33(7)^\circ$. A tabela 8, reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para os compostos **1** e **2**.

Tabela 8. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para os compostos **1** e **2**.

Comprimentos de Ligação	1	Comprimentos de Ligação	2
S(1)-Te(2)	2,4924(18)	Br(1)-Te(1)	2,6446(15)
Te(1)-I(3)	2,7953(7)	Br(2)-Te(1)	2,7728(14)
Te(1)-I(1)	2,9053(8)	Br(2)-Te(2)	3,1757(13)
Te(1)-I(2)	2,9519(8)	Br(3)-Te(1)	2,6300(13)
Te(1)-I(4)	2,9651(7)	Br(4)-Te(1)	2,7090(16)
Te(1)-I(4)#1	3,7602(12)	Te(1)-Br(3)#1	3,8471(13)
Te(2)-I(4)	3,1687(8)	Te(2)-S(1)	2,455(3)
Ângulos de Ligação	1	Ângulos de Ligação	2
S(1)-Te(2)-I(4)	176,11(5)	Br(3)-Te(1)-Br(1)	90,49(5)
C(21)-Te(2)-S(1)	91,93(18)	S(1)-Te(2)-Br(2)	173,38(7)
C(11)-Te(1)-I(4)#1	174,07(17)	C(21)-Te(2)- π	155,50(5),
I(3)-Te(1)-I(4)	174,499(18)	C(11)-Te(1)-Br(3)#1	159,4(2)
C(11)-Te(1)-I(4)	90,52(17)	Br(3)-Te(1)-Br(1)	90,49(5)

Operações de simetria: **1** #1 = 1-x, 1-y, 1-z; **2** #1 = -1-x, 1-y, 1-z;

Podemos observar que o átomo de Te(II) em **2**, apresenta duas ligações secundárias, uma entre Te(2)⋯Br(2) de 3,1757(13)Å (com valor acima dos raios covalentes 2,6-2,7Å, porém dentro da soma dos raios de van der Waals 4,0Å), e outra ligação com o centróide do anel aromático Te(2)⋯ π de 3,577(8)Å, o qual situa-se um pouco abaixo dos valores 3,75Å e 3,78Å^{7,46}, já mencionados anteriormente.

Observando as características das ligações que envolvem a unidade S-Te-X para estes dois compostos, poderíamos tecer algumas considerações a respeito da natureza destes complexos, tal como o fizeram Aragoni e colaboradores³⁹. A dúvida estaria em se tratar estes compostos como sendo puramente de natureza iônica [RTe(L)][RTeX₄], ou como complexos tipo transferência de carga (CT), oriundos de interações Doador-Aceptor. Pela análise das distâncias das ligações Te(2)⋯I(4) de 3,1687(8)Å e Te(2)⋯Br(2), de 3,1577(13)Å observa-se que elas apresentam valores acima daqueles correspondentes a ligações covalentes, no entanto encontram-se bem abaixo das interações de van der Waals (4,35Å e 4,0Å respectivamente), sugerindo uma certa polarização das ligações Te-I e Te-Br, o que configuraria um caráter iônico aos

compostos **1** e **2**. Entretanto, Aragoni já havia demonstrado através de estudos envolvendo a Teoria da Densidade Funcional (DFT) que, embora compostos desta natureza apresentem uma certa polarização da ligação E–X, não podem ser tratados puramente como pares iônicos, pois ainda possuem caráter hipervalente. No estado sólido, isto é confirmado pela geometria em forma de “T” descrita anteriormente, e a quase linearidade da ligação que envolve estes três centros. Na seqüência da discussão será visto que quanto maior for o comprimento da ligação secundária envolvendo Te(II) ou Se(II)···X mais o ângulo envolvendo os centros S–E–X se afasta de 180°.

Em vista do exposto, os compostos **1** e **2** podem ser tratados como produtos de natureza Doador-Aceptor entre os átomos de halogênio I(4) e Br(2) e os fragmentos [PhTe(L)], nos quais possivelmente o átomo de halogênio atua como doador de densidade eletrônica para o orbital molecular localizado no eixo S–Te, formando um complexo do tipo [PhTe^{+δ}(SR)···X^{-δ}], idêntico ao produto de Aragoni, [RSe^{+δ}(CN)···I^{-δ}]. Embora estes compostos apresentem no estado sólido, todos os requisitos^{26,27} para serem tratados como compostos de transferência de carga (*CT complex*), veremos mais adiante, em discussões sobre seu comportamento em solução que isso não será verificado.

Avaliando-se as interações intermoleculares referentes à química supramolecular destes compostos, e tendo em vista os conceitos de ligações secundárias, bem como as explicações sobre tectons, feitas na introdução deste trabalho, podemos tratar as unidades [RTeX₄]⁻ presentes nos compostos sintetizados, como sendo unidades tectônicas, que muitas vezes serão responsáveis pela auto-organização supramolecular destes complexos no estado sólido.

Observando a figura 33, percebe-se que as moléculas do composto **1** associam-se em dímeros que estão relacionados através de um centro de inversão; os contatos responsáveis por esta associação envolvem uma ligação secundária de Te(1)···I(4)#1, de 3,760Å a qual ocorre entre duas unidades tectônicas [RTeI₄]⁻.

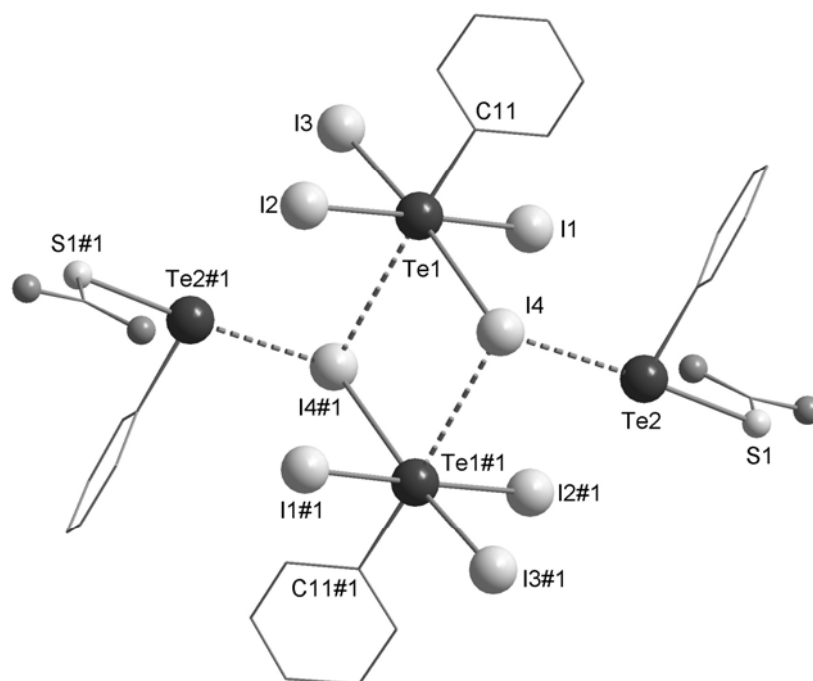


Figura 33. Projeção da estrutura dimérica enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(4)\#1$ de $3,7602(12)\text{\AA}$ entre os téctons $[\text{RTeI}_4]^-$. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes ($\#1 = 1-x, 1-y, 1-z$).

Uma interpretação idêntica pode ser feita para o composto **2** notando-se a auto-organização supramolecular através de ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(3)\#1$, com valor de $3,8471(13)\text{\AA}$, (figura 34).

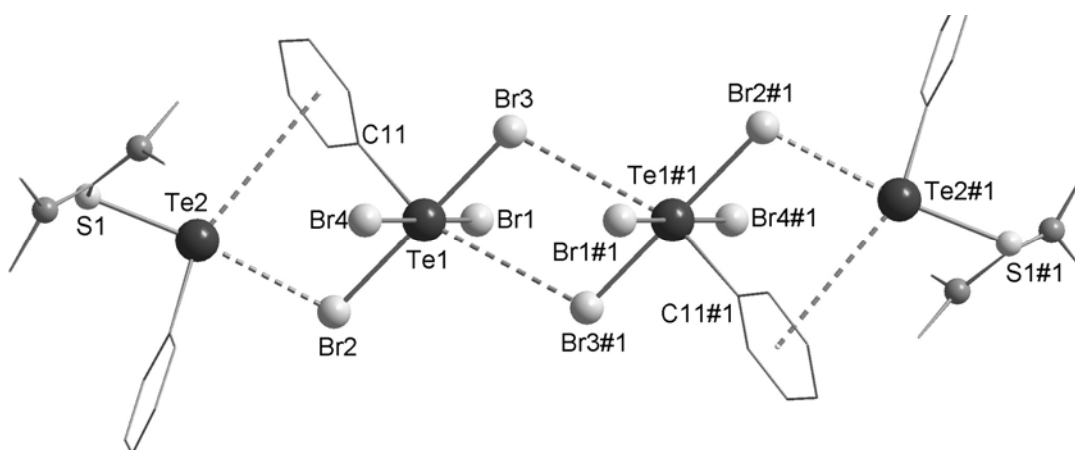


Figura 34. Projeção da estrutura dimérica enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(3)\#1$ de $3,8471(13)\text{\AA}$ entre os téctons $[\text{RTeBr}_4]^-$. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes ($\#1 = -1-x, 1-y, 1-z$).

O ambiente de coordenação para os átomos de Te(IV) presentes nos téctons mostra uma hibridização d^2sp^3 e octaedros como polígonos de coordenação, o que é comprovado pelos ângulos de ligação $C(11)-Te(1)-I(4) = 90,52(17)^\circ$ e $C(11)-Te(1)-I(4)\#1 = 174,07(17)^\circ$ para o composto **1**. Para o composto **2**, o ambiente de coordenação do átomo de Te(IV) parece um pouco mais irregular quando comparado com o composto **1**, ($C(11)-Te(1)-Br(3)\#1 = 159,4(2)^\circ$, e $C(11)-Te(1)-Br(3) = 89,5(2)^\circ$). Isto pode estar relacionado com a existência no composto **2** das ligações secundárias $Te(2)\cdots\pi$ e $Te(2)\cdots Br(2)$ as quais seriam responsáveis pela distorção. Além disto, deve-se considerar a existência de um par de elétrons estereoquimicamente ativo no átomo de Te(IV) para os dois compostos.

Os compostos **3**, **4**, **5** e **6** apresentam características muito comuns entre si, pois são complexos isoestruturais, com exceção do composto **4** e diferem entre si apenas com relação do ligante coordenado ao átomo de Se(II) (**3**, **4** = tiouréia; **5** e **6** = etilenotiouréia). Por este motivo serão discutidos em conjunto, de forma resumida, porém com destaque para os principais aspectos estruturais. As respectivas unidades assimétricas que também correspondem às unidades moleculares para estes compostos estão representadas nas figuras 35, 36, 37 e 38 a seguir.

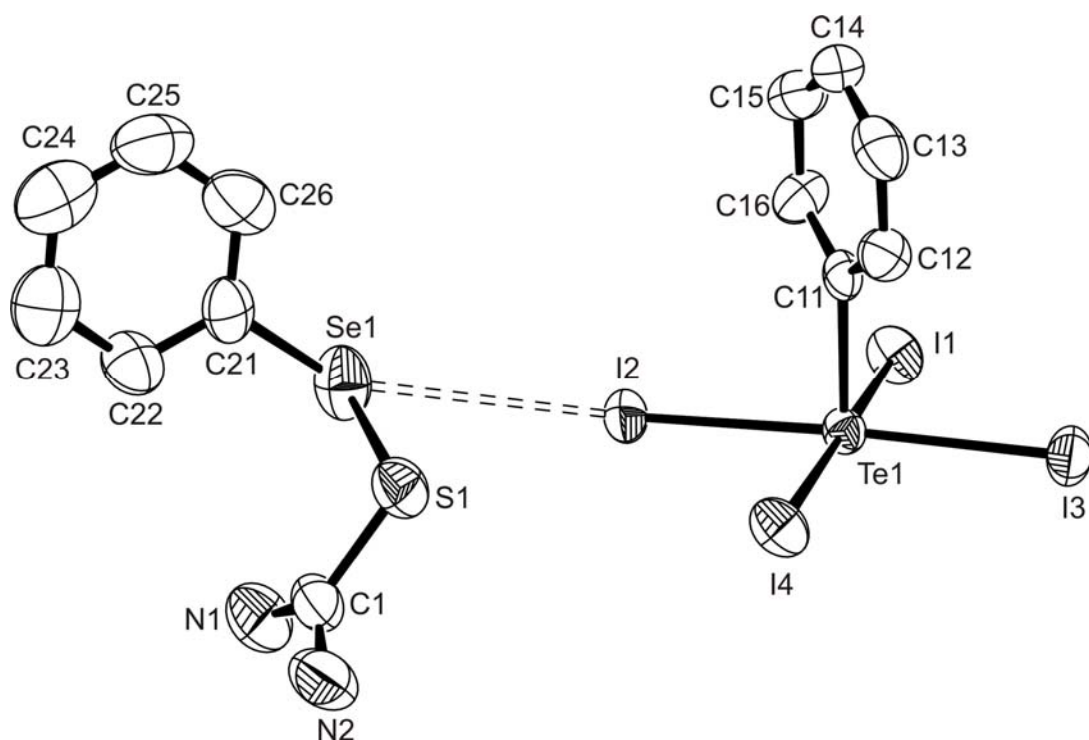


Figura 35. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **3** dando ênfase a ligação secundária Se(1)⋯I(2). Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

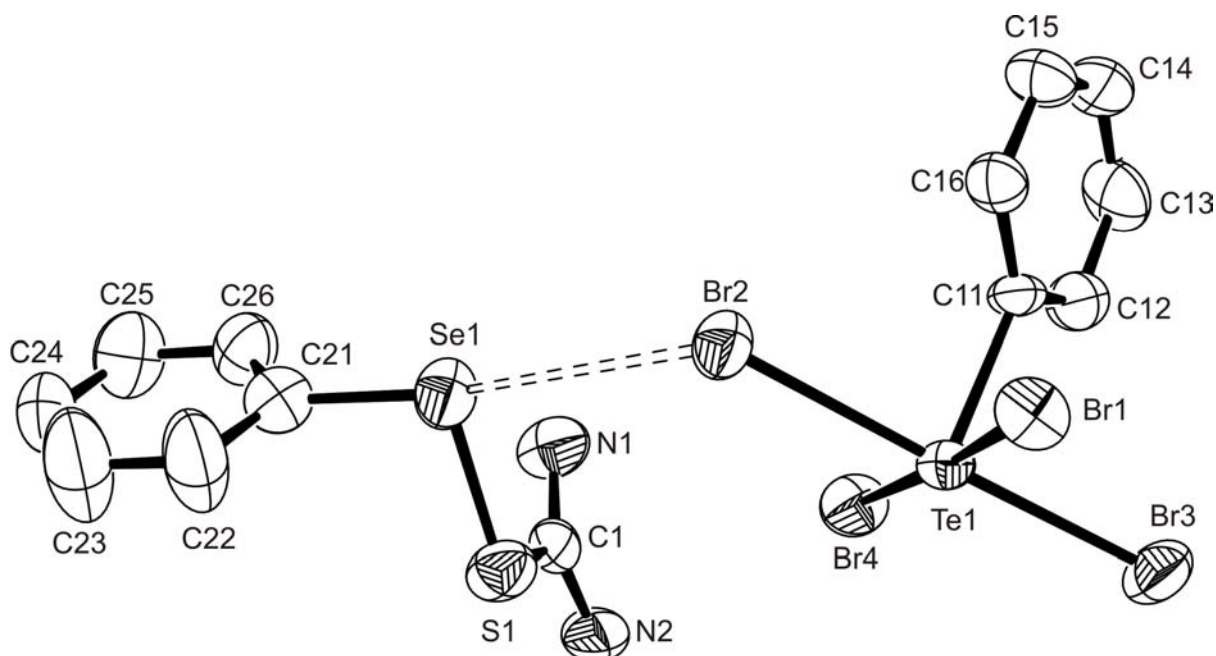


Figura 36. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **4** dando ênfase a ligação secundária Se(1)⋯Br(2). Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

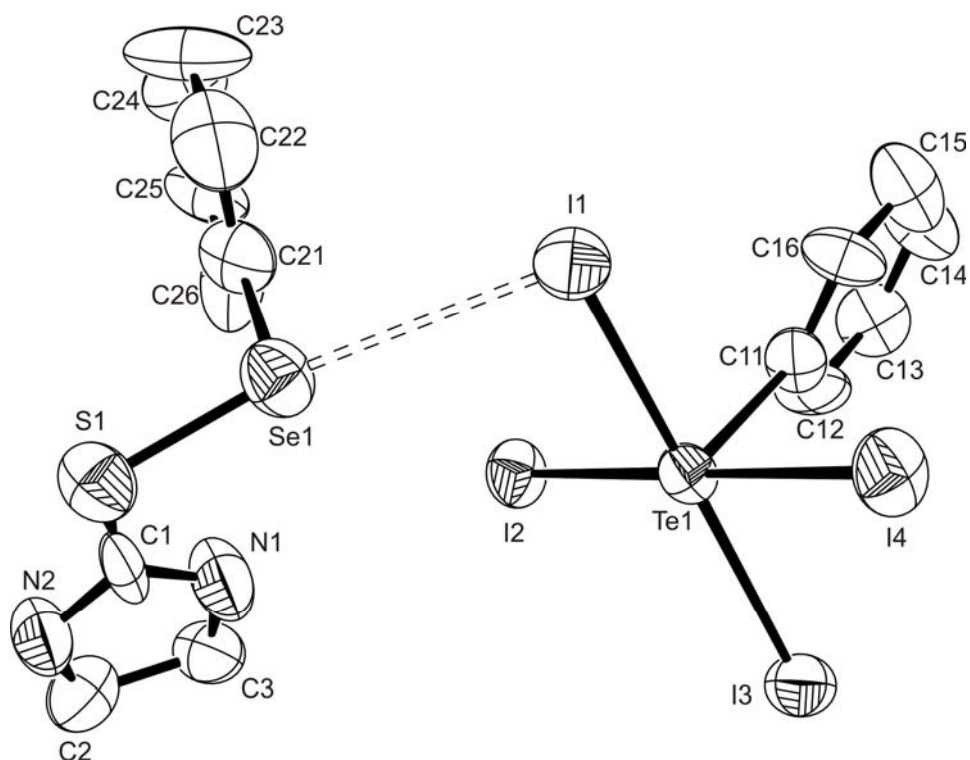


Figura 37. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **5** dando ênfase a ligação secundária Se(1)···I(1). Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

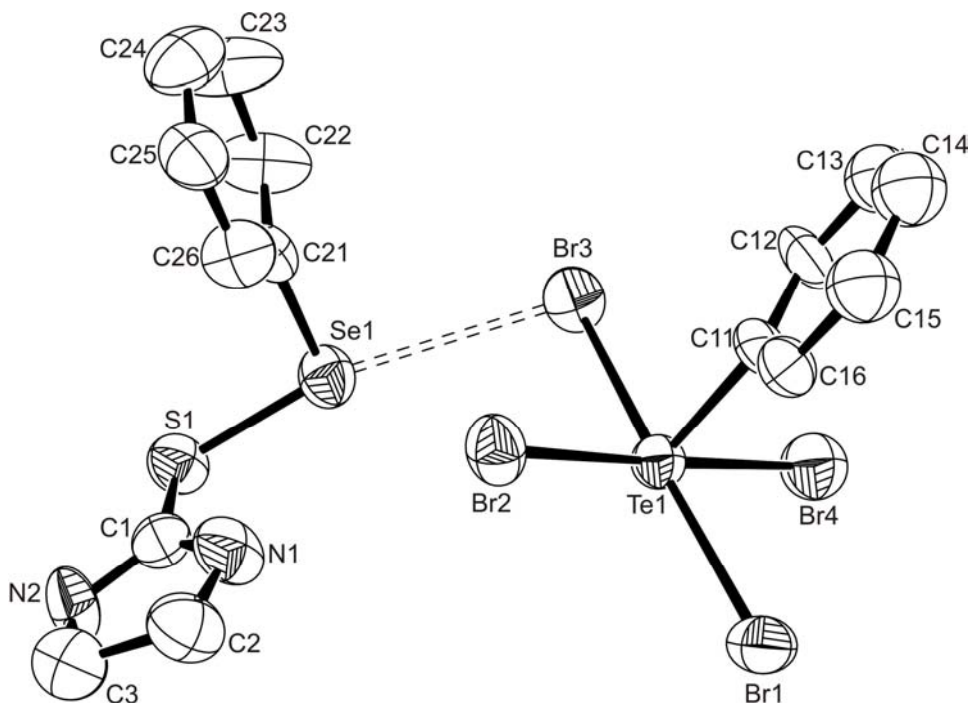


Figura 38. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **6** dando ênfase a ligação secundária Se(1)···Br(3). Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Estes compostos representam exemplos de complexos com estados de oxidação mistos e calcogênio mistos, ou seja, um átomo de Se(II) está presente na unidade catiônica e um átomo de Te(IV) está contido no ânion feniltetraalotelurato. Podemos observar que para os compostos **3** e **4**, o átomo de Se(II) apresenta uma geometria de coordenação em forma de “T”, e as ligações que envolvem o centro de Se(II) para ambos os complexos são compostos por uma ligação com um átomo de carbono do anel aromático uma ligação com o átomo de enxofre do ligante, e uma ligação secundária Se(1)⋯I(2) de 3,9485(12)Å, para **3**) e Se(1)⋯Br(2) (de 3,6853(16)Å para **2**). Estas últimas ligações têm valores bem acima de ligações covalentes (Se–I = 2,7Å; Se–Br = 2,5Å), apresentando valores limites para interações de van der Waals (Se⋯I = 4,1Å; Se⋯Br = 3,9Å), o que significa que estes compostos apresentam uma natureza iônica bastante pronunciada. Observa-se também que, com o aumento do comprimento da ligação secundária envolvendo Se(II)⋯I,Br para os composto **3** e **4** ocorre um maior fechamento do ângulo formado entre os três centros S–Se⋯I ,Br, ou seja, este ângulo se afasta do valor ideal (180°). Isso é comprovado pela análise dos ângulos formados entre S(1)–Se(1)–I(2) de 81,86(7)° para **3** e S(1)–Se(1)–Br(2) com valor de 93,87(10)° para o composto **4**. O fato destes centros polarizáveis “moles” estarem desalinhados, juntamente com o grande comprimento da ligação secundária envolvendo o átomo de Se(II) e os átomos de halogênios (I e Br), nos permite classificar os compostos **3** e **4** como sendo de natureza puramente iônica.

Avaliando-se os contatos intermoleculares existentes para o composto **3**, observa-se novamente uma tendência destas moléculas de associarem-se em dímeros centrossimétricos, unidos por ligações secundárias Te(1)⋯I(3)#1 de 3,8342(10)Å que completam a esfera de coordenação octaédrica para o átomo de Te(IV) presente nos téctons [PhTeI₄]⁻, representados na figura 39.

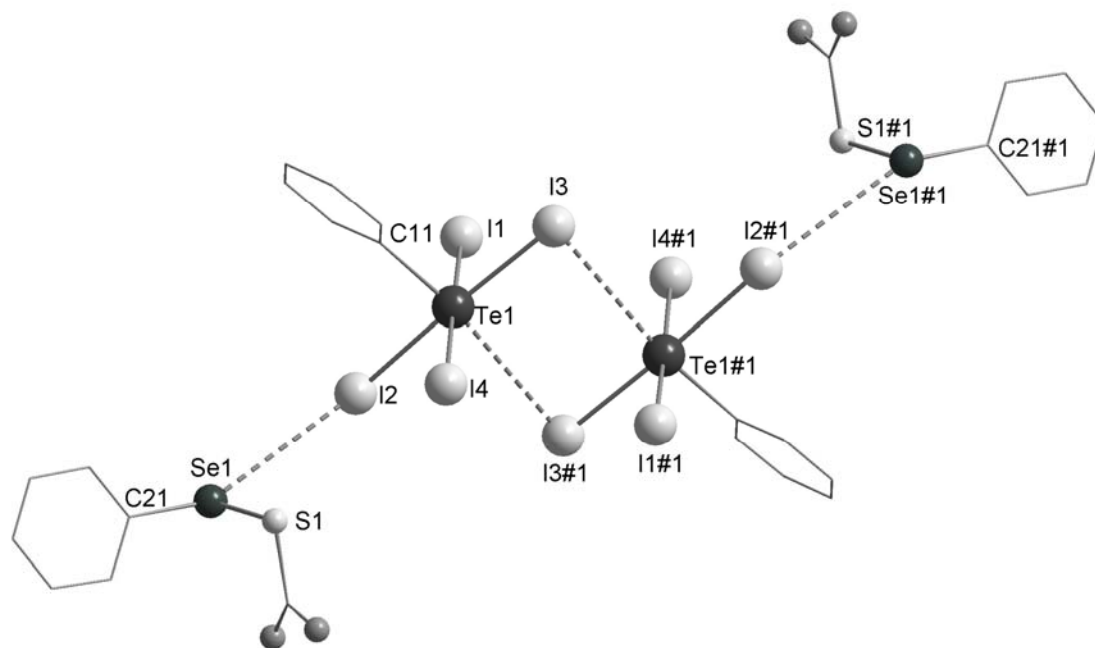


Figura 39. Projeção da estrutura dimérica de **3** enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(3)\#1$ de $3,8342(10)\text{\AA}$ entre os tectons $[\text{RTeI}_4]^-$. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes #1 $-x, -y, 2-z$.

Diferentemente do composto **3**, o composto **4** apresenta-se como uma estrutura supramolecular estendida em zig-zag ao longo do eixo cristalográfico c , (figura 40). Observa-se novamente uma ligação $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2)\#3$, com valor de $3,5775(13)\text{\AA}$, que completa o octaedro de coordenação do átomo de $\text{Te}(\text{IV})$ da unidade tectônica $[\text{PhTeBr}_4]^-$, são encontradas ainda, mais duas ligações secundárias que partem da unidade $[\text{PhTeBr}_4]^-$, $\text{Br}(1)\cdots\text{Se}(1)\#2$ e $\text{Br}(3)\cdots\text{Se}(1)\#2$ com valores de $3,7114(18)\text{\AA}$ e $3,9395(17)\text{\AA}$ respectivamente, as quais juntamente com a primeira ligação secundária, são responsáveis pela formação desta arquitetura supramolecular. A tabela 9, reúne mais alguns comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos mencionados.

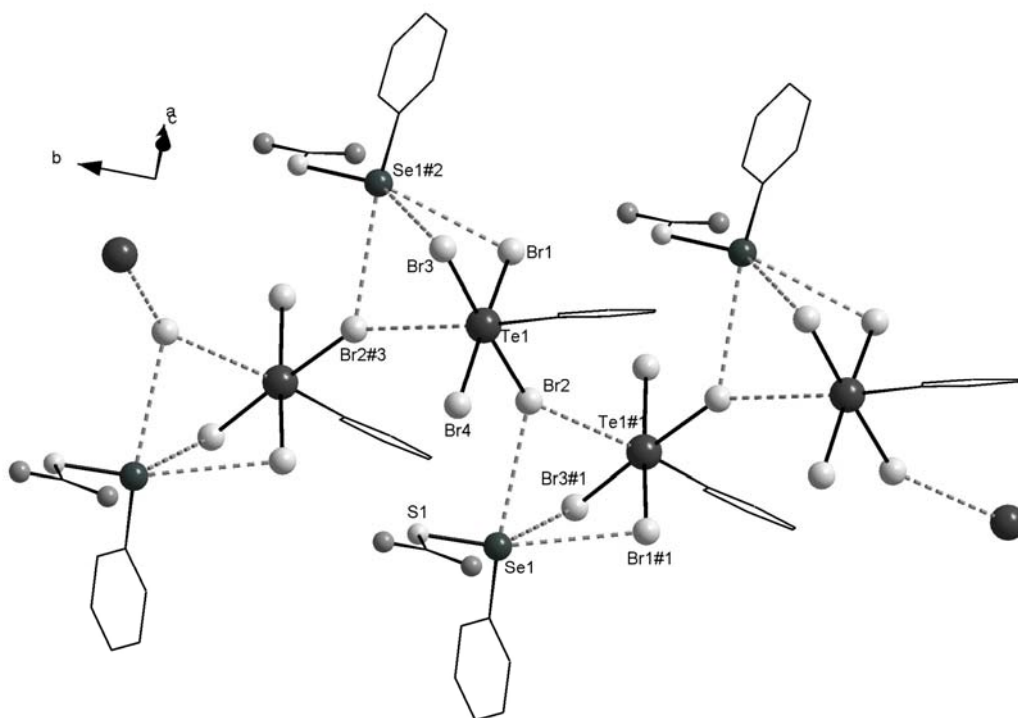


Figura 40. Projeção da estrutura supramolecular formada pelo composto **4** ao longo do eixo cristalográfico c , enfatizando as ligações secundárias envolvidas no arranjo formado. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes #1 $-x, y+1/2, -z+1$ #2 $-x, y-1/2, -z+1$ #3 $x, 1+y, z$.

Como o composto **4** pertence ao sistema cristalino Monoclínico e grupo especial $P2_1$, nesta projeção da figura 40 fica fácil estabelecer uma relação com o operador 2_1 que vinculado às figuras abaixo, representam a cela monoclínica com o respectivo operador.

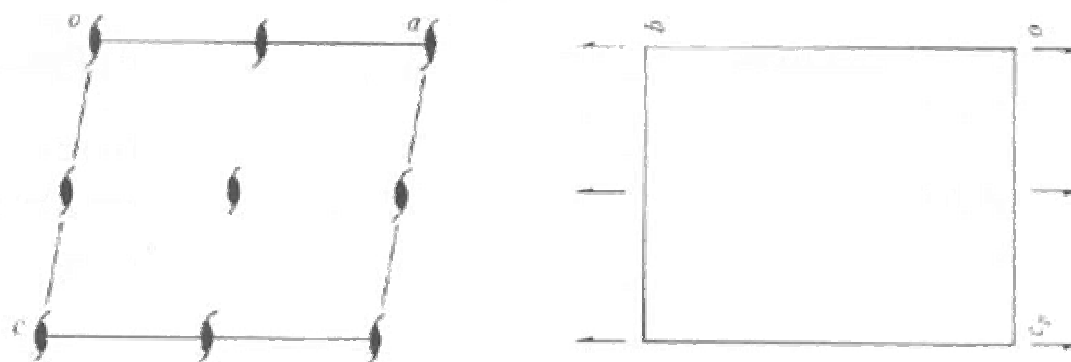


Figura 41. Cela monoclínica representando o operador 2_1 . A esquerda, perpendicular ao plano do papel na direção $[010]$ e a direita no plano do papel na direção $[010]$.

Tabela 9. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para os compostos **3**, **4**, **5** e **6**.

Comprimentos de Ligação	3	Comprimentos de Ligação	4
I(2)-Se(1)	3,9485(12)	Br(2)-Se(1)	3,6853(16)
Se(1)-S(1)	2,194(3)	Te(1)-Br(2)#3	3,5775(13)
Te(1)-I(3)#1	3,8342(10)	Se(1)-Br(1)#1	3,7114(18)
I(2)-Te(1)	2,9614(8)	Se(1)-Br(3)#1	3,9395(17)
I(3)-Te(1)	2,9218(8)	Te(1)-Br(1)	2,6534(12)
I(1)-Te(1)	2,9211(7)	Te(1)-Br(2)	2,7688(12)
Se(1)-C(21)	1,919(10)	Te(1)-Br(4)	2,7308(12)
Ângulos de Ligação	3	Ângulos de Ligação	4
S(1)-Se(1)-I(2)	81,86(7)	C(21)-Se(1)-Br(2)	156,1(3)
C(21)-Se(1)-S(1)	100,0(3)	S(1)-Se(1)-Br(2)	93,87(10)
C(11)-Te(1)-I(3)#1	174,07(17)	Te(1)-Br(1)-Se(1)#2	94,02(4)
I(3)-Te(1)-I(4)	91,10(2)	C(11)-Te(1)-Br(2)#3	175,0(2)
C(11)-Te(1)-I(4)	90,52(17)	Br(2)-Te(1)#1-Br(1)#1	87,23(3)
Operações de simetria: 3 #1 $-x, -y, 2-z$; 4 #1 $-x, y+1/2, -z+1$, #2 $-x, y-1/2, -z+1$, #3 $x, 1+y, z$.			
Comprimentos de Ligação	5	Comprimentos de Ligação	6
Se(1)-I(1)	3,412(5)	Se(1)-Br(3)	3,2860(13)
Se(1)-S(1)	2,239(11)	S(1)-Se(1)	2,224(3)
Te(1)-I(3)#1	3,803(3)	Br(1)#1-Te(1)	3,7598(13)
Te(1)-I(1)	2,894(3)	Br(2)-Te(1)	2,6838(13)
I(4)-I(2)#3	3,813(3)	Br(3)-Te(1)	2,6593(12)
Te(1)-I(4)	2,942(3)	Br(4)-Te(1)	2,6874(14)
Te(1)-I(3)	3,002(3)	Br(1)-Te(1)	2,7453(13)
Ângulos de Ligação	5	Ângulos de Ligação	6
C(11)-Te(1)-I(3)#1	171,0(6)	C(11)-Te(1)-Br(1)#1	166,33(6)
S(1)-Se(1)-I(1)	169,57(3)	S(1)-Se(1)-Br(3)	165,88(5)
C(21)-Se(1)-S(1)	98,5(9)	C(21)-Se(1)-S(1)	99,7(3)
C(11)-Te(1)-I(4)	88,7(6)	C(11)-Te(1)-Br(4)	87,9(3)
I(2)-Te(1)-I(3)#1	83,80(8)	Br(2)-Te(1)-Br(4)	176,31(4)
Operações de simetria: 5 #1 $-x, y+2, -z$; 6 #1 $-x, -y, -z$.			

Os compostos **5** e **6** tal qual os compostos anteriormente mencionados, também representam exemplos de complexos com estados de oxidação mistos, calcogênios mistos, Se(II) e Te(IV). Observa-se que a esfera de coordenação do átomo de Se(II) para estes dois compostos apresenta uma geometria em forma de “T” com uma hibridização dsp^3 . O átomo de Se(II) apresenta uma ligação secundária Se(1)⋯I(1) de 3,412(5)Å para **5** e Se(1)⋯Br(3) com valor de 3,286(13)Å para o composto **6**. Podemos observar que estas duas ligações secundárias apresentam valores menores quando comparadas com os compostos **3** e **4** (que apresentavam os valores Se⋯I = 3,9485(12)Å e Se⋯Br = 3,6853(16)Å). Isto se reflete diretamente no ângulo de ligação envolvendo os centros polarizáveis S(1)–Se(1)–I(1), que agora mostram valores de 169,57(3)° e 165,88(5)° para S(1)–Se(1)–Br(3). Para os compostos **5** e **6** este ângulo se aproxima mais de 180°, fazendo com que estes complexos adotem uma configuração característica para complexos do tipo transferência de carga, podendo também ser considerados como produtos oriundos de uma interação Doador-Aceptor, como descrito para os compostos **1** e **2**, mencionados no início deste capítulo.

Avaliando-se os contatos intermoleculares presentes na estrutura cristalina do composto **5**, observamos novamente a presença de uma ligação secundária Te(1)⋯I(3)#1 com valor de 3,803(3)Å, a qual completa o octaedro de coordenação para o átomo de Te(IV) presente na unidade $[\text{PhTeI}_4]^-$. Nota-se que sem este contato, a geometria de coordenação para o átomo de Te(IV) seria uma pirâmide de base quadrada com quatro ligações envolvendo I(1), I(2), I(3) e I(4) que formariam a base da pirâmide, e mais uma ligação Te(1)–C(11) que estaria no ápice deste polígono. Mais uma vez percebe-se que esta ligação secundária Te(1)⋯I(3)#1 é responsável pela associação dimérica das espécies $[\text{PhTeI}_4]^-$ como pode ser visto na figura 42.

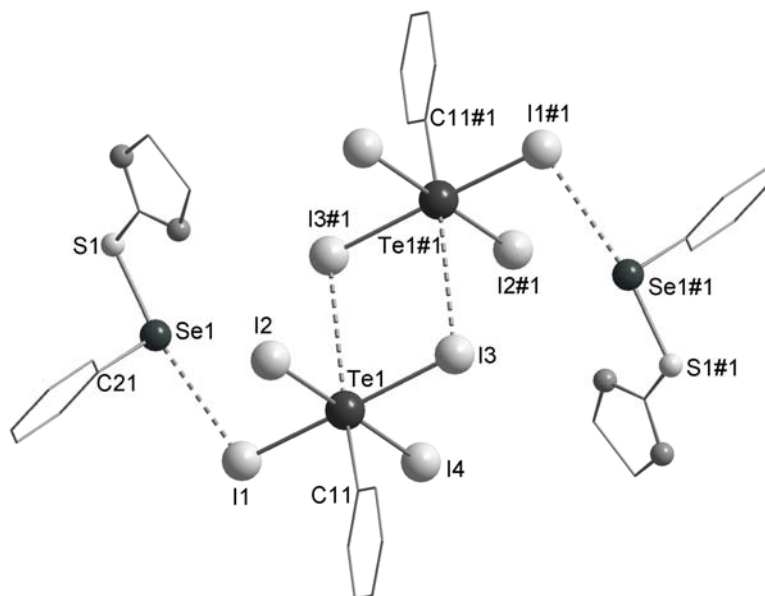


Figura 42. Projeção da estrutura dimérica de **5** enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(3)\#1$ de $3,803(3)\text{\AA}$ entre os téctons $[\text{PhTeI}_4]^-$. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes #1 $-x, y+2, -z$.

Um comportamento bastante interessante é observado no estado sólido no que se refere aos contatos intermoleculares entre as unidades tectônicas $[\text{PhTeI}_4]^-$ deste composto. Ligações secundárias $\text{I}(4)\cdots\text{I}(2)\#3$, de $3,813\text{\AA}$, são responsáveis pela formação de uma estrutura supramolecular unidimensional ao longo do eixo cristalográfico b , (figura 43).

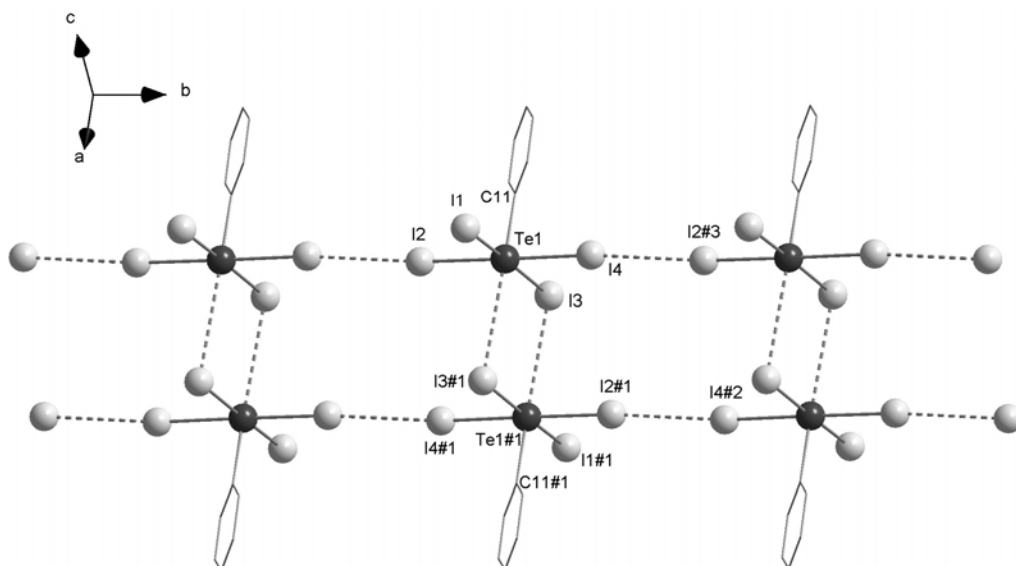


Figura 43. Projeção da estrutura supramolecular formada pelo composto (**5**) ao longo do eixo cristalográfico b , enfatizando as ligações secundárias envolvidas no arranjo formado. Por clareza as unidades catiônicas $[\text{PhTe(L)}]^+$ foram omitidas. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes #1 $-x, 2-y, -z$; #2 $-x, 3-y, -z$; #3 $x, 1+y, z$.

Estas ligações $I(4)\cdots I(2)\#3$, de $3,813(3)\text{\AA}$ estão dentro do esperado para as interações de van der Waals para estes átomos ($I\cdots I$ $4,4\text{\AA}$) e também estão dentro dos valores encontrados por Alcock⁴⁴ e Lang⁴⁵. Podemos observar na figura 43 que as ligações secundárias $I\cdots I$ fazem também a conexão das unidades diméricas.

O composto **6** apresenta um comportamento semelhante ao composto (**5**) no que se refere aos contatos intermoleculares existentes no estado sólido. Pode-se verificar a associação dimérica através de uma ligação secundária $Te(1)\cdots Br(1)\#1$ com valor de $3,7598(13)\text{\AA}$, que atua completando o poliedro de coordenação para o átomo de $Te(IV)$, como pode ser visto na figura 44. O ângulo de ligação $C(11)-Te(1)-Br(1)\#1$ é de $166,33(6)^\circ$ enquanto que o ângulo $C(11)-Te(1)-Br(4)$ tem o valor de $87,9(3)^\circ$, revelando uma certa distorção dos ângulos ideais para um octaedro, fato que deve estar relacionado com a presença de um par de elétrons estereoquimicamente ativo presente no ambiente de coordenação para o átomo de $Te(IV)$.

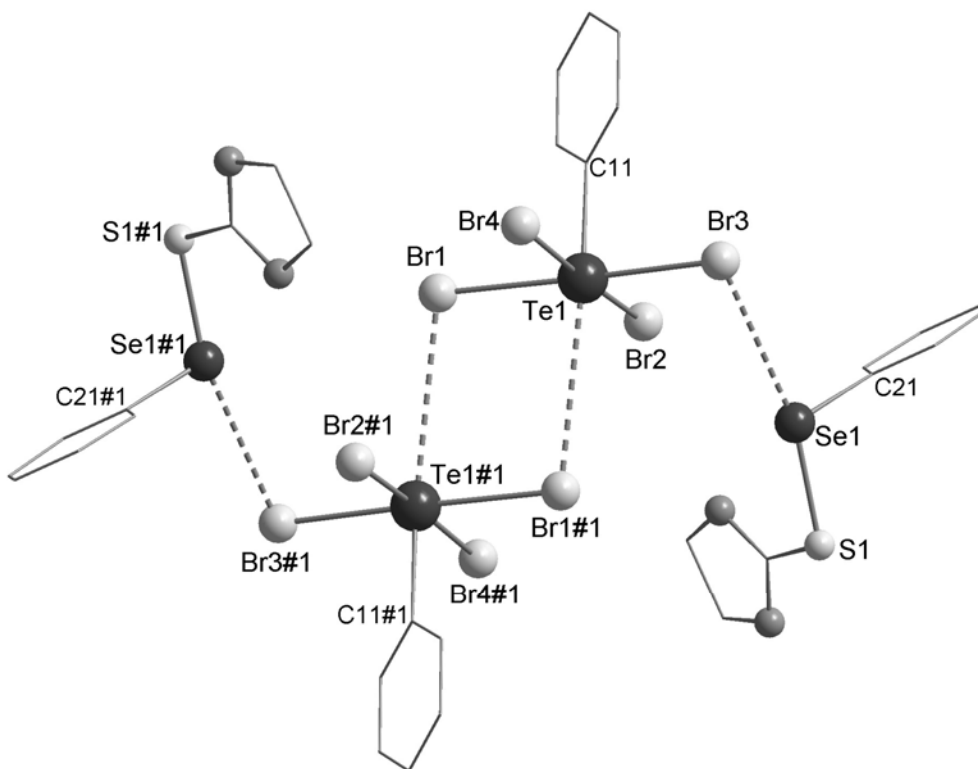


Figura 44. Projeção da estrutura dimérica de **6** enfatizando as ligações secundárias $Te(1)\cdots Br(1)\#1$ de $3,7598(13)\text{\AA}$ entre os téctons $[PhTeBr_4]^-$. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 $-x, -y, -z$.

Investigando-se a existência de contatos intermoleculares entre as unidades tectônicas $[\text{PhTeBr}_4]^-$ ao longo da rede cristalográfica, encontramos um comportamento semelhante ao descrito para o composto **5**. Observamos ligações secundárias $\text{Br}(2)\cdots\text{Br}(4)\#2$ com valor de $3,795(5)\text{\AA}$ entre os dímeros formados pelas ligações $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(1)\#1$, conforme pode ser observado na figura 45. Estas ligações secundárias $\text{Br}\cdots\text{Br}$ são responsáveis pelo crescimento unidimensional desta estrutura supramolecular estendida ao longo do eixo cristalográfico b .

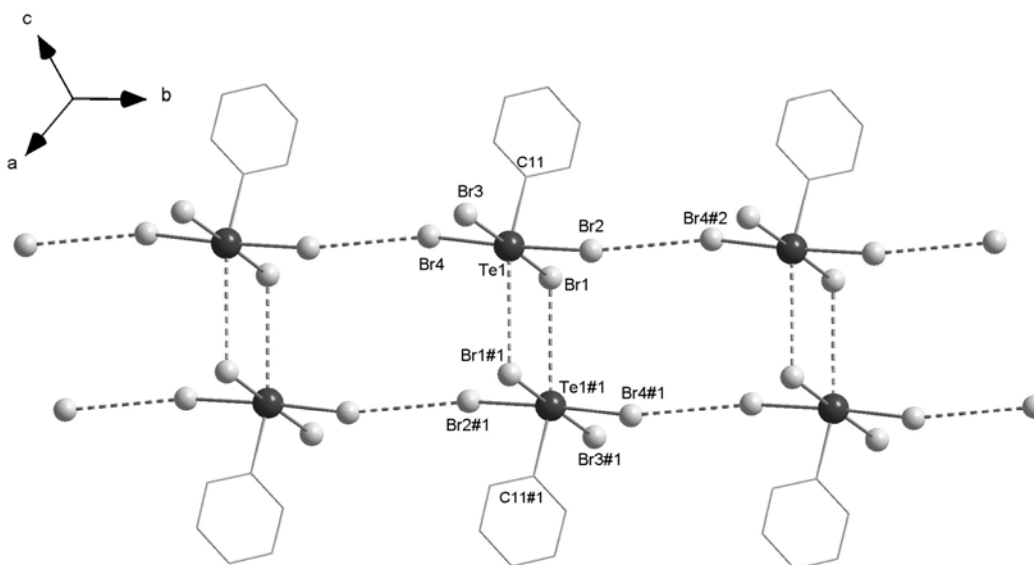


Figura 45. Projeção da estrutura supramolecular formada pelo composto **6** ao longo do eixo cristalográfico b , enfatizando as ligações secundárias envolvidas no arranjo arquetetônico formado. Por clareza as unidades catiônicas $[\text{PhTe}(\text{L})]^+$ foram omitidas. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes #1 $-x,-y,-z$ #2 $x,y+1,z$.

O composto **7**, foi sintetizado mediante a rota sintética C do esquema 13, e o motivo, para este complexo ter sua estrutura molecular diferente dos demais pode ser atribuído ao fator estequiométrico da reação. Para a síntese deste complexo utilizamos 1 equivalente da espécie eletrofílica de telúrio PhTeI_3 ao invés de 2 equivalentes como feito para os demais complexos da classe. Este complexo também possui valência mista, e suas características estruturais serão discutidas separadamente, a seguir. A unidade assimétrica que representa a fórmula molecular para **7**, esta representada na figura 46.

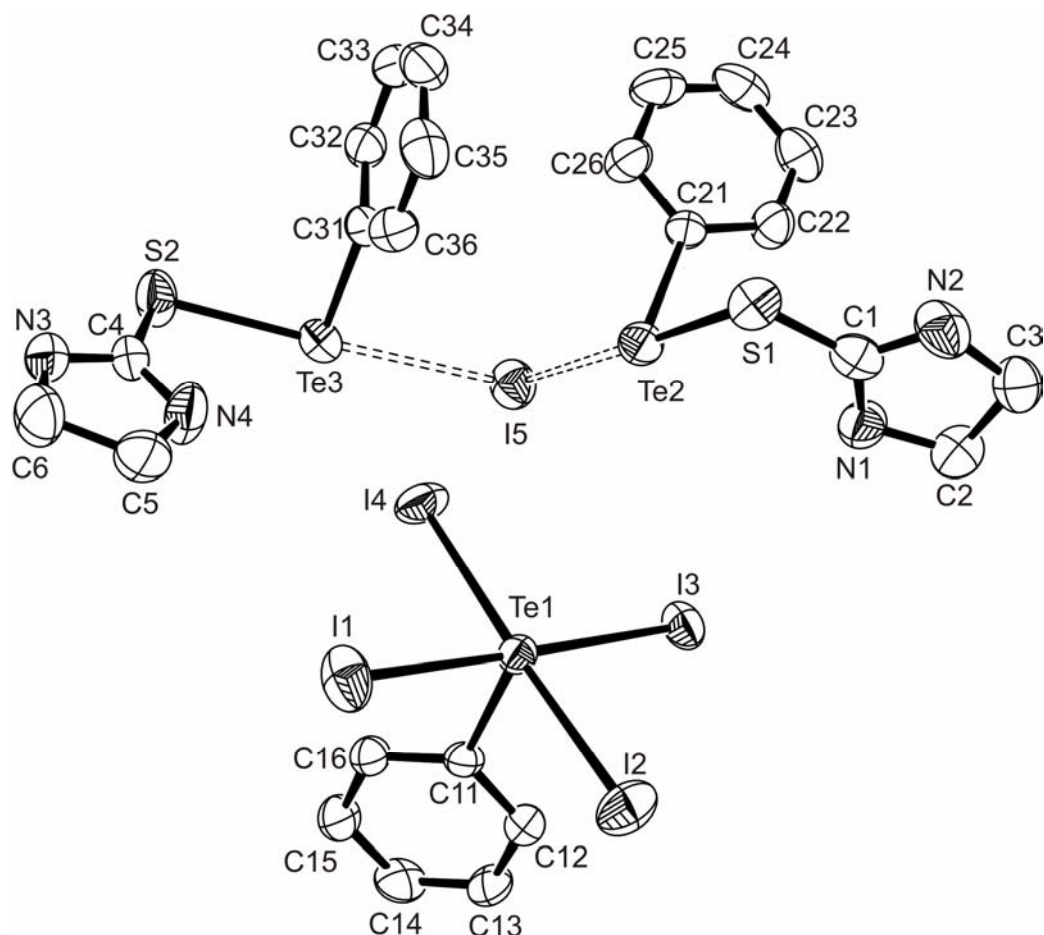


Figura 46. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **7** com ênfase nas ligações secundárias Te(3)⋯I(5)⋯Te(2). Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Pela observação da figura acima nota-se que para este complexo o átomo de I(5) está fazendo uma ponte entre dois átomos de Te(II). Como a reação química envolvendo a formação deste complexo foi de 2 equivalentes de PhTe(L)I para 1 de PhTeI₃ podemos sugerir a transferência de apenas um íon iodeto para a espécie eletrofílica PhTeI₃, permanecendo ainda um íon iodeto como estabilizador das duas espécies [PhTe(L)]⁺.

A ligação secundária Te(3)⋯I(5) tem um valor de 3,0773(6)Å enquanto que a ligação secundária I(5)⋯Te(2) apresenta um valor igual a 3,229(6)Å, este valor sugere uma interação mais forte entre Te(3)⋯I(5). Quando examinamos as esferas de coordenação dos átomos de Te(II) envolvidos neste complexo, observamos que o eixo de ligação que envolve os três centros S–Te–I tende a se aproximar dos 180°, apresentando os valores de 177,31(5)° para S(2)–Te(3)–I(5) e 177,21(5)° para o eixo S(1)–Te(2)–I(5). Esta aproximação do ângulo de 180°, juntamente com os valores

relativamente baixos das ligações secundárias $\text{Te(II)}\cdots\text{I(5)}$ nos permite classificar o composto **7** como uma espécie que envolve uma interação Doador-Aceptor entre os centros $\text{S(2)-Te(3)}\cdots\text{I(5)}\cdots\text{Te(2)-S(1)}$. Considerando que a unidade $[\text{PhTeI}_4]^-$ deve apresentar uma carga formal negativa, é lícito sugerir que os centros $\text{Te(3)}\cdots\text{I(5)}\cdots\text{Te(2)}$ devem conter uma carga parcial positiva e que deve estar deslocalizada entre os três centros polarizáveis, como mostra a figura 47.

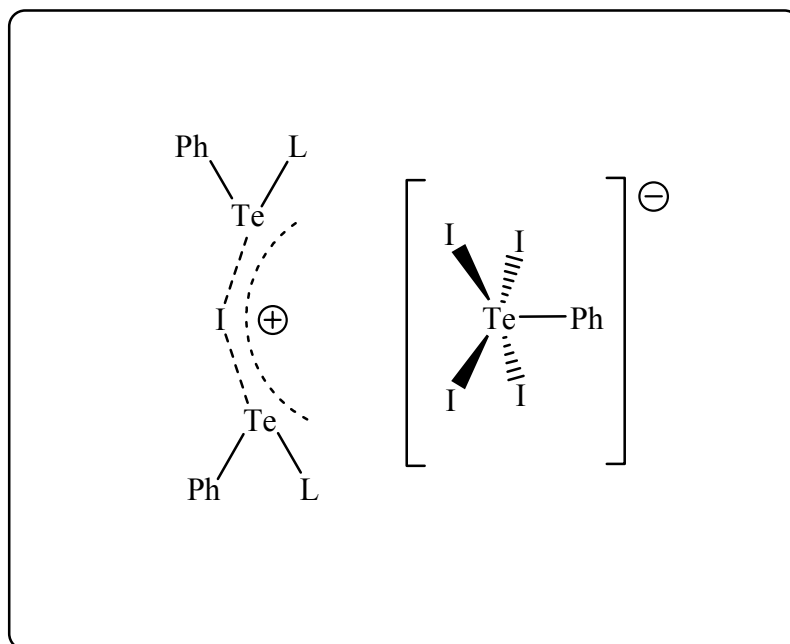


Figura 47. Representação para o composto **7**, sugerindo uma deslocalização de carga positiva envolvendo os três centros polarizáveis $\text{Te}\cdots\text{I}\cdots\text{Te}$.

No que tange a contatos intermoleculares presentes no estado sólido para o composto **7**, observa-se para este caso, apenas uma associação das unidades tectônicas $[\text{PhTeI}_4]^-$ em dímeros centrossimétricos através de uma ligação secundária $\text{Te(1)}\cdots\text{I(1)}\#1$, de $3,820(5)\text{\AA}$. Não foram encontradas ligações secundárias do tipo $\text{I}\cdots\text{I}$ entre duas ou mais unidades $[\text{PhTeI}_4]^-$ como aquelas que ocorrem para os compostos anteriormente mencionados. Isto pode estar relacionado com o maior afastamento entre cátion e ânion para **7**, quando comparado com os demais compostos da série. Notamos que o composto aqui discutido, foi o primeiro exemplo da série onde as unidades $[\text{PhTeI}_4]^-$ que contêm o átomo de Te(IV) não interage com a unidade que contém o átomo de Te(II) , como mostra a figura 48.

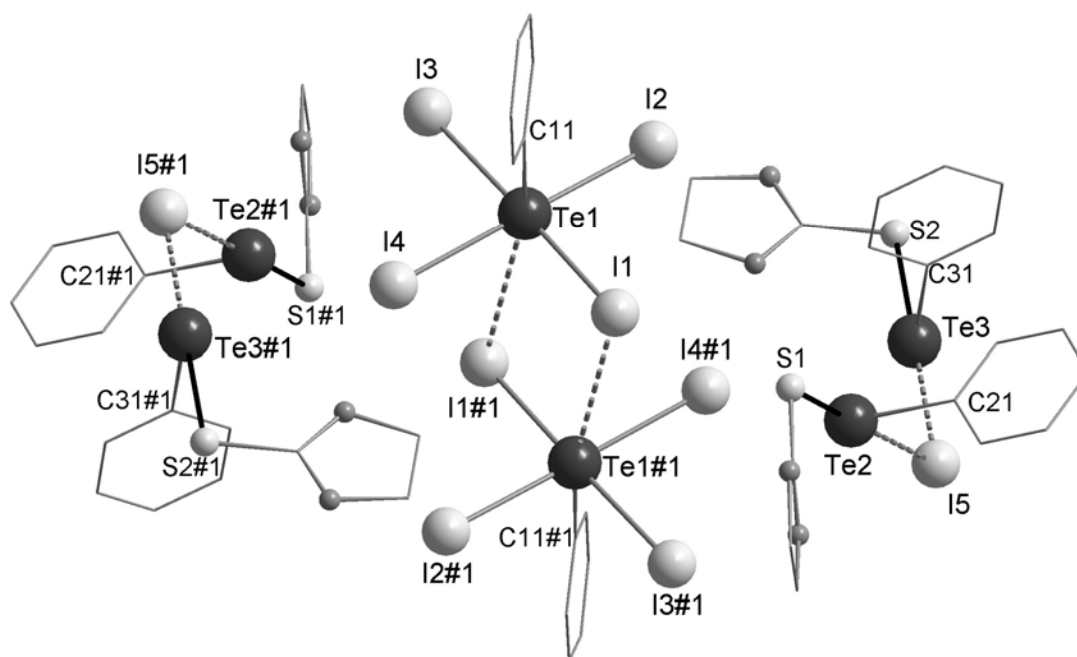


Figura 48. Projeção da estrutura dimérica de **7** enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(1)\#1$ de $3,820(5)\text{\AA}$ entre os téctons $[\text{PhTeI}_4]^-$. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes $\#1 -x+1, -y+1, -z+1$.

Os compostos **8** e **9** também apresentam muitas semelhanças em comum, e por este motivo serão discutidos de forma conjunta a seguir. As unidades assimétricas representando estes dois compostos estão representadas nas figuras 49 e 50. Para o composto **8**, a unidade assimétrica contém exatamente a representação da unidade molecular, e para o composto **9**, a unidade assimétrica é constituída por duas unidades moleculares que interagem entre si.

Estes dois compostos também representam complexos de valência mista contendo átomos de Te(II) e Te(IV) presentes na mesma molécula, o átomo de Te(II) para ambos os compostos aparece coordenado a um átomo de enxofre do ligante, a um carbono presente no anel aromático do grupamento orgânico, e fazendo também uma ligação secundária com um átomo de halogênio presente na unidade $[\text{RTeX}_4]^-$ ($\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ e $p\text{-PhOC}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{I}$).

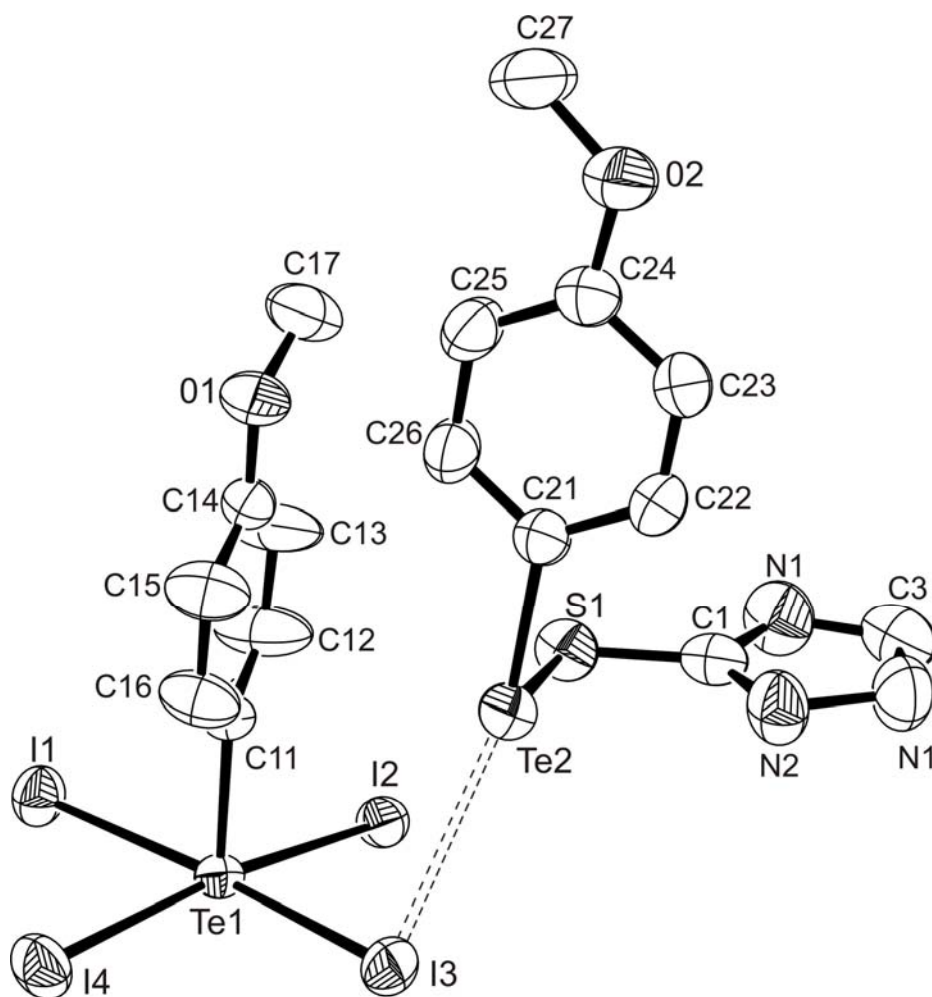


Figura 49. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **8** dando ênfase à ligação secundária $\text{Te}(2)\cdots\text{I}(3)$. Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

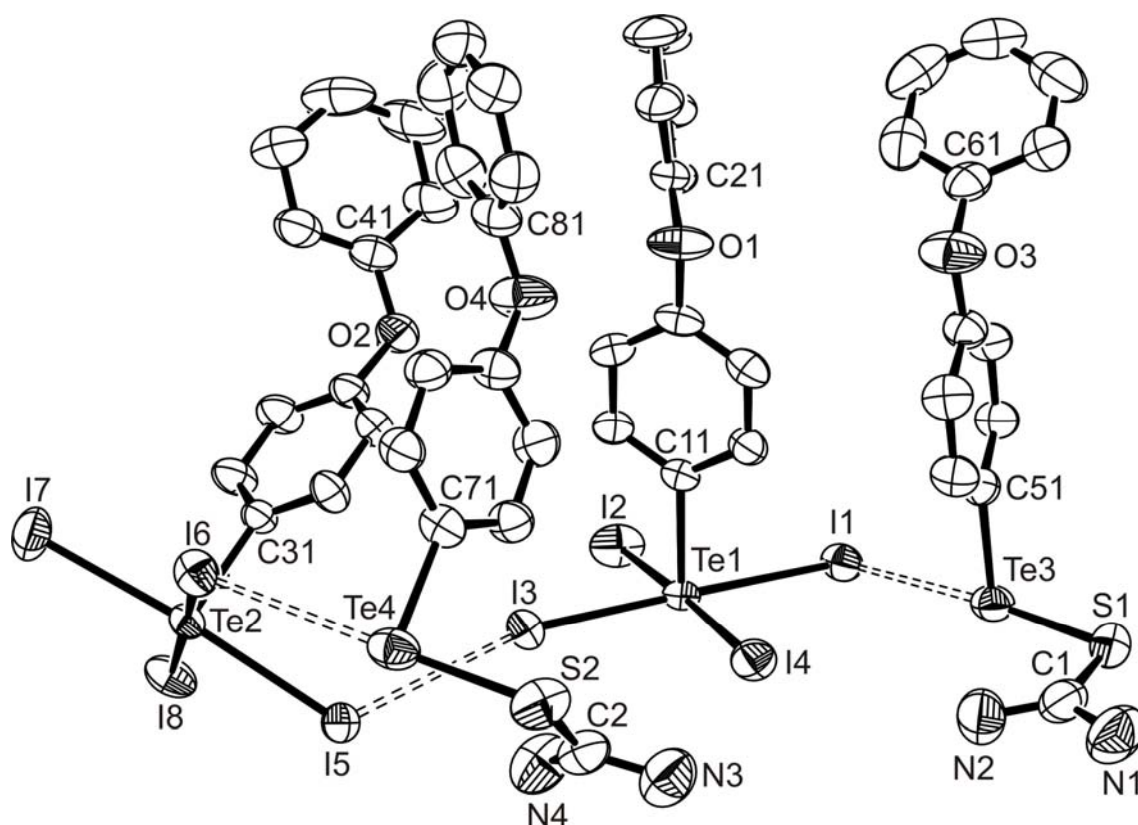


Figura 50. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **9** dando ênfase às ligações secundárias Te \cdots I e I \cdots I. Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Os átomos de Te(II) para ambos os complexos apresentam uma geometria de coordenação em forma de “T” com hibridização dsp^3 . Observa-se que para o composto **8**, o átomo de Te(II) efetua uma ligação secundária Te(2) \cdots I(3), com valor de 4,1772(4)Å, enquanto que para o composto **9**, as ligações secundárias que envolvendo o átomo de Te(II) são de 3,3004(6)Å (Te(3) \cdots I(1)) e de 3,4315(6)Å (Te(4) \cdots I(6)). Percebe-se novamente a influência do comprimento destas ligações sobre o ângulo formado entre os centros S–Te(II)–I. No composto **8**, por exemplo, que apresenta o maior comprimento da ligação secundária Te(II) \cdots I, o ângulo de ligação envolvendo S(1)–Te(3)–I(1) é igual a 74,70(3)°, valor este que está bem longe de 180°, o que o descarta como produto de interação Doador-Aceptor, podendo ser classificado como um composto de natureza iônica bastante pronunciada. Já o composto **9**, apresenta as ligações secundárias Te(II) \cdots I com valores menores quando comparadas com **8**, e os ângulos que envolvem os centros S–Te(II)–I se aproximam mais do valor de 180°, tendo o valor de 175,97(4)° para S(1)–Te(3)–I(1) e 179,01(4)° para S(2)–Te(4)–I(6).

Isto permite classificá-lo como um aduto tipo “*CT complex*”, que possui um caráter Doador-Aceptor bastante pronunciado.

Tabela 10. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para os compostos **8** e **9**.

Comprimentos de Ligação	8	Comprimentos de Ligação	9
S(1)-Te(2)	2,5163(14)	Te(3)-I(1)	3,3004(6)
Te(2)-I(3)	4,1772(4)	I(3)-I(5)	3,6367(5)
Te(1)-I(1)	3,0251(4)	Te(4)-I(6)	3,4315(6)
Te(1)-I(2)	2,9679(4)	Te(2)-I(5)#2	3,654(4)
Te(1)-I(4)	2,9303(4)	Te(1)-I(3)	2,8371(4)
Te(1)-I(2)#1	3,7800(4)	I(1)#1-I(7)#2	4,0595(5)
I(3)-I(3)#1	3,6660(6)	Te(1)-I(4)#1	3,8422(5)
Ângulos de Ligação	8	Ângulos de Ligação	9
S(1)-Te(2)-I(3)	74,70(3)	S(1)-Te(3)-I(1)	175,97(4)
C(21)-Te(2)-S(1)	92,19(12)	S(2)-Te(4)-I(6)	179,01(4)
C(11)-Te(1)-I(2)#1	169,74(3)	C(11)-Te(1)-I(4)#1	171,09(12)
Te(1)-I(2)#1-Te(1)#1	101,45(1)	C(31)-Te(2)-I(5)#2	178,11(14)
C(11)-Te(1)-I(3)	90,85(11)	Te(1)-I(3)-I(5)	165,835(15)

Operações de simetria: **8** #1 2-x, 2-y, 1-z; **9** #1 x+1,y-1,z; #2 -x,-y,-z+1.

Investigando-se os contatos intermoleculares no contexto da química supramolecular para estes dois compostos, percebemos novamente a tendência das unidades tectônicas $[R\text{TeI}_4]^-$ de associarem-se em dímeros através de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. Para o composto **8**, duas ligações secundárias são de fundamental importância para o arranjo supramolecular observado: uma ligação secundária $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(2)\#1$, de 3,780(4)Å, completa a esfera de coordenação octaédrica para o átomo de $\text{Te}(\text{IV})$, e também é responsável pela formação dos dímeros centrossimétricos formados; e a ligação $\text{I}(3)\cdots\text{I}(3)\#1$, com valor de 3,666(6)Å, é responsável pela conexão das espécies diméricas, formando uma estrutura supramolecular estendida ao longo do eixo cristalográfico *b* (figura 51).

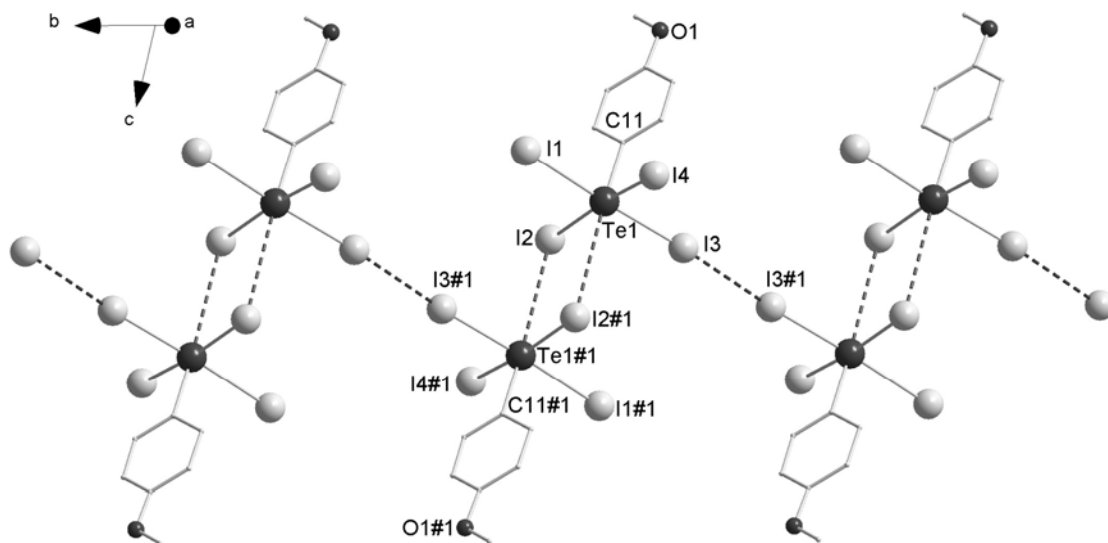


Figura 51. Projeção da estrutura supramolecular formada pelo composto **8** ao longo do eixo cristalográfico *b*, enfatizando as ligações secundárias envolvidas no arranjo arquitetonico formado. Por clareza as unidades catiônicas [RTe(L)]⁺ foram omitidas. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes #1 2-*x*, 2-*y*, 1-*z*.

Já o composto **9**, apresenta maior riqueza em detalhes no âmbito das ligações secundárias. Como a unidade assimétrica deste composto apresenta duas moléculas que interagem entre si como mencionado anteriormente, temos a formação de duas espécies diméricas formadas através de um centro de inversão, previstas pelo grupo espacial $P\bar{1}$. As ligações secundárias presentes no estado sólido para a estrutura do composto **9**, além das já mencionadas, são: Te(1)⋯I(4)#1 = 3,8422(5)Å, Te(2)⋯I(5)#2 = 3,654(4)Å, I(3)⋯I(5), com valor de 3,6367(5)Å e I(7)#2⋯I(1)#1 de 4,0595(5)Å. Estas duas últimas ligações atuam associando as unidades tectônicas, formando uma arquitetura supramolecular bastante incomum, quando comparada com os outros compostos da série (figura 52).

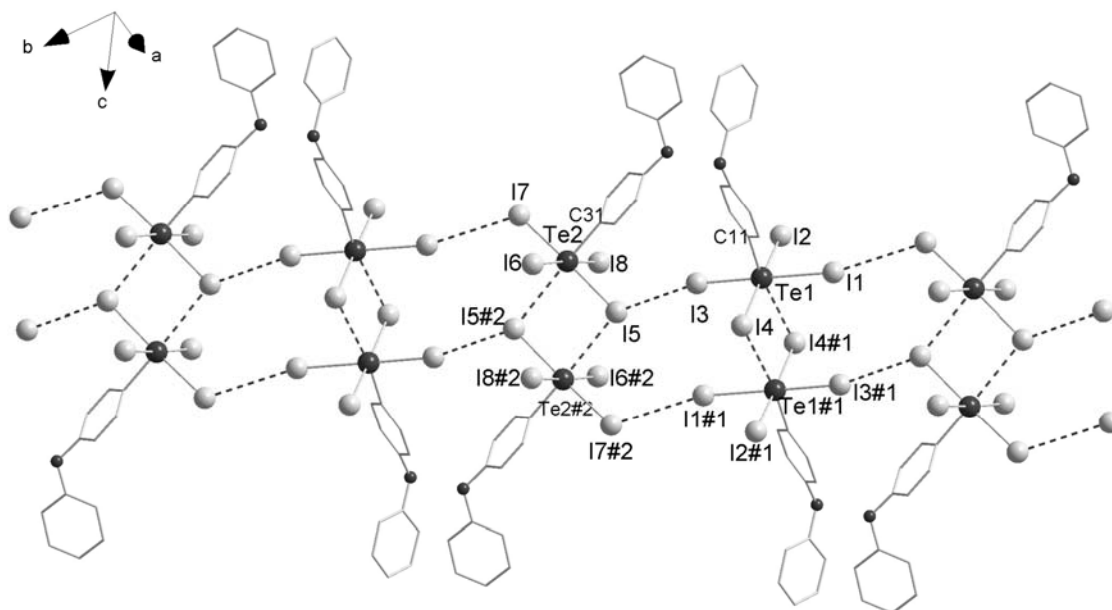


Figura 52. Projeção da estrutura supramolecular formada pelo composto **9** ao longo do eixo cristalográfico *b*, enfatizando as ligações secundárias envolvidas no arranjo arquitetônico formado. Por clareza as unidades catiônicas $[\text{RTe}(\text{L})]^+$ foram omitidas. Operações de simetria para gerar átomos equivalentes #1 $x+1, y-1, z$; #2 $-x, -y, -z+1$.

Podemos observar na figura 53, a formação de anéis de 12 membros intercalados com anéis de 4 membros, revelando um arranjo bastante singular para o composto **9**.

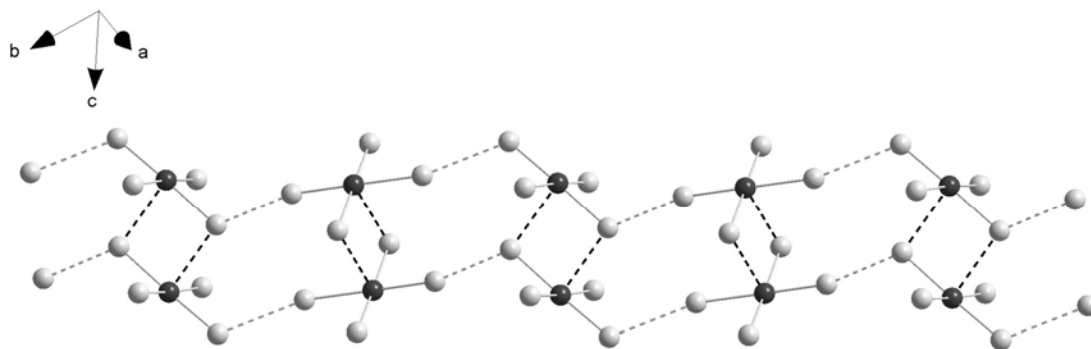


Figura 53. Projeção da estrutura supramolecular formada através das ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$, para melhor clareza os grupamentos orgânicos foram omitidos nesta projeção.

Os compostos **10** e **11**, foram sintetizados de acordo com a rota F esquema 13. Estes compostos não representam exemplos de compostos de valência mista, porém devido

aos aspectos sintéticos serem muito semelhantes em relação aos demais complexos, serão discutidos igualmente nesta seção. As unidades assimétricas dos compostos **10** e **11** estão representadas respectivamente nas figuras 54 e 55 abaixo.

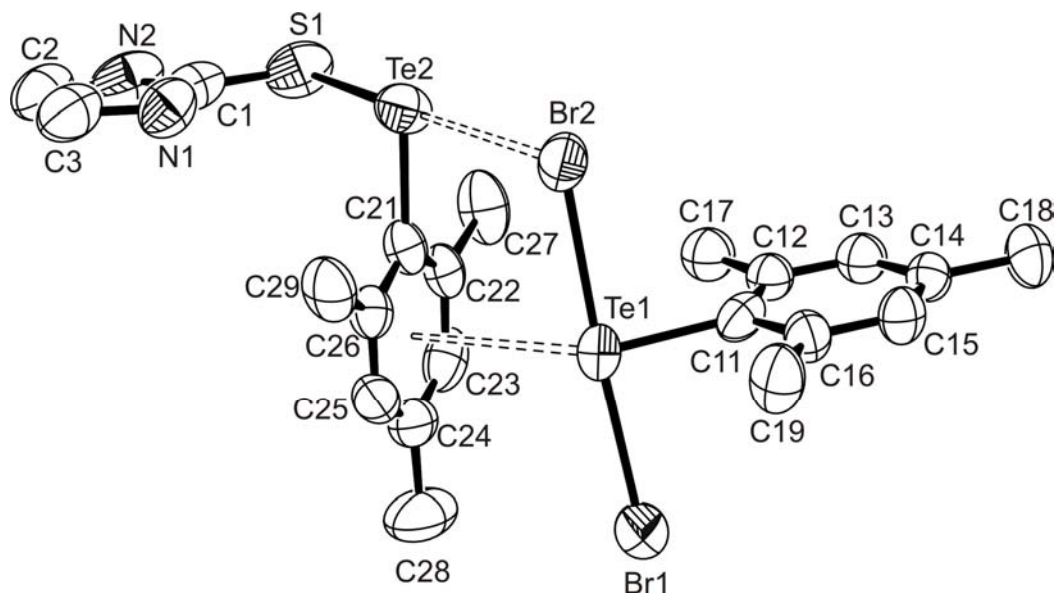


Figura 54. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **10** dando ênfase as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Br}$ e $\text{Te}\cdots\pi$. Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

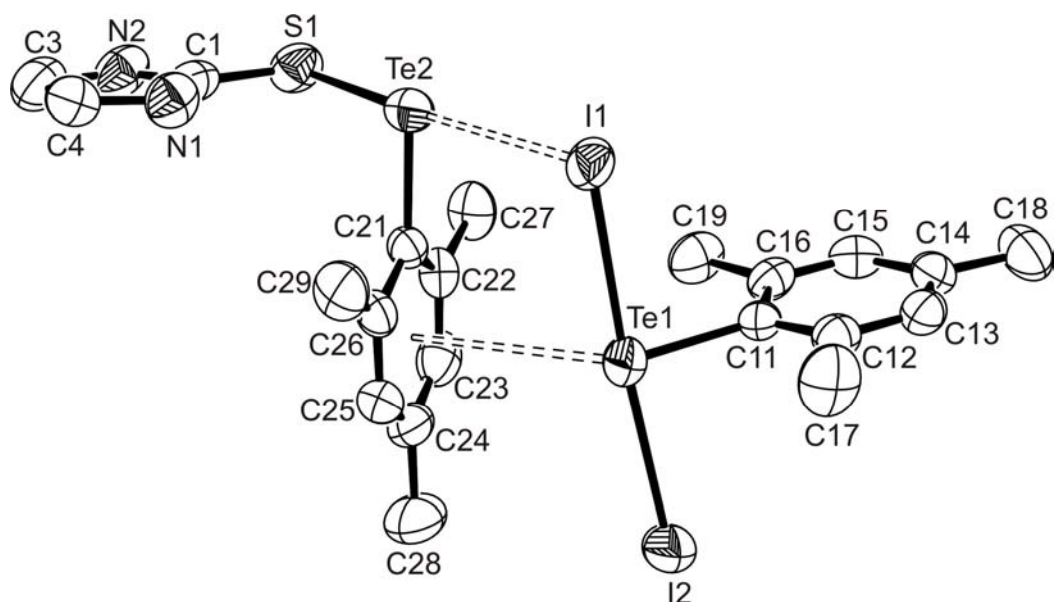


Figura 55. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **11** dando ênfase as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{Te}\cdots\pi$. Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Observamos que não foi possível obter-se os compostos **10** e **11** com fórmula $[\text{RTe(L)}][\text{RTeX}_4]$ como para os demais compostos mencionados, quando utilizou-se os grupamentos (2,4,6-Trimetilbenzo ligados diretamente ao átomo de telúrio, e $\text{X} = \text{Br}$, I). Estes compostos apresentaram uma fórmula geral $[\text{RTe(L)}][\text{RTeX}_2]$, mesmo com excesso de halogênio. Precedentes registrados na literatura⁶¹ mostram a possibilidade da formação de espécies polialogenadas quando tenta-se forçar a oxidação dos fragmentos $[\text{MesTeX}_2]^-$ com quantidades maiores de halogênio. Nossas tentativas experimentais evidenciaram uma tendência à não formação das espécies $[\text{MesTeX}_4]^-$, e, curiosamente, nenhum exemplo envolvendo ânions $[\text{MesTeX}_4]^-$ foi relatado na literatura até o presente momento. Isto pode estar relacionado com algum efeito estérico que os grupamentos metila presentes nas posições 2 e 4 do anel aromático podem exercer sobre a formação dos respectivos ânions (a possível formação de espécies $[\text{MesTeX}_4]^-$, ocasionaria uma distorção muito acentuada no polígono de coordenação do átomo de Te(IV) , o que poderia ser energeticamente desfavorável). O que se observa então, é uma torção da ligação $\text{C}-\text{Te}$ fazendo com que a unidade que envolve o eixo de ligação $\text{X}-\text{Te}-\text{X}$ fique em um plano perpendicular ao do anel aromático com seus respectivos substituintes figura 56.

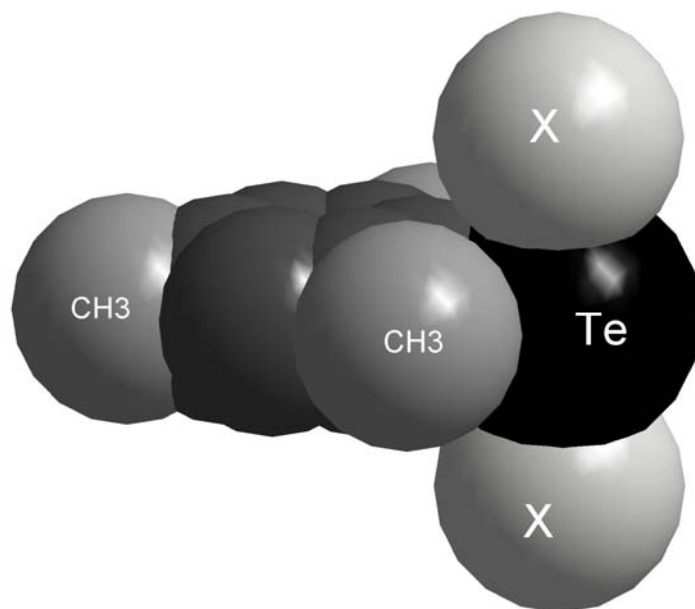


Figura 56. Representação genérica tentando mostrar a perpendicularidade existente entre o plano que envolve a unidade $\text{X}-\text{Te}-\text{X}$ e o plano do anel aromático.

⁶¹ Oliveira, G.M.; Faoro, E.; Lang, E. S.; *J. Organomet. Chem.* **2006** (691) 5879.

Tabela 11. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para os compostos **10** e **11**.

Comprimentos de Ligação	10	Comprimentos de Ligação	11
S(1)-Te(2)	2,473(2)	S(1)-Te(2)	2,4837(19)
Br(2)-Te(2)	3,1519(9)	I(1)-Te(2)	3,3164(6)
Te(1)- π	3,681(10)	Te(1)- π	3,762(0)
Br(1)-Te(1)	2,7070(14)	Te(1)-I(2)	2,9187(8)
Br(2)-Te(1)	2,8174(11)	Te(1)-I(1)	3,0128(8)
Ângulos de Ligação	10	Ângulos de Ligação	11
S(1)-Te(2)-Br(2)	174,12(8)	S(1)-Te(2)-I(1)	172,93(5)
C(11)-Te(1)- π	133,59(1)	C(11)-Te(1)- π	130,75(13)
Br(1)-Te(1)-Br(2)	176,90(4)	Te(1)-I(1)-Te(2)	103,792(18)
S(1)-Te(2)-Br(2)	174,12(8)	I(2)-Te(1)-I(1)	176,08(2)
C(11)-Te(1)-Br(1)	89,98(19)	C(11)-Te(1)-I(2)	89,82(18)

Analisando-se o ambiente de coordenação para os átomos de Te(2) de ambos os compostos, observa-se uma geometria de coordenação em forma de “T”, com a formação de ligações secundárias Te(2)⋯Br(1) e Te(2)⋯I(1) com valores de 3,1519(9)Å e 3,3164(6)Å respectivamente. Os ângulos S(1)-Te(2)-Br(2) e S(1)-Te(2)-I(1) têm os valores de 174,12(8)° e 172,93(5)° respectivamente; nestes dois compostos constatamos novamente que o menor comprimento da ligação Te⋯X acarreta um maior alinhamento (tendendo à 180°) para o ângulo, S–Te–X. Destas observações, juntamente com a analogia que podemos fazer em relação aos demais complexos já discutidos, infere-se que os compostos **10** e **11** possuem todos os requisitos no estado sólido para serem tratados como complexos do tipo transferência de carga “*CT complex*” com natureza característica de uma interação Doador-Aceptor envolvendo as unidades S–Te–X (X = Br e I). Uma outra ligação secundária entre Te(1)⋯ π (centróide) é encontrada para estes dois complexos, com valores de 3,681(10)Å para **10** e 3,762(0)Å para **11**, as quais estão em concordância com os valores encontrados por Zukerman-Schpector⁷. A geometria de coordenação para os átomos de Te(1) para ambos os complexos pode ser descrita como quadrada planar, porém com ângulos bastante irregulares, como pode ser confirmado pela análise dos ângulos C(11)-Te(1)- π com valor de 133,59(1)° para **10** e 130,75(13)°

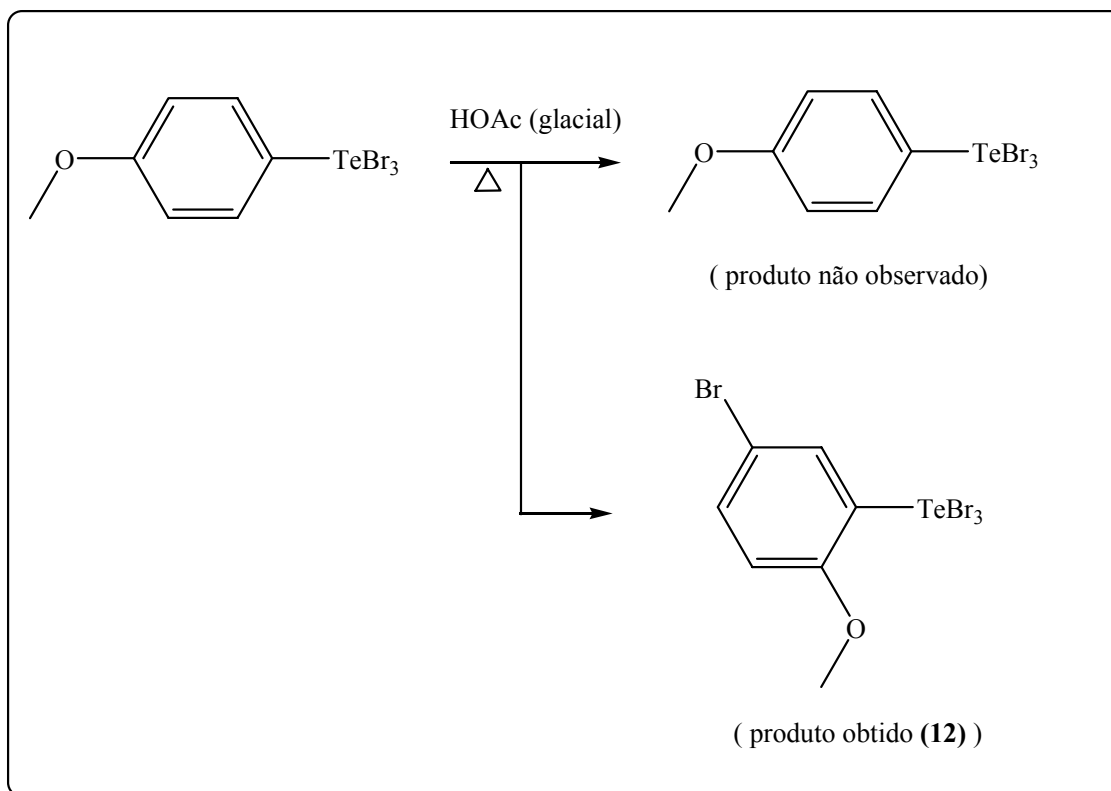
para **11**. Já os ângulos Br(1)-Te(1)-Br(2) e I(2)-Te(1)-I(1) apresentam os valores de 176,90(4)° e 176,08(2)° respectivamente.

Nenhum contato intermolecular através de ligações secundárias foi encontrado para estes dois complexos, sendo assim, estes compostos aparecem como moléculas discretas em toda a rede cristalina.

3.2 MISCELÂNEA

Este item destina-se à discussão dos compostos **12**, **13** e **14** os quais por motivos experimentais ou outros motivos, diferem dos demais compostos discutidos.

Um exemplo é o composto **12**, que foi obtido pela recristalização do composto $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeBr}_3$ conforme esquema 14, abaixo. O composto que pretendíamos obter era exatamente o material de saída, pois tratava-se apenas de uma recristalização, mas o que de fato obtivemos e caracterizamos foi o composto **12**.



Esquema 14. Obtenção do composto **12**.

O resultado obtido foi considerado uma grande surpresa, mas precedentes na literatura⁶², já alertam sobre os riscos de tentar-se efetuar recristalizações de espécies halogenadas de Te(IV) em solventes próticos sob condições enérgicas (geralmente produtos diferenciados são obtidos). Este composto tem sua estrutura cristalina ainda desconhecida, motivo que nos incentivou a abordá-lo também neste trabalho. A unidade assimétrica para o composto **12** está representada na figura 57.

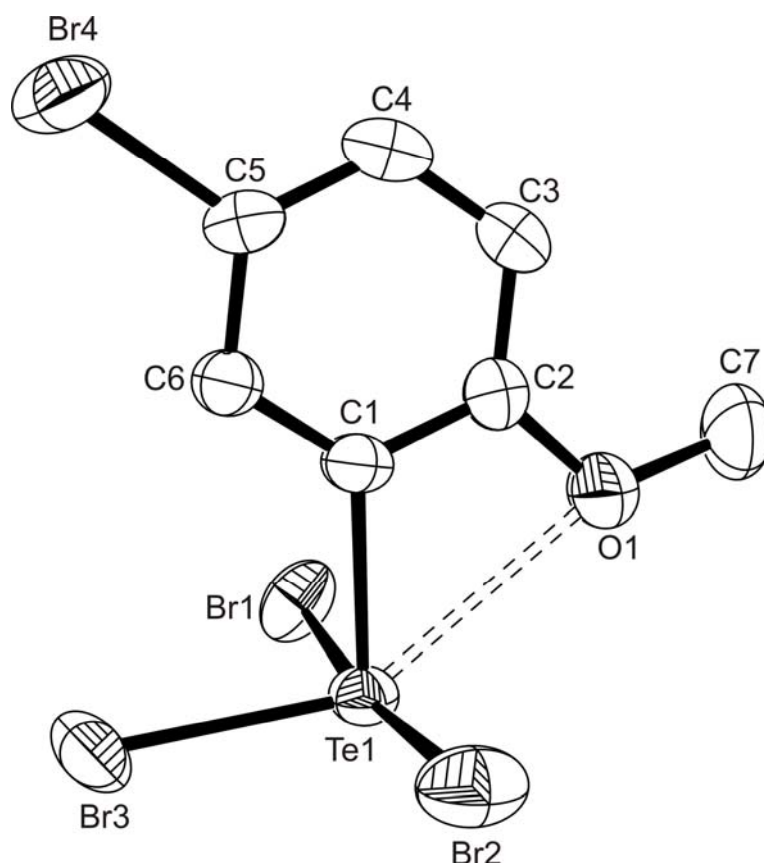


Figura 57. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **12** dando ênfase a ligação secundária intramolecular O(1)···Te(1). Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Avaliando-se o ambiente de coordenação do átomo de Te(1), juntamente com os contatos intra e intermoleculares presente nesta estrutura, verificamos a presença de uma ligação secundária intramoleculcuar O(1)···Te(1) com valor de 2,796(5)Å um pouco maior do que o valor de 2,36Å encontrado por Minkin³⁰, em um composto análogo, e

⁶² Petragani, N.; *Tellurium in Organic Synthesis* 1994 Academic Press San Diego CA 92101.

mais uma ligação secundária intermolecular $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2)\#1$, de 3,675(1), levando à formação de dímeros centrossimétricos como pode ser observado na figura 58 abaixo.

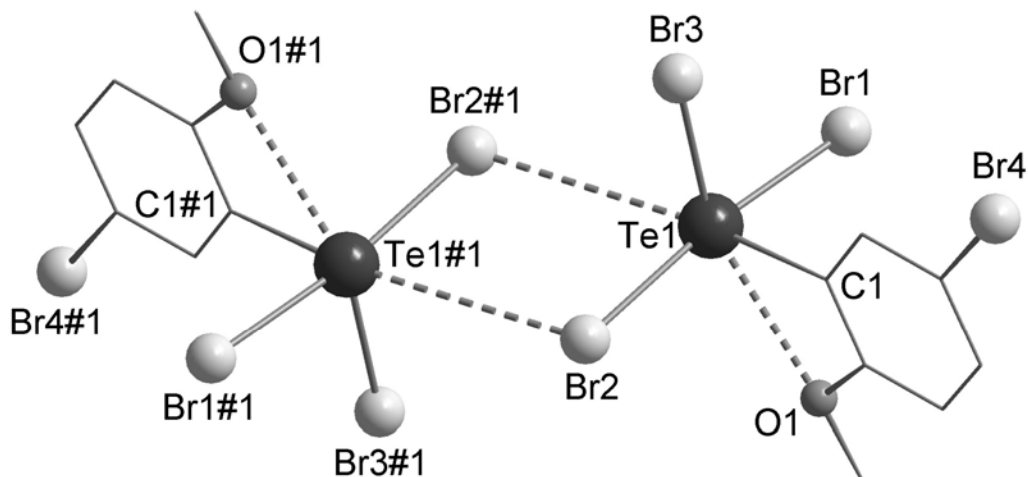
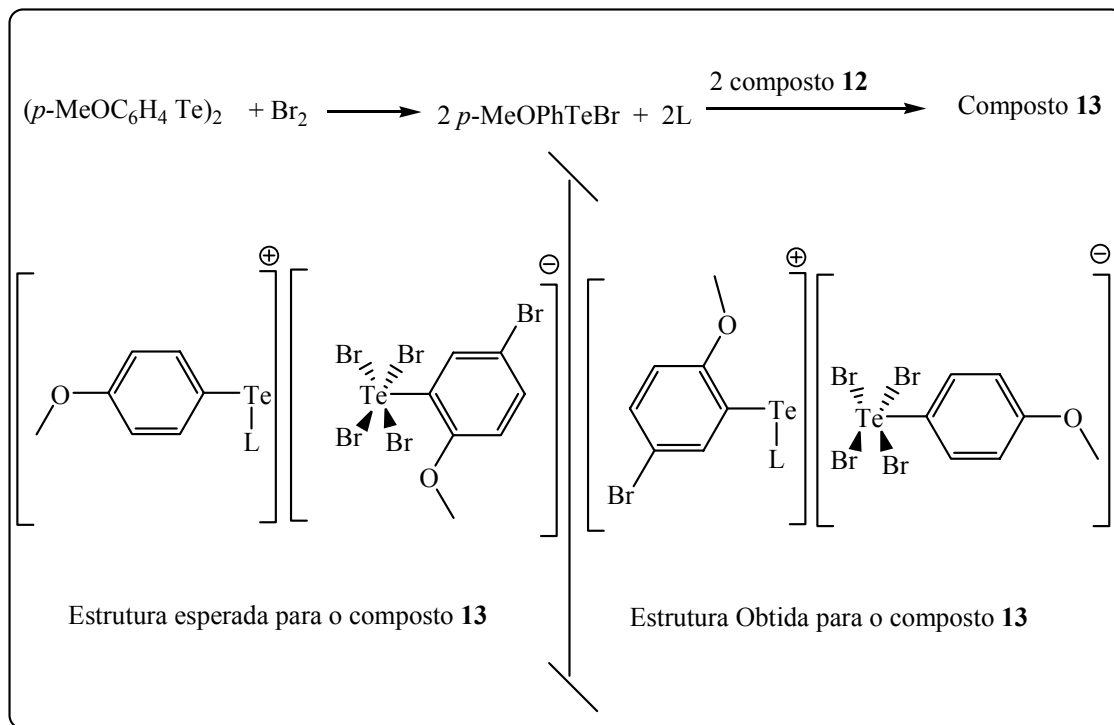


Figura 58. Projeção da estrutura dimérica enfatizando as ligações secundárias intra e intermoleculares para o composto **12**. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes #1 1-x, -y, -z.

Considerando as ligações presentes na formação do polígono de coordenação para o átomo de $\text{Te}(1)$, e os ângulos das ligações entre $\text{C}(1)\text{--Te}(1)\text{--Br}(2)\#1$ ($165,67(5)^\circ$) e $\text{Br}(3)\text{--Te}(1)\text{--O}(1)$ ($148,51^\circ$), juntamente com o ângulo $\text{C}(1)\text{--Te}(1)\text{--Br}(3)$ ($95,29(5)^\circ$), podemos classificar este polígono como sendo um octaedro irregular.

A partir do composto **12**, tentou-se sintetizar um complexo de valência mista seguindo uma rota semelhante à utilizada para a síntese dos demais exemplos da série. A intenção era sintetizar o complexo **13**, esperando-se uma estrutura semelhante à representada no esquema 15 (estrutura esperada). Isso seria possível mediante a reação do intermediário formado *in situ* ($p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{L})\text{Br}$), com o composto **12**.

Mas, novamente para nossa surpresa, o composto **13** não apresentou a estrutura esperada. O esquema 15 está detalhando a síntese do composto **13** realmente obtido, e a sua estrutura molecular está representada na unidade assimétrica da figura 59.



Esquema 15. Obtenção do composto **13**.

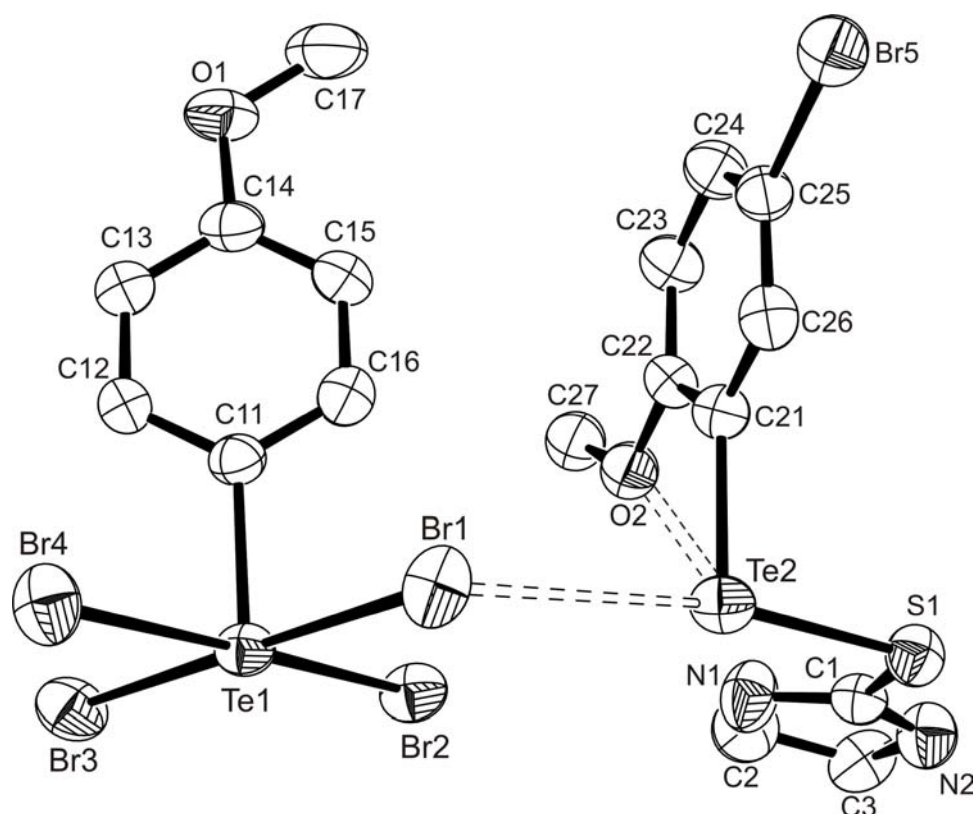


Figura 59. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **13** dando ênfase às ligações secundárias O(2)⋯Te(2) e Te(2)⋯Br(1). Para maior clareza os átomos de hidrogênio foram omitidos.

A razão para a não obtenção da estrutura esperada para **13**, pode estar relacionada com o fato já mencionado anteriormente e que versa sobre a dificuldade de obter-se ânions $[\text{RTeX}_4]^-$ quando as posições 2 e 4 do anel aromático estiverem ligadas a outros grupamentos (razão pela qual não obtivemos ânions $[\text{RTeX}_4]^-$ para os exemplos em que grupamento R = mesitileno). Acreditamos que possa ter havido uma reação de oxi-redução envolvendo a redistribuição dos átomos de halogênio e do ligante etilenotiouréia ligados aos átomos de telúrio. O átomo de Te(2) em **13** apresenta o estado de oxidação +II diferente do estado +IV que apresentava no composto **12**, o qual foi utilizado como reagente no segundo passo reacional do esquema 15. Por outro lado o átomo de Te(1), que apresentava um estado de oxidação +II no intermediário *p*-MeOC₆H₄TeBr, apresenta agora o estado de oxidação +IV representado pelo ânion $[\textit{p}\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeBr}_4]^-$ no composto **13**.

Avaliando-se as ligações secundárias presentes na estrutura do estado sólido, observamos que a ligação secundária O(2)⋯Te(2) de **13** tem um valor de 3,158(7)Å. Este valor está acrescido de 0,362Å quando comparado com o valor de 2,796(5)Å apresentado por **12**. Esta ligação secundária é muito fraca e está no limite dos raios de van der Waals para estes dois núcleos, que têm um valor de 3,2Å. A existência da ligação secundária Te(2)⋯Br(1), com valor de 3,290(7)Å, confere ao átomo Te(2) uma geometria de coordenação em forma de “T”, comprovada pelos ângulos de ligação S(1)-Te(2)-Br(1), de 170,09(2)°, e C(21)-Te(2)-S(1), com valor de 96,19(12)°.

Tabela 12. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto **13**.

Comprimentos de Ligação		Ângulos de Ligação	
S(1)-Te(2)	2,4467(13)	S(1)-Te(2)-Br(1)	170,09(2)
O(2)-Te(2)	3,158(7)	C(11)-Te(1)-Br(2)#1	170,25(12)
Br(1)-Te(2)	3,2900(7)	S(2)-Te(2)-O(2)	90,38(10)
Te(1)-Br(2)#1	3,6000(6)	C(11)-Te(1)-Br(4)	89,91(12)
Br(1)-Te(1)	2,7221(7)	C(21)-Te(2)-S(1)	96,19(12)
Br(2)-Te(1)	2,6650(6)	Br(2)-Te(1)-Br(4)	178,97(2)

Operações de simetria: #1 $x,y,z-1$.

A ocorrência de dímeros centrossimétricos é novamente atestada por uma ligação secundária Te(1)⋯Br(2)#1 de 3,600(6)Å que atua unindo as unidades tectônicas [RTeBr₄]⁻. Com esta ligação o átomo de Te(1) tem sua esfera de coordenação completada, apresentando uma geometria octaédrica relativamente regular, conforme mostram os ângulos listados na tabela 12. A representação da estrutura dimérica para o composto **13** encontra-se na figura 60.

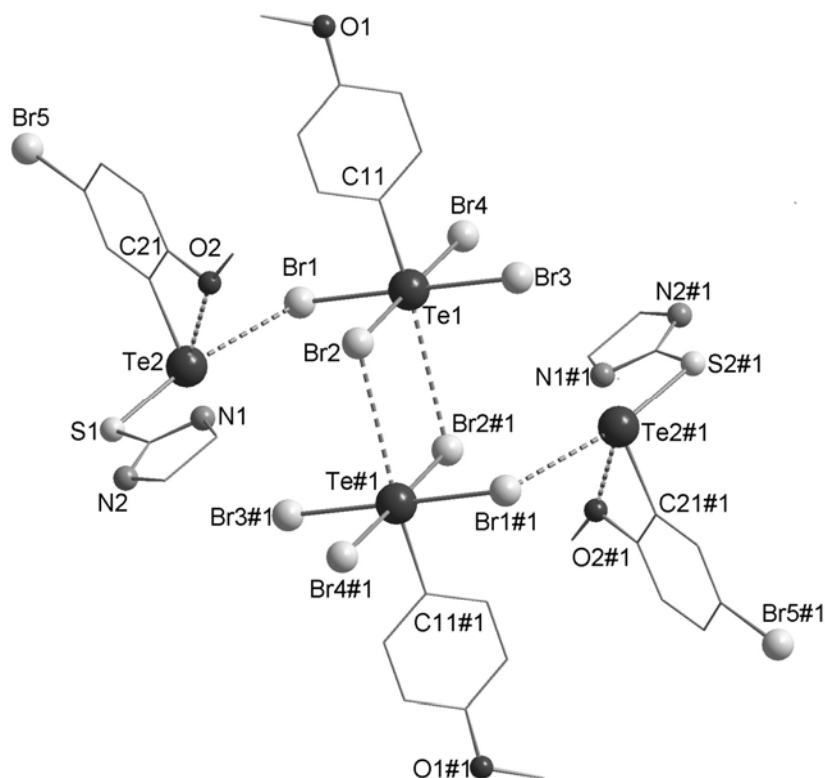
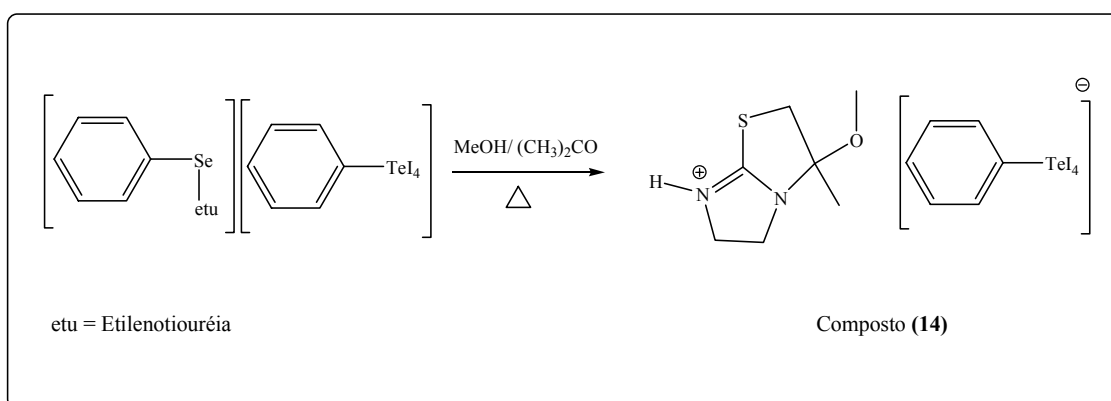


Figura 60. Projeção da estrutura dimérica enfatizando as ligações secundárias existentes para o composto **13**. Operação de simetria para gerar átomos equivalentes #1 $x,y,z-1$.

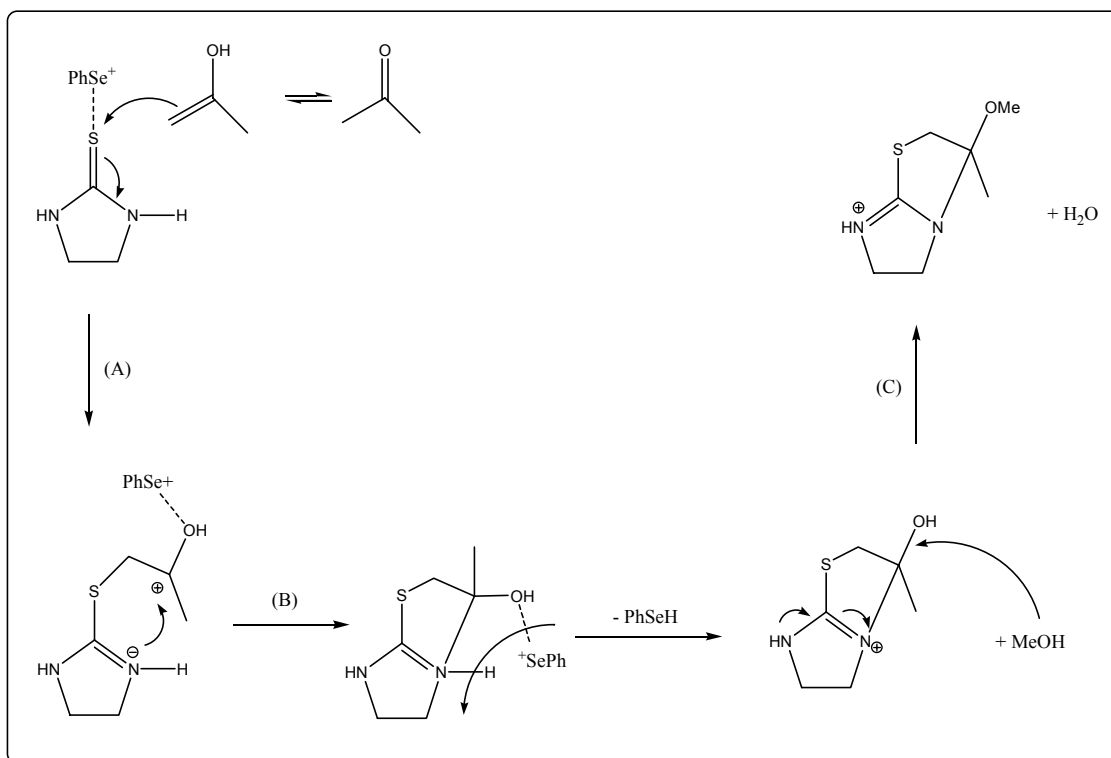
O composto **14** foi sintetizado a partir do composto **5**, ($[\text{PhSe}(\text{etu})][\text{PhTeI}_4]$) quando da tentativa de recristalizar-se este último em uma mistura de metanol e acetona a quente, conforme o esquema 16 abaixo.



Esquema 16. Obtenção do composto **14**.

A caracterização estrutural de **14**, representou juntamente com os demais uma grande surpresa, ficando novamente evidente a labilidade apresentada por estes

compostos para participar de reações paralelas muitas vezes indesejadas. Neste caso foi observada a condensação do anel de cinco membros do ligante etilenotiurêia com uma molécula de acetona e uma molécula de metanol. O mecanismo envolvido nesta condensação parece ser concertado e ocorrer *via* formação de íons enolato. A proposta sugerida para esta transformação está descrita no esquema 17.



Esquema 17. Mecanismo concertado proposto para a condensação envolvida na formação do cátion do composto **14**.

O composto **14** foi caracterizado entre outras técnicas por difração de raios-X, e a unidade assimétrica deste complexo que corresponde exatamente à composição molecular, que encontra-se representada na figura 61.

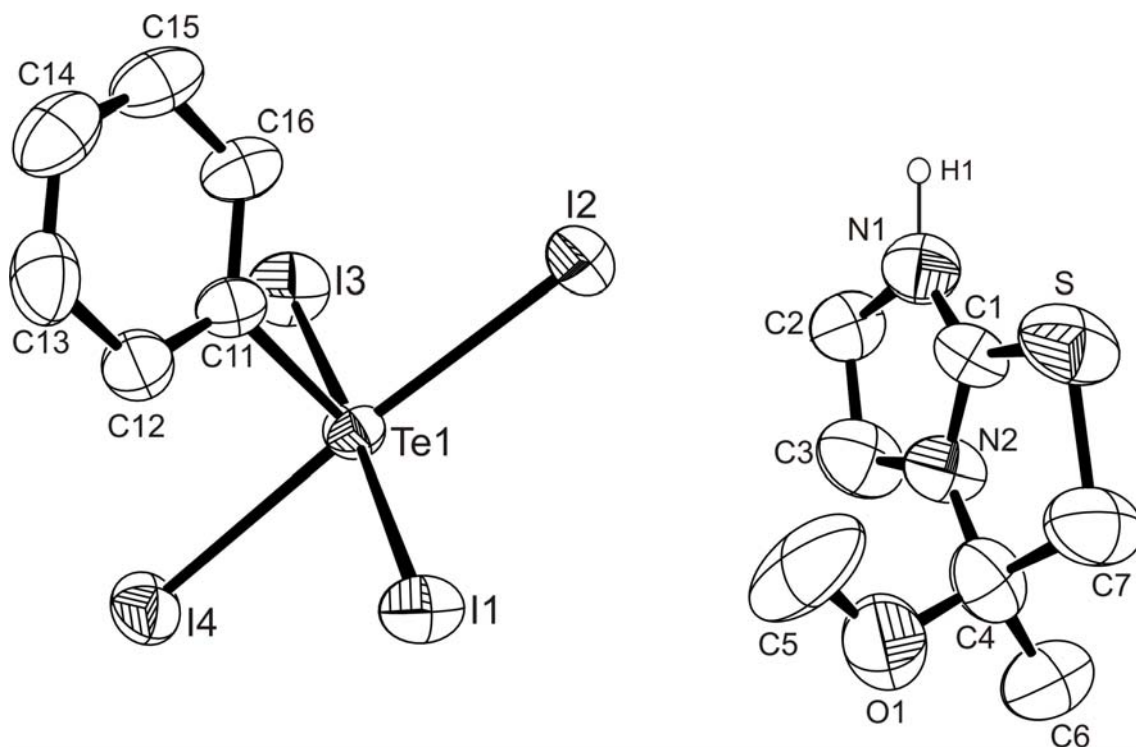


Figura 61. Projeção ORTEP da unidade assimétrica do composto **14**, com exceção ao átomo H(1) os demais átomos hidrogenóides foram omitidos.

A carga positiva presente no cátion que está representado pelo heterociclo oriundo da reação de condensação já mencionada deve estar deslocalizada entre N(1)–C(1)–N(2) como está demonstrado na figura 62 abaixo.

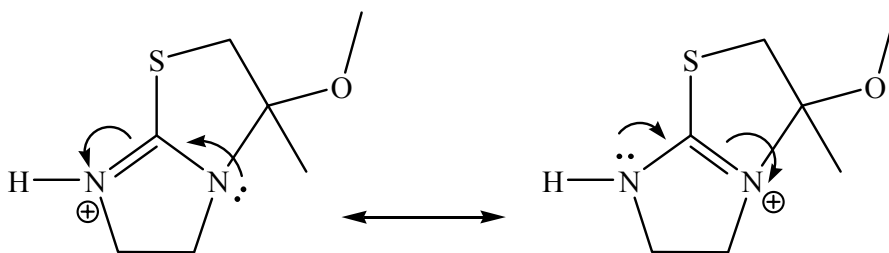


Figura 62. Ilustração sugerindo uma deslocalização da carga positiva presente no cátion do composto **14**.

Pode-se observar uma pequena redução no comprimento da ligação entre N(1)–C(1) e N(2)–C(1) que têm os valores de 1,307(11)Å e 1,305(10)Å respectivamente, quando comparadas com ligações simples N–C que estão na ordem de

1,501Å⁵⁰. As ligações N(1)–C(1) e N(2)–C(1) possuem seus valores próximos a ligação C=N presentes no anel da piridina⁵¹ que tem um valor de 1,360Å.

Nenhum contato intermolecular é observado no estado sólido quando se analisa as vizinhanças no entorno da molécula do composto **14**. Isto pode estar relacionado com o grande volume ocupado pelo cátion, que de certa forma impede estericamente a formação de ligações secundárias do tipo Te···I e I···I. A geometria de coordenação para o átomo de Te(1) é uma pirâmide de base quadrada sendo que a base encontra-se ocupada pelos átomos de I(1), I(2), I(3) e I(4) e no ápice encontra-se o átomo de C(11).

3.3 ASPECTOS GERAIS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.

De maneira geral, as informações que podem ser obtidas da interpretação dos espectros de infravermelho de todos os compostos sintetizados dizem respeito principalmente às bandas dos ligantes utilizados como a tiouréia, a tetrametiltiouréia e a etilenotiouréia bem como algumas bandas de absorção envolvendo os anéis aromáticos e os substituintes neles presentes. Os espectros de infravermelho de todos os compostos foram obtidos em um janela espectral de 400-4000cm⁻¹, com isto, os estiramentos das ligações envolvendo principalmente os átomos pesados como por exemplo Te–Br,I não puderam ser observados, pois estão localizados fora de nossa janela espectral na região de 120-380cm⁻¹ de acordo com a literatura⁶³.

A região que fornece mais informações a respeito dos ligantes utilizados compreende uma região de varredura entre 700-1650cm⁻¹ juntamente com a região acima de 3000cm⁻¹ e serão discutidos resumidamente com base na literatura⁶⁴:

- A ligação C=S é menos polar que a ligação C=O e é consideravelmente mais fraca. Em consequência disto a banda não é muito intensa e localiza-se em frequências mais baixas do que a carbonila, sendo, portanto mais susceptível a efeitos de acoplamento. Em geral, os ligantes utilizados apresentarão bandas de combinação N–C=S na região de 1400-1620cm⁻¹, e uma outra banda, por volta de 700cm⁻¹, geralmente é atribuída a bandas de combinação devido a interações que envolvem deformações axiais entre C=S e C–N.

⁶³ Weidlein, J.; Muller, U.; Dehnicke, K.; *Schwignungsspektroskopie*, **1988** Ed. Thieme Verlag, Stuttgart.

⁶⁴ Rao, C.N.R.; Venkataraghavan, R.; *Spectrochimica Acta* **1962** (18) 541.

- A região que compreende $3250-3400\text{cm}^{-1}$ fornece informações sobre as deformações axiais de N–H, que muitas vezes podem ser mascaradas pelas deformações axiais O–H da água que pode estar presente em caso de umidade.
- As deformações axiais C–H de aromáticos ocorrem entre $3000-3100\text{cm}^{-1}$, bem como a região entre $2870-2970\text{cm}^{-1}$ compreende os deformações axiais C–H de grupamentos metila⁶⁵.
- As deformações axiais assimétricas envolvendo a ligação C–O aparecem geralmente na região de $1100-1260\text{cm}^{-1}$.

Devido aos resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho neste trabalho terem um caráter mais qualitativo e complementar, no que diz respeito à caracterização dos compostos sintetizados, será apresentadas somente a identificação das principais bandas. A tabela 13 a seguir, reúne as principais bandas com suas respectivas atribuições, os espectros de todos os complexos encontram-se em anexo.

⁶⁵ Silverstein, R.M.; Morrill, T.C.; Bassler, G.C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* 1994 Ed. LTC, Rio de Janeiro.

Tabela 13. Principais bandas e respectivas atribuições para os compostos sintetizados.

Composto	Atribuições/Intensidades				
	(v_s)-N=C=S	(v_s)-C-H	(v_s)-C-H _{ar}	(v_{as})-C-O	(v_s)-N-H
1	1407(M);1595,8(F); 1618,5(F); 725,9(F)	Ausente	\cong 3060,0(f)	ausente	3358,2(F)
2	1433,3(M);1468,2(M); 1581,5(F); 735,7(F)	2925,9(f)	3051,8(f)	Ausente	ausente (3420 H ₂ O)
3	1608,5(M);1634,8(F); 729,7(F)	Ausente	\cong 3070,0(f)	Ausente	3311,4(f)
4	1408,6(M);1615,9(F); 1632,1(F)	Ausente	\cong 3050,0(f)	Ausente	3349,0(f)
5	1549,8(F);1430,0(f), 1515,0(F); 730,1(F)	\cong 2986,0(f)	Não observada	Ausente	3300,8(M); 3343,2(f)
6	1555,2(F);1519,3(F); 1433,5(M); 735,4(F)	Não observado	3046,6(f)	Ausente	3290,0(M); 3347,2(f)
7	1526,0(F);1509,1(F); 1429,8(M); 733,7(F)	Não observado	Não observado	Ausente	3290,2(M); 3353,8(f)
8	1580,5(F);1512,3(F); 1438,2(f); 657,6(f)	Não observado	Não observado	1250,6(F)	3288,6(M) 3337,7(f)
9	1616,4(F);1537,0(F); 1480,8(F);689,8(M)	Não observado	Não observado	1252,6(F)	3412,3(M)
10	1543,8(M);1527,8(F); 1455,8(f); 654,8(M)	2961,7(f); 2861,1(f)	Não observado	Ausente	3241,0(f)
11	1592,2(f);1524,7(F); 1430,1(f); 647,2(f)	2961,7(f); 2855,7(f)	Não observado	Ausente	3274,2(f)
12	Não observado	2977,2(f); 2934,3(f)	3057,21(f)	1259,5(F)	Ausente
13	1579,0(M); 1522,9(F); 1462,3(F); 656,7(M)	2961,7(f)	Não observado	1252,9(F)	3292,0(f)
14	1572,6(F);1513,6(F); 1431,1(f) 730,2(F)	2956,6(f)	3046,6(f)	1199,0(F)	3242,3(f)

Legenda: v_s (deformação axial simétrica), v_{as} (deformação axial assimétrica); (F) forte, (M) média intensidade, (f) fraca intensidade.

CAPÍTULO 4
ESTUDOS EM SOLUÇÃO

4.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{77}Se e ^{125}Te .

Este capítulo dedica-se a discussão dos aspectos mais relevantes que envolvem sobretudo a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{77}Se e ^{125}Te . A tabela 14 reúne algumas das características referentes aos núcleos em questão.

Tabela 14. Característica dos núcleos estudados na RMN.

Características ⁶⁶	Núcleo de ^{77}Se	Núcleo de ^{125}Te
Spin	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Abundância Natural (%)	7,58	7,0
Momento Quadrupolar	Ausente	Ausente
Frequência de Ressonância em campo de 7,05T	57,23 MHz	94,74 MHz

4.1.1 Investigações envolvendo RMN de ^{77}Se e ^{125}Te .

As investigações envolvendo a técnica de RMN foram conduzidas para os núcleos de ^1H , ^{13}C , ^{77}Se e ^{125}Te . As informações mais relevantes, no entanto foram extraídas das interpretações envolvendo principalmente os núcleos de ^{77}Se e ^{125}Te , portanto, as discussões deste capítulo abordarão principalmente estes resultados.

Embora na literatura existam muitos trabalhos versando sobre RMN de ^{77}Se e ^{125}Te para compostos orgânicos são inexistentes no entanto, trabalhos que reportem informações a respeito de complexos envolvendo ânions organiltetraalotelluratos bem como cátions organilcalcogenônios semelhantes àqueles sintetizados neste trabalho. Por este motivo foi preciso, durante o desenvolvimento dos nossos estudos, criar modelos a partir de moléculas mais simples, reunindo assim um grande número de informações que pudessem de alguma forma nos ajudar a chegar às primeiras conclusões a respeito do tema em questão.

Uma grande dificuldade enfrentada diz respeito à solubilidade dos compostos sintetizados, uma vez que os complexos na sua maioria são praticamente insolúveis em solventes deuterados como CDCl_3 , C_6D_6 . Devido a isso, nossas investigações

⁶⁶ Brevard, C.; Granger, P.; *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*. 1981. John Wiley & Sons N.Y.

concentraram-se sobretudo na utilização de uma mistura contendo uma relação de 1:9 de DMSO deuterado $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ em acetona deuterada $(\text{CD}_3)\text{CO}$ respectivamente.

Quando o experimento de RMN é conduzido nestas condições para um dos compostos utilizados como padrão (PhTeBr_3) dois sinais para ^{125}Te são observados: um sinal em campo mais baixo, com $\delta = 1202,3$ ppm, e um em campo mais alto com $\delta = 824,8$ ppm, como pode ser visto na figura 63.

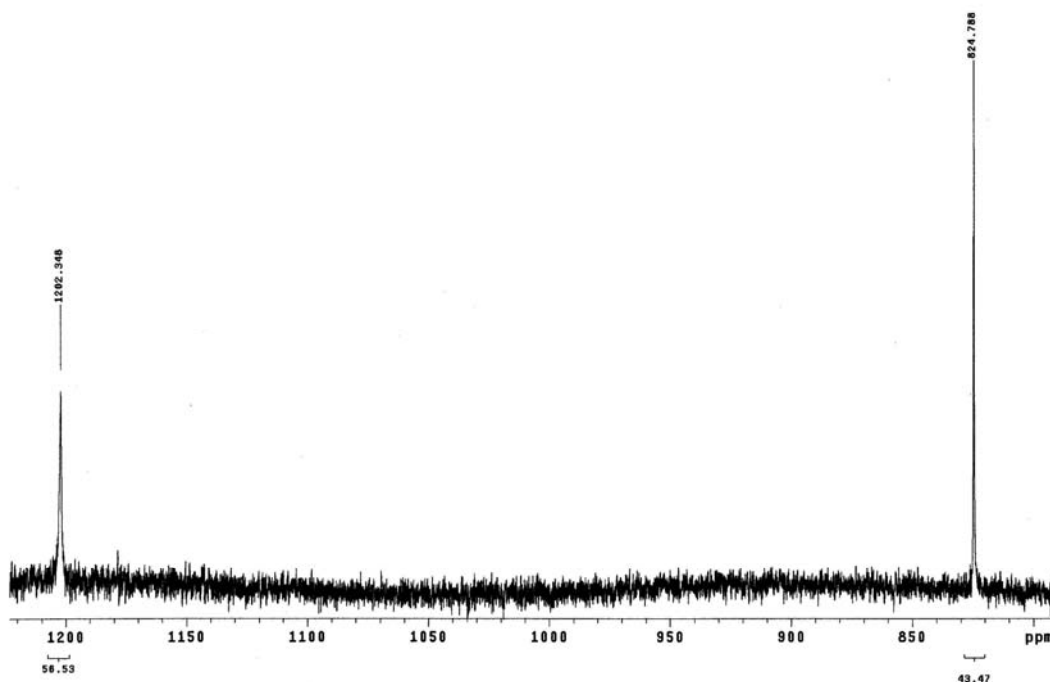
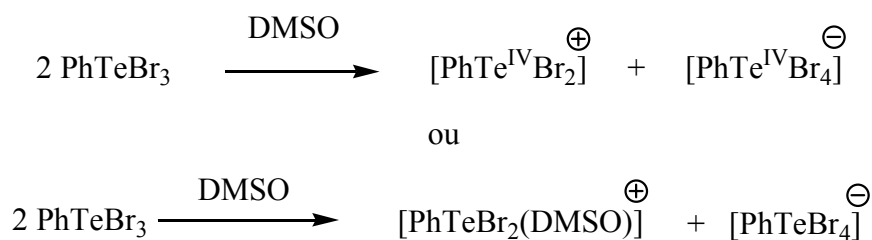


Figura 63. Espectro de ^{125}Te do composto PhTeBr_3 .

Estes dois sinais com integração praticamente 1:1, nos permitem sugerir que duas espécies são formadas em solução de acordo com as equações abaixo:



Quando o experimento é efetuado para o padrão $(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$, um único sinal referente ao núcleo de ^{125}Te é observado em $\delta = 1199,8$ ppm conforme figura 64.

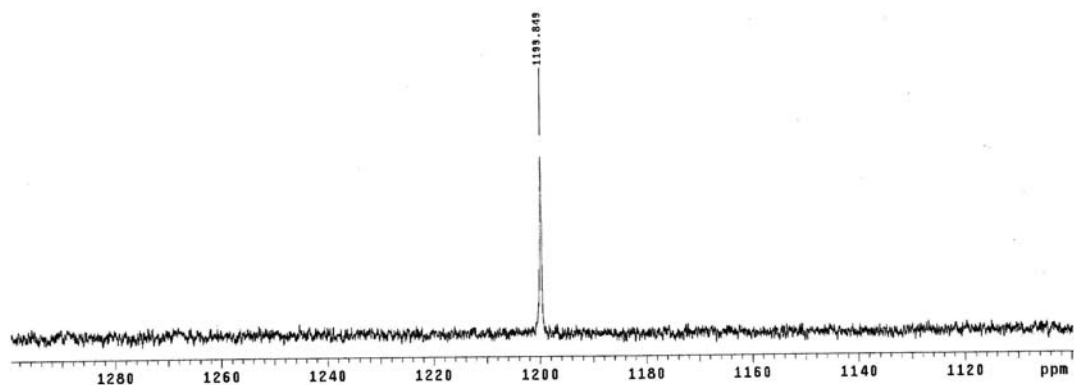


Figura 64. Espectro de ^{125}Te do composto padrão $(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$.

Quando o experimento de RMN de ^{125}Te é executado para o composto **1** e para o composto **2**, um comportamento distinto é observado em solução entre estes dois complexos. O composto **2** $[\text{PhTe}(\text{tmtu})][\text{PhTeBr}_4]$, apresenta três sinais, um em campo baixo com $\delta=1203,3$ ppm com integração de aproximadamente 76%, um sinal em campo mais alto $\delta=828,8$ ppm (23%), e um sinal fraco em $\delta=963,8$ ppm com integração de apenas 1%. O composto **1** $[\text{PhTe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$, apresenta um único sinal em $\delta=946$ ppm, conforme visto nas figuras 65 e 66 abaixo.

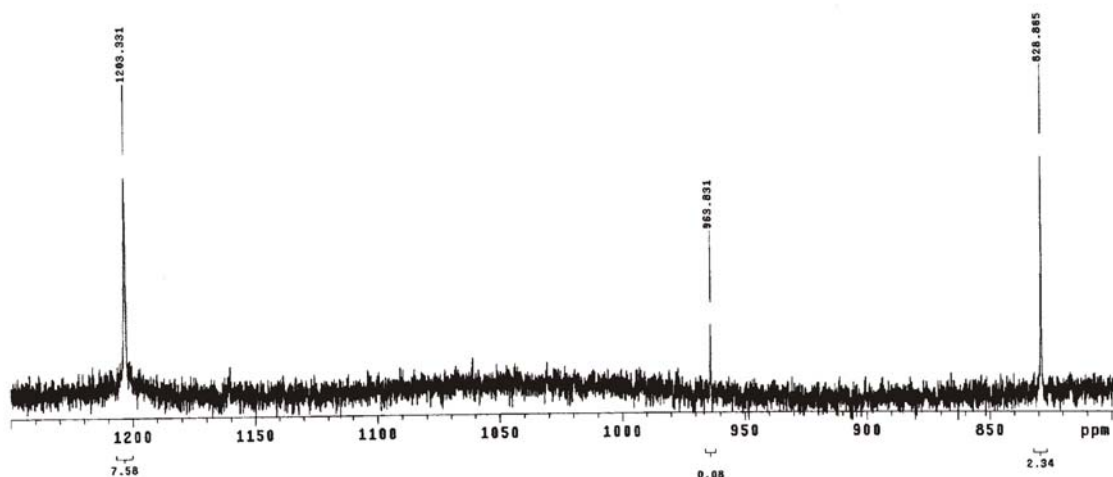


Figura 65. espectro de ^{125}Te do composto **2** $[\text{PhTe}(\text{tmtu})][\text{PhTeBr}_4]$.

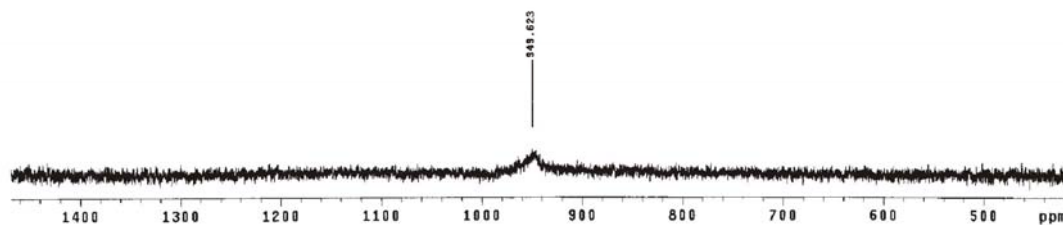


Figura 66. Espectro de ^{125}Te do composto **1** $[\text{PhTe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$.

Da análise dos resultados obtidos até o momento, podemos sugerir que o sinal que aparece em $\delta=1203,3$ ppm para **2** pode estar relacionado com o ânion $[\text{PhTeBr}_4]^-$ e que está de acordo com o sinal de $\delta = 1199,8$ ppm do padrão $(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$, e em concordância também com o sinal $\delta=1202,3$ do composto PhTeBr_3 . O sinal detectado em $\delta=828,8$ ppm para **2**, pode desta maneira estar vinculado ao fragmento $[\text{PhTe}(\text{tmtu})]^+$. Esta análise nos permite sugerir que em solução, ocorre clivagem das ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Br}$ que estão presentes no estado sólido ocasionando em decorrência disto, a separação das espécies em cátion e ânion. Portanto podemos inferir que a configuração de “*CT complex*” juntamente com as características de Doador-Aceptor (discutidas no capítulo anterior) que este composto apresenta no estado sólido, não se mantém em solução. Veremos que estas observações em geral, vão se repetir para os demais compostos analisados.

O composto **1** apresenta diferente comportamento em solução quando comparado ao composto **2**, esperávamos igualmente dois sinais para ^{125}Te , e curiosamente um único sinal em $\delta=946$ ppm é observado. Este sinal pode ser atribuído à espécie $[\text{PhTe}(\text{tu})]^+$, pois quando o experimento é realizado para outro padrão comparativo ($(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeI}_4]$), nenhum sinal para ^{125}Te é observado.

Os compostos **3** e **4** apresentam igualmente um comportamento diferente em solução. O composto **3** $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$, não apresentou qualquer sinal na RMN de ^{125}Te , no entanto, apresentou um sinal para a RMN de ^{77}Se , com deslocamento químico $\delta=293,5$ ppm figura 67.

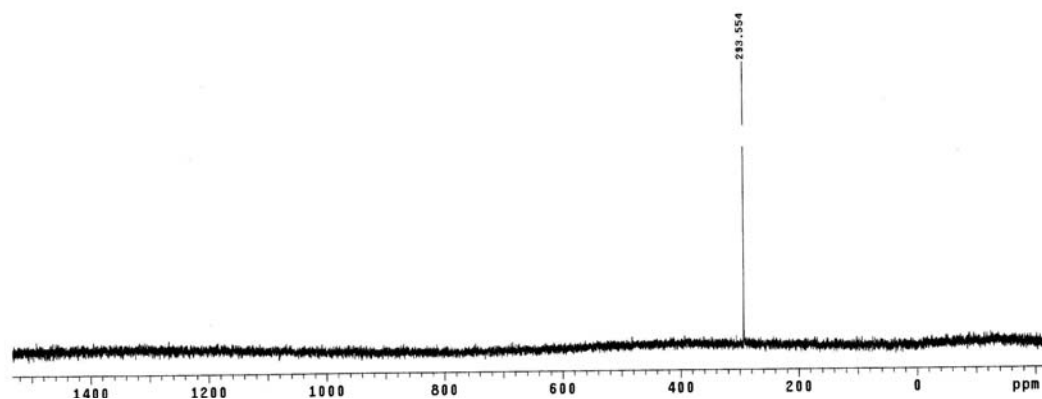


Figura 67. Espectro de ^{77}Se para o composto **3** $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$.

O composto **4** $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeBr}_4]$ apresentou um sinal fino em $\delta=1230,2$ ppm para o núcleo de ^{125}Te e dois sinais para ^{77}Se , presentes em $\delta=655,9$ ppm e outro em $\delta=446,4$ ppm (figuras 68 e 69 respectivamente).

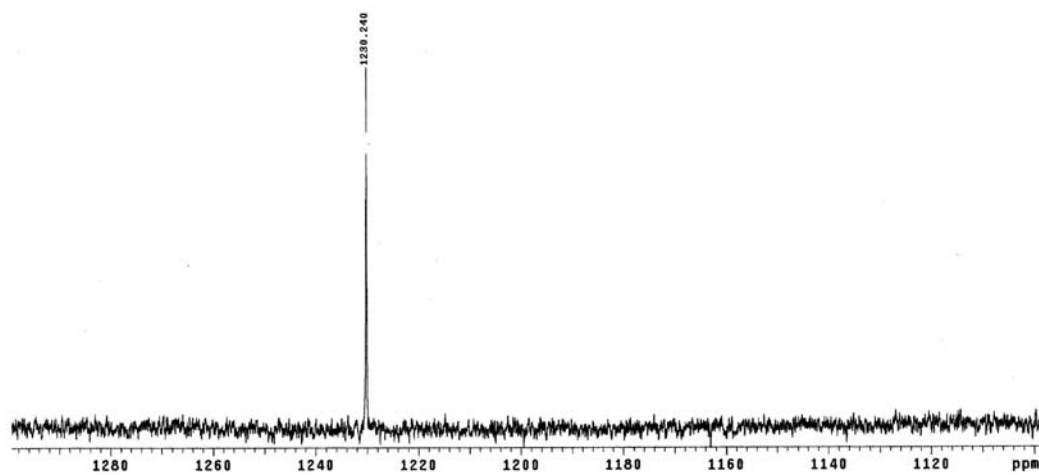


Figura 68. Espectro de ^{125}Te para o composto **4** $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeBr}_4]$.

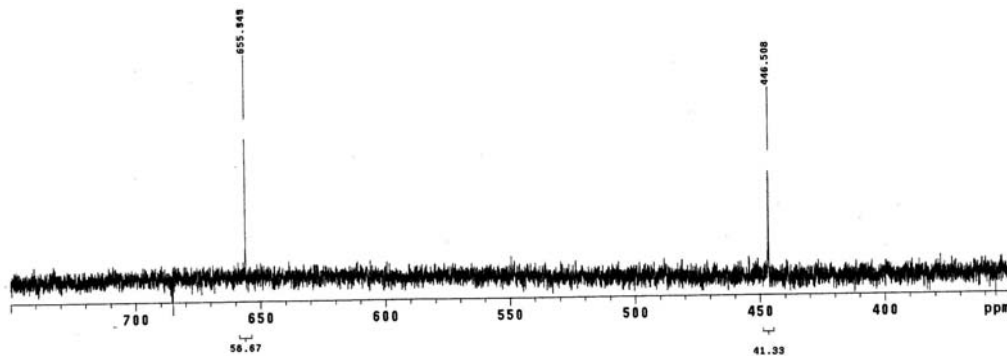


Figura 69. Espectro de ^{77}Se para o composto **4** $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeBr}_4]$.

Um fato novo nestas observações, foi a ocorrência de dois sinais na RMN de ^{77}Se para o complexo **4**. Se a estrutura de **4** fosse mantida na íntegra tal qual ela existe no estado sólido, deveríamos esperar somente um único sinal para ^{77}Se . Como os espectros de ^{125}Te e ^{77}Se devem ser complementares, sugerimos uma cisão parcial das ligações secundárias $\text{Se}\cdots\text{Br}$ (presentes neste composto no estado sólido), e a formação de novas espécies em solução de acordo com a equação abaixo:



Se esta proposta estiver correta fica evidente a ocorrência de dois sinais para a RMN de ^{77}Se ; um sinal mais desblindado para a espécie de selênio envolvida na parte aniônica da equação acima, e outro para a espécie $[\text{PhSe}(\text{tu})]^+$ campo mais alto. Com esta proposta podemos explicar também a ocorrência do sinal referente ao núcleo de ^{125}Te que aparece em $\delta=1230,2$ ppm para **4**, deslocada para campo um pouco mais baixo quando comparado com os compostos usados como padrão comparativo. O sinal em $\delta=293,5$ ppm do composto **3** deve estar relacionado à espécie $[\text{PhSe}(\text{tu})]^+$. A inexistência do sinal de ^{125}Te para **3** deve-se ao fato da presença da unidade aniônica $[\text{PhTeI}_4]^-$ em concordância com o espectro do padrão comparativo ($(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeI}_4]$), que não apresentou sinal na RMN de ^{125}Te .

Os compostos **5** e **6** apresentaram comportamento um pouco distinto dos seus compostos análogos **3** e **4** discutidos acima. O composto **5** $[\text{PhSe}(\text{etu})][\text{PhTeI}_4]$ não apresentou sinal na RMN de ^{125}Te para a espécie $[\text{PhTeI}_4]^-$ como esperado, e apresentou dois sinais para a RMN de ^{77}Se (com integração de aproximadamente 1:1), um em

campo mais baixo com $\delta=684,9$ ppm e um sinal em campo mais alto, $\delta=292,7$ ppm figura 70.

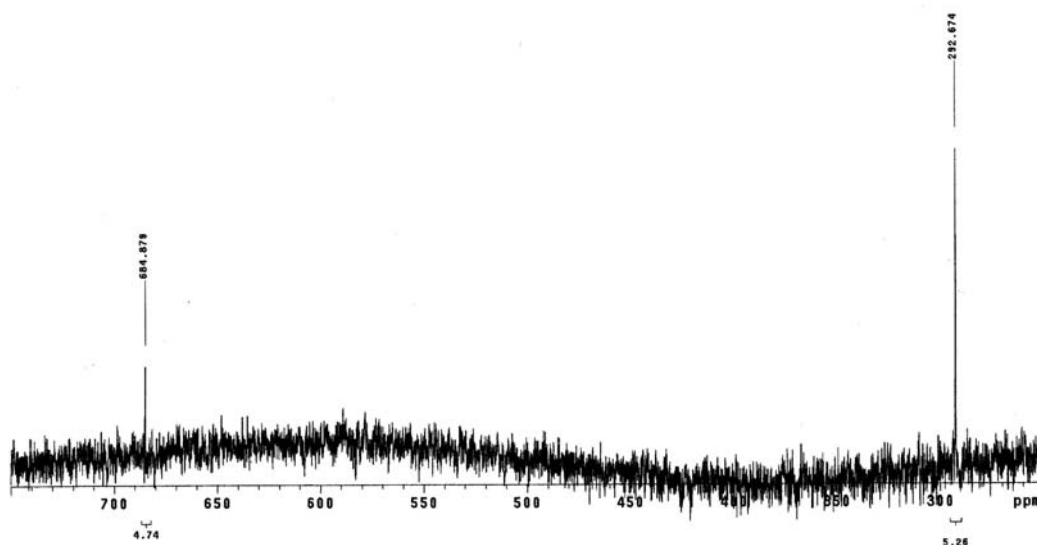


Figura 70. Espectro de ^{77}Se para o composto **5** $[\text{PhSe}(\text{etu})][\text{PhTeI}_4]$.

O composto **6** $[\text{PhSe}(\text{etu})][\text{PhTeBr}_4]$ apresentou um único sinal para ^{77}Se em aproximadamente $\delta=292,8$ ppm figura 71.

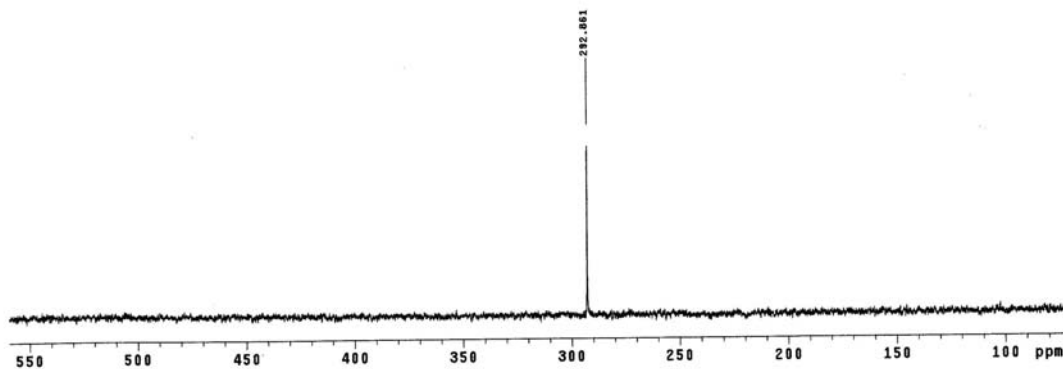


Figura 71. Espectro de ^{77}Se para o composto **6** $[\text{PhSe}(\text{etu})][\text{PhTeBr}_4]$

O espectro de RMN de ^{125}Te do composto **6**, apresentou dois sinais muito próximos um sinal intenso em $\delta=1201,8$ ppm com integração abrangendo 80%, contra um fraco sinal em $\delta=1189,2$ ppm com integração de 20%, conforme a figura 72 abaixo.

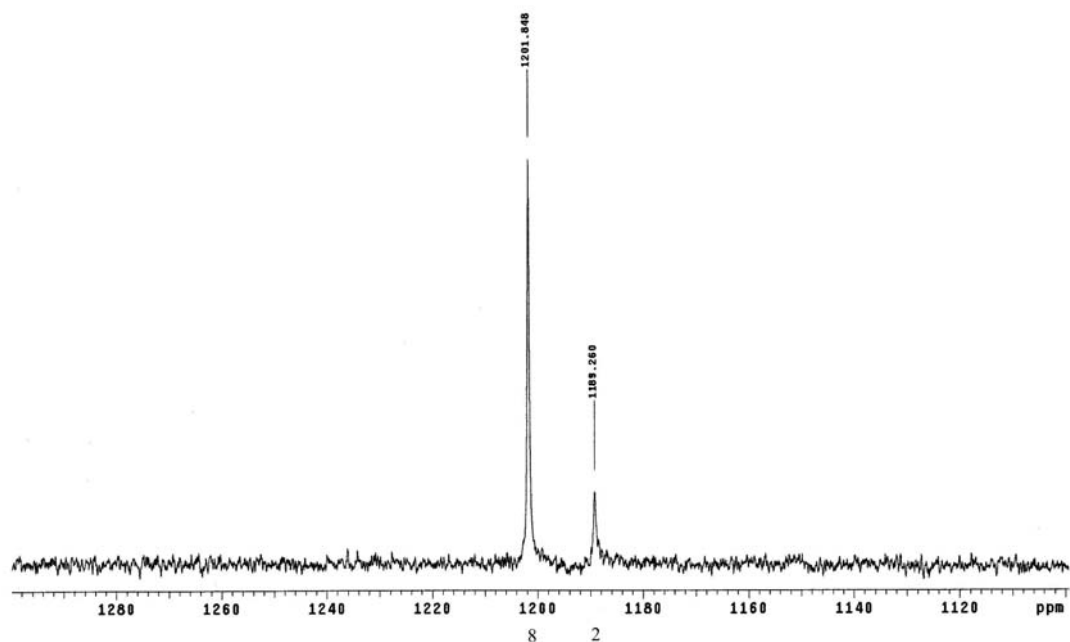


Figura 72. Espectro de ^{125}Te para o composto **6** $[\text{PhSe}(\text{etu})][\text{PhTeBr}_4]$.

Podemos sugerir que os dois sinais de ^{77}Se do composto **5** podem estar relacionados com diferentes espécies em solução formadas possivelmente pela cisão das ligações secundárias $\text{Se}\cdots\text{I}$ conforme descrito anteriormente para o composto **4**. O sinal de ^{77}Se em $\delta=292,8$ ppm para **6** pode estar relacionado à unidade $[\text{PhSe}(\text{etu})]^+$ que pode ser formada em solução devido a quebra das ligações secundárias $\text{Se}\cdots\text{Br}$ existentes no estado sólido. O sinal em $\delta=1201,8$ para o núcleo de ^{125}Te pode ser atribuído à espécie $[\text{PhTeBr}_4]^-$ formada pela mesma razão acima descrita.

O complexo **7** $[\text{PhTe}(\text{etu})\text{I}(\text{etu})\text{TePh}][\text{PhTeI}_4]$ apresenta um sinal muito largo na região de $\delta=864$ ppm conforme ilustra a figura 73.

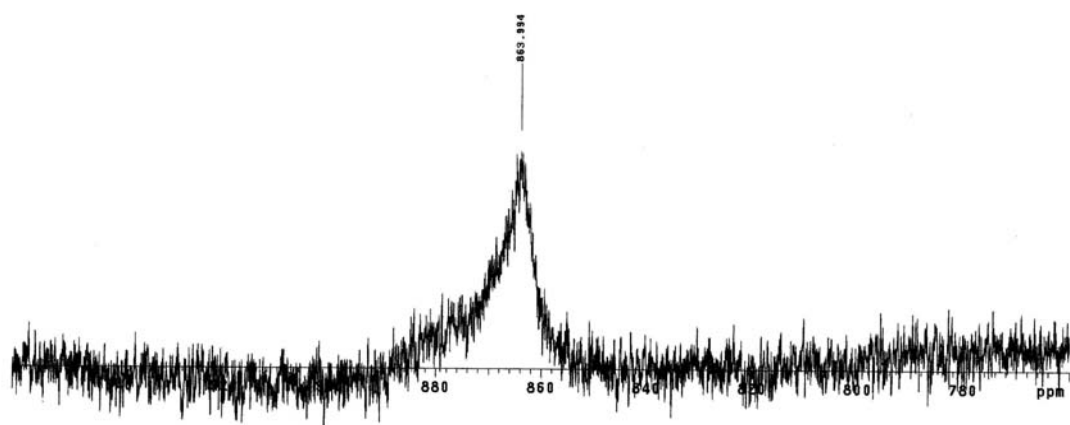


Figura 73. Espectro de ^{125}Te para o composto **7** $[\text{PhTe}(\text{etu})\text{I}(\text{etu})\text{TePh}][\text{PhTeI}_4]$.

Este sinal apresentado para o composto **7**, está perfeitamente em concordância com o sinal largo encontrado em $\delta=871,9$ ppm para o composto padrão utilizado ($[\text{PhTe}(\text{tu})\text{I}]$) afim de comparação, figura 74.

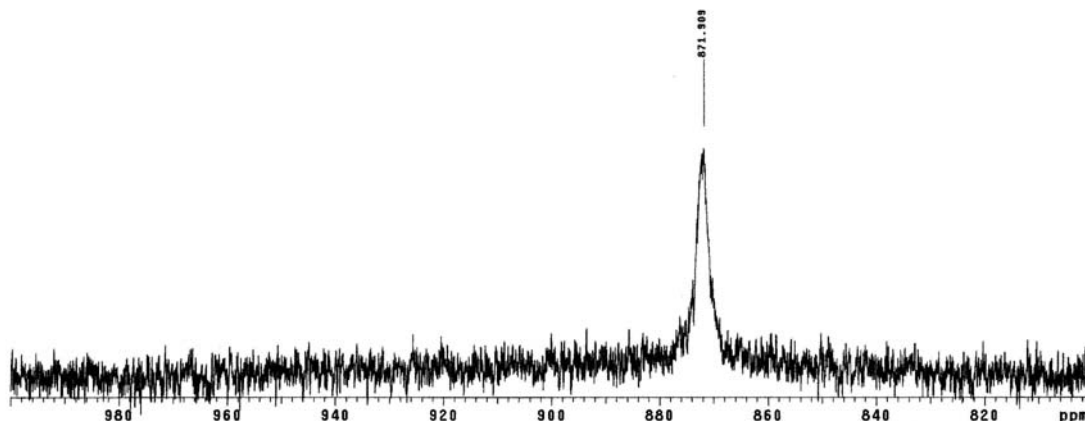


Figura 74. Espectro de ^{125}Te para o composto $[\text{PhTe}(\text{tu})\text{I}]$ utilizado afim de comparação.

Com base nisto, podemos atribuir o sinal em $\delta=864$ ppm encontrado para o composto **7**, à espécie de Te(II) $[\text{PhTe}(\text{etu})\text{I}(\text{etu})\text{TePh}]$ a qual por ser simétrica apresenta um único sinal para ^{125}Te .

Os compostos **8** $[p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{etu})][p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeI}_4]$ e **9** $[p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{tu})][p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{TeI}_4]$ apresentaram comportamento semelhante em solução; o composto **8** apresentou na RMN de ^{125}Te um sinal muito largo em $\delta=979$ ppm (figura 75) o qual despertou-nos especial interesse.

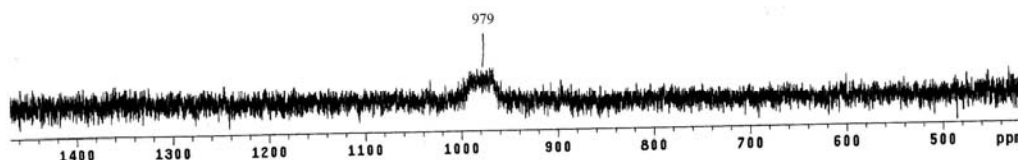


Figura 75. Espectro de ^{125}Te do composto **8** $[p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{etu})][p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeI}_4]$.

Tanto a forma como a largura deste sinal revelou-se interessante, e como os experimentos de RMN foram conduzidos a uma temperatura de 27°C , fomos levados a observar o que ocorreria com este sinal se o experimento tivesse sua temperatura

aumentada de mais 20°C. O espectro do composto **8** foi então conduzido a 47°C e está representado na figura 76 abaixo.

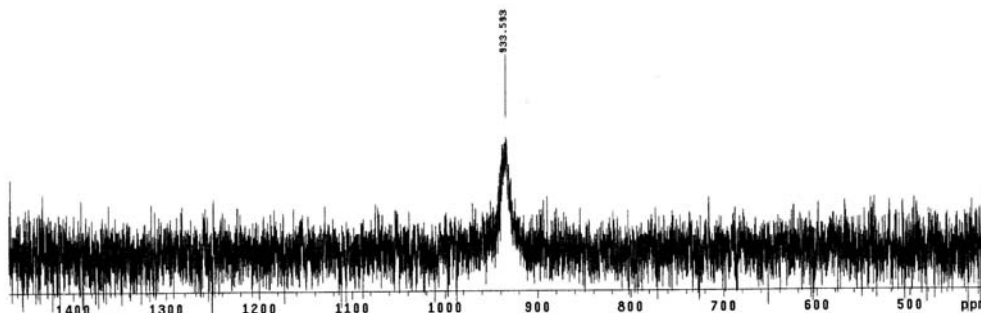


Figura 76. Espectro de ^{125}Te do composto (**8**) [*p*-MeOC₆H₄Te(etu)] [*p*-MeOC₆H₄TeI₄] à 47°C.

Conforme se pode perceber, o sinal foi deslocado para campo mais alto, em $\delta=933,5$ ppm, ficando ao mesmo tempo, mais fino, indicando que, em alguma temperatura ao redor da qual operamos deve situar-se a temperatura de coalescência de sinais; se fosse possível operarmos em temperaturas mais baixas fato dificultado pela perda de solubilidade dos compostos e pelo congelamento do DMSO, possivelmente observaríamos a ocorrência de dois sinais para ^{125}Te próximos entre si, evidenciado pelo experimento a 27°C. Portanto o sinal que aparece em $\delta=933,5$ ppm pode ser atribuído ao átomo de Te(II) presente na espécie [*p*-MeOC₆H₄Te(etu)]⁺.

O composto **9**, apresentou um sinal igualmente largo em $\delta=894.6$ ppm figura 77.

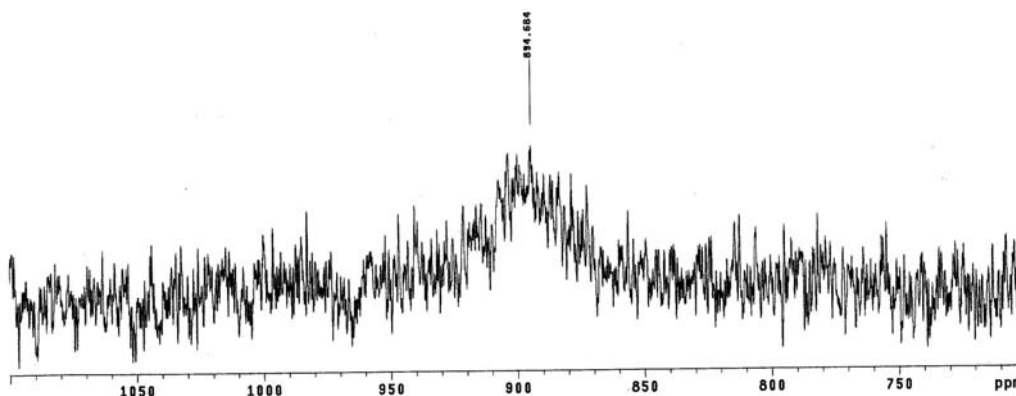


Figura 77. Espectro de ^{125}Te para o composto **9** [*p*-PhOC₆H₄Te(tu)] [*p*-PhOC₆H₄TeI₄].

Este sinal pode ser atribuído ao átomo de Te(II) presente na espécie [*p*-PhOC₆H₄Te(tu)]⁺ e aparece em campo mais alto quando comparado com o sinal do composto **8**, o que pode estar ligado, entre outros fatores, ao maior poder ativante que o grupamento *p*-PhO tem quando comparado com o grupamento *p*-MeO presente no composto **8**.

Os compostos **10** [MesTe(etu)][MesTeBr₂] e **11** [MesTe(etu)][MesTeI₂] apresentaram comportamento diferente em solução. O composto **10** mostrou dois sinais na RMN de ¹²⁵Te, um sinal fino em $\delta=1366,5+29,2=1395,7$ ppm (o acréscimo de 29,2ppm no sinal, é necessário pois os experimentos envolvendo os compostos **10** e **11** foram referenciados ao (PhTe)₂ com $\delta=420,8$ ppm) e um sinal muito largo em $\delta=1032$ ppm, o qual não está sendo mostrado. Já o composto **11** apresenta um único sinal largo em $\delta=749,02+29,2=778,2$ ppm, os espectros destes compostos estão nas figuras 78 e 79 a seguir.

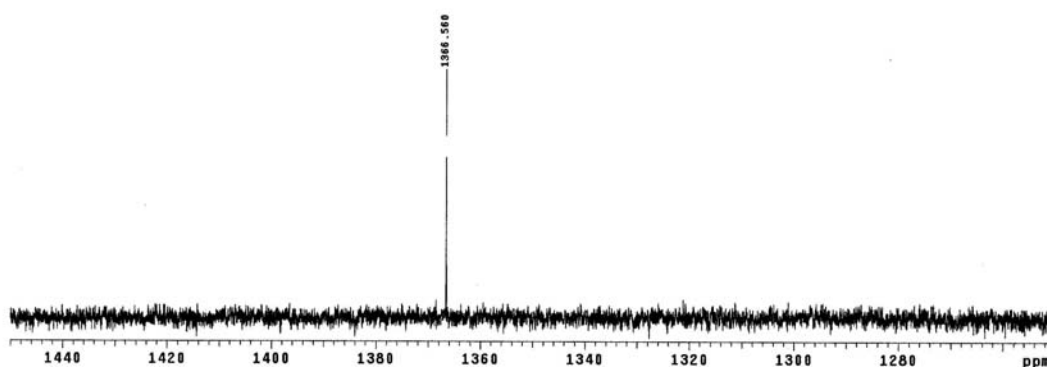


Figura 78. Espectro de ¹²⁵Te do composto **10** [MesTe(etu)][MesTeBr₂].

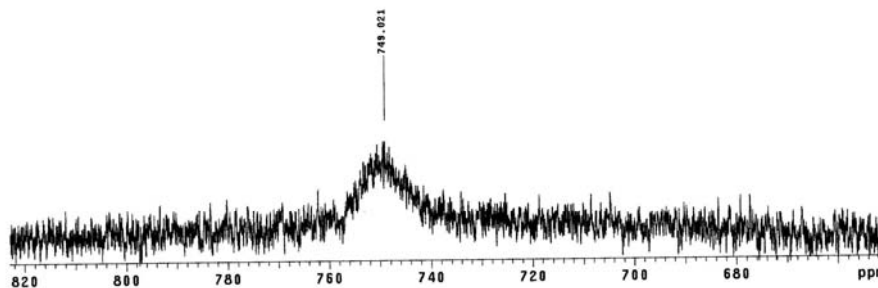


Figura 79. Espectro de ¹²⁵Te do composto **11** [MesTe(etu)][MesTeI₂].

A atribuição dos sinais para estes dois compostos se apresentou muito complicada. O composto utilizado como padrão comparativo $(Et_4N)[MesTeI_2]$ não apresentou qualquer sinal na RMN de ^{125}Te , e o composto $(Et_4N)[MesTeBr_2]$ apresentou um único sinal em $\delta=606,0$ ppm figura 80.

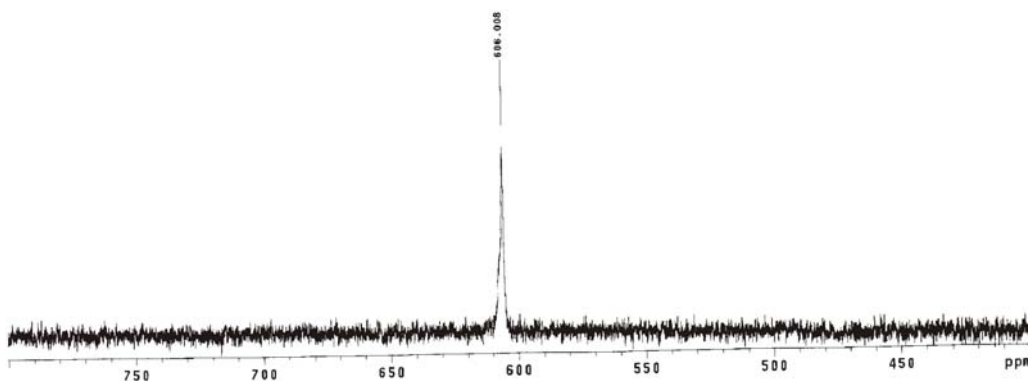


Figura 80. Espectro de ^{125}Te do composto $(Et_4N)[MesTeBr_2]$.

Desta análise podemos sugerir que o único sinal apresentado pelo composto **11** em aproximadamente 778,2 ppm deve de alguma forma estar relacionado à espécie $[MesTe(etu)]^+$. Já os sinais apresentados pelo composto **10**, não exibem relação significativa com o sinal do composto padrão $(Et_4N)[MesTeBr_2]$ utilizado. Isto pode estar sugerindo que o composto **10** apresenta algum tipo de equilíbrio dinâmico em solução ocorrendo até uma possível formação de espécies de Te(IV) como sugere o sinal bastante desblindado em $\delta=1395,7$ ppm.

O composto **13** $[2-p-MeO,5-Br-C_6H_3Te(etu)][p-MeOC_6H_4TeBr_4]$ que também representa um complexo de valência mista teve em suas análises acrescidos estudos envolvendo a RMN de ^{125}Te . Este composto apresentou um espectro bastante diversificado em relação aos demais compostos da série, foram observados 4 sinais, um sinal em $\delta=1210,9$ ppm com integração de 40,4%, outro sinal largo em $\delta=931,5$ ppm com integração de 42,65% e dois sinais com menos expressão, um em $\delta=835,3$ ppm com integração de 12,8% e outro em $\delta=968,8$ ppm com integração de apenas 4,15% figura 81.

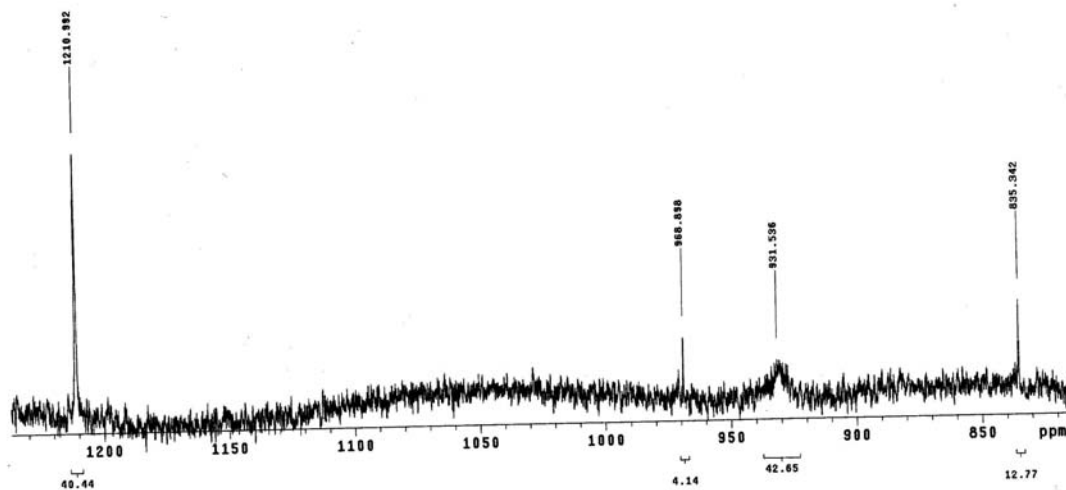


Figura 81. Espectro de ^{125}Te do composto **13** $[2\text{-}p\text{-MeO,5-BrC}_6\text{H}_3\text{Te(etu)}][p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeBr}_4]$.

Pelas observações feitas aos demais compostos, e, por analogia, sugerimos que o sinal em campo mais baixo com $\delta=1210,9$ ppm deve estar relacionado ao átomo de Te(IV) presente na espécie $[p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeBr}_4]^-$ e o sinal em $\delta=931,5$ ppm pode ser atribuído ao átomo de Te(II) da espécie $[2\text{-}p\text{-MeO,5-BrC}_6\text{H}_3\text{Te(etu)}]^+$. Os sinais de menos expressão podem sugerir a existência de alguma outra espécie que pode se formar em solução devido a algum equilíbrio paralelo. Novamente para este composto observamos a tendência da clivagem das ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Br}$ que estão presentes no estado sólido.

Observamos de maneira geral, que as características de “*CT complex*” presentes no estado sólido e apresentadas pela maioria dos complexos sintetizados não se mantêm em solução como explicado caso a caso neste capítulo. Acredita-se que o meio coordenante é responsável pela cisão parcial das ligações secundárias que estão presentes na maioria dos compostos. Decorrente disto, sugerimos que as espécies que se formam em solução devem estar envolvidas em complicados equilíbrios dinâmicos envolvendo trocas de halogênio e possivelmente até envolvidas em reações redox.

CAPÍTULO 5
PARTE EXPERIMENTAL

5.1 ASPECTOS GERAIS

Todos os solventes foram tratados para remoção de umidade pelas técnicas usuais⁶⁷ e destilados no momento do uso. Telúrio e Selênio elementar (Aldrich) foram secos em estufa por 12 horas antes do uso. Anisol e éter difenílico (Merck) e os ligantes tiouréia, etilenotiouréia, tetrametiltiouréia (Aldrich) foram usados sem tratamento prévio. O bromobenzeno utilizado foi destilado sob atmosfera inerte e armazenado sob peneiras moleculares, magnésio metálico (Aldrich) foi ativado com solução diluída de HCl (5%) e lavado com etanol e seco sob vácuo por 2h. O halogênio Br₂ (Merck) foi utilizado conforme recebido e I₂ (Merck) foi sublimado antes de ser utilizado. Os experimentos foram executados sob atmosfera inerte (N₂ ou Argônio) e os procedimentos de cristalização foram realizados em atmosfera ambiente.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Análise Elementar

As análises elementares envolvendo (C, H, N) dos compostos foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (Elementar Analysensysteme GmbH) pertencente à Universidade de São Paulo-SP.

5.2.2 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).

5.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro Varian Mercury Plus com campo 7,05 T (Universidade de Brasília- UnB) operando 300,07 MHz para ¹H, 94,74 MHz para ¹²⁵Te, 75,46 para ¹³C e 57,23 MHz para ⁷⁷Se. As amostras foram preparadas em uma mistura de acetona-d₆/DMSO-d₆ na proporção de volumétrica de (9:1) respectivamente. As soluções foram acondicionadas em tubos de RMN de 5mm. Os deslocamentos químicos foram referenciados com SiMe₄ (¹H e ¹³C) como referência

⁶⁷ Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª Ed. Pergamon Press, Oxford, EUA. 1988.

interna. Os espectros de ^{125}Te foram referenciados ao Me_2Te , utilizando um capilar contendo PhTe_2 dissolvido em CDCl_3 (δ 450) como referência externa. Os espectros de ^{77}Se foram referenciados ao Me_2Se utilizando um capilar contendo PhSe_2 dissolvido em CDCl_3 (δ 461) como referência externa. Os espectros foram obtidos com a temperatura controlada em 300 K durante toda a aquisição. Foi adotada a convenção quando a ressonância ocorre em frequência superior àquela da referência primária ($\delta=0$) o deslocamento químico recebe o sinal positivo.

5.2.4 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 $\text{Mo K}\alpha$ ($0,71073\text{\AA}$) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química (UFSM). As estruturas dos 14 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, para o composto (14), os átomos de hidrogênios foram localizados no mapa de densidades eletrônicas (mapa de Fourier). 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.

5.2.5 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro Bruker Tensor-27 (DQ-UFSM). Para este experimento foram utilizadas pastilhas sólidas de KBr contendo aproximadamente 3-5mg de amostra em 100mg de KBr.

Tabela 15. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos **1-3**.

	1	2	3
Fórmula empírica	C ₁₃ H ₁₄ I ₄ N ₂ STe ₂	C ₁₇ H ₂₂ Br ₄ N ₂ STe ₂	C ₁₃ H ₁₄ I ₄ N ₂ SSeTe
Massa molar	993,12	861,27	944,48
Temperatura(K)	295(2)	295(2)	295(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico $P\bar{1}$	Triclínico $P\bar{1}$	Triclínico $P\bar{1}$
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	9,3392(16)	9,2793(13)	9,3920(4)
b (Å)	10,7434(16)	11,529(3)	9,7050(6)
c (Å)	12,052(4)	12,249(2)	13,2290(7)
$\alpha/\beta/\lambda$ (°)	91,83(14)/105,69(10)/ 94,49(13)	100,12(3)/103,511(14) 93,40(2)	74,580(3)/73,040/ 88,710(3)
Volume (Å ³)	1158,8(4)	1247,3(4)	1109,87(10)
Z, densidade calculada (g cm ⁻³)	2/ 2,846	2/ 2,293	2 / 1044,10(7)
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	7,934	8.835	8,635
F(000)	876	796	840
Tamanho do cristal (mm)	0,14x0,1x0,08	0,15X0,1X0,05	0,14x0,1x0,05
Região de varredura angular θ (°)	3,05 à 27,53	3,02 a 27,0	3,01 a 25,0
Região de varredura dos índices	-1 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -15 ≤ l ≤ 15	-1 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 11 -15 ≤ l ≤ 15
Número de reflexos coletados	5934	6413	9872
Número de reflexos independentes	5010	5403	3915
Integralidade da medida	99,1%	99,2%	99,8%
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Dados/restrições/parâmetros	5010/0/200	5043/0/235	3915/0/200
Goodness-of-fit em F ²	1,155	1,010	1,032
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0,0401 wR ₂ =0,1043	R ₁ =0,0597, wR ₂ =0,1493	R ₁ =0,038, wR ₂ =0,0896
Índices R (todos os dados)*	R ₁ =0,0502, wR ₂ =0,1042	R ₁ =0,1017, wR ₂ =0,1007	R ₁ =0,0635 wR ₂ =0,1025
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,071 e -1,638	1,909 e -2,081	1,468 e -1,804

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

Tabela 16. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos 4-6.

	4	5	6
Fórmula empírica	C ₁₃ H ₁₄ Br ₄ N ₂ SSeTe	C ₁₅ H ₁₆ I ₄ N ₂ SSeTe ₂	C ₁₅ H ₁₆ Br ₄ N ₂ SSeTe
Massa molar	756,52	970,52	782,56
Temperatura(K)	295(2)	295(2)	295(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁	Triclínico <i>P</i> $\bar{1}$	Triclínico <i>P</i> $\bar{1}$
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	8,8030(3)	9,5050(10)	9,2560(10)
b (Å)	9,2070(4)	9,66209(10)	9,3350(10)
c (Å)	13,024(5)	13,6380(10)	13,1890(10)
$\alpha/\beta/\lambda$ (°)	/98,460(3)/	83,690(10)/89,416(10)	96,190(10)/91,290(10)/
Volume (Å ³)	1044,10(7)	1211,6(2)	1098,39(19)
Z, densidade calculada (g cm ⁻³)	2 / 2,406	2/ 2,660	2 / 2,366
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	10,918	7,914	10,383
<i>F</i> (000)	696	868	724
Tamanho do cristal (mm)	0,13x0,1x0,07	0,15x0,1x0,05	0,18x0,12x0,10
Região de varredura angular θ (°)	2,72 a 24,99	2,65 a 25,0	2,79 a 25,0
Região de varredura dos índices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Número de reflexos coletados	7476	10054	7840
Número de reflexos independentes	3428	4247	3836
Integralidade da medida	99,8%	99,2%	99,4%
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Dados/restrições/parâmetros	3428/1/200	4247/0/194	3836/0/217
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,034	1,098	0,686
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0,0429 <i>wR</i> ₂ =0,1051	<i>R</i> ₁ =0,06710, <i>wR</i> ₂ =0,1379	<i>R</i> ₁ =0,046, <i>wR</i> ₂ =0,1197
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ =0,0495, <i>wR</i> ₂ =0,1098	<i>R</i> ₁ =0,07301, <i>wR</i> ₂ =0,1463	<i>R</i> ₁ =0,0761, <i>wR</i> ₂ =0,1225
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,743 e -1,375	1,319 e -1,081	0,748 e -1,157

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

Tabela 17. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos 7-9.

	7	8	9
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₇ I ₅ N ₄ S ₂ Te ₃	C ₁₇ H ₂₀ I ₄ N ₂ STe	C ₅₀ H ₄₄ I ₈ N ₄ O ₄ S ₂ Te ₄
Massa molar	1452,92	1079,21	2354,61
Temperatura(K)	295(2)	295(2)	295(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico $P\bar{1}$	Triclínico $P\bar{1}$	Triclínico $P\bar{1}$
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	9,1687(3)	8,9778(2)	13,7100(3)
b (Å)	12,1183(3)	10,1681(2)	13,7489(2)
c (Å)	17,6893(5)	15,4585(4)	18,366(3)
$\alpha/\beta/\lambda$ (°)	81,424(2)/76,142(2)/	74,763(10)/85,3610(10)	69,247(10)/81,4250(10)/
	76,753(2)	89,5750(10)	79,489(10)
Volume (Å ³)	1848,2(2)	1356,96(5)	3169,63(10)
Z, densidade calculada (g cm ⁻³)	2 / 2,604	2/ 2,641	2 / 2,467
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	6,662	6,792	5,827
F(000)	1296	968	2136
Tamanho do cristal (mm)	0,3X0,24X0,21	0,24X0,14X0,04	0,12x0,11x0,09
Região de varredura angular θ (°)	1,19 a 33,47	1,37 a 30,87	1,19 a 28,38
Região de varredura dos índices	-12 ≤ h ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 12	-17 ≤ h ≤ 18
	-17 ≤ k ≤ 18	-14 ≤ k ≤ 14	-18 ≤ k ≤ 18
	-24 ≤ l ≤ 27	-22 ≤ l ≤ 22	-24 ≤ l ≤ 24
Número de reflexos coletados	21271	45165	62531
Número de reflexos independentes	13582	8454	15834
Integralidade da medida	93,9%	98,8%	99,6%
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Dados/restrições/parâmetros	13582/0/343	8454/0/253	15834/0/649
Goodness-of-fit em F ²	0,963	1,161	1,118
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0,0371 wR ₂ =0,0962	R ₁ =0,0261 wR ₂ =0,0811	R ₁ =0,027, wR ₂ =0,0759
Índices R (todos os dados)*	R ₁ =0,0781, wR ₂ =0,1239	R ₁ =0,0415, wR ₂ =0,1004	R ₁ =0,0479, wR ₂ =0,0982
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,090 e -1,832	1,695 e -1,280	1.664 e -1,481

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

Tabela 18. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos **10-12**.

	10	11	12
Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₆ Br ₂ N ₂ STe ₂	C ₂₁ H ₂₆ I ₂ N ₂ STe	C ₇ H ₆ Br ₄ O ₁ Te ₁
Massa molar	753,52	847,50	442,69
Temperatura(K)	295(2)	295(2)	295(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrombico P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Ortorrombico P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Monoclinico P2 ₁ /n
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	8,2740(10)	8,4508(2)	7,3339(3)
b (Å)	13,910(10)	14,0226(3)	7,6920(3)
c (Å)	22,3870(10)	22,6044(6)	22,4435(9)
α/β/λ (°)	90 / 90 / 90	90 / 90 / 90	/ 98,141(2) /
Volume (Å ³)	2576,5(4)	2678,67(11)	1253,33(9)
Z, densidade calculada (g cm ⁻³)	4/ 1,943	4/ 2,101	5 / 2,933
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	5,457	4,571	15,088
F(000)	1424	1568	992
Tamanho do cristal (mm)	0,12X0,12X0,1	0,32X0,3X0,3	0,38x0,06x0,04
Região de varredura angular θ (°)	3,01 a 26,02	1,71 a 29,79	1,38 a 30,49
Região de varredura dos índices	-10 ≤ h ≤ 8 -17 ≤ k ≤ 15 -27 ≤ l ≤ 27	-10 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 16 -31 ≤ l ≤ 17	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -31 ≤ l ≤ 31
Número de reflexos coletados	9249	11707	15941
Número de reflexos independentes	4949	6543	3808
Integralidade da medida	99,2%	87,17%	99,8%
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Dados/restrições/parâmetros	4949/0/254	6543/0/254	3808/0/118
Goodness-of-fit em F ²	0,968	1,169	1,104
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R ₁ =0,0419 wR ₂ =0,0878	R ₁ =0,0404 wR ₂ =0,0951	R ₁ =0,036, wR ₂ =0,098
Índices R (todos os dados)*	R ₁ =0,0769, wR ₂ =0,1023	R ₁ =0,0540, wR ₂ =0,1228	R ₁ =0,0601, wR ₂ =0,1193
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,545 e -0,599	1,444 e -1,426	1,244 e -1,842

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

Tabela 19. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos **13-14**.

	13	14
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₁₉ Br ₅ N ₂ O ₂ STe ₂	C ₁₃ H ₁₈ I ₄ N ₂ SOTe
Massa molar	970,15	885,32
Temperatura(K)	295(2)	295(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico $P\bar{1}$	Monoclínico $P2_1/c$
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	9,3936(6)	10,968(2)
b (Å)	11,7872(8)	20,958(2)
c (Å)	13,2069(9)	9,7890(10)
$\alpha/\beta/\lambda$ (°)	109,531(4) / 96,464(4) / 104,259(4)	/ 98,240(10) /
Volume (Å ³)	1304,96(15)	2226,9 (5)
Z, densidade calculada (g cm ⁻³)	2/2,469	4/ 2,641
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	9,987	6,977
$F(000)$	892	1592
Tamanho do cristal (mm)	0,32X0,32X0,26	0,3X0,12X0,10
Região de varredura angular θ (°)	1,67 a 32,15	3,17 a 23,4
Região de varredura dos índices	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ h ≤ 11 -23 ≤ k ≤ 21 -10 ≤ l ≤ 10
Número de reflexos coletados	27041	8968
Número de reflexos independentes	9057	3178
Integralidade da medida	98,7%	99,60%
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Dados/restrições/parâmetros	9057/0/262	3178/0/201
Goodness-of-fit em F^2	1,062	0,752
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0,0489$ $wR_2=0,1210$	$R_1=0,0332$ $wR_2=0,0948$
Índices R (todos os dados)*	$R_1=0,0781$, $wR_2=0,1468$	$R_1=0,0500$, $wR_2=0,1090$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,747 e -2,112	0,782 e -0,924

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

5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.

5.3.1 Procedimentos gerais para obtenção de (PhTe)₂, (PhSe)₂ e (MesTe)₂⁶²

A um balão contendo 2,37 g (0,098 mol) de magnésio ativado em THF, adicionou-se, vagarosamente, 15,34 g (10,30 mL; 0,098 mol) de bromobenzeno previamente destilado, sob atmosfera de nitrogênio. Adicionou-se alguns cristais de iodo elementar e forneceu-se aquecimento até se dar o início da reação. Após o consumo do magnésio (a solução foi gradualmente tornando-se acinzentada), adicionou-se 12,47 g (0,098 mol) de telúrio elementar em porções. Após a adição total do telúrio, agitou-se a mistura por mais 30 min. Posteriormente, deixou-se o sistema agitando em atmosfera normal para oxidação. Em seguida, adicionou-se solução de NH₄Cl saturada para neutralização. Extraíu-se a mistura com éter etílico e o removeu-se o solvente através de rotaevaporação. Recristalizou-se o material através da adição de hexano. Os cristais vermelhos de ditelureto de difenila obtidos foram secos sob vácuo.

Rendimento: Difenilditelureto 75%; Difenildiseleneto 81% Dimesitilditelureto 87%.

5.3.2 Síntese do Tetracloreto de Telúrio (TeCl₄)⁶²

Para a síntese do TeCl₄ foi utilizado um reator conforme o esquema da figura 83. Adicionou-se ao sistema 100 g de telúrio elementar (784 mmol) previamente seco e conectou-se uma entrada para cloro gasoso, previamente seco por borbulhamento em ácido sulfúrico concentrado. O sistema foi aquecido pela chama de um bico de Bunsen. Gradualmente, o telúrio sólido foi convertido a um líquido de cor escura, que se tornou de coloração âmbar após o consumo de todo o sólido. A mistura de reação foi destilada sob fluxo de Cl₂ e forte aquecimento para as ampolas, onde o produto se solidificou. As ampolas foram destacadas do restante do aparelho por fusão do vidro.

Rendimento: 92% (194,24 g) em relação ao telúrio pesado.

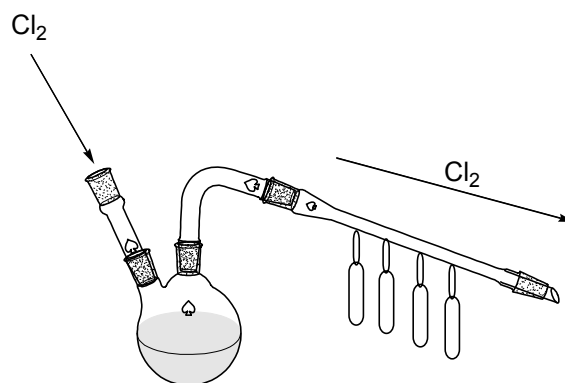


Figura 83. Esquema ilustrando o aparato experimental utilizado para a preparação do TeCl_4 .

5.3.3 Procedimentos gerais para a obtenção do Trialeto de Organitellurenila PhTeX_3 ⁶²

A uma solução de 5,00 mmol de Ph_2Te_2 , ditelureto de difenila, em 20 mL de tolueno, resfriado a 0 °C, foram adicionados 15,10 mmol de X_2 , halogênio molecular, dissolvido em 20 mL de tolueno, gota-a-gota. A precipitação dos produtos ocorreu imediatamente. Após agitação por 30 min, o produto sólido é recolhido por filtração a vácuo.

PhTeBr_3 : Rendimento = 97% (4,31g) em relação ao ditelureto pesado.

PhTeI_3 : Rendimento = 93% (5,47 g) em relação ao ditelureto pesado.

5.3.4 Procedimentos gerais para obtenção de $(p\text{-MeOPhTe})_2$ e $(p\text{-PhOPhTe})_2$ ⁶⁸

Em um balão aquecido à 120°C contendo 12g (44,5 mmol) de TeCl_4 fundido, adiciona-se por meio de um funil de adição de líquido 4,76g (44,5 mmol) de anisol sobre o TeCl_4 fundido, observa-se uma forte elevação de HCl gasoso que é canalizado por meio de uma mangueira até uma solução de NaOH à 10%. Após 3 min de agitação um sólido amarelo $p\text{-MeOPhTeCl}_3$ é obtido, então adiciona-se 50 ml de THF anidro a esse sólido e procede-se uma redução com NaBH_4 (excesso) até obter-se uma solução vermelha do respectivo ditelureto que é extraído em éter/ H_2O e cristalizado em uma mistura de éter/hexano.

⁶⁸ Cunha, R.L.O.R.; Omori, T.; Comasseto, J.V.; *J. Organomet. Chem.* **2004** (689) 3631.

Rendimento: p -MeOPhTe)₂ 74% (9,86g); em relação ao TeCl₄.

5.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE INTERESSE.

5.4.1 Procedimentos gerais para a síntese dos complexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8

Adiciona-se I₂ (1 mmol; 0,253 g) em um balão contendo 15 ml de uma solução de difenilditelureto (1 mmol; 0,409 g) em metanol à temperatura ambiente, a solução torna-se rapidamente escura com formação de PhTeI. Em seguida adiciona-se (2mmol, 0,152g) de tiouréia a esta solução, que rapidamente torna-se vermelha (formação de PhTe(L)I). Em seguida adiciona-se PhTeI₃ (2 mmol; 1,170 g) e deixa-se em gitação por 2h em refluxo brando. Ao final a solução é filtrada para um béquer à temperatura ambiente. Cristais vermelho-escuro são obtidos pela evaporação lenta da solução mãe.

Composto **1** [PhTe(tu)][PhTeI₄]. Propriedades: cristais vermelho-escuro estáveis ao ar; Rendimento: 1,290g (63%); p.f. 189-192°C; Análise elementar (%): Teórica C 16,53, H 1,42, N 2,82 / Experimental C 16,00, H 1,47, N 2,73; RMN de ¹H δ 8,52 e 8,34 (largo 4 N–H), 7,44-7,17 (m C–H aromático); RMN de ¹³C {¹H} δ 142,3, 130,4, 129,2, 128,8 (C anel aromático) 118,45 fraco C–Te⁶⁹.

Composto **2** [PhTe(tmtu)][PhTeBr₄]. Propriedades: cristais amarelos estáveis ao ar; Rendimento: 1,014g (65%); p.f. 189-192°C; Análise elementar (%) Teórica C 23,71, H 2,57, N 3,25 / Experimental C 24,44, H 2,81, N 3,89; RMN ¹H δ 8,76 (largo), 8,29-8,07 (m), 7,64-7,20 (m C–H aromático) 4,37, 3,37, 3,07, 2,30 (s) (CH₃); RMN de ¹³C {¹H} 201,2, 174,33, 140,98, 136,33, 135,74, 131,91, 131,70, 130,49, 130,27, 130,10, 129,59, 128,82 (C aromáticos); 44,50, 44,12, 44,00 (CH₃)

Composto **3** [PhSe(tu)][PhTeI₄]. Propriedades: cristais vermelho-escuro estáveis ao ar; Rendimento 1,284g (68%); p.f. 168-170°C; Análise Elementar(%) Teórica C 16,53, H

⁶⁹ Singh, H.B.; Menon, S.C.; Butcher, R.J.; Jasinski, J.M.; *Organometallics* **1996** (15) 1707.

1,49, N 2,97 / Experimental C 16,82, H 1,42, N 2,89; RMN de ^1H δ 8,97, (largo N–H, 8,58, (largo N–H C–H arom) 7,8-7,24 (m C–H aromático), RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 174,18 C=S, 141,5, 133,7, 132,9, 130,5, 129,93, 129,9, 129,2, 128,00 (C aromáticos).

Composto 4 [PhSe(tu)][PhTeBr₄]. Propriedades: cristais amarelo-intenso estáveis ao ar; Rendimento 1,285 (85%), p.f. 178-180°C; Análise elementar (%) Teórica C 20,64, H1,87, N3,70 / Experimental C 19,42, H 2,05, N 3,88; RMN de ^1H δ 8,64-8,61 (m N–H), 7,66-7,31 (m C–H aromático); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 161,12 C=S, 143,6; 135,7; 130,8; 129,9; 129,4; 128,13; 127,85 (C aromáticos).

Composto 5 [PhSe(etu)][PhTeI₄]. Propriedades: cristais preto-avermelhado estáveis ao ar; Rendimento 1,52g (83%); p.f. 149-151°C; Análise elementar (%) Teórica C 18,56, H 1,66, N 2,89 / Experimental C 18,58, H 1,45, N 2,87; RMN de ^1H δ 8,55 (largo N–H), 7,67 (largo), 7,5-7,2 (m C–H aromáticos), 4,0, 3,87 (CH₂); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 142,40, 132,9, 131,76, 130,09, 129,93, 129,07, 128,75, 128,54, 127,99 (C aromáticos), 52,17, 52,02, 45,51, 42,64 (CH₂)

Composto 6 [PhSe(etu)][PhTeBr₄]. Propriedades: cristais amarelo-intenso estáveis ao ar; Rendimento 1,125g (72%); p.f. 157-159°C; Análise elementar (%) Teórica C 23,02, H 2,06, N 3,58 / Experimental C 22,99, H 1,82, N 3,73; RMN de ^1H δ 10,01 largo (2H N–H), 7,32-8,7 (10H C–H arom) ; 4,05 (4H CH₂); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 173,42 C=S, 145,05 (C2 e C6), 136,8-128,01 (C aromáticos), 47,20, 45,9, 45,49 (m) (CH₂).

Composto 8 [*p*-MeOC₆H₄Te(etu)][*p*-MeOC₆H₄TeI₄]. Propriedades: cristais preto-avermelhado, estáveis ao ar; Rendimento: 1,079g (83%), p.f. 118-120°C; Análise elementar (%) Teórica C 18,92, H 1,87, N 2,60 / Experimental C 18,79, H 1,62, N 2,65; RMN de ^1H δ 8,93 largo (N–H), 8,25, 6,7 (dd) (C–H aromáticos), 3,9 (s) (2 CH₂), 3,82 (s) (CH₃–O); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 176,3 (C=S); 160,8 (C2 e C6), 143,95(C4), 115,3, 116,2 (C3 e C5), 108,6 fraco (C–Te), 55,59 (CH₃–O), 42,7, 42,72(CH₂).

5.4.2 Síntese do complexo 7 [PhTe(etu)I(etu)TePh][PhTeI₄].

Em uma solução contendo 0,2046 g (0.5 mmol) de difenilditelureto em 20 ml de metanol, adiciona-se 0,127 g (0,5 mmol) de iodo ressublimado. Após 2 min de agitação, adiciona-se 0,1021g (1mmol) de etilenotiouréia, observa-se a mudança na coloração da reação de preto para vermelho. Em seguida adiciona-se 0,2926 g (0,5 mmol) de PhTeI_3 e aumenta-se a temperatura da reação até refluxo brando por 1,5h. Finalmente a mistura é filtrada a temperatura ambiente e por lenta evaporação do solvente os cristais são formados.

Composto **7** $[\text{PhTe}(\text{etu})\text{I}(\text{etu})\text{TePh}][\text{PhTeI}_4]$. Propriedades: cristais preto-avermelhado estáveis ao ar; Rendimento 0,543g (75%), p.f. 147-149°C; Análise elementar (%) Teórico C 19,84, H 1,87, N 3,86 / Experimental C 20,02, H 1,76, N 4,05; RMN de ^1H δ 10,3 largo(1 N-H) 9,5 largo (1 N-H), 8,21 (d, $J=7,5$ Hz, 6H, CH arom.), 7,23 (t, $J=7,5$ Hz 3H) 7,11 (t, $J=7,5$ Hz 6H) 4,60-4,25 e 4,0-3,8 (m 8H CH_2); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 176,02 (C=S), 142,62 largo(C2 e C6) 129,13(C3 e C5), 128,15,(C4), 51,9, 51,64, 46,56, 42,52 (CH_2).

5.4.3 Síntese do complexo **9** $[p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{tu})][p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{TeI}_4]$.

Em uma solução de 30ml de metanol contendo 0,118 g (0,2 mmol) de difenoxifenilditelureto, adiciona-se 0,0506 g (0.2 mmol) de iodo ressublimado, a solução rapidamente torna-se preta com a formação de RTeI . Nesta solução adiciona-se 0,0152g (0,2mmol) de tiouréia e em seguida mais 0,0506 g (0,2 mmol) de iodo ressublimando, e, mantém-se a solução em agitação à 40°C durante 40min. Ao final a solução é filtrada em um béquer de 50 ml à temperatura ambiente. Por lenta evaporação do solvente, cristais preto-avermelhados são formados.

Composto **9** $[p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{tu})][p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{TeI}_4]$. Propriedades: cristais preto-avermelhado; Rendimento 0,152g (65%); p.f. 125-127°C; Análise elementar (%) Teórica C 25,86, H 1,91, N 2,41 / Experimental C 25,92, H1,80, N 2,59; RMN de ^1H δ 8,41 e 8,56 largos (N-H), 6,84-7,52 (C-H aromáticos) RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 171,00 (C=S), 158,6, 157,9, 156,8 ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-O}$), 144,3, 140,36 (C2 e C6) de ambos anéis (2x) 124,7 - 118,8, sinais (C aromáticos), 112,07 fraco (C-Te).

5.4.4 Procedimentos gerais para a síntese dos complexos 10 e 11

A uma solução de 0,2465g (0,5 mmol) de dimesitilditelureto em 15 ml de metanol, adiciona-se 0,08 g (0,5 mmol) de Br₂ dissolvido em 5 ml de metanol, e deixa-se agitando por 2 min. Em seguida, adiciona-se 0,051g (0,5 mmol) de etilenotiouréia, observa-se a mudança de coloração de amarela para laranja. A temperatura é mantida a 40°C por 2 h e então a solução é filtrada em um béquer de 50 ml e por lenta evaporação do solvente cristais apropriados a difração de raios-X são formados.

Composto **10** [MesTe(etu)][MesTeBr₂]. Propriedades: cristais amarelo-intenso estáveis ao ar; Rendimento: 0,283g (75%), p.f. 153-155°C; Análise elementar (%) Teórica C 33,38, H 3,74, N 3,71 / Experimental C 33,60, H 3,54, N 3,93; RMN de ¹H δ 9,07 (largo 2H N-H, 7,01s 4H C-H arom.), 3,85(s 4H CH₂), 2,78 (s 12H 2,6-CH₃), 2,28 (s 6H 4-CH₃); RMN de ¹³C{¹H} 175,41 (C=S), 145,38 (C2,C6), 140,07 (C4), 128,50 127,3(C3,C5), 46,30(CH₂), 30,70 (2,6-CH₃), 21,01(4-CH₃).

Composto **11** [MesTe(etu)][MesTeI₂]. Propriedades: cristais preto-avermelhado estáveis ao ar; Rendimento: 0,305g (72%); p.f. 140-142°C; Análise elementar (%) Teórico C 29,69, H 3,32, N 3,30 / Experimental C 29,88 H 3,15, N 3,49; RMN de ¹H δ 9,01 largo (2H N-H), 6,989(s) (4H C-H arom.), 3,83(s) (4H CH₂), 2,73(s) (12h 2,6-CH₃), 2,27(s) (6H 4-CH₃); RMN de ¹³C{¹H} 175,30 (C=S), 145,81 (C2,C6), 140,30 (C4), 127,46 (C3,C5), 46,31(CH₂), 31,16 (2,6-CH₃), 21,05 (4-CH₃)

5.4.5 Síntese do composto 12 2-Br,5-*p*-MeOC₆H₄TeBr₃

Em uma solução a 0°C de CHCl₃ contendo 0,47 g (1 mmol) de dianisilditelureto, adiciona-se 0,48 g (3 mmol) de Br₂, e deixa-se agitando por 15min, logo observa-se a formação de um sólido amarelo que é filtrado e recristalizado em 50 ml de ácido acético glacial á quente com forte agitação por 30 mim. A seguir a solução é filtrada em um béquer, em alguns dias cristais amarelos formam-se e são separados por filtração.

Composto **12** 2-Br,5-*p*-MeOC₆H₄TeBr₃. Propriedades: cristais amarelo-claro estáveis ao ar; Rendimento: 0,399g (42%). p.f. 125-127°C; Análise elementar (%) Teórico C 15,19, H 1,09, O 2,89 / Experimental C 15,10, H 1,12, O 2,97.

5.4.6 Síntese do composto **13** [2-*p*-MeO,5-BrC₆H₃Te(etu)][*p*-MeOC₆H₄TeBr₄]

Em uma solução contendo 0,094 g (0,2 mmol) de dianisilditelureto em 15 ml de metanol, adiciona-se 0,032 g (0,2 mmol) de Br₂ dissolvido em 5 ml de metanol e deixa-se agitando por 2 min. Em seguida adiciona-se 0,040 g (0,4 mmol) de etilenotiuréia e em 5 min adiciona-se 0,222 g (0,4 mmol) do composto **12**, 2-Br,5-*p*-MeOPhTeBr₃. Deixa-se em agitação por 1h em temperatura de 40°C, e ao final a solução é filtrada em bquer de 50 ml e por lenta evaporação do solvente formam-se cristais.

Composto **13** [2-*p*-MeO,5-BrC₆H₃Te(etu)][*p*-MeOC₆H₄TeBr₄]. Propriedades: cristais amarelo-intenso estáveis ao ar; Rendimento: 0,252g (65%); p.f. 121-123°C Análise elementar (%) Teórica C 21,05, H 1,97, N 2,89 / Experimental C 21,22, H 1,92, N 2,92; RMN de ¹H δ 6,8 – 8,4 (C–H arom 8H); 3,92 (2H CH₂), 3,89 (6H CH₃–O), 3,8 (2H CH₂); RMN de ¹³C {¹H} 176,66 C=S, 113,0 – 138,3 (C arom); 145,3, 142,5 (C6 e C2) ambos anéis, 57,0 e 55,8 (CH₃–O), 46,7, 42,5 (CH₂).

5.4.7 Síntese do composto **14** [Heterociclo][PhTeI₄]

Em uma mistura de 20 ml de metanol/acetona (1:1) adiciona-se 0,486g (0,5mmol) do complexo **3** [PhSe(tu)][PhTeI₄]. Deixa-se em agitação por 1h à uma temperatura que confira um forte refluxo. A coloração da solução passa de vermelha-escura para vermelho-claro e ao final é mantida no balão reacional e armazenada em geladeira para cristalização, em poucos dias cristais em forma de agulhas se formam e são separados da solução mãe por filtração.

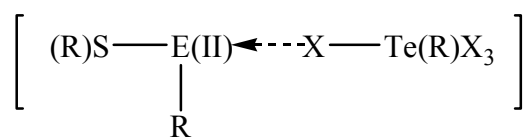
Composto **14** [Heterociclo][PhTeI₄]. Propriedades: cristais vermelho claro estáveis ao ar; Rendimento: 0,319g (72%); p.f.135-137°C Análise elementar (%) Teórico C 17,63, H 2,05, N 3,16 / Experimental C 17,87, H 1,87, N 3,06; RMN de ¹H 9,25 largo (N–H), 7,25-7,10(m) (C–H arom.), 4,18 (CH₃–O), 3,38 (CH₂), 1,73(CH₃); RMN de ¹³C 142,24, 129,12, 105,9, 105,8, (C arom.), 93,45 (C=N), 52,24 (CH₃–O), 24,08 (CH₃).

Tendo em vista os objetivos iniciais propostos para este trabalho, e considerando os resultados obtidos, verificamos que:

- Foi possível efetuar a síntese de compostos inéditos representantes da classe dos haletos de organilcalcogênios, e também compostos com estados de oxidação mistos (II) e (IV) na mesma molécula, de forma planejada e com altos rendimentos.

- Estudos no estado sólido obtidos em função das análises por difração de raios-X, revelaram a acentuada tendência que as unidades tectônicas $[\text{RTeX}_4]^-$ apresentam ao se associarem através de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$ e $\text{X}\cdots\text{X}$. Estas ligações estão intimamente ligadas com o controle e a formação das arquiteturas supramoleculares unidimensionais e bidimensionais presentes no estado sólido.

- Para a maioria dos compostos com estados de oxidação mistos sintetizados observamos uma tendência ao alinhamento (aproximação de 180°C) nos ângulos de ligações que envolvem os centros $\text{S}-\text{E}(\text{II})\cdots\text{X}$ ($\text{E} = \text{Se}(\text{II}), \text{Te}(\text{II}); \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) com a diminuição no comprimento da ligação secundária $\text{E}(\text{II})\cdots\text{X}$ que ocorre entre o átomo de calcogênio presente no fragmento $[\text{RE}(\text{L})^{+\delta}]$ e o átomo de halogênio da unidade $[\text{RTeX}_4^{-\delta}]$. Estes compostos não podem na sua totalidade ser tratados como sendo de natureza puramente iônica. Embora as ligações secundárias $\text{E}(\text{II})\cdots\text{X}$ apresentem um certo caráter iônico, não podemos desprezar o caráter hipervalente confirmado pela geometria de coordenação em forma de “T” e pela quase linearidade nos ângulos de ligação que engloba os centros $\text{S}-\text{E}(\text{II})-\text{X}$ nestes compostos. Esta análise no estado sólido permite sugerirmos que nossos complexos são do tipo Transferência de Carga, oriundos de um produto de natureza Doador-Aceptor entre os átomos de halogênio X e os fragmentos $[\text{RE}(\text{L})]$, onde possivelmente o átomo de halogênio atuaria como doador de densidade eletrônica para o orbital molecular localizado no eixo $\text{S}-\text{Te}$, formando um complexo desta natureza:



- Os estudos realizados em solução revelaram que os compostos não retêm a sua configuração tal qual a existente no estado sólido. Isto pôde ser comprovado pelas discussões envolvendo, sobretudo a RMN dos núcleos de ^{77}Se e ^{125}Te . Observa-se como tendência geral, a cisão das ligações secundárias presentes no estado sólido, com isto ocasionando a ocorrência de equilíbrios dinâmicos envolvendo espécies diferenciadas em solução.

- Partes dos resultados obtidos deste trabalho estão registrados na literatura na forma de publicações científicas conforme descritos abaixo; deve salientar-se ainda, que os resultados restantes encontram-se em fase de redação para mais publicações posteriores.

- One-Pot Synthesis and Structure of Organochalcogen Halides with Mixed Valence States. (*Eur. J. Inorg. Chem.* **2006** 958-964)
- Synthesis of new T-shaped hypervalent complexes of tellurium showing Te- π -aryl interactions: X-ray characterization of $[(\text{mes})\text{XTe}(\mu\text{-X})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ (X = Br,I) and $[\text{Ph}(\text{etu})\text{Te}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{Ph}][\text{PhTeI}_4]$ (mes = mesityl; etu = ethylenethiourea). (*J. Organometallic Chemistry* **2006** (691) 59-64)
- New cation-dependent supramolecular arrangements of $[\text{RTeI}_4]^-$ tectons: Synthesis and X-Ray structural characterization of the mixed valence complex $[p\text{-MeO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][p\text{-MeO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (etu = ethylenethiourea) and $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})][p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (tu = thiourea). (*J. Organometallic Chemistry* **2006** (691) 4006-4011).

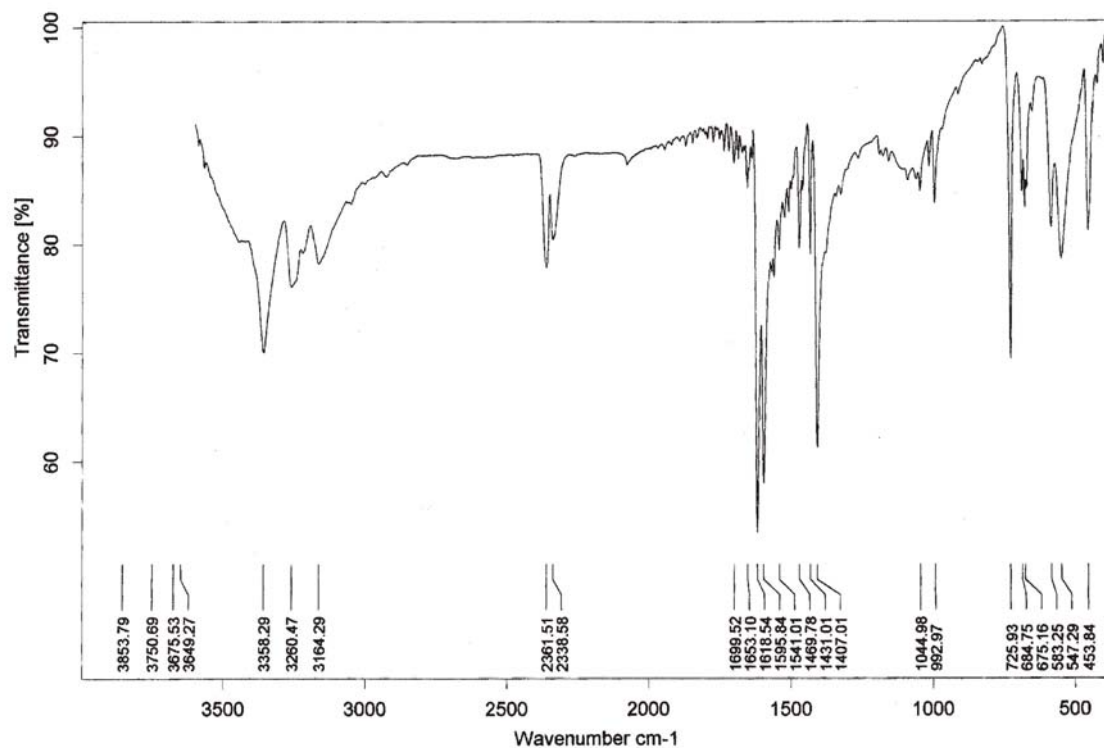
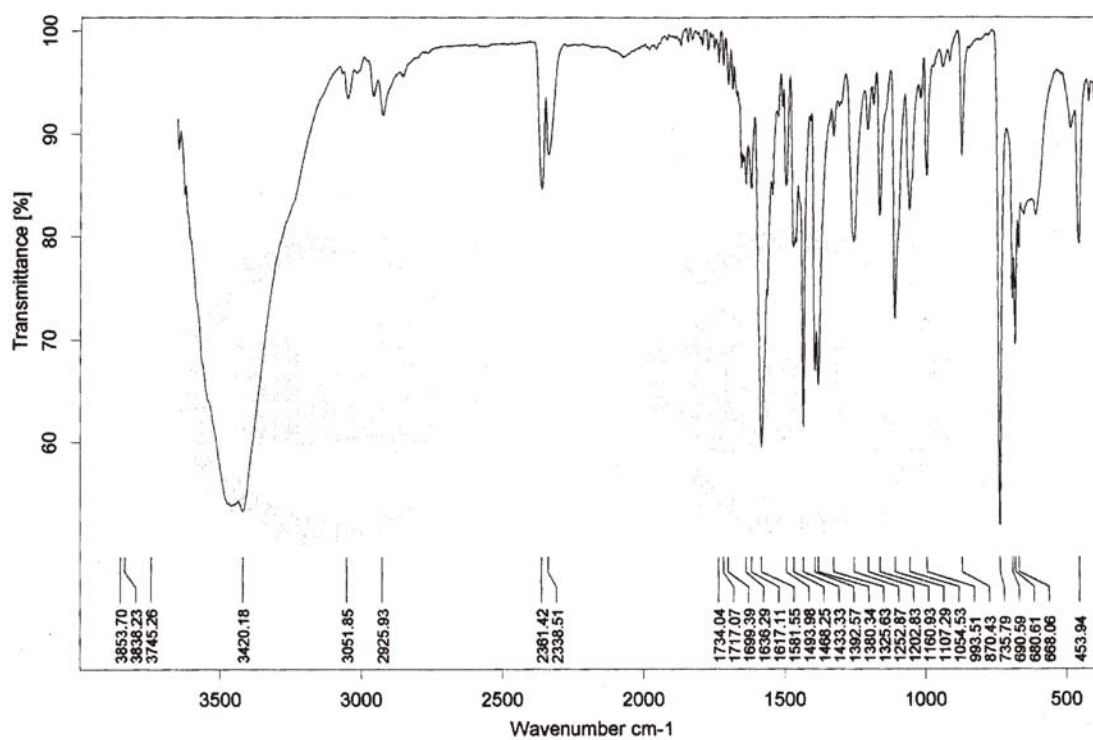
CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

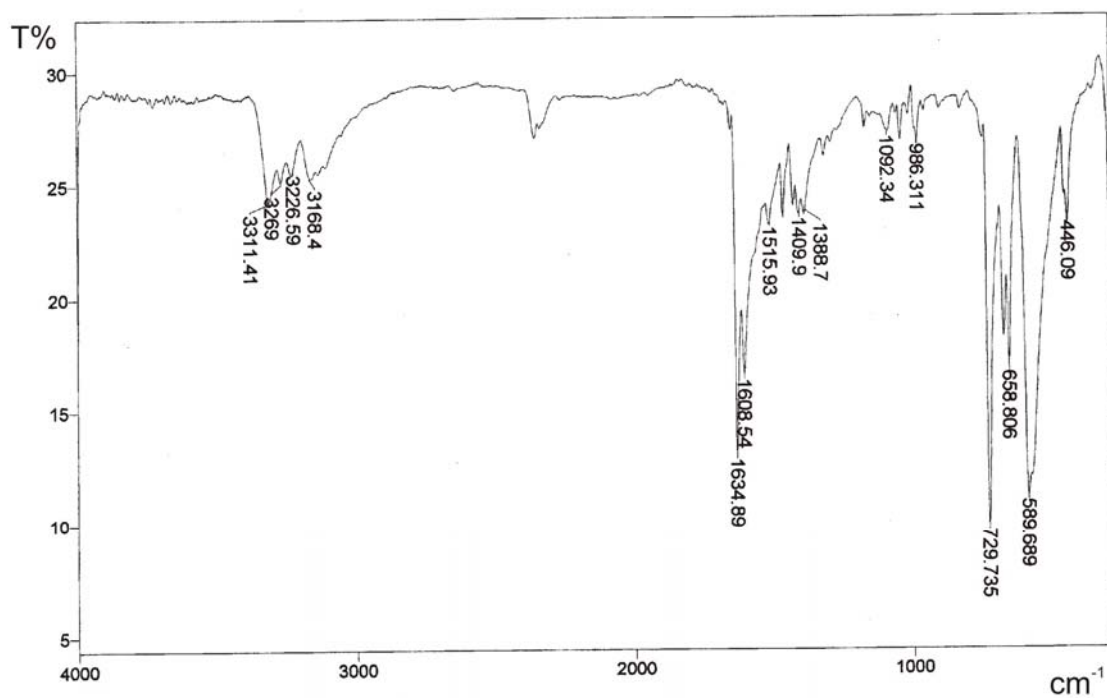
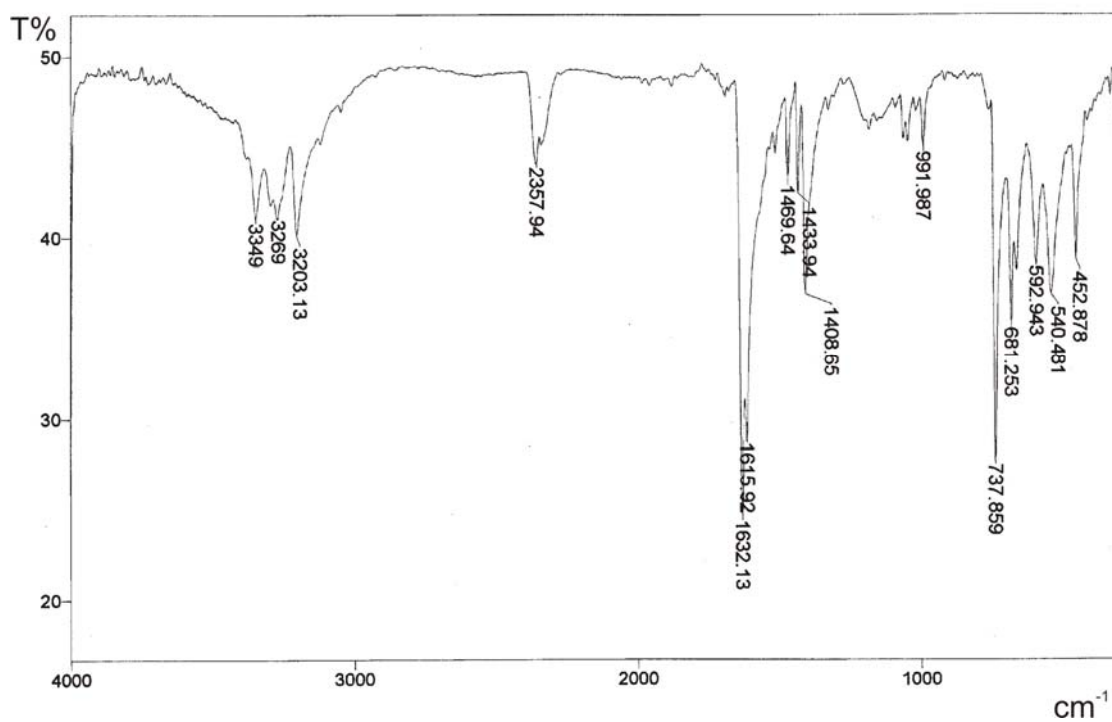
- 1) Ionel Haiduc, Frank T. Edelman; *Supramolecular Organometallic Chemistry*, New York; Wiley-VCH, **1999**.
- 2) Alcock, J.M.; *Adv. Inorg. Chem.Radiochem.* **1972** (15) 1.
- 3) Lehn, J.M.; *Pure Appl. Chem.* **1978** (50) 871.
- 4) Simard. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991** (113) 4696.
- 5) Stoddart, J.; Fife, M.C.T.; Fraser, J.; *Acc. Of Chemical Res.* **1997** (30) 393.
- 6) Hosseini, M.W.; *Crys. Eng. Comm.* **2004** 6(56) 318.
- 7) Zukerman-Spector,J.; Haiduc, I.; *Phosp. Sulfur and Silicon.* **2001** (171) 73.
- 8) Boyle, P.D.; Godfrey, S.M.; McAuliffe, R.G.; Pritchard, R.G.; *Chem. Comm.* **1999** 2159.
- 9) Woehler, F.; *Ann. Chem.* **1840** (35) 111.
- 10) Petragnani, N.; Comasseto, J.V.; *Syntesis* **1986** 1.
- 11) Dorn, W.L.; Schulz, P.;Klar, G.; *Z. Naturforsch.* **1976** (31) 1043.
- 12) Vicentini, G.; Giesbrecht, E.; Pitombo, L.R.; *Chem. Ber.* **1959** (92) 40.
- 13) Schulz, P.; Klar, G.; *Z. Naturforsch.* **1975** (30) 43.
- 14)Giselbrecht, K.; Bildstein, B.; Sladry, F.; *Chem. Ber.* **1989** (122) 1255.
- 15) Du Mont, W.W.; Meyer, H.U.; Kubiniok, S.; Saak, W.; *Chem Ber.* **1992** (125) 761.
- 16)Lang, E.S.; Fernandes, R.M.; Silveira, E.T.; Abram, U.; Vázquez-Lopes, E.M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.***1999** (625) 1401.
- 17) Lang, E.S.; Strahle, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.***1994** (620) 1678.
- 18) Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, third ed. Cornell University Pres, Ithaca, NY, 1960.
- 19) Lang, E.S.; Ledesma, G.N.; Vazquez-Lopez, E.M.; Abram, U.; *Inorg. Chem. Comm.* **2004** (7) 478.
- 20) Foss, O.; Husebye, S.; *Acta Chem.Scand.* **1966** (20) 132.
- 21) Vikane, O.; *Acta Chem. Scand.* a) **1975** (29) 150. b) **1975** (29) 787
- 22) Godfrey, S.M.; Boyle, P.D.;McAuliffe, C.A.; Pritchard, R.G.; Sheffield, J.M.; *Chem. Commun.* **1999** 2159-2160.
- 23) Cotton, F.A and Wilkinson, G.; *Avanced Inorganic Chemistry*, Wiley Interscience, New York, 5th edn. **1990** ch. 14, p. 549
- 24) Miessler, G. L.; Tarr, D.; *Inorganic Chemistry* 2nd ed. Prentice Hall,Inc. New Jersey **1998** p. 189.
- 25) Bricklebank, N.; Godfrey, S.M.; McAuliffe, C.A.; Kobryn, P.J.; *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **1993** 101.

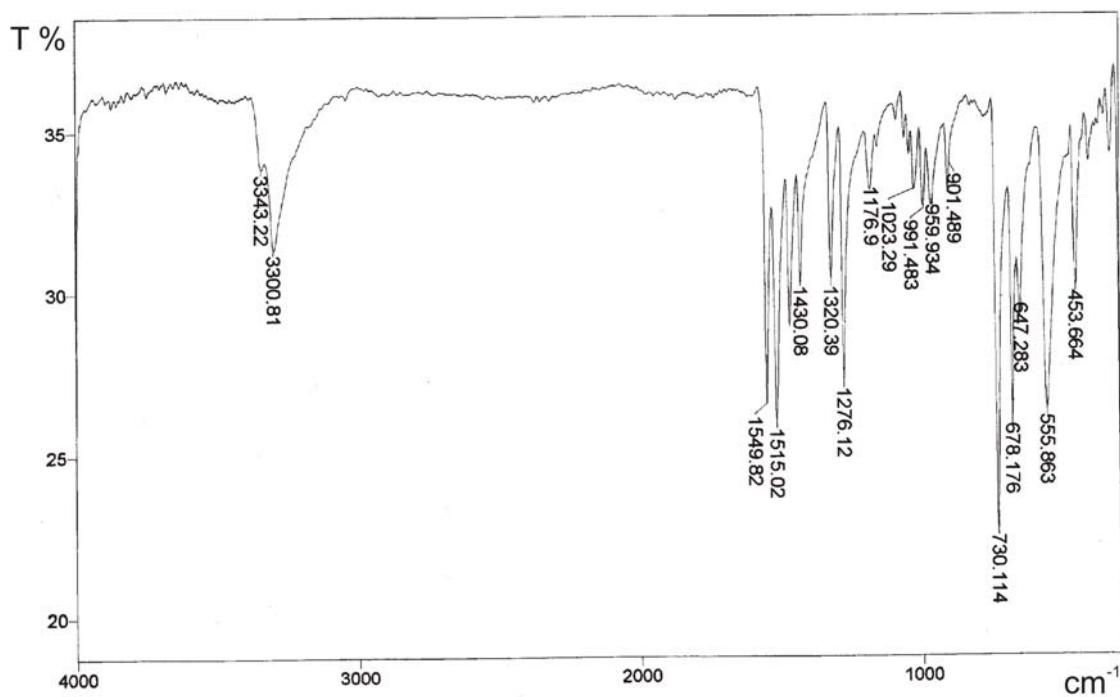
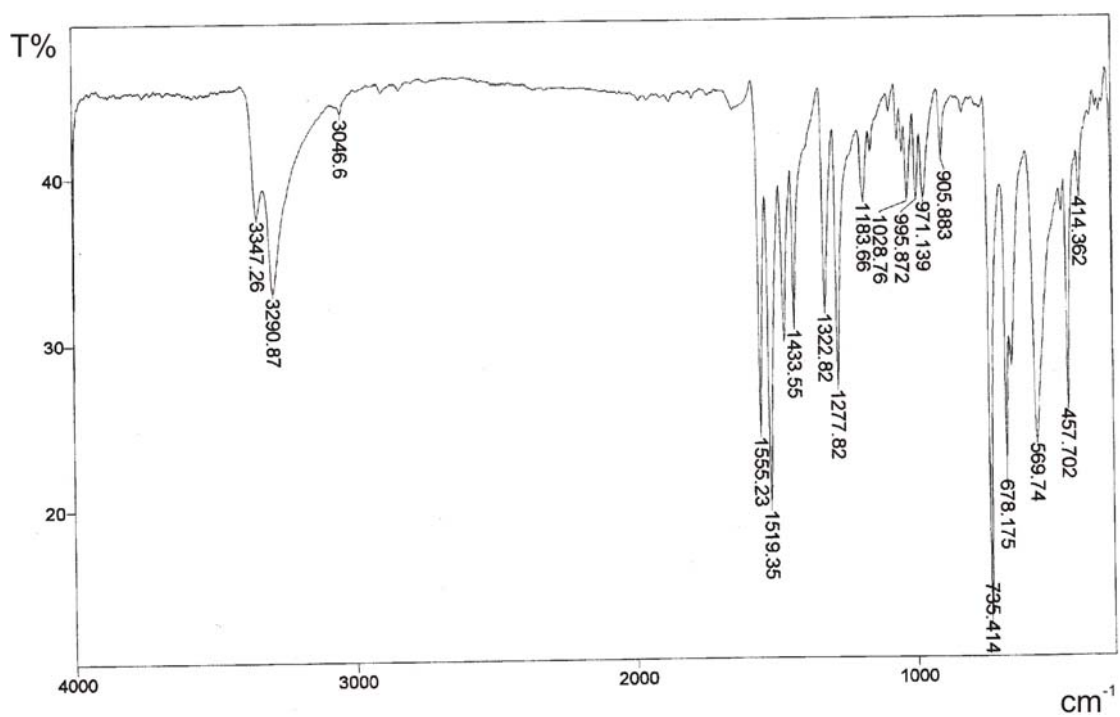
- 26) Godfrey, S.M.; Boyle, P.D.; McAuliffe, C.A.; Cross, W.I.; Pritchard, R.G.; Sheffield, J.M.; *Angew. Chem.* **2000** (112) 1868.
- 27) Zukerman-Schpector, J.; Lang, E.S.; Abram, U.; Ledesma, G.N.; *Z. Kristallogr.* **2006** (221) 1.
- 28) Baiwir, P.M.; Labres, G.; Dupont, L.; *Acta. Crystallogr. B* **1974** (30) 139
- 29) Sadekov, I.D.; Ladatko, A.A.; Minkin, V.I.; *Zh. Obshch. Khim.* **1990** (60) 2764.
- 30) Minkin, V.I.; Sadekov, I.D.; *J. Organomet. Chem.* **1991** (402) 331
- 31) Dupont, L.; Diedberg, O.; Lamote, J.; *Acta. Crystallogr. B* **1979** (35) 849.
- 32) Greaves, M.R.; Hamor, T.A.; Lobana, T.S.; *J. Organomet. Chem.* **1991** (420) 327.
- 33) Detty, M.R.; Murray, B.J.; Smith, D.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983** (105) 875.
- 34) Singh, H.B.; Mugesh, G.; Butcher, R.J.; *Tetrahedron Asymmetry* **1999** (10) 237.
- 35) Klapotke, T.M.; Krumm, B.; Polborn, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004** (126) 710.
- 36) Vikane, O.; Hauge, S.; *Acta Chemica Scand.* **1983** (37) 723.
- 37) Du Mont, W. W., Meyer, H.; Pohl, S.; *Chem. Ber.* **1992** (125) 761.
- 38) Devillanova, F.A.; Aragoni, M.C.; Arca, M.; Isaia, F.; Verani, G.; *J. Eur. Inorg. Chem.* **2001** (7) 3122.
- 39) Devillanova, F.A.; Aragoni, M.C.; Lippolis, F.; Grimaldi, P.; Demartin, F.; *J. Eur. Inorg. Chem.* **2004** 2363.
- 40) Petraghani, N.; *Tellurium in Organic Synthesis*. Academic Press; San Diego, CA; **1994**.
- 41) Ionel, H.; Zukerman-Spector, J.; *Phosph. Sulfur and Silicon.* **2001** (171) 171.
- 42) Knobler, C.; McCullough, J.D.; *Inorg. Chem.* **1977** (16) 612.
- 43) Bird, H. P.; Kumar, V.; Pant, B.C.; *Inorg. Chem.* **1980** (19) 2487.
- 44) Alcock, N.W.; Harrison, W.D.; *Inorg. Chem.* **1984** 869.
- 45) Lang, E.S.; Ledesma, G. N.; Abram, U.; *J. Organomet. Chem.* **2004** (689) 2092.
- 46) Irgolic, K.J.; *J. Organomet. Chem.* **1975** (103) 91.
- 47) Krebs, B. P.; Paulat, V.; *Eur. Cryst. Meeting.* **1974** 238.
- 48) Alcock, N.W.; Harrison, W.D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983** 2015.
- 49) Lang, E.S.; Oliveira, G.M.; Ledesma, G.N.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005** (631) 1524.
- 50) Lang, E.S.; Oliveira, G.M.; Fernandes, R.M.; Vázquez-Lopez, E.M.; *Inorg. Chem. Comun.* **2003** (6) 869.
- 51) Ferraro, J.R.; Williams, J.M.; *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, NY; **1987**.

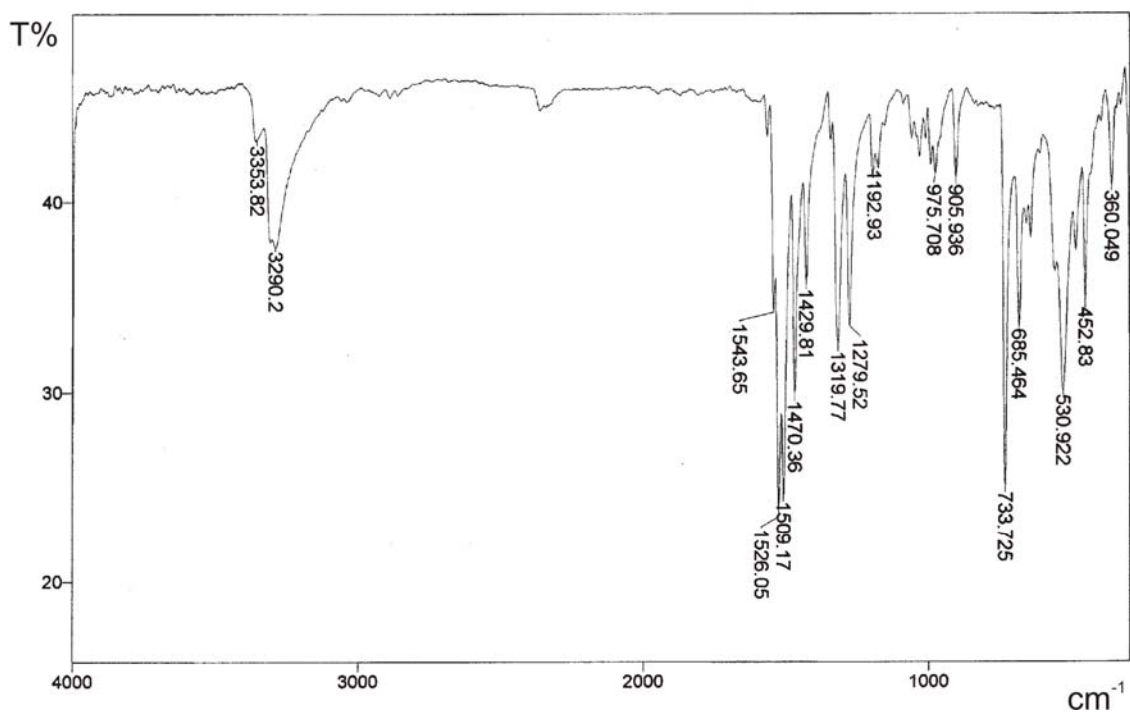
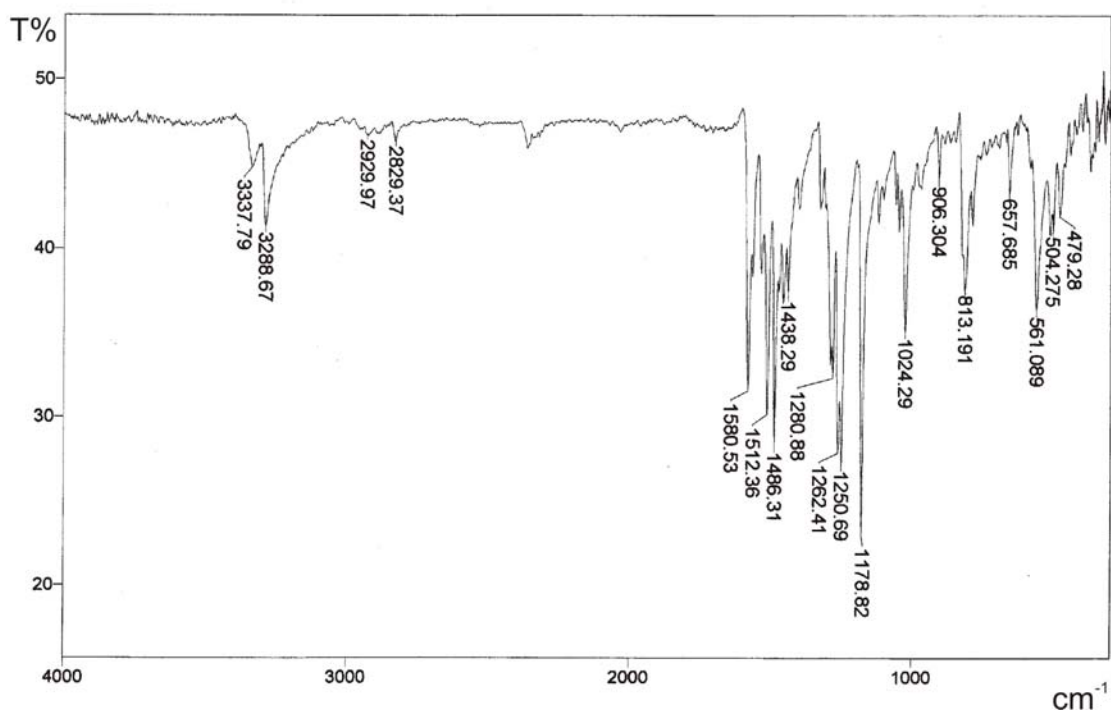
- 52) Meyers, E.A.; Zingaro, R.A.; Pathirana, M.K.K.; Reibenspies, J.H.; *Acta Cryst.* **1991** (C47) 516.
- 53) Du Mont, W.W.; Jeske, J.; Jones, P.G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996** (35) 2653.
- 54) Kumar, R.K.; Aravamudan, G.; Sivakumar, K.; Goldberg, I.; *Polyhedron* **1998** (17) 1659.
- 55) Ledesma, G.N.; *Síntese e Análise Estrutural de novos Haletos de Te(IV)*; Tese de Doutorado, UFSM, Santa Maria BR. **2004**.
- 56) Sheldrick, G.M.; *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Gottingen, Alemanha, **1997**.
- 57) Sheldrick, G.M.; *SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Gottingen, Alemanha **1997**.
- 58) Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999** (32) 1028. "Diamond Visual Structure Information System."
- 59) Farrugia, L.J.; ORTEP 3 Program for Ellipsoid do Crystal Structures.; *J. Appl. Cryst.* (30) **1997**..
- 60) Hann, T.; International Tables for Crystallography, Vol A: Space Group Symmetry, 2nd ed. D. Reiel Publishing, Dordrecht, Países Baixos, **1987**.
- 61) Oliveira, G.M.; Faoro, E.; Lang, E. S.; *J. Organomet. Chem.* **2006** (691) 5879.
- 62) Petraghani, N.; *Tellurium in Organic Synthesis* **1994** Academic Press San Diego CA 92101.
- 63) Weidlein, J.; Muller, U.; Dehnicke, K.; *Schwigungsspektroskopie*, **1988** Ed. Thieme Verlag, Stuttgart.
- 64) Rao, C.N.R.; Venkataraghavan, R.; *Spectrochimica Acta* **1962** (18) 541.
- 65) Silverstein, R.M.; Morrill, T.C.; Bassler, G.C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* **1994** Ed. LTC, Rio de Janeiro.
- 66) Brevard, C.; Granger, P.; *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*. **1981**. John Wiley & Sons N.Y.
- 67) Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª Ed. Pergamon Press, Oxford, EUA. **1988**.
- 68) Cunha, R.L.O.R.; Omori, T.; Comasseto, J.V.; *J. Organomet. Chem.* **2004** (689) 3631.
- 69) Singh, H.B.; Menon, S.C.; Butcher, R.J.; Jasinski, J.M.; *Organometallics* **1996** (15) 1707.

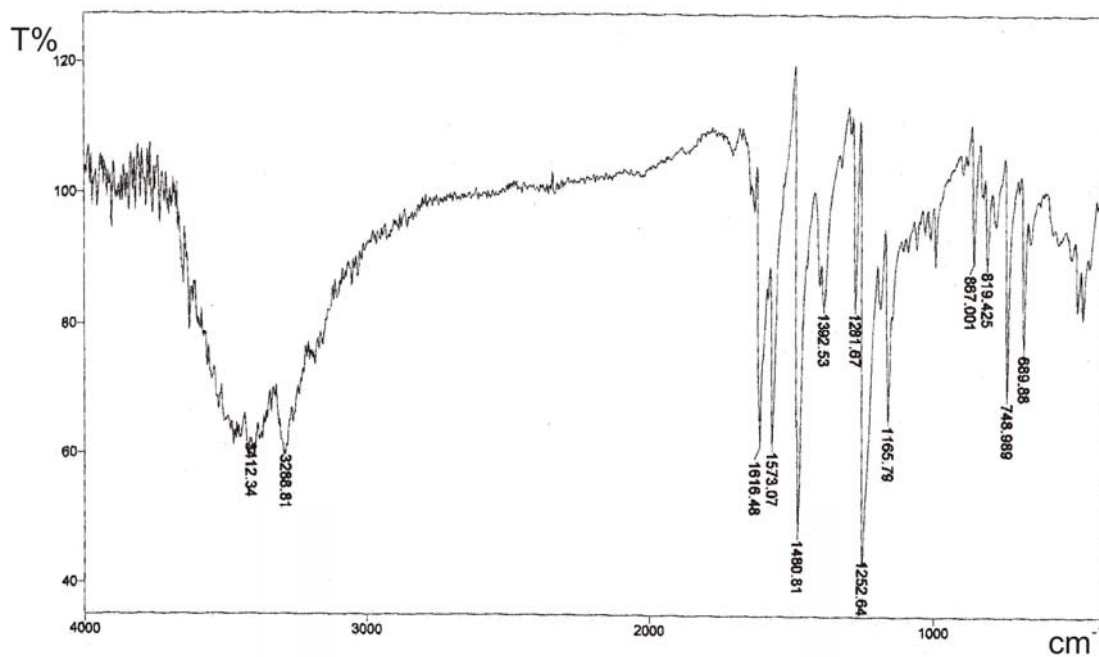
A1) ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS.

Espectro de IV do complexo (1) $[\text{PhTe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$.Espectro de IV do complexo (2) $[\text{PhTe}(\text{tmtu})][\text{PhTeBr}_4]$

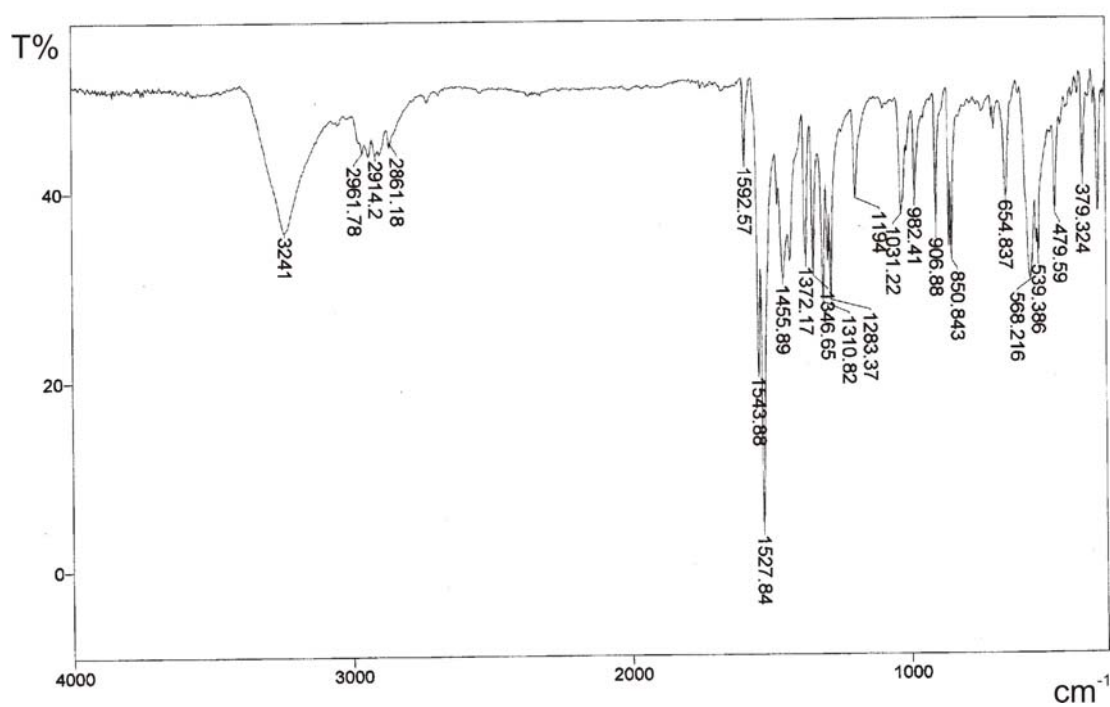
Espectro de IV do complexo (3) $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$.Espectro de IV do complexo (4) $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeBr}_4]$.

Espectro de IV do complexo (5) [PhSe(etu)][PhTeI₄].Espectro de IV do complexo (6) [PhSe(etu)][PhTeBr₄].

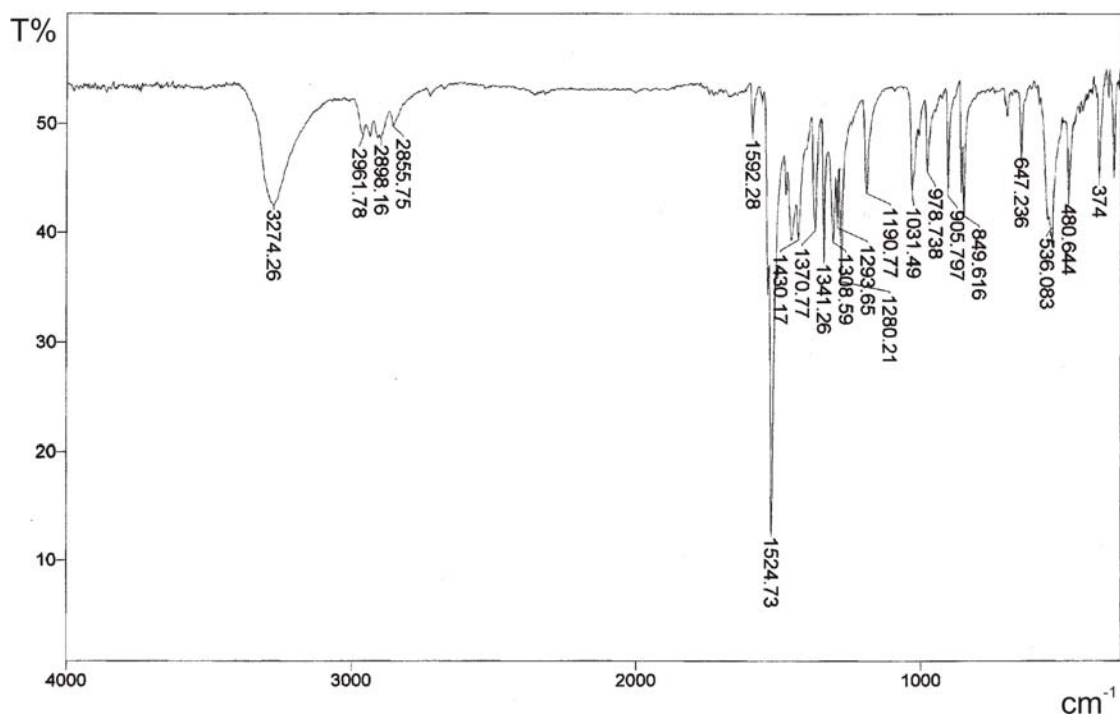
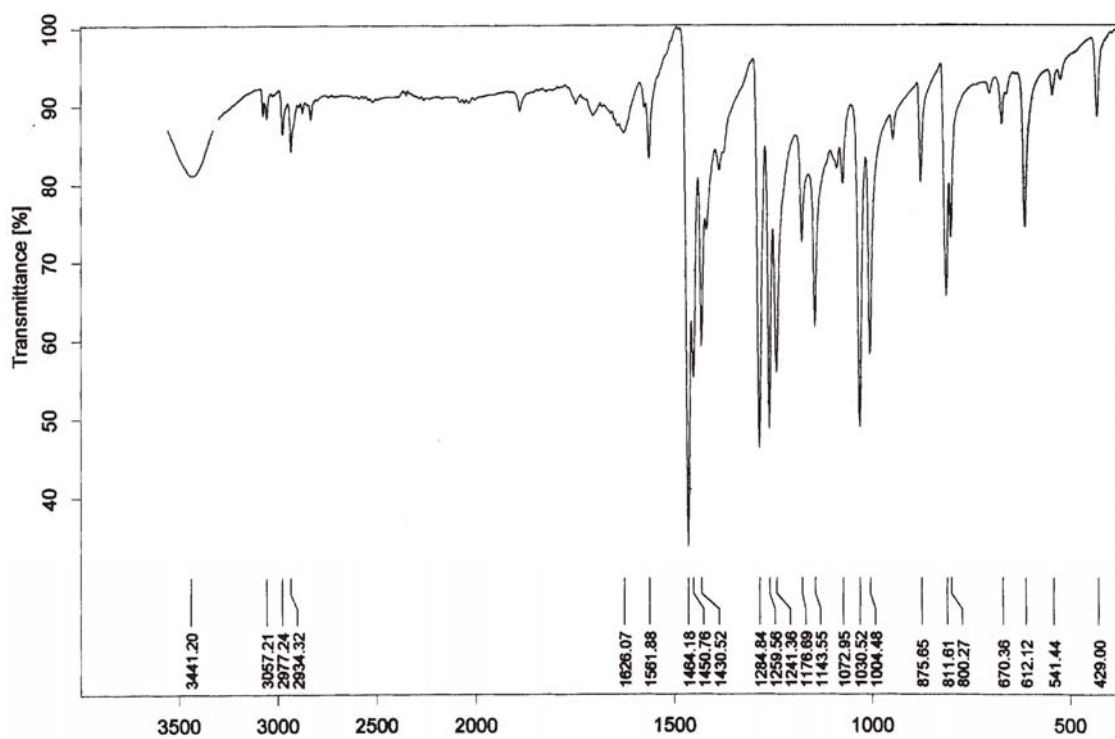
Espectro de IV do complexo (7) [PhTe(etu)I(etu)TePh][PhTeI₄].Espectro de IV do complexo (8) [*p*-MeOPhTe(etu)][*p*-MeOPhTeI₄].

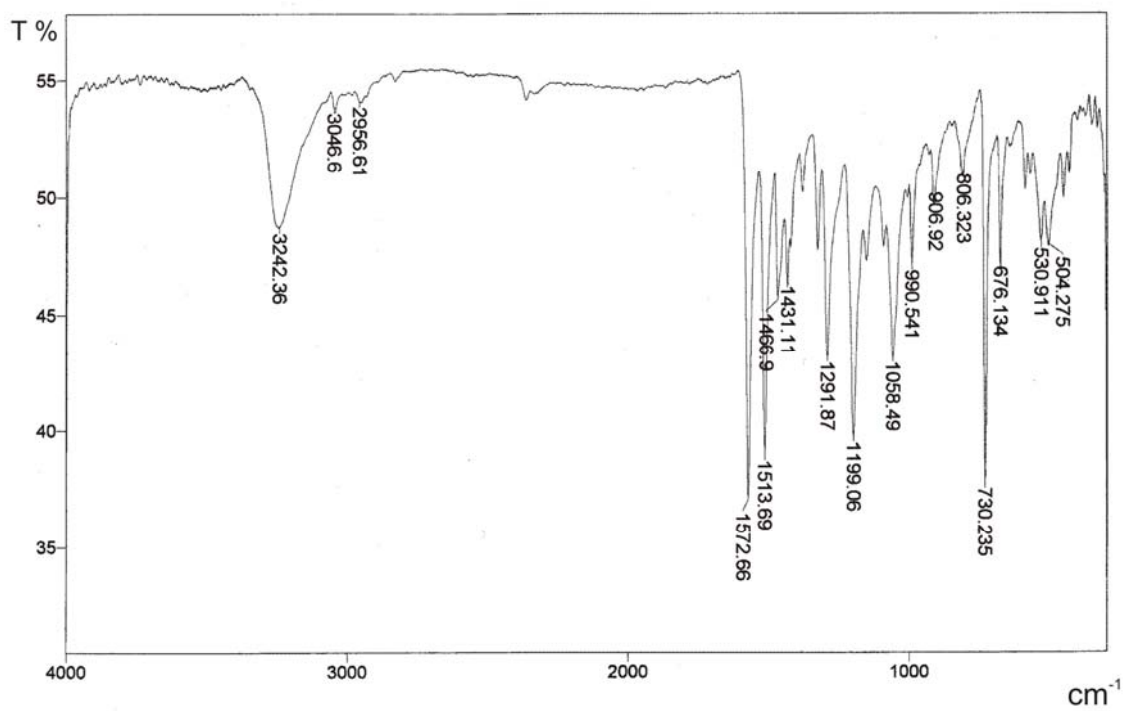
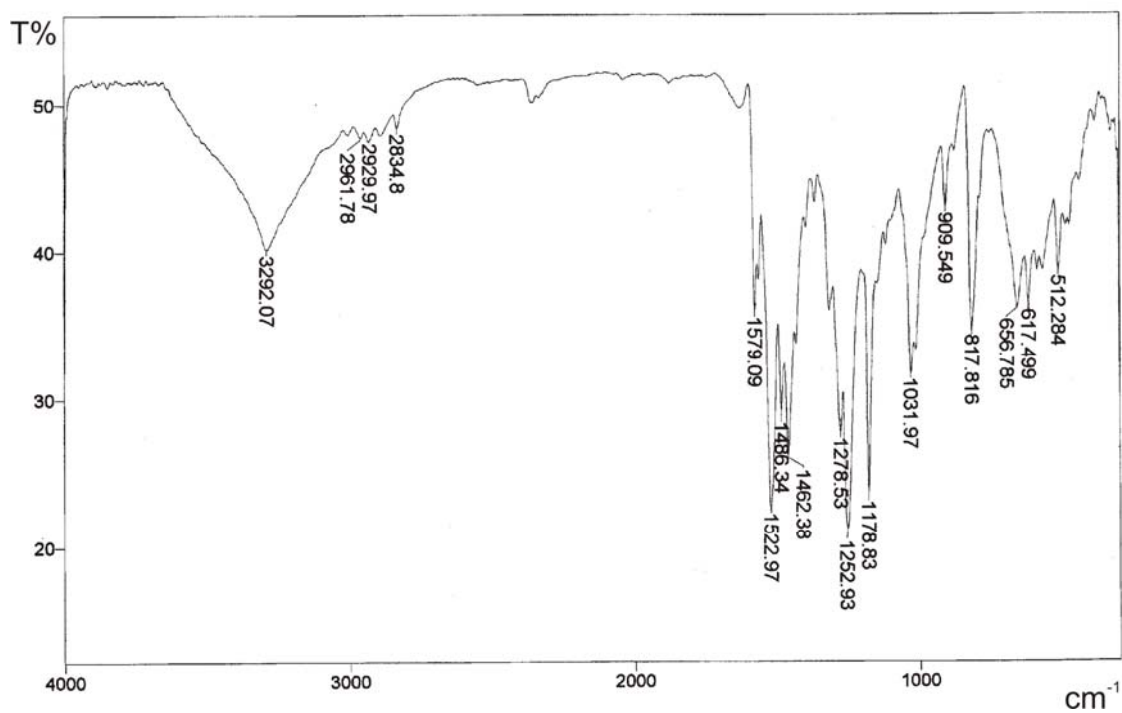


Espectro de IV do complexo (9) $[p\text{-PhOPhTe(tu)}][p\text{-PhOPhTeI}_4]$.



Espectro do complexo (10) $[\text{MesTe(etu)}][\text{MesTeBr}_2]$.

Espectro de IV do complexo (11) $[\text{MesTe}(\text{etu})][\text{MesTeI}_2]$.Espectro de IV do composto (12) $2\text{-Br},5\text{-}p\text{-MeOPhTeBr}_3$.



One-Pot Synthesis and Structure of Organochalcogen Halides with Mixed Valence States

Ernesto Schulz Lang,^{*[a]} Gleison Antônio Casagrande,^[a] Gelson Manzoni de Oliveira,^[a] Gabriela Nanci Ledesma,^[a] Sebastião S. Lemos,^[b] Eduardo Ernesto Castellano,^[c] and Ulrich Abram^[d]

Keywords: Halides / Secondary bonding / Selenium / Tellurium

Treatment of the diorganodichalcogenides PhEPh (E = Se, Te) with one equivalent of elemental halogen (bromine or iodine) in methanol followed by addition of a sulfur donor and one more equivalent of the corresponding organochalcogen trihalide PhTeX₃ affords the mixed-oxidation-state organochalcogen halides [PhE^{II}(L)PhE^{IV}X₄] (E = Se, Te; E' = Te; X = Br, I; L = thiourea, tetramethylthiourea) in a one-pot procedure. The X-ray structural analyses of these compounds suggest a strong dependence of the formation of supramolec-

ular assemblies on the nature of the halogen bonded to the tellurium atom. The halogen can induce intramolecular and intermolecular secondary interactions among the heavy atoms simultaneously and, in addition to Te...X and X...X secondary bonds, intramolecular interactions of the type Te...η⁶-π-aryl can be formed.

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2006)

Introduction

The chemistry of organochalcogen halides is also the chemistry of secondary bonds and as such is the subject of considerable current interest. The bonding in these compounds eludes simple description, and concepts like hypervalence, multicenter bonding, charge-transfer interactions, and secondary bonds have been invoked to understand their structural and chemical properties.^[1–9] Intermolecular bonding of the type E...X and X...X (E = Se, Te; X = Cl, Br, I) of various strengths leads to the formation of polymeric chains, dimeric structures, or monomers with fairly strong intermolecular interactions. Many of these halogen compounds lie close to the ionic/covalent borderline, and several identified species have been found to be dependent on the substituents R, the donor atom, the identity of the halogen, and, in some cases, also on the dielectric constant of the solvent in which they have been prepared.^[10–12]

Recently, as part of our research on the coordination of organotellurium compounds, we have reported the syntheses and the molecular structures of organotellurium trihal-

ides^[13,14] and organotellurium monohalides,^[11,15,16] as well as several studies involving structures of phenyltellurate halides stabilized by different cations.^[17–19] Most of the crystal structures reported for the RTeX₃ species show that the occurrence of intra- and intermolecular interactions (secondary bonding), together with the nature of the organic groups bonded to the tellurium atoms, exert influence on the geometry around the tellurium(IV) center and consequently define the structural patterns of these compounds.^[14,20–26] The apparent bisphenoidal coordination sphere of the central tellurium atom is extended by the presence of intermolecular Te...X and X...X secondary interactions. It has been assumed that for RTeX₃ compounds there is a tendency for the chlorides to be polymeric, the bromides either polymeric or dimeric, the iodides dimeric, and, if R is particularly bulky, monomeric structures would be the norm. Here, the size of the halogen should be the other determining factor, with dimeric structures preferred as the halogen size increases.^[27,28] A comparison of the structure of [(2,4,6-Ph₃C₆H₂)TeI₃] with the bonding situation in other organotellurium(IV) triiodides suggests a strong dependence of the formation of supramolecular assemblies on the nature of the organic substituents.^[14]

More recently, we have extended our studies to investigate the reaction conditions needed to obtain and isolate the corresponding mono-iodide of the more bulky substituted ditellurides (MesTe)₂ or (2,4,6-Ph₃C₆H₂Te)₂. The presence of the methyl or phenyl groups on the aromatic rings probably prevents the formation of stable tetrameric subunits similar to (PhTeI)₄.^[11] Attempts to crystallize the corresponding aryltellurenyl mono-iodide (RTeI) were un-

[a] LMI – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil
Fax: +55-55-220-8031
E-mail: eslang@quimica.ufsm.br

[b] Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970, Brasília, DF, Brazil

[c] Instituto de Física de São Carlos, Departamento de Física e Informática – Universidade de São Paulo 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

[d] Freie Universität Berlin, Institute of Chemistry, Fabeckstr. 34–36, 14195 Berlin, Germany

successful as it decomposes to other aryltellurium derivatives.^[11,15,16] Thus, for example, (MesTe)₂ [Mes = 2,4,6-(CH₃)₂C₆H₂] reacts with iodine to produce [MesTeI], which disproportionates to [MesTeI₃], elemental tellurium, and [MesTe(TeMes₂)I].^[16] When the same reaction is carried out with [(2,4,6-Ph₃C₆H₂)Te]₂, the compound [(2,4,6-Ph₃C₆H₂)-TeI₃]^[14] is formed as a result of a disproportionation reaction under inert atmosphere or an oxo-bridged tellurium(IV) compound in the presence of air.^[15] We are investigating this process further as it seems to have not only a steric influence but also an electronically directed behavior. The compound [MesTe(TeMes₂)I] is a representative example of a wider class of compounds of general formula [RTe(L)X] (where L is a neutral donor ligand), which were reported for the first time in the pioneering work of Foss and Huseby.^[29] More recently, Godfrey,^[12] Sadekov et al.,^[30] and Singh et al.^[31,32] have reported new examples.

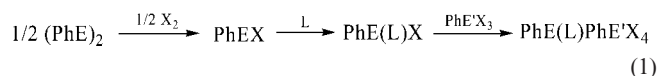
Taking into account the unexpected reactivity and the interesting structural arrays previously obtained for several organochalcogen halides, we have turned our attention to the possibility of preparing organochalcogen halides with chalcogen atoms presenting mixed valence states in the same molecule.

There are only a few examples of this class of compounds in the literature. One of these is [(DMSeU)₂Te₂Br₆] (DMSeU = *N,N*-dimethylselenourea), which was obtained during the preparation of thin films of Te–Se alloys.^[33] This compound contains both Te^{IV} and Te^{II} in the same molecule and there are no previously reported cases of such structures involving tellurium. Recently the synthesis and structural elucidation of [Me₂TeCCTeMe]I, the first alkynyltelluronium species, was reported.^[34] A further search in the Cambridge Crystallographic Database reveals one more structure showing the coexistence of Ph₃TeI and MesTeI in a ratio of 4:2 in the same compound.^[3,35] The iodine atoms bridge the Te^{IV} and Te^{II} atoms to build blocks containing six molecules.

In the light of these previous results and to expand our studies on the molecular structures and intermolecular bonding in organotellurium derivatives, we have prepared organic models which should allow the study of the interaction processes of tellurium(II) cations with telluroate anions. In this paper we report the synthesis and the structural characterization of the four new complexes [(TMTU)-PhTe(μ-Br)TeBr₃Ph]₂ (**1**), [(TU)PhTe(μ-I)TeI₃Ph]₂ (**2**), [PhSe(TU)][PhTeI₄] (**3**), and [PhSe(TU)][PhTeBr₄] (**4**).

Results and Discussion

The reactions between diaryl dichalcogenides and an equivalent amount of halogen in methanol at room temperature afford the corresponding arylchalcogen halides stabilized by a sulfur donor. The arylchalcogenide trihalide was added to the mixture and stirred at slow reflux for 2 h. The final solution was filtered and crystals suitable for X-ray analysis were achieved by slow evaporation of the solvent. Compounds **1–4** were obtained in yields of 63–85% [Equation (1)].



E = Se, Te; E' = Te; X = Br, I; L = (Me₂N)₂CS (TMTU), (H₂N)₂-CS (TU)

Several attempts to recrystallize **1–4** in order to obtain compounds with a high purity resulted in disproportionation to yield mainly Ph₂TeX₂ and PhEX₃ (E = Se, Te; X = Br, I).^[11,16] Besides elucidating the structures of **1–4**, we were also interested in the structure of similar compounds containing chlorine. Attempts to obtain PhTeCl^[36] by treatment of (PhTe)₂ with SO₂Cl₂ and then [PhE(L)PhE'Cl₄] according to Equation (1) failed; the analysis of the final material revealed merely the presence of [PhTe(TU)Cl]^[18] and the starting materials PhTeCl₃ or PhSeCl₃.

X-ray Crystallography

The X-ray studies showed that the asymmetric units of compounds **1** and **2** (Figures 1 and 2, respectively) present the general formula [PhTe(L)PhTeX₄] [**1**: L = TMTU (tetramethylthiourea), X = Br; **2**: L = TU (thiourea), X = I]. Since the Te2–Br2 and Te2–I4 distances in **1** and **2** [3.1757(13) and 3.1687(8) Å] are similar to the Te1–Br2 and Te1–I4 distances, but much smaller than the Te1–Br3' and Te1–I4' bond lengths of 3.8471(13) and 3.7602(12) Å. According to Alcock's concept of secondary bonds,^[1] the latter bonds are examples of this type of interaction. Thus, it is plausible to state that the asymmetric units are neutral monomers connected by secondary Te...X interactions into dimers with the formula [LPhTe(μ-X)TeX₃Ph]₂. The crystal structures of compounds **3** and **4** (Figures 3 and 4, respectively) are built up of discrete [PhTeX₄][−] anions (**3**: X = I; **4**: X = Br) and the corresponding [PhSe(TU)]⁺ cations. Considering the E...X secondary bonds, the complex salts **3** and **4** should be classified as pseudo-dimeric (**3**) or polymeric (**4**) assemblies.

The two PhTe(TMTU)PhTeBr₄ units in complex **1** are related by a center of inversion in the center of the rectangle formed by the atoms Te1, Br3, Te1', and Br3' (Figure 1). The Br3 and Br3' atoms form secondary bonds to the Te1' and Te1 atoms, respectively, thereby closing the dimeric arrangement. The geometry around the Te^{IV} atom (Te1) may be described as distorted octahedral with bonds to five bromine atoms (Br1, Br2, Br3, Br4, and Br3') and to one aromatic carbon atom (C11). The geometry around the Te^{II} atom (Te2) presents a T-shape and involves a bromine atom (Br2), a sulfur atom, and an aromatic carbon (C21). The Br2 atom is shared by both tellurium atoms located in the same asymmetric unit, thereby suggesting the occurrence of a charge-transfer compound. The sum of the van der Waals radii of Te and Br is 4.0 Å.^[37] The Te2–S bond length of 2.455(3) Å agrees with similar examples in the literature containing a Br–Te–S arrangement.^[29] An intramolecular contact is observed between Te^{II} and the π-system of the phenyl ring C11–C16, resulting in a relatively short distance

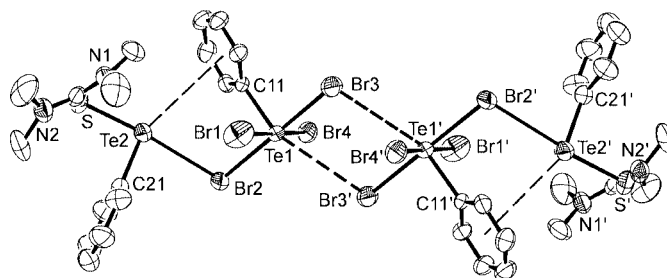


Figure 1. Crystal structure of **1** (hydrogen atoms omitted). Ellipsoids are drawn at 50 % probability. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Te1–Br1 2.6446(15), Te1–Br2 2.7728(14), Te1–Br3 2.6300(13), Te1–Br4 2.7090(16), Te1–Br3' 3.8471(13), Te1–C11 2.142(7), Te2–Br2 3.1757(13), Te2–S 2.455(3), Te2–C21 2.097(9); Br1–Te1–Br2 88.53(4), Br1–Te1–Br3 90.49(5), Br1–Te1–Br4 177.58(4), Br1–Te1–Br3' 81.18(4), C11–Te1–Br1 89.4(2), C11–Te1–Br2 89.4(2), C11–Te1–Br3 90.1(2), C11–Te1–Br4 88.9(2), Te1–Br2–Te2 102.27(4), Br2–Te2–S 173.38(7), Br2–Te2–C21 82.2(2), C21–Te2–S 91.2(2). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms ('): $-x - 1, -y + 1, -z + 1$.

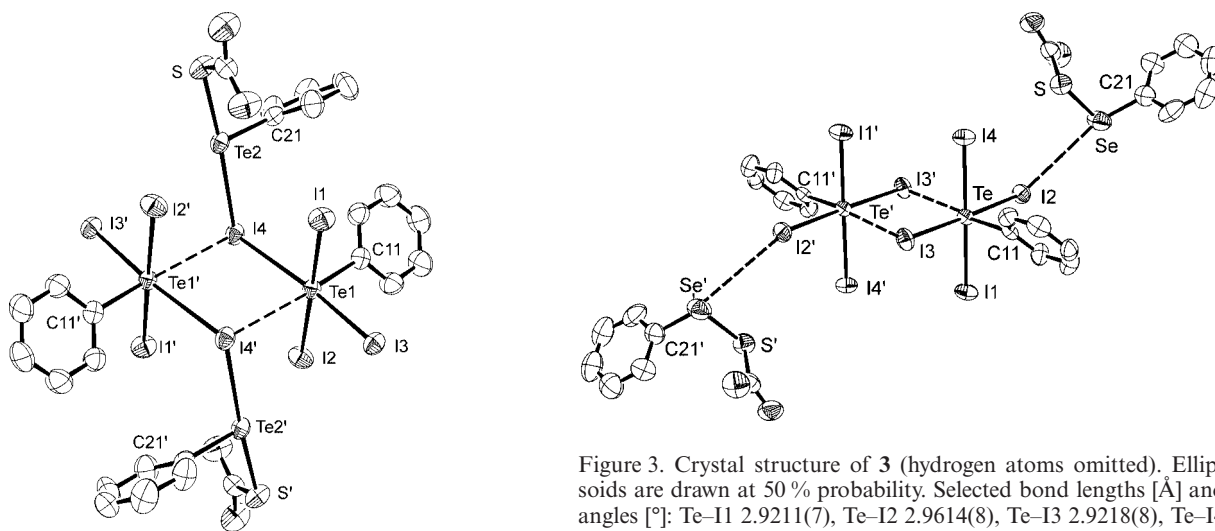


Figure 2. Crystal structure of **2** (hydrogen atoms omitted). Ellipsoids are drawn at 50 % probability. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Te1–I1 2.9053(8), Te1–I2 2.9519(8), Te1–I3 2.7953(7), Te1–I4 3.2651(7), Te1–I4' 3.7602(12), Te1–C11 2.144(6), Te2–I4 3.1687(8), Te2–S 2.4924(18), Te2–C21 2.110(6); I1–Te1–I2 178.21(2), I1–Te1–I3 88.36(2), I1–Te1–I4 90.52(17), I1–Te1–I4' 82.31(2), C11–Te1–I1 91.88(17), C11–Te1–I2 89.85(17), C11–Te1–I3 94.40(17), Te1–I4–Te2 106.84(2), I4–Te2–S 176.11(5), I4–Te2–C21 90.19(17), C21–Te2–S 91.93(18). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms ('): $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

between Te^{II} and C12 [3.577(23) Å] in the solid-state structure of **1**. The distance between the Te^{II} atom and the centroid of the phenyl ring is 3.935(18) Å and can be interpreted as a Te–η⁶-π-interaction.^[38]

The PhTe(TU)PhTeI₄ units in complex **2** are also related by a center of inversion in the middle of the rectangle formed by the atoms Te1, I4, Te1', and I4'. The dimer is connected through the I4 and I4' atoms. The geometry around the Te1 atom may also be described as distorted octahedral, with bonds to five iodine atoms (I1, I2, I3, I4, and I4') and to one aromatic carbon atom (C11). The Te1–I3 bond [2.7953(7) Å] is shorter than the *trans* Te1–I4 [3.2651(7) Å] and the Te2–I4 [3.1687(8) Å] bonds, probably due to the bridging role of the I4 atom. The I4 atom is shared by both tellurium atoms located in the same asym-

Figure 3. Crystal structure of **3** (hydrogen atoms omitted). Ellipsoids are drawn at 50 % probability. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Te–I1 2.9211(7), Te–I2 2.9614(8), Te–I3 2.9218(8), Te–I4 2.9521(7), Te–I3' 3.8343(10), Te–C11 2.159(8), Se–I2 3.9485(12), Se–S 2.194(3), Se–C21 1.919(10); I1–Te–I2 89.64(2), I1–Te–I3 90.65(2), I1–Te–I4 176.89(3), I1–Te–I3' 88.54(2), C11–Te–I1 91.93(18), C11–Te–I2 91.56(18), C11–Te–I3 90.97(18), Te–I2–Se 139.56(3), I2–Se–S 81.86(7), I2–Se–C21 154.2(3), C21–Se–S 100.0(3). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms ('): $-x, -y, -z + 2$.

metric unit, which also suggests the occurrence of a charge-transfer process as in compound **1**.

In a recent work Aragoni et al.^[6] discussed the ionic {[RSeCN]⁺I⁻} or “T-shaped” hypervalent {R(I)SeCN} features of an ICN adduct with a selenium donor. Density functional theory (DFT) calculations, among other studies, have accounted for the strong polarity of the Se–I bond as being due to the selenium atom having a partial hypervalent state. These results allowed the authors to conclude that the compound can be described as the product of a donor–acceptor interaction between I and the selenium atom of the organic cation [RSeCN]⁺. This evidence can also be used to support our molecular interpretation of the monomeric fragments LPhTe(μ-X)TeX₃Ph of compounds **1** and **2**, although with a reasonably strong polarization of the bonds Br2–Te2 in **1** and I4–Te1 in **2**. The [PhTeS(R)]⁺ fragment of **1** and **2** would correspond to the organic cation [RSeCN]⁺ of Aragoni and co-workers.^[6] The dimerization

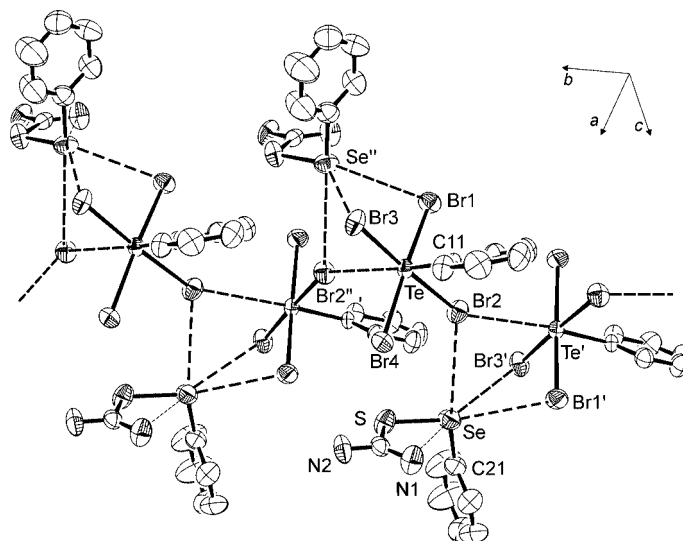


Figure 4. Crystal structure of **4** (hydrogen atoms omitted). Ellipsoids are drawn at 50 % probability. Selected bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$]: Te–Br1 2.6535(12), Te–Br2 2.7688(12), Te–Br3 2.6163(12), Te–Br4 2.7309(12), Br2–Te' 3.5775(13), Te–C11 2.148(9), Se–Br1' 3.7113(18), Se–Br2 3.6853(16), Se–Br3' 3.9395(17), Se–S 2.196(4), Se–C21 1.930(11), Se–N1 3.1681(97); Br1–Te–Br2 87.29(4), Br1–Te–Br3 89.69(4), Br1–Te–Br4 176.28(4), C11–Te–Br1 92.3(2), C11–Te–Br2 90.2(2), C11–Te–Br3 89.4(2), Te–Br1–Se'' 94.02(4), Te–Br2–Se 124.00(5), Te–Br3–Se'' 89.53(4), Br2–Se–S 93.87(10), Br2–Se–C21 156.1(3), C21–Se–S 100.3(4). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms ('): $-x, y - 0.5, -z + 1$; (''): $-x, y + 0.5, -z + 1$.

of the compounds through secondary Te \cdots X bonds indicates the presence of a partial positive charge on the Te atom, as expected in hypervalent adducts with halogens. However, complexes **1** and **2** cannot be classified as charge-transfer (CT) complexes. Indeed, based on their structures and literature precedents^[4,6] they should be considered CT-type compounds where the donor–acceptor interaction occurs from the μ -Br2 and μ -I4 atoms of the octahedral [PhTeX₄] fragment, which acts as donor, to the empty σ^* molecular orbital located on the S–Te axis of the [PhTeS(R)]⁺ moiety.

The crystal structure of complex **3** is built up of [PhTeI₄]₂²⁻ anions stabilized by two [PhSeTU]⁺ cationic units. The I3 and I3' atoms connect the [PhTeI₄]⁻ anionic units and the I2 and I2' atoms present a weak interaction with the Se and Se' atoms of cationic [PhSeTU]⁺ units. The geometry around the Te atom can be described as distorted octahedral as it is bonded to five halogen atoms (I1, I2, I3, I4 and I3') and to one aromatic carbon atom (C11). The geometry around the Se atom shows a distorted T-shaped form; the Se atom is bonded to one sulfur atom, one aromatic carbon atom (C21), and weakly bonded to one iodine atom [Se–I2 = 3.9485(12) \AA]. The ionic formulation of compound **3** is supported by the fact that the Se–I bond length is much longer than analogous bond lengths in previously reported structures [Se–I = 2.564(1)–2.720(1) \AA].^[39,40] The structure of **3** is quite different from that of compound **1** with regards to the coordination sphere of the Te^{II} and Se^{II} atoms. The Te^{II} atom in **1** has a tendency to form an intramolecular bond of the type Te \cdots η^6 - π -aryl, while for **3** the Se^{II} atom coordinates preferentially to iodide atoms. Weak Se^{II} \cdots I secondary interactions link the neighboring molecules into a chain along the crystallographic *b* axis. Also of interest in the structure of **3** is the presence of four identical weak I \cdots I

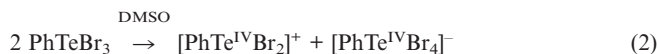
secondary interactions [3.7128(8) \AA] with adjacent molecules to give a polymeric, double-zigzag chain along the crystallographic *a* axis. As in **2** and in other organotellurium triiodides,^[14] intramolecular I \cdots I and Te \cdots I secondary interactions contribute to the formation of continuous supramolecular chains in the crystal packing.

The crystal structure of complex **4** is built up of discrete cationic [PhSeTU]⁺ and anionic [PhTeBr₄]⁻ units, with halogen atoms bridging secondary adjacent tellurium atoms to give a single zigzag polymeric chain along the crystallographic *b* axis. The chain character is additionally reinforced by three secondary bonds from cationic selenium atoms to the bromine ligands of the surrounding anionic units (Figure 4). The geometry around the Te atom, which is bonded to five bromine atoms (Br1, Br2, Br3, Br4, and Br2'') and to one aromatic carbon atom (C11), may be described as distorted octahedral. The Se atom shows a highly distorted octahedral geometry, with secondary bonds to three bromine atoms (Br1, Br2'', Br3) and primary bonds with one aromatic carbon atom (C21) and the sulfur/nitrogen atoms of the thiourea ligand. The interionic Se \cdots Br secondary bonds of **4**, with distances varying from 3.6853(16) (Se–Br2) to 3.9395(17) \AA (Se–Br3') can be considered weak interactions when compared with the Se–Br bond lengths of 2.3331(8) \AA in 2-Me₂NCH₂C₆H₄SeBr.^[32,41] for example. The Se–N1 bond length of 3.1681(97) \AA in **4** is also a very weak interaction when compared with Se–N bond lengths of other compounds such as 2-Me₂NCH₂C₆H₄SeX: [X = Cl: Se–N = 2.135(4) \AA ; Br: 2.143(6) \AA ; I: 2.172(3) \AA].^[42]

¹²⁵Te and ⁷⁷Se NMR Spectroscopy

Attempts to study the title complexes in noncoordinating solvents by means of NMR spectroscopy were unsuccessful

due to their poor solubility. Since compounds **1–4**, as expected, do not show many significant features in their ^1H or ^{13}C NMR spectra, our attention turned to ^{125}Te and ^{77}Se NMR spectroscopy. A mixture of $[\text{D}_6]$ acetone and $[\text{D}_6]$ -DMSO (9:1 by volume) was employed for the NMR studies. The two signals detected for **1** at $\delta = 1203.3$ and 828.8 ppm (for **2** only one broad signal is observed at $\delta = 946$ ppm) appear very close to the two peaks observed at $\delta = 1202.3$ and 824.8 ppm for PhTeBr_3 , whose spectrum was recorded under the same conditions for comparison purposes. The dissolution of PhTeBr_3 presumably produces the ionic species shown in Equation (2).



The major signal of compound **1** at $\delta = 1203.3$ (s) ppm should correspond to the ionic form $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]^-$, which occurs at $\delta = 1199.8$ ppm for the standard compound $(\text{NEt}_4)[\text{PhTeBr}_4]$. This result allows also us to conclude that the dissolution of compound **1** (and probably also of **2**) leads to the cleavage of all the bonds represented by dotted lines in Figure 1 (e.g., the secondary $\text{Te1}-\text{Br3}'$ and the primary $\text{Te2}-\text{Br2}$ bonds). This also supports the assumption that the second signal of compound **1** [$\delta = 828.8$ (s) ppm] should correspond to the cationic species $[\text{PhTe}(\text{L})]^+$.

The selenium derivatives **3** and **4** seem to exhibit a different behavior in solution. While compound **4** presents only a sharp ^{125}Te resonance at $\delta = 1230.2$ ppm, compound **3** does not show any NMR signal even though different windows were investigated. Furthermore, in the case of **4** two sharp ^{77}Se resonances are found at $\delta = 655.9$ and 446.5 ppm in an approximate proportion of 1:1. This result supports the hypothesis of a partial disruption of the polymer according to Equation (3).



The anionic species might be fluxional and variable-temperature studies would be needed to characterize such a system. Unfortunately, we could not do this because of the limited solubility of all compounds in solvents adequate for low-temperature studies.

Conclusions

A good familiarity with the coordination chemistry and reactivity of organyl chalcogen compounds in the single oxidation states +2 and +4 is required and desirable for the adequate planning of different syntheses (one pot) to give good yields of organyl chalcogenides derivatives with mixed valence states.

The X-ray analytical data of the structures of compounds **1–4** show a strong tendency to dimerize for **1** and **2** and suggest that the formation of supramolecular assemblies depends on the nature of the halogen bonded to the tellurium atom. The halogen can induce simultaneous intra- and intermolecular secondary interactions among the heavy atoms and, in addition to $\text{Te}\cdots\text{X}$ and $\text{X}\cdots\text{X}$ secondary

bonds, intramolecular interactions of the type $\text{Te}\cdots\eta^6\text{-}\pi\text{-aryl}$ can be formed. Secondary bonds are usually not strong enough to remain in solution, especially in coordinating solvents, but they can have spectacular effects in the building of a crystal by creating the secondary structure that defines the supramolecular arrangement in the solid state.^[43,44] These findings also suggest further investigations of the steric influence of the organic substituents on the final architecture of the compounds.

Experimental Section

General Procedure: All manipulations were conducted under dinitrogen, using standard Schlenk techniques. Methanol was dried with sodium and distilled prior to use. Diphenyl diselenide and diphenyl ditelluride were prepared according to literature methods.^[45,46]

X-ray Structural Determination: The structures were solved by direct methods using SHELXS-97.^[47] Subsequent Fourier-difference map analyses yielded the positions of the non-hydrogen atoms. Refinements were carried out with the SHELXL-97 package.^[47] All refinements were made by full-matrix least-squares on F^2 with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions. Crystal data and more details of the data collections and refinements are contained in Table 1.

CCDC-286671–286674 (**1–4**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

NMR Spectroscopy: All NMR spectra were recorded with a Varian Mercury plus spectrometer (7.05 T) operating at 94.74 MHz for ^{125}Te and 57.23 MHz for ^{77}Se . ^{125}Te and ^{77}Se NMR spectra were acquired in a mixture of $[\text{D}_6]$ acetone and $[\text{D}_6]$ DMSO (9:1 by volume) and were externally referenced to Me_2Te and Me_2Se checked against Te_2Ph_2 in CDCl_3 ($\delta = 450.0$ ppm)^[48] and Se_2Ph_2 in CDCl_3 ($\delta = 461.0$ ppm),^[49] respectively. The sample temperature was maintained at 300 K during the acquisitions.

General Procedure for the Synthesis of $\text{PhE}(\text{L})\text{PhE}'\text{X}_4$. $\text{PhTe}(\text{TU})\text{-PhTel}_4$: Iodine (1 mmol, 0.2538 g) was added to a solution of diphenyl ditelluride (1 mmol, 0.4092 g) in methanol at room temperature. The mixture was stirred for 10 min until the color changed from red to black. Thiourea (2 mmol, 0.1522 g) was then added to the mixture – the color of the solution changed from black to red – and soon afterwards PhTeI_3 (2 mmol, 1.1706 g) was added. The solution was kept at slow reflux for 2 h. The final solution was filtered at room temperature and crystals suitable for X-ray analysis were grown by slow evaporation.

1: Yield: 1.0141 g (65 %). M.p. 189–192 °C. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Br}_4\text{N}_2\text{STe}_2$: calcd. C 23.71, H 2.57, N 3.25; found C 24.44, H 2.81, N 3.89. ^{125}Te NMR: δ 1203.3 (s), 828.8 (s) ppm.

2: Yield: 1.2907 g (63 %). M.p. 147–149 °C; $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{I}_4\text{N}_2\text{STe}_2$: calcd. C 15.72, H 1.42, N 2.82; found C 16.00, H 1.47, N 2.73. ^{125}Te NMR: $\delta = 946$ ppm (br).

3: Yield: 1.2840 g (68 %). M.p. 168–170 °C; $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{I}_4\text{N}_2\text{SSeTe}$: calcd. C 16.53, H 1.49, N 2.97; found C 16.82, H 1.42, N 2.89.

4: Yield: 1.2853 g (85 %), Melting point: 178–180 °C; $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{N}_2\text{SSeTe}$: calcd. C 20.64, H 1.87, N 3.70; found C 19.42, H 2.05, N 3.88. ^{125}Te NMR: $\delta = 1230.2$ ppm (s). ^{77}Se NMR: $\delta = 655.9$ (s), 446.5 (s) ppm.

Table 1. X-ray data collection and refinement parameters.

	1	2	3	4
Empirical formula	C ₁₇ H ₂₂ Br ₄ N ₂ STe ₂	C ₁₃ H ₁₄ I ₄ N ₂ STe ₂	C ₁₃ H ₁₄ I ₄ N ₂ SSeTe	C ₁₃ H ₁₄ Br ₄ N ₂ SSeTe
Mol. wt.	861.27	993.12	944.48	756.52
<i>a</i> [Å]	9.2793(13)	9.3392(16)	9.3920(4)	8.8030(3)
<i>b</i> [Å]	11.529(3)	10.7434(16)	9.7050(6)	9.2070(4)
<i>c</i> [Å]	12.249(2)	12.052(4)	13.2290(7)	13.0240(5)
<i>α</i> [°]	100.12(3)	91.833(14)	74.580(3)	
<i>β</i> [°]	103.511(14)	105.699(10)	73.040(3)	98.460(3)
<i>γ</i> [°]	93.40(2)	94.491(13)	88.710(3)	
<i>V</i> [Å ³]	1247.3(4)	1158.8(4)	1109.87(10)	1044.10(7)
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D_c</i> [g cm ⁻³]	2.293	2.846	2.826	2.406
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ ₁
Cryst. size [mm]	0.15 × 0.1 × 0.05	0.14 × 0.1 × 0.08	0.14 × 0.1 × 0.05	0.13 × 0.1 × 0.07
2 θ _{max} [°]	54	54	50	50
Linear absorption coefficient [mm ⁻¹]	8.835	7.934	8.635	10.918
Absorption correction	DELABS ^[50]	DELABS ^[50]	SORTAV ^[51]	SORTAV ^[51]
<i>T</i> _{min}	0.3508	0.7003	0.3777	0.3310
<i>T</i> _{max}	0.6664	0.9413	0.6720	0.5327
Measured reflections	6413	5934	9872	7476
Independent reflections/ <i>R</i> _{int}	5403/0.0662	5010/0.0243	3915/0.0479	3428/0.0876
Refined parameters	235	200	200	200
<i>R</i> 1 (<i>F</i>)/ <i>wR</i> 2 (<i>F</i> ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0597/0.1707	0.0401/0.1043	0.0380/0.1025	0.0429/0.1101
Device	CAD4	CAD4	BRUKER CCD	BRUKER CCD
Radiation	Mo- <i>K</i> _α	Mo- <i>K</i> _α	Mo- <i>K</i> _α	Mo- <i>K</i> _α
GOF (<i>F</i> ²)	1.010	1.155	1.032	1.034

Acknowledgments

We are grateful to the FAPERGS and CNPq for financial support.

- [1] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1–58.
- [2] B. Krebs, F.-P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 235–317.
- [3] W.-W. Du Mont, J. Jeske, P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *136–138*, 305–308.
- [4] M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Lejl, V. Lippolis, G. Verani, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3122–3133.
- [5] M. C. Aragoni, M. Arca, A. J. Blake, F. A. Devillanova, W. W. du Mont, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, C. Wilson, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4359–4362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4229–4232.
- [6] M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, P. Grimaldi, F. Isaia, F. Lejl, V. Lippolis, G. Verani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2363–2368.
- [7] P. C. Srivastava, S. Bajpai, S. Bajpai, C. Ram, R. Kumar, J. P. Jasinski, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 194–202.
- [8] A. K. S. Chauhan, Anamika, A. Kumar, R. C. Srivastava, R. J. Butcher, J. Beckmann, A. Duthie, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1350–1355.
- [9] P. C. Srivastava, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 969–983.
- [10] P. D. Boyle, W. I. Cross, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, S. J. Teat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2845–2852.
- [11] E. Schulz Lang, R. M. Fernandes Jr., E. T. Silveira, U. Abram, E. M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1401–1404.
- [12] P. D. Boyle, W. I. Cross, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, S. Sarwar, J. M. Sheffield, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1866–1868; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1796–1798.
- [13] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, E. T. Silveira, R. A. Burrow, E. M. Vázquez-López, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 306–309.
- [14] G. N. Ledesma, E. Schulz Lang, U. Abram, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2092–2095.
- [15] E. Schulz Lang, U. Abram, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1968–1972.
- [16] G. N. Ledesma, E. Schulz Lang, E. M. Vázquez-López, U. Abram, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 478–480.
- [17] E. Schulz Lang, R. M. Fernandes Jr., C. Peppe, R. A. Burrow, E. M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 215–218.
- [18] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R. M. Fernandes Jr., E. M. Vázquez-López, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 869–872.
- [19] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R. M. Fernandes Jr., E. M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 717–721.
- [20] C. Knobler, J. D. McCullough, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 612–615.
- [21] R. K. Chadha, J. E. Drake, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 37–43.
- [22] N. Al-Salim, A. A. West, W. R. McWhinnie, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2363–2371.
- [23] H. B. Singh, N. Sudha, R. T. Butcher, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1431–1435.
- [24] J. Nvosad, K. W. Törnroos, M. Necas, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, S. Huseby, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2861–2867.
- [25] M. Necas, J. Novosad, S. Huseby, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 124–130.
- [26] H. Fleischer, B. Mathiasch, D. Schollmeyer, *Organometallics* **2002**, *21*, 526–533.
- [27] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *38*, 2677–2679.
- [28] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 869–875.
- [29] O. Foss, S. Huseby, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 132–142.

- [30] I. D. Sadekov, V. I. Minkin, A. V. Zakharov, A. G. Starikov, G. S. Borodkin, S. M. Aldoshin, V. V. Tkachev, G. V. Shilov, F. J. Berry, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *689*, 103–119.
- [31] S. C. Menon, H. B. Singh, J. M. Jasinski, J. P. Jasinski, R. J. Butcher, *Organometallics* **1996**, *15*, 1707–1712.
- [32] G. Mugesh, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 237–242.
- [33] H. M. K. K. Pathirana, J. H. Reibenspies, E. A. Meyers, R. A. Zingaro, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, *47*, 516–519.
- [34] D. B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 627–630.
- [35] P. G. Jones, J. Jeske, *Private Communication*, **2004**, CCDC 239392.
- [36] K. Giselbrecht, B. Bildstein, F. Sladky, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1255–1256.
- [37] *Periodic Table of the Elements*, VCH, Weinheim, **1986**.
- [38] J. Zukerman-Schpector, I. Haiduc, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 178–192.
- [39] O. Vikane, *Acta Chem. Scand.* **1975**, *A29*, 787–793.
- [40] S. M. Godfrey, D. G. Kelly, C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, R. G. Pritchard, S. M. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1163–1164.
- [41] F. Cristiani, F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lipolis, G. Verani, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6315–6324.
- [42] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 710–711.
- [43] J. D. McCullough, C. Knobler, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2728–2731.
- [44] J. D. McCullough, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2318–2321.
- [45] H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434–5447.
- [46] a) K. J. Irgolic, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry*, Vol. E 12b, Organotellurium Compounds (Ed.: D. Klamann), **1990**, 273; b) W. S. Haller, K. J. Irgolic, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 97–103.
- [47] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 and SHELXL-97*, Programs for Crystal Structure Solution and Refinement; University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [48] M. Asahara, M. Tanaka, T. Erabi, M. Wada, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3493–3499.
- [49] S. Kumar, S. K. Tripathi, H. B. Singh, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3046–3055.
- [50] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [51] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, *51*, 33–38.

Received: September 12, 2005

Published Online: January 12, 2006

Synthesis of new T-shaped hypervalent complexes of tellurium showing Te– π -aryl interactions: X-ray characterization of [(mes)XTe(μ -X)Te(mes)(etu)] (X = Br, I) and [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (mes = mesityl; etu = ethylenethiourea)

Ernesto Schulz Lang *, Gelson Manzoni de Oliveira *, Gleison Antonio Casagrande

Departamento de Química, Laboratório de Materiais Inorgânicos, Universidade Federal de Santa Maria, Campus-Camobi, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

Received 27 July 2005; received in revised form 26 August 2005; accepted 26 August 2005
Available online 4 October 2005

Abstract

Dimesityl ditelluride, (mesTe)₂, reacts with bromine/iodine and ethylenethiourea in methanol to give [(mes)XTe(μ -X)Te(mes)(etu)] {X = Br (**1**), I (**2**)}. The salt [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**) is obtained by reflux of a mixture of (PhTe)₂, iodine, ethylenethiourea and PhTeI₃ in methanol. The new complexes were prepared in good yields by a one-pot procedure and characterized by single crystal X-ray diffraction. In the complexes **1** and **2**, the tellurium atoms perform Te– π -aryl interactions and attain T-shaped coordinations with a bridging halogen ligand. The [PhTeI₄][–] anions of complex **3** are associated in a quasi-dimeric configuration and the tellurium atoms achieve an octahedral coordination through secondary Te–I bonds.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: T-shaped complexes of Te^{II}; Te– π -aryl interactions; Organotellurium halides

1. Introduction

Anionic complexes of organochalcogen halides such as [ArTeX₄][–] (X = Cl, Br, I) in form of polymeric chains or oligomeric structures, stabilized with a wide range of counter ions (protonated amines, alkali metal cations, etc.) are well known [1–5]. Most of these complex salts lie close to the ionic/covalent borderline and show properties of supramolecules due to interionic, fairly strong secondary bonds of the types NH \cdots X, E \cdots X (E = chalcogen) or X \cdots X. Cationic organochalcogen complexes are uncommon, since the covalent nature of the bonds as a result of the strong cation–anion approximation overcomes the ionic character of the salts, so they can be better depicted as neutral sub-

stances, like for example, (DMSeU)₂Te₂Br₆ (DMSeU = *N,N*-dimethylselenourea) [6] or Ph–Te(tmtu)I and β -naphthyl–Te(tmtu)I (tmtu = *N,N'*-tetramethylthiourea) [7].

Structural aspects of chalcogen compounds with mixed valences – Te^{II} and Te^{IV}, Se^{II} and Se^{IV} – were earlier discussed by Hauge [8], Pathirana and co-workers [6] and represent one of a series of different and interesting facets of a kind of compounds which overpass simple description, so that concepts like hypervalence, multicenter bonding, charge transfer interactions, secondary bonding, have been introduced in the understanding of their structural and chemical properties [9,10]. Recently, we have described [11] the one-pot synthesis and the structures of the compounds PhE^{II}(L)PhE^{IV}X₄ (E = Te, Se; E' = Te; X = Br, I; L = thiourea, *N,N'*-tetramethylthiourea): in the two salts of the four complexes [(tmtu)PhTe(μ -Br)TeBr₃Ph]₂, [(tu)PhTe(μ -I)TeI₃Ph]₂, [PhSe(tu)]–[PhTeI₄] and [PhSe(tu)][PhTeBr₄] (tu = thiourea), there

* Corresponding authors. Tel.: +055 55 3220 8757; fax: +055 55 3220 8031.

E-mail address: manzoni@quimica.ufsm.br (G. Manzoni de Oliveira).

are no simple (non-complex) counter ions, since both cation and anion are complexes themselves, with different oxidation states of the atomic centers, +2 and +4 for the cation and the anion, respectively.

We report now the synthesis of the novel compounds of tellurium(II) [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)(etu)] (**1**) and [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] (**2**), also the mixed valence complex [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**) {mes = mesityl(2,4,6-trimethylphenyl); etu = ethylenethiourea(2-imidazolidinethione); Ph = phenyl}. Such molecular assemblies (in the case of **1** and **2**) are yet unknown and the T-shaped [12,13] X–Te–X bonds are quite equal and linear. In the cation complex of **3**, the iodine bridge between two tellurium atoms suggest that the delocalization of the positive charge is limited to the two bicentric molecular orbitals localized at the three atoms Te–I–Te [14,15].

2. Experimental

All manipulations were partially conducted under nitrogen by use of standard Schlenk techniques. Methanol was dried with Mg/I₂ and distilled before use, according usual techniques [16].

2.1. [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)(etu)] (**1**)

To a solution of 0.2465 g (0.5 mmol) of (mesTe)₂ (dimesityl ditelluride) in 15 ml of methanol, 0.08 g (0.5 mmol) of bromine dissolved in 5 ml of methanol were added and the mixture was stirred by 2 min. After the addition of 0.0510 g (0.5 mmol) of ethylenethiourea, the color of the solution changed instantaneously to orange. The reaction mixture was stirred by 2 h and then filtered. After evaporation of the solvent, in an opened flask, orange brownish crystals were obtained.

Properties: air stable, orange brownish crystalline substance; C₂₁H₂₆Br₂N₂STe₂ (753.52); Yield: 0.283 g, 75% based on (mesTe)₂; Melting point: 153–155 °C. C, H, N-Analysis, Found: C, 33.60; H, 3.54; N, 3.93. Calc.: C, 33.38; H, 3.74; N, 3.71%.

2.2. [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] (**2**)

To a solution of 0.2465 g (0.5 mmol) of (mesTe)₂ (dimesityl ditelluride) in 20 ml of methanol, 0.127 g (0.5 mmol) of resublimated iodine were added. After stirring the black solution for 2 min, 0.0510 g (0.5 mmol) of ethylenethiourea were added, changing the color of the solution to red. The mixture was stirred by 2 h at 40 °C and then filtered. Evaporation of the solvent in opened flask gives dark red crystals.

Properties: air stable, dark red crystalline substance; C₂₁H₂₆I₂N₂STe₂ (847.50); Yield: 0.305 g, 72% based on (mesTe)₂; Melting point: 140–142 °C. C, H, N-Analysis, Found: C, 29.88; H, 3.15; N, 3.49. Calc.: C, 29.69; H, 3.32; N, 3.30%.

2.3. [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**)

To a solution of 0.2046 g (0.5 mmol) of (PhTe)₂ in 20 ml of methanol, 0.127 g (0.5 mmol) of iodine were added. After stirring for 2 min, 0.1021 g (1 mmol) of ethylenethiourea were added to the dark solution, changing its color instantaneously to red. After addition of 0.2926 g (0.5 mmol) of PhTeI₃ the temperature was increased and a slow reflux of the solvent was maintained by 1.5 h. Finally, the mixture is filtered and the dark solid is dissolved in hot methanol. The evaporation of the solvent in opened flask at room temperature gives dark crystals. The solid recrystallized from the mother solution (after the filtration) is also the title compound **3**.

Properties: air stable, dark crystalline substance; C₂₄H₂₃I₅N₄S₂Te₃ (1448.88); Yield: 0.543 g, 75% based on (PhTe)₂; Melting point: 147–149 °C. C, H, N-Analysis, Found: C, 20.02; H, 1.76; N, 4.05. Calc.: C, 19.84; H, 1.87; N, 3.86%.

2.4. Crystallography

X-ray data were collected on a Bruker SMART CCD diffractometer. The crystallographic structures of [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)(etu)], [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] and [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] were solved by direct methods (SHELXS-97) [17]. Refinements were carried out with the SHELXL-97 [18] package. All refinements were made by full-matrix least-squares on F^2 with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions.

2.5. ¹H-, ¹³C- and ¹²⁵Te NMR

The NMR spectral data were obtained in a Varian Mercury Plus 7.05 T spectrometer with 300.07 MHz (¹H), 75.46 MHz (¹³C) and 94.74 MHz (¹²⁵Te). The samples were dissolved in a 9:1 mixture of acetone-*d*₆ and DMSO-*d*₆, respectively. The solutions were measured in RMN tubes of 5 mm, at 300 K. The ¹H NMR chemical shifts are relative to Si(CH₃)₄ as internal reference. For the ¹³C measures the chemical shift of the carbon atom of the acetic methyl group was taken as internal reference (δ 29.3). The ¹²⁵Te NMR spectra were taken with reference to (CH₃)₂Te. A capillary containing Ph₂Te₂ dissolved in CDCl₃ (δ 450) was used as external reference. By convention, the chemical shift is positive when the resonance occurs at higher frequency than that of the reference.

3. Results and discussion

In the X-ray studies of the orthorhombic – (**1**) and (**2**) – and triclinic (**3**) title compounds, the space groups $P2_12_12_1$ (**1**, **2**) and $P\bar{1}$ (**3**) were chosen on the basis of statistics and later justified by the successful refinements. Crystal data

and experimental conditions are given in Table 1. Selected bond distances and angles of [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)-(etu)] (**1**), [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] (**2**) and [Ph(etu)-Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**) are listed in Tables 2 and 3, with dotted lines (Table 3) representing the secondary bonds. Figs. 1 and 2 display the asymmetric units of the compounds **1** and **2**, with the secondary Te– π interactions also identified by dotted lines. Fig. 3 represents the elementary cell of [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**), whose assembly is related with the other half of the cell through a crystallographic inversion center, achieving additionally a quasi-dimeric arrangement by means of secondary, X-ray measured, interanionic Te–I bonds (dotted lines). The tellurium centers in **1** and **2** adopt a three-coordinate configuration, and the *trans* tellurium–halogen bonds are very similar, with distances of 2.7068(15) Å {Te(1)–Br(2)}, 2.8180(12) Å {Te(1)–Br(1)}, 2.9189(8) Å {Te(1)–I(2)} and 3.0125(8) Å {Te(1)–I(1)}. The symmetrical, T-shaped {(mes)TeX₂} fragments of **1** and **2** result probably from an oxidative addition of halogen molecules to a Te(I) atom and can be considered as hypervalent compounds of Te(II), for which the linearity of the X–Te–X system is expected, together with similar Te–X bond distances [19]. The small differences of the *trans* Te–X bond lengths in **1** and **2** can be attributed to the bridge function of Br1, in complex **1**,

and I1 in complex **2**, as showed in Figs. 1 and 2. Since these bridging bonds Te2–Br1 and Te2–I1 are fairly longer (3.1514(11) and 3.3163(6) Å, respectively) than the linear X–Te–X bonds, a reasonable but also frontier interpretation of the complexes **1** and **2** would be as ionic pairs

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **1** and **2**

	1	2
<i>Bond lengths</i> (Å)		
S(1)–C(31)	1.721(13)	1.720(8)
S(1)–Te(2)	2.473(3)	2.4837(2)
C(21)–Te(2)	2.130(9)	2.122(6)
C(11)–Te(1)	2.125(8)	2.130(6)
N(32)–C(31)	1.312(14)	1.322(9)
N(35)–C(31)	1.340(13)	1.324(10)
Te(2)–X(2)	3.1514(11)	3.3163(6)
Te(1)–X(1)	2.7068(15)	2.9189(8)
Te(1)–X(2)	2.8180(12)	3.0125(8)
<i>Bond angles</i> (°)		
C(31)–S(1)–Te(2)	106.0(4)	106.3(2)
S(1)–Te(2)–X(2)	174.06(9)	172.94(5)
C(21)–Te(2)–S(1)	95.1(2)	95.56(16)
C(11)–Te(1)–X(1)	89.9(2)	89.78(18)
C(11)–Te(1)–X(2)	87.7(2)	87.57(18)
X(1)–Te(1)–X(2)	176.90(4)	176.09(2)
Te(1)–X(2)–Te(2)	107.57(3)	103.797(18)

Table 1
Crystal data and structure refinements for **1–3**

	1	2	3
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₆ Br ₂ N ₂ STe ₂	C ₂₁ H ₂₆ I ₂ N ₂ STe ₂	C ₂₄ H ₂₃ I ₅ N ₄ S ₂ Te ₃
Formula weight	753.52	847.50	1448.88
<i>T</i> (K)	293(2)	273(2)	293(2)
Radiation, λ (Å)	Mo K α , 0.71073	Mo K α , 0.71073 Å	Mo K α , 0.71073
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Orthorhombic, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions			
<i>a</i> (Å)	8.2740(10)	8.4508(2)	9.1687(3)
<i>b</i> (Å)	13.9100(10)	14.0226(3)	12.1183(3)
<i>c</i> (Å)	22.3870(10)	22.6044(6)	17.6893(5)
α (°)	90	90	81.424(2)
β (°)	90	90	76.142(2)
γ (°)	90	90	76.753(2)
<i>V</i> (Å ³)	2576.5(4)	2678.67(11)	1848.20(9)
<i>Z</i> , Calculated density (g cm ^{−3})	4, 1.943	4, 2.101	2, 2.604
Absorption coefficient (mm ^{−1})	5.457	4.571	6.662
<i>F</i> (000)	1424	1568	1296
Crystal size (mm)	0.12 × 0.12 × 0.1	0.32 × 0.3 × 0.3	0.3 × 0.24 × 0.21
θ range (°)	3.01–26.02	1.71–29.79	1.19–33.47
Index ranges	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 8, −17 ≤ <i>k</i> ≤ 15, −27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, −14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, −31 ≤ <i>l</i> ≤ 17	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 14, −17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, −24 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflections collected	9249	11,707	21,271
Reflections unique	4949 [<i>R</i> _{int} = 0.0446]	6543 [<i>R</i> _{int} = 0.0190]	13,582 [<i>R</i> _{int} = 0.0233]
Completeness to theta maximum (%)	99.2	87.1	93.9
Refinement method	Full-matrix Least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix Least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix Least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	4949/0/254	6543/0/254	13,582/0/343
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.968	1.169	0.963
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0419, <i>wR</i> ₂ = 0.0878	<i>R</i> ₁ = 0.0404, <i>wR</i> ₂ = 0.0951	<i>R</i> ₁ = 0.0371, <i>wR</i> ₂ = 0.0962
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0769, <i>wR</i> ₂ = 0.1023	<i>R</i> ₁ = 0.0540, <i>wR</i> ₂ = 0.1228	<i>R</i> ₁ = 0.0781, <i>wR</i> ₂ = 0.1239
Largest difference peak and hole (e Å ^{−3})	0.545 and −0.599	1.444 and −1.426	1.090 and −1.832

Table 3
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for 3

Bond lengths (Å)	
Te(1)–I(1)	2.8723(5)
Te(1)–I(2)	2.9154(5)
Te(1)–I(3)	3.0040(6)
Te(1)–I(4)	2.9304(5)
Te(1)···I(1)'	3.8286(5)
Te(2)–S(1)	2.5190(17)
Te(2)–I(5)	3.2290(7)
Te(3)–S(2)	2.5910(17)
Te(3)–I(5)	3.0772(6)
Bond angles (°)	
C(11)–Te(1)–I(1)	91.67(13)
C(11)–Te(1)–I(2)	91.34(13)
C(11)–Te(1)–I(3)	89.24(13)
C(11)–Te(1)–I(4)	91.33(13)
C(11)–Te(1)···I(1)'	166.72(13)
I(1)–Te(1)–I(2)	90.517(18)
I(1)–Te(1)–I(3)	178.582(17)
I(1)–Te(1)–I(4)	90.470(17)
I(1)–Te(1)···I(1)'	89.548(13)
I(2)–Te(1)–I(3)	90.555(16)
I(2)–Te(1)–I(4)	177.126(16)
I(2)–Te(1)···I(1)'	101.870(15)
I(3)–Te(1)···I(1)'	89.323(12)
I(4)–Te(1)···I(3)	88.415(15)
I(4)–Te(1)···I(1)'	75.440(14)
Te(1)–I(1)–Te(1)	90.452(13)
C(21)–Te(2)–S(1)	89.93(15)
C(21)–Te(2)–I(5)	87.46(15)
S(1)–Te(2)–I(5)	177.21(4)
C(31)–Te(3)–S(2)	89.04(15)
C(31)–Te(3)–I(5)	88.44(14)
S(2)–Te(3)–I(5)	177.31(5)
Te(3)–I(5)–Te(2)	108.622(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') $-x + 1$, $-y + 1$, $-z + 1$.

$[(\text{mes})\text{Te}(\text{etu})][(\text{mes})\text{TeBr}_2]$ and $[(\text{mes})\text{Te}(\text{etu})][(\text{mes})\text{TeI}_2]$, attaining a strong interaction between the $[(\text{mes})\text{Te}(\text{etu})]^+$ cations and the T-shaped anions $[(\text{mes})\text{TeX}_2]^-$. In a recent work, Aragoni et al. [20] analyzed the ionic $\{[\text{RSeCN}]^+\text{I}^-\}$ or “T-shaped” hypervalent $\{\text{R}(\text{I})\text{SeCN}\}$ features of an ICN adduct with a selenium donor. Density-functional theory (DFT) calculations, among other studies, have accounted for the strong polarity of the Se–I bond with the

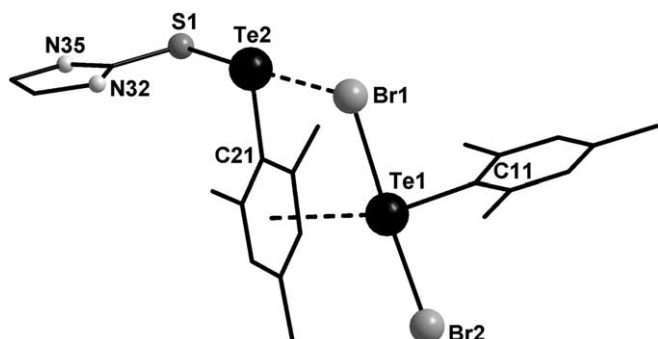


Fig. 1. Asymmetric unit of $[(\text{mes})\text{BrTe}(\mu\text{-Br})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ (1). Dotted lines identify the secondary T–Br and Te– π interactions.

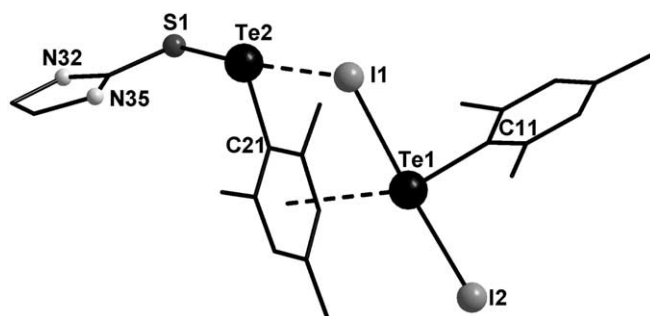


Fig. 2. Asymmetric unit of $[(\text{mes})\text{ITe}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ (2). Secondary Te–I and Te– π bonds as dotted lines.

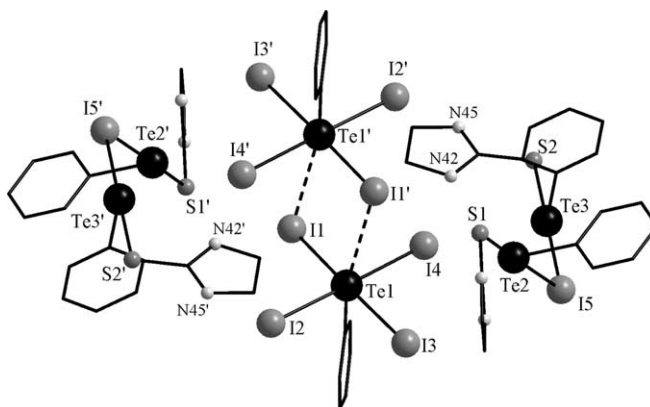


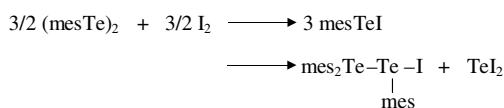
Fig. 3. Elementary cell of $[\text{Ph}(\text{etu})\text{Te}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{Ph}][\text{PhTeI}_4]$ (3). The dotted lines represent the interanionic Te–I bonds. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') $-x + 1$, $-y + 1$, $-z + 1$.

selenium atom in a partial hypervalent state. On the basis of these results, the authors have concluded that the compound can be described as product of a donor–acceptor interaction between I^- and the selenium atom of the organic cation $[\text{RSeCN}]^+$. These evidences give support to our molecular interpretation of the compounds 1 and 2, in which the fragments $[(\text{mes})\text{TeX}_2]$ result from an oxidative addition of halogen molecules to Te(I), nevertheless with a reasonably strong polarization of the bonds Te2–Br1 and Te2–I1, which have distances quite smaller than the sum of the van der Waals radii of the atoms Te/Br and Te/I. The fragment $[(\text{mes})\text{TeS}(\text{R})]$ of 1 and 2 would correspond to the organic cation $[\text{RSeCN}]^+$ of Aragoni and co-workers [20]. The occurrence of secondary bonds between the Te1 atoms and the π -electron systems of the overlooked mesityl groups indicates a presence of a partial positive charge on the Te atom, as expected in hypervalent adducts with halogens; the distances between the Te1 atoms and the centroid of the mesityl rings (dotted lines, see Figs. 1 and 2) are 3.681 Å for $[(\text{mes})\text{BrTe}(\mu\text{-Br})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ and 3.762 Å for $[(\text{mes})\text{ITe}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$. Not by chance, all aromatic substituents are perpendicular to the pseudo-apical bonds. Recently, Haiduc and Zukerman-Schpector have shown that many similar organotellurium compounds, in addition to secondary Te···halogen bonds, show intermolecular bonds of the type Te··· π -aryl [21,22]. Several

authors have extended the Haiduc-Zukerman's nomenclature, describing, for example, self-assembled supramolecular arrays through tellurium– π -C₆H₅ interactions [23,24] or super molecules formed through Te \cdots X secondary bonds with intra-chain Te \cdots π -aryl interactions [25,26], among other classifications, depending on the type of the molecular aggregate and secondary interactions.

The complexes [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)(etu)] and [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] cannot be classified as charge-transfer (CT) complexes. Indeed, on the basis of their structures and literature advices [27], they could be considered *compounds of the CT-type*, but the donor/acceptor interaction should occur between the μ -Br (or I) atom of the T-shaped [(mes)TeX₂] fragment, which acts as donor, and the empty sigma* molecular orbital located on the S–Te axis of the moiety [(mes)TeS(R)].

The mixed valence compound [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**) is basically built up of [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph]⁺ cations and [PhTeI₄][−] anions. A probable reaction pathway involves the initial formation of 2 equivalents of the intermediary PhTe(etu)I, generated after the addition of ethylenethiourea to PhTeI, followed by transference of the iodide ion from 1 equivalent of PhTe(etu)I to the equimolar amount of PhTeI₃. Compound **3** was prepared by reaction of iodine with (PhTe)₂ instead of (mesTe)₂ because the reaction of the latter with iodine gives mesTe(mes₂Te)I, according to the following equation [28]:



The reaction of (PhTe)₂ with iodine gives 2 equivalents of PhTeI [29], whose further reactions lead to the formation of the multivalent complex **3**.

The fragments [PhTeI₄][−] of **3** {like in general most of the complex structures with the formula [PhTeX₄][−] (X = halogen)}, present a square pyramidal coordination at tellurium atom, with the halogen atoms in the basal positions and the organic group apical. As previously reported in many other examples [2,5], the lone electron pair of tellurium in a free octahedral position present a great ability to interact with surrounding iodine atoms to complete the coordination polyhedron, what explains the dimeric association of the anions [PhTeI₄][−] through TeI \cdots I' secondary bonds (see Fig. 3) in compound **3**. These secondary interactions have a distance of 3.8286(5) Å and the sum of the van der Waals radii of the atoms Te/I is 4.35 Å. The four Te–I primary bonds have a mean distance of 2.9305 Å. The anion is a distorted octahedron, since the four bonds Te–I are not fully planar, and this can be attributed to the stereoactivity of the lone electron pair at the tellurium atom, also recognizable in the deflection of the linearity of the C–Te–I bonds which achieve the octahedral coordination at tellurium: the angle of the bonds C(11) \cdots Te–I1' is 166.72(13)°. In the cation [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph], the central iodine

atom (I5) attains an asymmetrical bridge function: the bonds Te(2)–I(5) and Te(3)–I(5) measure, respectively, 3.2290(7) and 3.0772(6) Å, the Te2–S1 and Te3–S2 bonds have distances of 2.5190(17) and 2.5910(17) Å in that order. The Te2–I5–Te3 angle is 108.622(16)° and the bonds S1–Te2–I5 and S2–Te3–I5 are close to linear, with angles of 177.21(4) and 177.31(5)°. In the cationic units, the tellurium atoms achieve two T-shaped configurations, in which the iodine ligand is a common T vertex, and the two S-atoms the opposite ones.

Attempts to study the dissociation of the title complexes in solution by means of multinuclear NMR spectra and UV–visible spectroscopy were limited by the fact that the crystals of **1–3** are soluble only in polar solvents like acetone or dimethylsulfoxide (DMSO). Another limiting factor represents the occurrence of dynamic equilibrium in solution between the different forms of this sort of compound due to exchange between ligand and solvent molecules, predominantly with DMSO. To minimize this effect ¹H-, ¹³C- and ¹²⁵Te NMR studies were conducted in solutions of acetone-*d*₆ and DMSO-*d*₆ in a 9:1 proportion, respectively. The results, however, have been not fully conclusive. Complex **1** gives a ¹²⁵Te NMR singlet at 1396 and a broad signal at 1032 ppm. Complexes **2** and **3** generate each one a lone, wide peak localized in 778 (**2**) and 861 ppm (**3**). Recent experiments of ¹²⁵Te NMR with the neutral complex [(tmtu)PhTe(μ -Br)TeBr₃Ph]₂ [11] have showed similar results to those obtained for **1**. The occurrence of only one large signal for compounds **2** and **3** could be attributed to their probable dissociation and to the further solvation equilibrium of the species in solution. The ¹H- and ¹³C NMR signals of compounds **1** and **2** are: ¹H NMR, 9.07 ppm (**1**), 9.01 ppm (**2**) (s, broad, 2H (NH)); 7.01 ppm (**1**), 6.99 ppm (**2**) (s, 4H (CH_{arom.})); 3.85 ppm (**1**), 3.84 ppm (**2**) (s, 4H (CH₂)); 2.78 ppm (**1**), 2.74 ppm (**2**) (s, 12H (2,6-CH₃)); 2.284 ppm (**1**), 2.279 ppm (**2**) (s, 6H (4-CH₃)). ¹³C NMR, 175.77 ppm (**1**), 174.66 ppm (**2**) (CS); 144.74 ppm (**1**), 145.17 ppm (**2**) (C2, C6); 139.43 ppm (**1**), 139.66 ppm (**2**) (C4); 126.75 ppm (**1**), 126.82 ppm (**2**) (C3, C5); 45.66 ppm (**1**), 45.67 ppm (**2**) (CH₂); 30.00 ppm (**1**), 30.52 ppm (**2**) (2,6-methyl); 20.37 (**1**) 20.41 ppm (4-methyl). The Te–C1 signal could not be detached. The two aromatic mesityl rings are equivalent in compounds **1** and **2**, and this evidence should mean that in this case the Te \cdots π -aryl interactions are not differentiate through NMR spectroscopy. For compound **3**, the ¹H- and ¹³C NMR signals are: ¹H NMR, 10.3 ppm (broad, 1H (NH)), 9.5 ppm (broad, 1H (NH)), 8.21 ppm (d, *J* = 7 Hz, 6H (CH_{arom.})), 7.6 ppm (broad, 1H), 7.23 (t, *J* = 7.5 Hz) –7.11 ppm (t, *J* = 7.5 Hz, 9H), 4.60–4.25 and 4.0–3.8 (m, CH₂, ~8H). ¹³C NMR, 176.02 ppm (CS), 142.62 ppm (broad, C2, C6), 129.13 ppm (C3, C5), 128.15 ppm (C4), 51.90, 51.64, 46.56 and 42.52 ppm (**2**) (CH₂).

Appendix A. Supplementary data

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data

Centre CCDC nos. CSD 277353–277355 for compounds 1–3. Further details of the crystal structures investigations are available free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jorganchem.2005.08.037.

References

- [1] E. Schulz Lang, R.M. Fernandes Jr., C. Peppe, R.A. Burrow, E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 215.
- [2] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R.M. Fernandes Jr., E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 869.
- [3] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R.M. Fernandes Jr., E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 717.
- [4] R.M. Fernandes Jr., G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 2687.
- [5] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, G.N. Ledesma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 1524.
- [6] H.M.K.K. Pathirana, J.H. Reibenspies, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, *Acta Crystallogr., Sect. C* 47 (1991) 516.
- [7] E. Schulz Lang, G.N. Ledesma, U. Abram, M.V. Tejjido, I. Caracelli, J. Zukerman-Schpector, Synthesis, crystal structure and theoretical studies of aryltellurenyl tetramethylthiourea(tmtu) iodine complexes: Ph-Te(tmtu)I (1) and β -naphthyl-Te(tmtu)I (2), *Z. Kristallogr.* (accepted for publication).
- [8] S. Hauge, K. Maroey, T. Oedegaard, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 42 (1988) 56.
- [9] B. Krebs, F.-P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* 35 (1990) 235.
- [10] A.K.S. Chauhan, Anamika, A. Kumar, R.C. Srivastava, R.J. Butcher, J. Beckmann, A. Duthie, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 1350.
- [11] E. Schulz Lang, G.N. Ledesma, G.A. Casagrande, G. Manzoni de Oliveira, E.E. Castellano, U. Abram, One-pot synthesis and structure of unusual organochalcogen halides with mixed valence states: $\text{PhE}^{\text{II}}(\text{L})\text{PhE}^{\text{IV}}\text{X}_4$ (E = Te, Se; E' = Te; X = Br, I; L = thiourea, tetramethylthiourea), *Organometallics* (submitted for publication).
- [12] P.D. Boyle, W.I. Cross, S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, S. Sarwar, J.M. Sheffield, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* 39 (2000) 1796.
- [13] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, E.T. Silveira, R.A. Burrow, E.M. Vázquez-López, *J. Organomet. Chem.* 664 (2002) 306.
- [14] Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3899.
- [15] H.R. Christen, in: *Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie*, Otto Salle Verlag – Verlag Sauerländer, München, Salzburg, 1982, p. 96.
- [16] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, third ed., Pergamon Press, New York, 1988, p. 65.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [18] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] M.C. Aragoni, M. Arca, A.J. Blake, F.A. Devillanova, W.-W. du Mont, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, C. Wilson, *Angew. Chem.* 113 (2001) 4359; M.C. Aragoni, M. Arca, A.J. Blake, F.A. Devillanova, W.-W. du Mont, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, C. Wilson, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* 40 (2001) 4229.
- [20] M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, P. Grimaldi, F. Isaia, F. Lejl, V. Lippolis, G. Verani, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2363.
- [21] I. Haiduc, J. Zukerman-Schpector, Supramolecular self-assembly through secondary bonds in organotellurium chemistry, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 171 (2001) 171.
- [22] J. Zukerman-Schpector, I. Haiduc, *Cryst. Eng. Commun.* 4 (2002) 178.
- [23] G. Llabres, O. Dieberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr., Sect. B* 28 (1972) 2438.
- [24] M.R. Detty, J.M. McKelvey, H.R. Luss, *Organometallics* 7 (1988) 1131.
- [25] J. Zukerman-Schpector, J.V. Comasseto, H.A. Stefani, *Acta Crystallogr., Sect. C* 51 (1995) 861.
- [26] J. Zukerman-Schpector, E.E. Castellano, G. Oliva, J.V. Comasseto, H.A. Stefani, *Acta Crystallogr., Sect. C* 47 (1991) 960.
- [27] M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, F. Lejl, V. Lippolis, G. Verani, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3122.
- [28] G.N. Ledesma, E. Schulz Lang, E.M. Vázquez-López, U. Abram, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 478.
- [29] E. Schulz Lang, R.M. Fernandes Jr., E.T. Silveira, U. Abram, E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1401.

Synthesis of new T-shaped hypervalent complexes of tellurium showing Te– π -aryl interactions: X-ray characterization of $[(\text{mes})\text{XTe}(\mu\text{-X})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) and $[\text{Ph}(\text{etu})\text{Te}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{Ph}][\text{PhTeI}_4]$ ($\text{mes} = \text{mesityl}$; $\text{etu} = \text{ethylenethiourea}$)

Ernesto Schulz Lang *, Gelson Manzoni de Oliveira *, Gleison Antonio Casagrande

Departamento de Química, Laboratório de Materiais Inorgânicos, Universidade Federal de Santa Maria, Campus-Camobi, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

Received 27 July 2005; received in revised form 26 August 2005; accepted 26 August 2005
Available online 4 October 2005

Abstract

Dimesityl ditelluride, $(\text{mesTe})_2$, reacts with bromine/iodine and ethylenethiourea in methanol to give $[(\text{mes})\text{XTe}(\mu\text{-X})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ $\{\text{X} = \text{Br}$ (**1**), I (**2**) $\}$. The salt $[\text{Ph}(\text{etu})\text{Te}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{Ph}][\text{PhTeI}_4]$ (**3**) is obtained by reflux of a mixture of $(\text{PhTe})_2$, iodine, ethylenethiourea and PhTeI_3 in methanol. The new complexes were prepared in good yields by a one-pot procedure and characterized by single crystal X-ray diffraction. In the complexes **1** and **2**, the tellurium atoms perform Te– π -aryl interactions and attain T-shaped coordinations with a bridging halogen ligand. The $[\text{PhTeI}_4]^-$ anions of complex **3** are associated in a quasi-dimeric configuration and the tellurium atoms achieve an octahedral coordination through secondary Te–I bonds.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: T-shaped complexes of Te^{II} ; Te– π -aryl interactions; Organotellurium halides

1. Introduction

Anionic complexes of organochalcogen halides such as $[\text{ArTeX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in form of polymeric chains or oligomeric structures, stabilized with a wide range of counter ions (protonated amines, alkali metal cations, etc.) are well known [1–5]. Most of these complex salts lie close to the ionic/covalent borderline and show properties of supramolecules due to interionic, fairly strong secondary bonds of the types $\text{NH} \cdots \text{X}$, $\text{E} \cdots \text{X}$ ($\text{E} = \text{chalcogen}$) or $\text{X} \cdots \text{X}$. Cationic organochalcogen complexes are uncommon, since the covalent nature of the bonds as a result of the strong cation–anion approximation overcomes the ionic character of the salts, so they can be better depicted as neutral sub-

stances, like for example, $(\text{DMSeU})_2\text{Te}_2\text{Br}_6$ ($\text{DMSeU} = N, N$ -dimethylselenourea) [6] or $\text{Ph-Te}(\text{tmtu})\text{I}$ and β -naphthyl- $\text{Te}(\text{tmtu})\text{I}$ ($\text{tmtu} = N, N'$ -tetramethylthiourea) [7].

Structural aspects of chalcogen compounds with mixed valences – Te^{II} and Te^{IV} , Se^{II} and Se^{IV} – were earlier discussed by Hauge [8], Pathirana and co-workers [6] and represent one of a series of different and interesting facets of a kind of compounds which overpass simple description, so that concepts like hypervalence, multicenter bonding, charge transfer interactions, secondary bonding, have been introduced in the understanding of their structural and chemical properties [9,10]. Recently, we have described [11] the one-pot synthesis and the structures of the compounds $\text{PhE}^{\text{II}}(\text{L})\text{PhE}'^{\text{IV}}\text{X}_4$ ($\text{E} = \text{Te}, \text{Se}$; $\text{E}' = \text{Te}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = \text{thiourea}, N, N'$ -tetramethylthiourea): in the two salts of the four complexes $[(\text{tmtu})\text{PhTe}(\mu\text{-Br})\text{TeBr}_3\text{Ph}]_2$, $[(\text{tu})\text{PhTe}(\mu\text{-I})\text{TeI}_3\text{Ph}]_2$, $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$ and $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeBr}_4]$ ($\text{tu} = \text{thiourea}$), there

* Corresponding authors. Tel.: +055 55 3220 8757; fax: +055 55 3220 8031.

E-mail address: manzoni@quimica.ufsm.br (G. Manzoni de Oliveira).

are no simple (non-complex) counter ions, since both cation and anion are complexes themselves, with different oxidation states of the atomic centers, +2 and +4 for the cation and the anion, respectively.

We report now the synthesis of the novel compounds of tellurium(II) [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)(etu)] (**1**) and [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] (**2**), also the mixed valence complex [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**) {mes = mesityl(2,4,6-trimethylphenyl); etu = ethylenethiourea(2-imidazolidinethione); Ph = phenyl}. Such molecular assemblies (in the case of **1** and **2**) are yet unknown and the T-shaped [12,13] X–Te–X bonds are quite equal and linear. In the cation complex of **3**, the iodine bridge between two tellurium atoms suggest that the delocalization of the positive charge is limited to the two bicentric molecular orbitals localized at the three atoms Te–I–Te [14,15].

2. Experimental

All manipulations were partially conducted under nitrogen by use of standard Schlenk techniques. Methanol was dried with Mg/I₂ and distilled before use, according usual techniques [16].

2.1. [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)(etu)] (**1**)

To a solution of 0.2465 g (0.5 mmol) of (mesTe)₂ (dimesityl ditelluride) in 15 ml of methanol, 0.08 g (0.5 mmol) of bromine dissolved in 5 ml of methanol were added and the mixture was stirred by 2 min. After the addition of 0.0510 g (0.5 mmol) of ethylenethiourea, the color of the solution changed instantaneously to orange. The reaction mixture was stirred by 2 h and then filtered. After evaporation of the solvent, in an opened flask, orange brownish crystals were obtained.

Properties: air stable, orange brownish crystalline substance; C₂₁H₂₆Br₂N₂STe₂ (753.52); Yield: 0.283 g, 75% based on (mesTe)₂; Melting point: 153–155 °C. C, H, N-Analysis, Found: C, 33.60; H, 3.54; N, 3.93. Calc.: C, 33.38; H, 3.74; N, 3.71%.

2.2. [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] (**2**)

To a solution of 0.2465 g (0.5 mmol) of (mesTe)₂ (dimesityl ditelluride) in 20 ml of methanol, 0.127 g (0.5 mmol) of resublimated iodine were added. After stirring the black solution for 2 min, 0.0510 g (0.5 mmol) of ethylenethiourea were added, changing the color of the solution to red. The mixture was stirred by 2 h at 40 °C and then filtered. Evaporation of the solvent in opened flask gives dark red crystals.

Properties: air stable, dark red crystalline substance; C₂₁H₂₆I₂N₂STe₂ (847.50); Yield: 0.305 g, 72% based on (mesTe)₂; Melting point: 140–142 °C. C, H, N-Analysis, Found: C, 29.88; H, 3.15; N, 3.49. Calc.: C, 29.69; H, 3.32; N, 3.30%.

2.3. [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**)

To a solution of 0.2046 g (0.5 mmol) of (PhTe)₂ in 20 ml of methanol, 0.127 g (0.5 mmol) of iodine were added. After stirring for 2 min, 0.1021 g (1 mmol) of ethylenethiourea were added to the dark solution, changing its color instantaneously to red. After addition of 0.2926 g (0.5 mmol) of PhTeI₃ the temperature was increased and a slow reflux of the solvent was maintained by 1.5 h. Finally, the mixture is filtered and the dark solid is dissolved in hot methanol. The evaporation of the solvent in opened flask at room temperature gives dark crystals. The solid recrystallized from the mother solution (after the filtration) is also the title compound **3**.

Properties: air stable, dark crystalline substance; C₂₄H₂₃I₅N₄S₂Te₃ (1448.88); Yield: 0.543 g, 75% based on (PhTe)₂; Melting point: 147–149 °C. C, H, N-Analysis, Found: C, 20.02; H, 1.76; N, 4.05. Calc.: C, 19.84; H, 1.87; N, 3.86%.

2.4. Crystallography

X-ray data were collected on a Bruker SMART CCD diffractometer. The crystallographic structures of [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)(etu)], [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] and [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] were solved by direct methods (SHELXS-97) [17]. Refinements were carried out with the SHELXL-97 [18] package. All refinements were made by full-matrix least-squares on F^2 with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions.

2.5. ¹H-, ¹³C- and ¹²⁵Te NMR

The NMR spectral data were obtained in a Varian Mercury Plus 7.05 T spectrometer with 300.07 MHz (¹H), 75.46 MHz (¹³C) and 94.74 MHz (¹²⁵Te). The samples were dissolved in a 9:1 mixture of acetone-*d*₆ and DMSO-*d*₆, respectively. The solutions were measured in RMN tubes of 5 mm, at 300 K. The ¹H NMR chemical shifts are relative to Si(CH₃)₄ as internal reference. For the ¹³C measures the chemical shift of the carbon atom of the acetic methyl group was taken as internal reference (δ 29.3). The ¹²⁵Te NMR spectra were taken with reference to (CH₃)₂Te. A capillary containing Ph₂Te₂ dissolved in CDCl₃ (δ 450) was used as external reference. By convention, the chemical shift is positive when the resonance occurs at higher frequency than that of the reference.

3. Results and discussion

In the X-ray studies of the orthorhombic – (**1**) and (**2**) – and triclinic (**3**) title compounds, the space groups $P2_12_12_1$ (**1**, **2**) and $P\bar{1}$ (**3**) were chosen on the basis of statistics and later justified by the successful refinements. Crystal data

and experimental conditions are given in Table 1. Selected bond distances and angles of [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)-(etu)] (**1**), [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] (**2**) and [Ph(etu)-Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**) are listed in Tables 2 and 3, with dotted lines (Table 3) representing the secondary bonds. Figs. 1 and 2 display the asymmetric units of the compounds **1** and **2**, with the secondary Te– π interactions also identified by dotted lines. Fig. 3 represents the elementary cell of [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**), whose assembly is related with the other half of the cell through a crystallographic inversion center, achieving additionally a quasi-dimeric arrangement by means of secondary, X-ray measured, interanionic Te–I bonds (dotted lines). The tellurium centers in **1** and **2** adopt a three-coordinate configuration, and the *trans* tellurium–halogen bonds are very similar, with distances of 2.7068(15) Å {Te(1)–Br(2)}, 2.8180(12) Å {Te(1)–Br(1)}, 2.9189(8) Å {Te(1)–I(2)} and 3.0125(8) Å {Te(1)–I(1)}. The symmetrical, T-shaped {(mes)TeX₂} fragments of **1** and **2** result probably from an oxidative addition of halogen molecules to a Te(I) atom and can be considered as hypervalent compounds of Te(II), for which the linearity of the X–Te–X system is expected, together with similar Te–X bond distances [19]. The small differences of the *trans* Te–X bond lengths in **1** and **2** can be attributed to the bridge function of Br1, in complex **1**,

and I1 in complex **2**, as showed in Figs. 1 and 2. Since these bridging bonds Te2–Br1 and Te2–I1 are fairly longer (3.1514(11) and 3.3163(6) Å, respectively) than the linear X–Te–X bonds, a reasonable but also frontier interpretation of the complexes **1** and **2** would be as ionic pairs

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **1** and **2**

	1	2
<i>Bond lengths (Å)</i>		
S(1)–C(31)	1.721(13)	1.720(8)
S(1)–Te(2)	2.473(3)	2.4837(2)
C(21)–Te(2)	2.130(9)	2.122(6)
C(11)–Te(1)	2.125(8)	2.130(6)
N(32)–C(31)	1.312(14)	1.322(9)
N(35)–C(31)	1.340(13)	1.324(10)
Te(2)–X(2)	3.1514(11)	3.3163(6)
Te(1)–X(1)	2.7068(15)	2.9189(8)
Te(1)–X(2)	2.8180(12)	3.0125(8)
<i>Bond angles (°)</i>		
C(31)–S(1)–Te(2)	106.0(4)	106.3(2)
S(1)–Te(2)–X(2)	174.06(9)	172.94(5)
C(21)–Te(2)–S(1)	95.1(2)	95.56(16)
C(11)–Te(1)–X(1)	89.9(2)	89.78(18)
C(11)–Te(1)–X(2)	87.7(2)	87.57(18)
X(1)–Te(1)–X(2)	176.90(4)	176.09(2)
Te(1)–X(2)–Te(2)	107.57(3)	103.797(18)

Table 1
Crystal data and structure refinements for **1–3**

	1	2	3
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₆ Br ₂ N ₂ STe ₂	C ₂₁ H ₂₆ I ₂ N ₂ STe ₂	C ₂₄ H ₂₃ I ₅ N ₄ S ₂ Te ₃
Formula weight	753.52	847.50	1448.88
<i>T</i> (K)	293(2)	273(2)	293(2)
Radiation, λ (Å)	Mo K α , 0.71073	Mo K α , 0.71073 Å	Mo K α , 0.71073
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Orthorhombic, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions			
<i>a</i> (Å)	8.2740(10)	8.4508(2)	9.1687(3)
<i>b</i> (Å)	13.9100(10)	14.0226(3)	12.1183(3)
<i>c</i> (Å)	22.3870(10)	22.6044(6)	17.6893(5)
α (°)	90	90	81.424(2)
β (°)	90	90	76.142(2)
γ (°)	90	90	76.753(2)
<i>V</i> (Å ³)	2576.5(4)	2678.67(11)	1848.20(9)
<i>Z</i> , Calculated density (g cm ^{−3})	4, 1.943	4, 2.101	2, 2.604
Absorption coefficient (mm ^{−1})	5.457	4.571	6.662
<i>F</i> (000)	1424	1568	1296
Crystal size (mm)	0.12 × 0.12 × 0.1	0.32 × 0.3 × 0.3	0.3 × 0.24 × 0.21
θ range (°)	3.01–26.02	1.71–29.79	1.19–33.47
Index ranges	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 8, −17 ≤ <i>k</i> ≤ 15, −27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, −14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, −31 ≤ <i>l</i> ≤ 17	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 14, −17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, −24 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflections collected	9249	11,707	21,271
Reflections unique	4949 [<i>R</i> _{int} = 0.0446]	6543 [<i>R</i> _{int} = 0.0190]	13,582 [<i>R</i> _{int} = 0.0233]
Completeness to theta maximum (%)	99.2	87.1	93.9
Refinement method	Full-matrix Least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix Least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix Least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	4949/0/254	6543/0/254	13,582/0/343
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.968	1.169	0.963
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0419, <i>wR</i> ₂ = 0.0878	<i>R</i> ₁ = 0.0404, <i>wR</i> ₂ = 0.0951	<i>R</i> ₁ = 0.0371, <i>wR</i> ₂ = 0.0962
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0769, <i>wR</i> ₂ = 0.1023	<i>R</i> ₁ = 0.0540, <i>wR</i> ₂ = 0.1228	<i>R</i> ₁ = 0.0781, <i>wR</i> ₂ = 0.1239
Largest difference peak and hole (e Å ^{−3})	0.545 and −0.599	1.444 and −1.426	1.090 and −1.832

Table 3
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for 3

Bond lengths (Å)	
Te(1)–I(1)	2.8723(5)
Te(1)–I(2)	2.9154(5)
Te(1)–I(3)	3.0040(6)
Te(1)–I(4)	2.9304(5)
Te(1)···I(1)'	3.8286(5)
Te(2)–S(1)	2.5190(17)
Te(2)–I(5)	3.2290(7)
Te(3)–S(2)	2.5910(17)
Te(3)–I(5)	3.0772(6)
Bond angles (°)	
C(11)–Te(1)–I(1)	91.67(13)
C(11)–Te(1)–I(2)	91.34(13)
C(11)–Te(1)–I(3)	89.24(13)
C(11)–Te(1)–I(4)	91.33(13)
C(11)–Te(1)···I(1)'	166.72(13)
I(1)–Te(1)–I(2)	90.517(18)
I(1)–Te(1)–I(3)	178.582(17)
I(1)–Te(1)–I(4)	90.470(17)
I(1)–Te(1)···I(1)'	89.548(13)
I(2)–Te(1)–I(3)	90.555(16)
I(2)–Te(1)–I(4)	177.126(16)
I(2)–Te(1)···I(1)'	101.870(15)
I(3)–Te(1)···I(1)'	89.323(12)
I(4)–Te(1)···I(3)	88.415(15)
I(4)–Te(1)···I(1)'	75.440(14)
Te(1)–I(1)–Te(1)	90.452(13)
C(21)–Te(2)–S(1)	89.93(15)
C(21)–Te(2)–I(5)	87.46(15)
S(1)–Te(2)–I(5)	177.21(4)
C(31)–Te(3)–S(2)	89.04(15)
C(31)–Te(3)–I(5)	88.44(14)
S(2)–Te(3)–I(5)	177.31(5)
Te(3)–I(5)–Te(2)	108.622(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') $-x + 1$, $-y + 1$, $-z + 1$.

$[(\text{mes})\text{Te}(\text{etu})][(\text{mes})\text{TeBr}_2]$ and $[(\text{mes})\text{Te}(\text{etu})][(\text{mes})\text{TeI}_2]$, attaining a strong interaction between the $[(\text{mes})\text{Te}(\text{etu})]^+$ cations and the T-shaped anions $[(\text{mes})\text{TeX}_2]^-$. In a recent work, Aragoni et al. [20] analyzed the ionic $\{[\text{RSeCN}]^+\text{I}^-\}$ or “T-shaped” hypervalent $\{\text{R}(\text{I})\text{SeCN}\}$ features of an ICN adduct with a selenium donor. Density-functional theory (DFT) calculations, among other studies, have accounted for the strong polarity of the Se–I bond with the

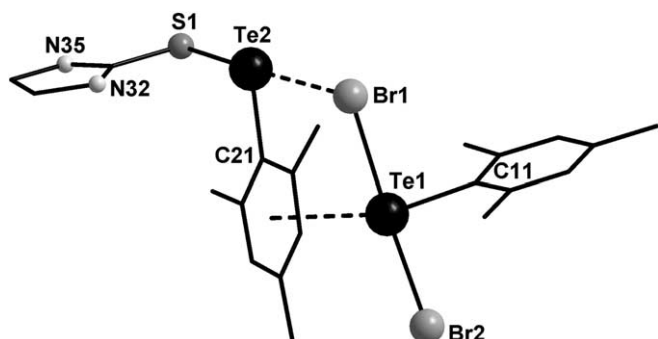


Fig. 1. Asymmetric unit of $[(\text{mes})\text{BrTe}(\mu\text{-Br})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ (1). Dotted lines identify the secondary T–Br and Te– π interactions.

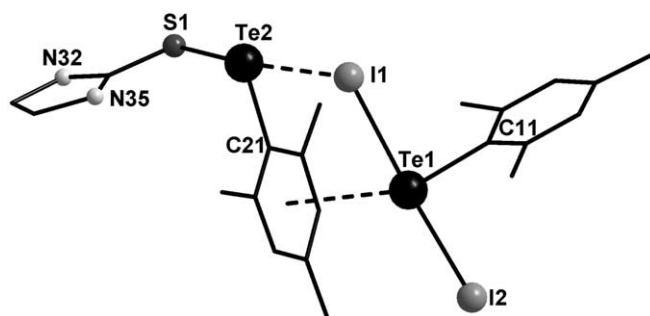


Fig. 2. Asymmetric unit of $[(\text{mes})\text{ITe}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ (2). Secondary Te–I and Te– π bonds as dotted lines.

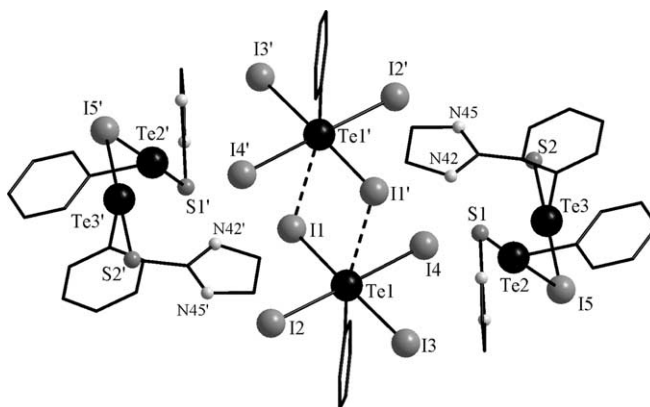


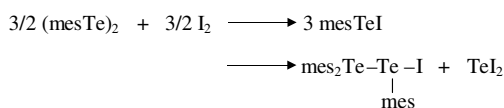
Fig. 3. Elementary cell of $[\text{Ph}(\text{etu})\text{Te}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{Ph}][\text{PhTeI}_4]$ (3). The dotted lines represent the interanionic Te–I bonds. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') $-x + 1$, $-y + 1$, $-z + 1$.

selenium atom in a partial hypervalent state. On the basis of these results, the authors have concluded that the compound can be described as product of a donor–acceptor interaction between I^- and the selenium atom of the organic cation $[\text{RSeCN}]^+$. These evidences give support to our molecular interpretation of the compounds 1 and 2, in which the fragments $[(\text{mes})\text{TeX}_2]$ result from an oxidative addition of halogen molecules to Te(I), nevertheless with a reasonably strong polarization of the bonds Te2–Br1 and Te2–I1, which have distances quite smaller than the sum of the van der Waals radii of the atoms Te/Br and Te/I. The fragment $[(\text{mes})\text{TeS}(\text{R})]$ of 1 and 2 would correspond to the organic cation $[\text{RSeCN}]^+$ of Aragoni and co-workers [20]. The occurrence of secondary bonds between the Te1 atoms and the π -electron systems of the overlooked mesityl groups indicates a presence of a partial positive charge on the Te atom, as expected in hypervalent adducts with halogens; the distances between the Te1 atoms and the centroid of the mesityl rings (dotted lines, see Figs. 1 and 2) are 3.681 Å for $[(\text{mes})\text{BrTe}(\mu\text{-Br})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$ and 3.762 Å for $[(\text{mes})\text{ITe}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{mes})(\text{etu})]$. Not by chance, all aromatic substituents are perpendicular to the pseudo-apical bonds. Recently, Haiduc and Zukerman-Schpector have shown that many similar organotellurium compounds, in addition to secondary Te···halogen bonds, show intermolecular bonds of the type Te··· π -aryl [21,22]. Several

authors have extended the Haiduc-Zukerman's nomenclature, describing, for example, self-assembled supramolecular arrays through tellurium– π -C₆H₅ interactions [23,24] or super molecules formed through Te \cdots X secondary bonds with intra-chain Te \cdots π -aryl interactions [25,26], among other classifications, depending on the type of the molecular aggregate and secondary interactions.

The complexes [(mes)BrTe(μ -Br)Te(mes)(etu)] and [(mes)ITe(μ -I)Te(mes)(etu)] cannot be classified as charge-transfer (CT) complexes. Indeed, on the basis of their structures and literature advices [27], they could be considered *compounds of the CT-type*, but the donor/acceptor interaction should occur between the μ -Br (or I) atom of the T-shaped [(mes)TeX₂] fragment, which acts as donor, and the empty sigma* molecular orbital located on the S–Te axis of the moiety [(mes)TeS(R)].

The mixed valence compound [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph][PhTeI₄] (**3**) is basically built up of [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph]⁺ cations and [PhTeI₄][−] anions. A probable reaction pathway involves the initial formation of 2 equivalents of the intermediary PhTe(etu)I, generated after the addition of ethylenethiourea to PhTeI, followed by transference of the iodide ion from 1 equivalent of PhTe(etu)I to the equimolar amount of PhTeI₃. Compound **3** was prepared by reaction of iodine with (PhTe)₂ instead of (mesTe)₂ because the reaction of the latter with iodine gives mesTe(mes₂Te)I, according to the following equation [28]:



The reaction of (PhTe)₂ with iodine gives 2 equivalents of PhTeI [29], whose further reactions lead to the formation of the multivalent complex **3**.

The fragments [PhTeI₄][−] of **3** {like in general most of the complex structures with the formula [PhTeX₄][−] (X = halogen)}, present a square pyramidal coordination at tellurium atom, with the halogen atoms in the basal positions and the organic group apical. As previously reported in many other examples [2,5], the lone electron pair of tellurium in a free octahedral position present a great ability to interact with surrounding iodine atoms to complete the coordination polyhedron, what explains the dimeric association of the anions [PhTeI₄][−] through TeI \cdots I' secondary bonds (see Fig. 3) in compound **3**. These secondary interactions have a distance of 3.8286(5) Å and the sum of the van der Waals radii of the atoms Te/I is 4.35 Å. The four Te–I primary bonds have a mean distance of 2.9305 Å. The anion is a distorted octahedron, since the four bonds Te–I are not fully planar, and this can be attributed to the stereoactivity of the lone electron pair at the tellurium atom, also recognizable in the deflection of the linearity of the C–Te–I bonds which achieve the octahedral coordination at tellurium: the angle of the bonds C(11) \cdots Te–I1' is 166.72(13)°. In the cation [Ph(etu)Te(μ -I)Te(etu)Ph], the central iodine

atom (I5) attains an asymmetrical bridge function: the bonds Te(2)–I(5) and Te(3)–I(5) measure, respectively, 3.2290(7) and 3.0772(6) Å, the Te2–S1 and Te3–S2 bonds have distances of 2.5190(17) and 2.5910(17) Å in that order. The Te2–I5–Te3 angle is 108.622(16)° and the bonds S1–Te2–I5 and S2–Te3–I5 are close to linear, with angles of 177.21(4) and 177.31(5)°. In the cationic units, the tellurium atoms achieve two T-shaped configurations, in which the iodine ligand is a common T vertex, and the two S-atoms the opposite ones.

Attempts to study the dissociation of the title complexes in solution by means of multinuclear NMR spectra and UV–visible spectroscopy were limited by the fact that the crystals of **1–3** are soluble only in polar solvents like acetone or dimethylsulfoxide (DMSO). Another limiting factor represents the occurrence of dynamic equilibrium in solution between the different forms of this sort of compound due to exchange between ligand and solvent molecules, predominantly with DMSO. To minimize this effect ¹H-, ¹³C- and ¹²⁵Te NMR studies were conducted in solutions of acetone-*d*₆ and DMSO-*d*₆ in a 9:1 proportion, respectively. The results, however, have been not fully conclusive. Complex **1** gives a ¹²⁵Te NMR singlet at 1396 and a broad signal at 1032 ppm. Complexes **2** and **3** generate each one a lone, wide peak localized in 778 (**2**) and 861 ppm (**3**). Recent experiments of ¹²⁵Te NMR with the neutral complex [(tmtu)PhTe(μ -Br)TeBr₃Ph]₂ [11] have showed similar results to those obtained for **1**. The occurrence of only one large signal for compounds **2** and **3** could be attributed to their probable dissociation and to the further solvation equilibrium of the species in solution. The ¹H- and ¹³C NMR signals of compounds **1** and **2** are: ¹H NMR, 9.07 ppm (**1**), 9.01 ppm (**2**) (s, broad, 2H (NH)); 7.01 ppm (**1**), 6.99 ppm (**2**) (s, 4H (CH_{arom.})); 3.85 ppm (**1**), 3.84 ppm (**2**) (s, 4H (CH₂)); 2.78 ppm (**1**), 2.74 ppm (**2**) (s, 12H (2,6-CH₃)); 2.284 ppm (**1**), 2.279 ppm (**2**) (s, 6H (4-CH₃)). ¹³C NMR, 175.77 ppm (**1**), 174.66 ppm (**2**) (CS); 144.74 ppm (**1**), 145.17 ppm (**2**) (C2, C6); 139.43 ppm (**1**), 139.66 ppm (**2**) (C4); 126.75 ppm (**1**), 126.82 ppm (**2**) (C3, C5); 45.66 ppm (**1**), 45.67 ppm (**2**) (CH₂); 30.00 ppm (**1**), 30.52 ppm (**2**) (2,6-methyl); 20.37 (**1**) 20.41 ppm (4-methyl). The Te–C1 signal could not be detached. The two aromatic mesityl rings are equivalent in compounds **1** and **2**, and this evidence should mean that in this case the Te \cdots π -aryl interactions are not differentiate through NMR spectroscopy. For compound **3**, the ¹H- and ¹³C NMR signals are: ¹H NMR, 10.3 ppm (broad, 1H (NH)), 9.5 ppm (broad, 1H (NH)), 8.21 ppm (d, *J* = 7 Hz, 6H (CH_{arom.})), 7.6 ppm (broad, 1H), 7.23 (t, *J* = 7.5 Hz) –7.11 ppm (t, *J* = 7.5 Hz, 9H), 4.60–4.25 and 4.0–3.8 (m, CH₂, ~8H). ¹³C NMR, 176.02 ppm (CS), 142.62 ppm (broad, C2, C6), 129.13 ppm (C3, C5), 128.15 ppm (C4), 51.90, 51.64, 46.56 and 42.52 ppm (**2**) (CH₂).

Appendix A. Supplementary data

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data

Centre CCDC nos. CSD 277353–277355 for compounds 1–3. Further details of the crystal structures investigations are available free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jorganchem.2005.08.037.

References

- [1] E. Schulz Lang, R.M. Fernandes Jr., C. Peppe, R.A. Burrow, E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 215.
- [2] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R.M. Fernandes Jr., E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 869.
- [3] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R.M. Fernandes Jr., E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 717.
- [4] R.M. Fernandes Jr., G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 2687.
- [5] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, G.N. Ledesma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 1524.
- [6] H.M.K.K. Pathirana, J.H. Reibenspies, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, *Acta Crystallogr., Sect. C* 47 (1991) 516.
- [7] E. Schulz Lang, G.N. Ledesma, U. Abram, M.V. Tejjido, I. Caracelli, J. Zukerman-Schpector, Synthesis, crystal structure and theoretical studies of aryltellurenyl tetramethylthiourea(tmtu) iodine complexes: Ph-Te(tmtu)I (1) and β -naphthyl-Te(tmtu)I (2), *Z. Kristallogr.* (accepted for publication).
- [8] S. Hauge, K. Maroey, T. Oedegaard, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 42 (1988) 56.
- [9] B. Krebs, F.-P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* 35 (1990) 235.
- [10] A.K.S. Chauhan, Anamika, A. Kumar, R.C. Srivastava, R.J. Butcher, J. Beckmann, A. Duthie, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 1350.
- [11] E. Schulz Lang, G.N. Ledesma, G.A. Casagrande, G. Manzoni de Oliveira, E.E. Castellano, U. Abram, One-pot synthesis and structure of unusual organochalcogen halides with mixed valence states: $\text{PhE}^{\text{II}}(\text{L})\text{PhE}^{\text{IV}}\text{X}_4$ (E = Te, Se; E' = Te; X = Br, I; L = thiourea, tetramethylthiourea), *Organometallics* (submitted for publication).
- [12] P.D. Boyle, W.I. Cross, S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, S. Sarwar, J.M. Sheffield, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* 39 (2000) 1796.
- [13] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, E.T. Silveira, R.A. Burrow, E.M. Vázquez-López, *J. Organomet. Chem.* 664 (2002) 306.
- [14] Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3899.
- [15] H.R. Christen, in: *Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie*, Otto Salle Verlag – Verlag Sauerländer, München, Salzburg, 1982, p. 96.
- [16] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, third ed., Pergamon Press, New York, 1988, p. 65.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [18] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] M.C. Aragoni, M. Arca, A.J. Blake, F.A. Devillanova, W.-W. du Mont, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, C. Wilson, *Angew. Chem.* 113 (2001) 4359; M.C. Aragoni, M. Arca, A.J. Blake, F.A. Devillanova, W.-W. du Mont, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, C. Wilson, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* 40 (2001) 4229.
- [20] M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, P. Grimaldi, F. Isaia, F. Lejl, V. Lippolis, G. Verani, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2363.
- [21] I. Haiduc, J. Zukerman-Schpector, Supramolecular self-assembly through secondary bonds in organotellurium chemistry, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 171 (2001) 171.
- [22] J. Zukerman-Schpector, I. Haiduc, *Cryst. Eng. Commun.* 4 (2002) 178.
- [23] G. Llabres, O. Dieberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr., Sect. B* 28 (1972) 2438.
- [24] M.R. Detty, J.M. McKelvey, H.R. Luss, *Organometallics* 7 (1988) 1131.
- [25] J. Zukerman-Schpector, J.V. Comasseto, H.A. Stefani, *Acta Crystallogr., Sect. C* 51 (1995) 861.
- [26] J. Zukerman-Schpector, E.E. Castellano, G. Oliva, J.V. Comasseto, H.A. Stefani, *Acta Crystallogr., Sect. C* 47 (1991) 960.
- [27] M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, F. Lejl, V. Lippolis, G. Verani, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3122.
- [28] G.N. Ledesma, E. Schulz Lang, E.M. Vázquez-López, U. Abram, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 478.
- [29] E. Schulz Lang, R.M. Fernandes Jr., E.T. Silveira, U. Abram, E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1401.

New cation-dependent supramolecular arrangements of $[\text{RTeI}_4]^-$ tectons: Synthesis and X-ray structural characterization of the mixed valence complex salts $[\textit{p}\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})]\text{-}[\textit{p}\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (etu = ethylenethiourea) and $[\textit{p}\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})][\textit{p}\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (tu = thiourea)

Gleison Antônio Casagrande ^a, Ernesto Schulz Lang ^{a,*}, Gelson Manzoni de Oliveira ^{a,*},
Sebastião S. Lemos ^b, Viviane A.S. Falcomer ^b

^a LMI – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97.105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70904-970, Brasília, DF, Brazil

Received 26 April 2006; received in revised form 2 June 2006; accepted 3 June 2006

Available online 15 June 2006

Abstract

$(\textit{p}\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ and $(\textit{p}\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ react with I_2 and thiourea/ethylenethiourea to give the mixed valence complex salts $[\textit{p}\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][\textit{p}\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**1**) and $[\textit{p}\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})][\textit{p}\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**2**). Both compounds confirm the tectonic character of the tetraiodo-organyltellurates $[\text{RTeI}_4]^-$ with the assembling of polymeric chains of $[\textit{p}\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]_2^{2-}$ and $[\textit{p}\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]_2^{2-}$ dimers linked through single (**1**) and double (**2**) $\text{I}\cdots\text{I}$ secondary bonds. The strong covalent character of the cation–anion interaction of **2** allows its further representation as the mixed valence molecular species $[\text{RTeI}_3(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{tu})\text{R}]$ $\{\text{R} = \textit{p}\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\}$.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Organotellurium halides; Tectonic tetraiodo-organyltellurates; Supramolecular assembling of $[\text{RTeI}_4]^-$ ions

1. Introduction

If we consider Simard's *tecton* (from Greek, *tekton*, builder) definition [1] – any molecule whose interactions are dominated by particular associative forces that induce the self-assembly of an organized network with specific architectural or functional features – and the concept of supramolecular synthesis [2,3], then the species $[\text{RTeX}_4]^-$ ($\text{R} = \text{aryl}$; $\text{X} = \text{halogen}$) surely play an important role in this chemical field, due to their remarkable ability to act as supermolecule-building tectons. We have already described some examples with this tendency: initially we

have found [4] three different packing arrangements in the crystal lattice of $[\text{PhTeCl}_4]^-$ salts, all of them arising from secondary $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ bonds (which complete the octahedral coordination at tellurium) and hydrogen–halogen bonds between the anion and the stabilizing cations (pyridonium, for example). When the same, not too bulky cationic species is maintained for different – and bigger – $[\text{PhTeX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) anions, the polymerization gradually increases substantially [5]. Further, in the lattice of $\{\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}$ and $\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$ the alkali metal cation interacts secondarily with the chlorine and bromine Te-ligands holding the structures in tridimensional, supramolecular assemblies [6]. In tetraiodo-organyltellurates stabilized by cations without acid N–H functions such as $(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ and $(\text{Et}_4\text{N})[(\beta\text{-naphthyl})\text{TeI}_4]$, only the $\text{Te}\cdots\text{I}$ and $\text{I}\cdots\text{I}$ secondary bonds behave as structure-

* Corresponding authors. Tel.: +55 55 220 8757; fax: +55 55 220 8031.
E-mail address: manzoni@quimica.ufsm.br (G.M. de Oliveira).

forming interactions in the self-organization of the supra-ionic lattices [7] which are also strongly dependent on the size of the organic group.

Another interesting characteristic of $[\text{RTeX}_4]^-$ anions is their trend to be also stabilized by Se^{II} and Te^{II} cation complexes to form mixed valence complex salts. We have newly reported some structures of this kind of complexes, such as $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$, $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeBr}_4]$ [8] and $[\text{Ph}(\text{etu})\text{Te}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{Ph}][\text{PhTeI}_4]$ [9]. In these cases, however, the tectonic character of the $[\text{RTeX}_4]^-$ ion – e.g., its ability to build supermolecules through secondary interactions – is very limited, probably due to the stereochemical effects associated with the size of the cation complex. Thus, in $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$ there occurs dimeric association of anionic $[\text{PhTeI}_4]^-$ through reciprocal $\text{Te}\cdots\text{I}$ interactions, with the participation of two $[\text{PhSe}(\text{tu})]^+$ cationic moieties through $\text{Se}\cdots\text{I}$ interactions. Dimeric assembling and strong covalent cation–anion interactions were also observed in the “molecular” complexes described in the same report [8], $[(\text{tmtu})\text{PhTe}(\mu\text{-Br})\text{TeBr}_3\text{Ph}]_2$ and $[(\text{tu})\text{PhTe}(\mu\text{-I})\text{TeI}_3\text{Ph}]_2$ (tmtu = tetramethylthiourea); on the other hand, in $[\text{PhSe}(\text{tu})][\text{PhTeBr}_4]$ (of the same series), the tectons $[\text{PhTeBr}_4]^-$ are able to achieve a very complex (zigzag) polymeric chain, additionally reinforced by three secondary bonds of cationic selenium atoms to the bromine ligands of the surrounding anionic units. Finally, in the lattice of $[\text{Ph}(\text{etu})\text{Te}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{Ph}][\text{PhTeI}_4]$ [9], there are no cation–anion interactions, and the anions $[\text{PhTeI}_4]^-$ appear merely in dimeric association through symmetrical and reciprocal $\text{Te}\cdots\text{I}$ interactions, which accomplish the octahedral configuration of the Te centres.

In the light of these experimental studies we now report on the synthesis and the structural characterization of the new mixed valence complex salts $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**1**) and $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})][p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**2**), where the Te^{IV} anions $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]^-$ and $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]^-$ confirm their tectonic character. In both compounds the anions are linked in the well known dimeric association through reciprocal $\text{Te}\cdots\text{I}$ secondary interactions which assure the octahedral coordination of the Te atoms. Single $\text{I}\cdots\text{I}$ interactions in **1** generate a polymeric chain, in **2** the dimers are linked through double $\text{I}\cdots\text{I}$ bonding in a curious polymeric conformation. The strong cation–anion interaction in **2** also allows its molecular representation.

2. Experimental

All manipulations were conducted under nitrogen by the use of standard Schlenk techniques. Methanol was dried with Mg/I_2 and distilled before use [10]. The respective ditellurides were prepared according literature procedures [11].

Table 1
Crystal data and structure refinement for **1** and **2**

	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{I}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Te}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{I}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Te}_4$
Formula weight	1079.21	2354.61
<i>T</i> (°K)	273(2)	296(2)
Radiation, λ (Å)	0.71	0.71
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$	Triclinic, $P\bar{1}$
Unit cell dimensions		
<i>a</i> (Å)	8.9778(2)	13.7100(3)
<i>b</i> (Å)	10.1681(2)	13.7489(2)
<i>c</i> (Å)	15.4585(4)	18.3665(3)
α (°)	74.7630(10)	69.2470(10)
β (°)	85.3610(10)	81.4250(10)
γ (°)	89.5750(10)	79.4890(10)
<i>V</i> (Å ³)	1356.96(5)	3169.63(10)
<i>Z</i> , Calculated density (g cm^{-3})	2, 2.641	2, 2.467
Absorption coefficient (mm^{-1})	6.792	5.827
<i>F</i> (000)	968	2136
Crystal size (mm)	$0.24 \times 0.14 \times 0.04$	$0.12 \times 0.11 \times 0.09$
θ Range (°)	1.37–30.87	1.19–28.38
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-14 \leq k \leq 14$, $-22 \leq l \leq 22$	$-17 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-24 \leq l \leq 24$
Reflections collected	45,165	62,531
Reflections unique	8454 [$R_{\text{int}} = 0.0279$]	15834 [$R_{\text{int}} = 0.0258$]
Completeness to theta max.	98.8%	99.6%
Absorption correction	Semi-empirical	Semi-empirical
Max. and min. transmission	0.7728 and 0.2925	0.6221 and 0.5415
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	8454/0/253	15834/0/649
Goodness-of-fit on F^2	1.161	1.118
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0261$, $wR_2 = 0.0811$	$R_1 = 0.0276$, $wR_2 = 0.0759$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0415$, $wR_2 = 0.1004$	$R_1 = 0.0479$, $wR_2 = 0.0982$
Largest diff. peak and hole (e Å^{-3})	1.695 and -1.280	1.664 and -1.481

2.1. [*p*-CH₃O(C₆H₄)Te(etu)] [*p*-CH₃O(C₆H₄)TeI₄] (1)

To a solution of 0.047 g (0.1 mmol) of (*p*-CH₃OC₆H₄Te)₂ - dianisyliditelluride - in 30 ml of methanol, 0.0253 g (0.1 mmol) of resublimed I₂ were added. After stirring for 2 min, to the *p*-CH₃OC₆H₄TeI solution 0.0204 g (0.2 mmol) of ethylenethiourea was added and the black color turned red instantaneously {formation of the Te^{II} intermediary *p*-CH₃OC₆H₄Te(etu)I}. To the red mixture 0.123 g (0.2 mmol) of *p*-CH₃OC₆H₄TeI₃ was added and the solution was refluxed mildly at 50 °C for 1 h. After cooling at room temperature the mixture was filtered and the slow evaporation of the solvent gave black-reddish crystals of the product.

Properties: air stable, black-reddish crystalline substance; C₁₇H₂₀I₄N₂O₂STe (1079.21). Yield: 83% based on (*p*-CH₃OC₆H₄Te)₂; Melting point: 118–120 °C; C, H, N-analysis: Calc.: C, 18.92; H, 1.87; N, 2.60. Found: C, 18.79; H, 1.62; N, 2.65%.

2.2. [*p*-PhO(C₆H₄)Te(tu)] [*p*-PhO(C₆H₄)TeI₄] (2)

To a red solution of 0.1186 g (0.2 mmol) of (*p*-PhOC₆H₄Te)₂ - diphenoxyphenylditelluride - in 30 ml of methanol, 0.0506 g (0.2 mmol) of resublimed I₂ was added and the color turned black. After the addition of 0.0152 g (0.2 mmol) of thiourea and supplementary 0.0506 g (0.2 mmol) of resublimed I₂ the temperature was kept at 40 °C for 40 min. At room temperature the mixture was fil-

tered. The slow evaporation of the solvent yielded black-reddish crystals.

Properties: air stable black-reddish crystals; C₅₀H₄₄I₈N₄O₄S₂Te₄ (2354.61). Yield: 65% based on (*p*-PhOC₆H₄Te)₂; Melting point: 125–127 °C; C, H, N-analysis: Calc.: C, 25.86; H, 1.91; N, 2.41. Found: C, 25.92; H, 1.80; N, 2.59%.

Table 3
Selected bond lengths [Å] and angles [°] for 2

Bond lengths	
C(11)–Te(1)	2.148(4)
S(1)–Te(3)	2.4895(18)
Te(1)–I(1)	3.0750(4)
Te(1)–I(2)	2.8672(5)
Te(1)–I(3)	2.8371(4)
Te(1)–I(4)	3.0151(4)
Te(1)···I(4)#1	3.8422(5)
Te(2)–I(7)	2.8785(5)
Te(2)–I(6)	2.9177(4)
Te(2)–I(8)	2.9607(5)
Te(2)–I(5)	2.9661(4)
Te(2)···I(5)#2	3.654(2)
I(1)···Te(3)	3.3000(6)
I(6)···Te(4)	3.4315(6)
I(3)#1···I(5)#1	3.637(2)
I(1)···I(7)#1	4.0595(5)
I(3)···I(5)	3.6367(5)
I(1)#1···I(7)#2	4.0595(5)
Bond angles	
C(11)–Te(1)–I(3)	92.69(12)
C(11)–Te(1)–I(2)	92.35(12)
I(3)–Te(1)–I(2)	91.031(15)
C(11)–Te(1)–I(4)	90.49(12)
I(3)–Te(1)–I(4)	88.328(13)
I(2)–Te(1)–I(4)	177.112(15)
C(11)–Te(1)–I(1)	89.26(12)
I(3)–Te(1)–I(1)	177.306(14)
I(2)–Te(1)–I(1)	87.028(14)
I(4)–Te(1)–I(1)	93.519(13)
C(11)–Te(1)···I(4)#1	171.09(12)
I(3)–Te(1)···I(4)#1	91.854(11)
I(2)–Te(1)···I(4)#1	79.902(12)
I(4)–Te(1)···I(4)#1	97.302(11)
I(1)–Te(1)···I(4)#1	85.969(11)
Te(1)–I(4)···Te(1)#1	82.70(1)
C(31)–Te(2)–I(5)	90.31(12)
C(31)–Te(2)–I(7)	92.82(12)
C(31)–Te(2)–I(6)	93.60(12)
C(31)–Te(2)–I(8)	90.95(12)
I(7)–Te(2)–I(6)	90.186(14)
I(7)–Te(2)–I(8)	89.478(15)
I(6)–Te(2)–I(8)	175.441(14)
I(7)–Te(2)–I(5)	175.167(16)
I(6)–Te(2)–I(5)	93.295(13)
I(8)–Te(2)–I(5)	86.786(14)
C(31)–Te(2)···I(5)#2	178.11(14)
I(5)–Te···I(5)#2	88.14(1)
I(7)–Te(2)···I(5)#2	88.66(1)
I(6)–Te(2)···I(5)#2	93.295(13)
I(8)–Te(2)···I(5)#2	86.786(14)
Te(2)–I(5)···Te(2)#2	91.860(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x + 1, -y, -z + 1$; #2 $-x, 1 - y, 1 - z$.

Table 2
Selected bond lengths [Å] and angles [°] for 1

Bond lengths	
Te(1)–C(11)	2.144(4)
Te(1)–I(3)	2.8741(4)
Te(1)–I(4)	2.9303(4)
Te(1)–I(2)	2.9679(4)
Te(1)–I(1)	3.0251(4)
Te(1)···I(2)#1	3.7800(4)
I(3)···I(3)#1	3.6660(6)
Te(2)–C(21)	2.114(4)
Te(2)–S(1)	2.5163(14)
Te(2)···I(3)	4.1772(4)
Bond angles	
C(11)–Te(1)–I(3)	90.85(11)
C(11)–Te(1)–I(4)	4.42(12)
I(3)–Te(1)–I(4)	89.587(12)
C(11)–Te(1)–I(2)	93.59(12)
C(11)–Te(1)···I(2)#1	169.74(12)
I(3)–Te(1)–I(2)	90.409(11)
I(4)–Te(1)–I(2)	171.990(13)
C(11)–Te(1)–I(1)	89.48(11)
I(3)–Te(1)–I(1)	175.146(13)
I(4)–Te(1)–I(1)	85.559(12)
I(2)–Te(1)–I(1)	94.404(11)
I(2)–Te(1)···I(2)#1	78.55(1)
C(21)–Te(2)–S(1)	92.19(12)
C(21)–Te(2)···I(3)#1	160.41(11)
S(1)–Te(2)···I(3)#1	74.70(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x + 2, -y + 1, -z + 1$.

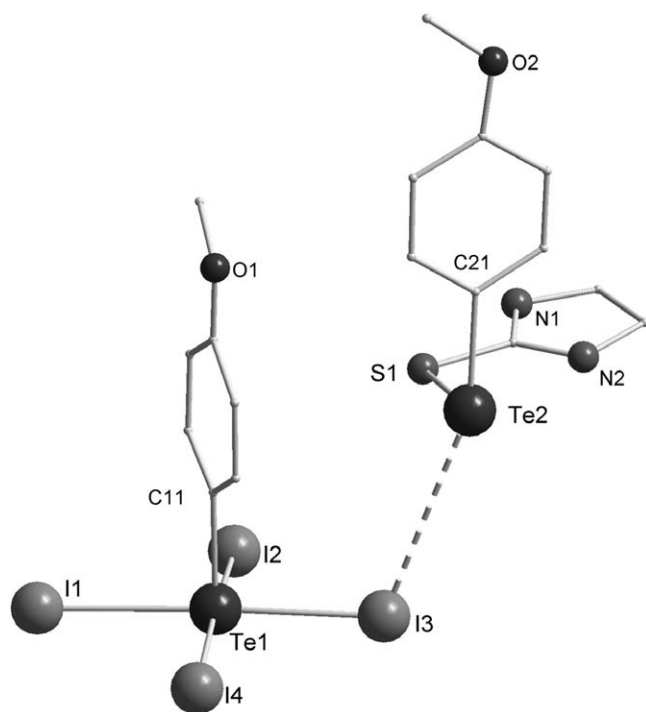


Fig. 1. Asymmetric unit of $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**1**). The dashed line identifies the secondary interaction.

2.3. Crystallography

X-ray data were collected on a Bruker SMART CCD diffractometer. The crystallographic structures of $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**1**) and $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})][p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**2**) were solved by direct methods (SHELXS-97) [12]. Refinements were carried out with the SHELXL-97 [13] package. All refinements were made by full-matrix least-squares on F^2 with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions.

2.4. ^1H , ^{13}C , and ^{125}Te NMR

The NMR spectral data were obtained in a Varian Mercury Plus 7.05 T spectrometer with 300.07 MHz (^1H), 75.46 MHz (^{13}C) and 94.74 MHz (^{125}Te). The samples were dissolved in a 9:1 mixture of acetone- d_6 and DMSO- d_6 , respectively. The solutions were measured in NMR tubes of 5 mm, at 300 °K. The ^1H NMR and ^{13}C NMR chemical shifts are relative to $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ as internal reference. The ^{125}Te NMR spectra were taken with reference to $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$. A capillary containing Ph_2Te_2 dissolved in CDCl_3 (δ 450) was used as external reference.

3. Results and discussion

The crystal data and experimental conditions are given in Table 1. Selected bond distances and angles of $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**1**) and $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})][p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**2**) are listed in Tables 2 and 3, with dashed lines representing the secondary bonds. Figs. 1 and 3 display the asymmetric units of compounds **1** and **2**, with the secondary interactions also identified by dashed lines. Fig. 2 represents the dimeric association of the anions $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]^-$ in compound **1** and their polymeric assembling through single $\text{I}\cdots\text{I}$ secondary bonds. Fig. 4 shows the dimerization of the $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]^-$ anions of **2** and the attainment of a polymeric chain through double $\text{I}\cdots\text{I}$ secondary interactions. The significant long interionic distance $\{\text{Te}(2)\cdots\text{I}(3) = 4.1772(4) \text{ \AA}$, see Fig. 1} in $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**1**) and consequently the weak cation–anion interaction should exclude the possibility to represent this compound in a molecular way, such as $[\text{RTeI}_3(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{R}]_2$ $\{\text{R} = p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\}$, for example. In $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})][p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**2**) there occurs a strong cation–anion interaction $\{\text{I}(1)\cdots\text{Te}(3) = 3.3000(6)$, $\text{I}(6)\cdots\text{Te}(4) = 3.4315(6) \text{ \AA}$ (see Fig. 3); therefore, and according to previous results [8], the representation of the

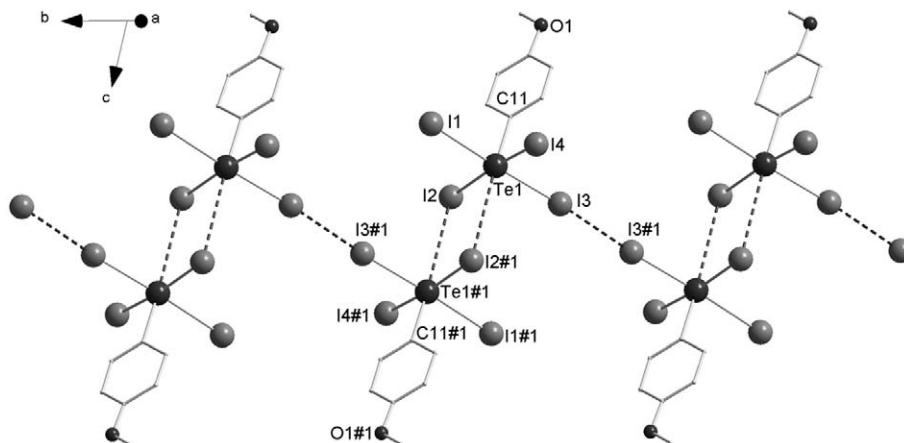


Fig. 2. Dimeric association of the anions $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]^-$ in compound **1** and their polymeric assembling along the b axis through $\text{I}\cdots\text{I}$ secondary interactions (dashed lines). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x + 2, -y + 1, -z + 1$.

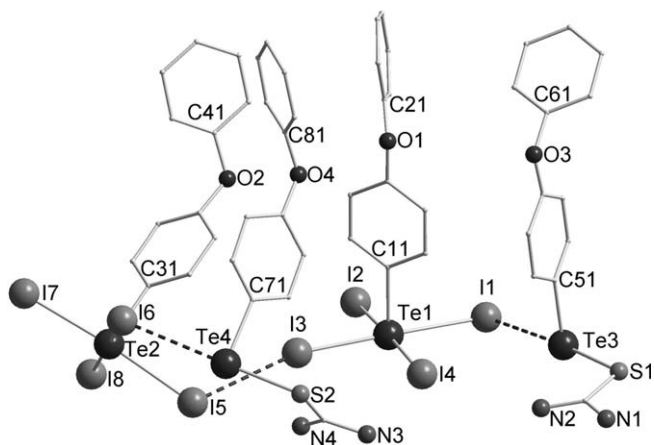


Fig. 3. Asymmetric unit of $[\text{RTeI}_3(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{tu})\text{R}]_n$ $\{\text{R} = p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\}$. Secondary interactions and bonds as dashed lines.

mixed valence complex salt $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{tu})][p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (**2**) which corresponds to the real (molecular) atomic aggregation of the compound would be $[\text{RTeI}_3(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{tu})\text{R}]_n$ $\{\text{R} = p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\}$. This spell way does not exclude the dimerization tendency of the $[\text{RTeI}_4]$ moieties, where the reciprocal $\text{Te} \cdots \text{I}$ secondary bonds measure $3.8422(5) \text{ \AA}$ $\{\text{Te}(1) \cdots \text{I}(4)\#1\}$, somewhat longer than the equivalent distances observed in compound **1** $\{\text{Te}(1) \cdots \text{I}(2)\#1 = 3.7800(4) \text{ \AA}\}$.

In both compounds the tectonic character of the RTeI_4 moieties is remarkably strong. The $\text{I} \cdots \text{I}$ (secondary) distances of the dimers $[p\text{-CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]_2^{2-}$ in **1** is $3.6660(6) \text{ \AA}$ $\{\text{I}(3) \cdots \text{I}(3)\#1\}$. In compound **2** the supramolecular tectonic assembling of the type $[\text{RTeI}_3(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{tu})\text{R}]_n$ $\{\text{R} = p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\}$ is achieved through double, asymmetric $\text{I} \cdots \text{I}$ secondary interactions (see Fig. 4): $\text{I}(3)\#1 \cdots \text{I}(5)\#1 = 3.637(2)$, $\text{I}(1) \cdots \text{I}(7)\#1 = 4.0595(5)$, $\text{I}(3) \cdots \text{I}(5) = 3.6367(5)$ and $\text{I}(1)\#1 \cdots \text{I}(7)\#2 = 4.0595(5) \text{ \AA}$.

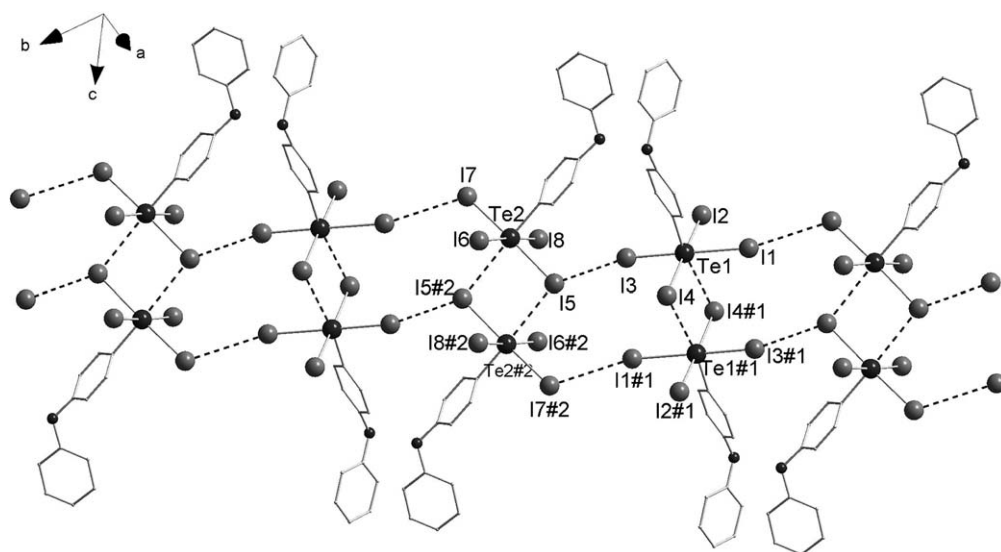


Fig. 4. Supramolecular lattice of $[\text{RTeI}_3(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{tu})\text{R}]_n$ $\{\text{R} = p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\}$; for clarity only the $[p\text{-PhO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ dimers are represented. Secondary interactions in dashed lines. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x + 1, -y, -z + 1$; #2 $-x, 1 - y, 1 - z$.

This asymmetry is evident in the apparent irregular contour of the chain, which, despite this, shows in the middle of the $\text{Te}(1)\text{-Te}(1)\#1$ dimers inversion centres which, respectively, enclose the two neighbored dimers, achieving vicinal sequences of 12-atom rings.

Attempts to study the dissociation of the title complexes in solution by means of multinuclear NMR spectra were limited by the fact that the crystals of **1** and **2** are soluble only in coordinating solvents like dimethylsulfoxide (DMSO). Another limiting factor represents the occurrence of dynamic equilibrium in solution due to the exchange between ligand and solvent molecules, predominantly with DMSO. To minimize this effect ^1H , ^{13}C , and ^{125}Te NMR studies were conducted in solutions of acetone- d_6 and DMSO- d_6 in a 9:1 proportion, respectively. Complex **1** gives a ^{125}Te NMR broad signal at 933.5 ppm, **2** generates a wide peak localized in 894.6 ppm. The ^1H and ^{13}C NMR signals of compounds **1** and **2** are: ^1H NMR **1**: 8.93 (broad, 2N-H), 8.25 (d, 4C-H_{arom.}), 6.81 (d, 4C-H_{arom.}), 3.90 (s, 4H CH₂ etu), 3.82 ppm (s, 6H CH₃-O-); **2**: 8.5 (broad, 4H N-H), 6.8–7.5 ppm (multiplet, 18H_{arom.}). ^{13}C NMR **1**: 176.3 (C=S), 160.89 (C4), 143.95 (C2 and C6), 115.3 (C3 and C5), 108.6 (s, weak, C₁-Te), 55.56 (CH₃-O-), 46.3 ppm (2CH₂ etu); **2**: 171.0 (C=S), whole aromatic signals 158.6, 157.9, 156.8, 144.3, 140.3, 130.9, 130.7, 130.6, 124.7, 124.0, 120.6, 120.2, 119.4, 119.3, 118.8 ppm, 112.07 ppm (s, weak, C₁-Te).

4. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC nos. CSD 609607 and 609608 for compounds **1** and **2**. Further details of the crystal structure investigations are available free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12

Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

References

- [1] S. Simard, D. Su, J.D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4696.
- [2] M.C.T. Fyfe, J.F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 393.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [4] E. Schulz Lang, R.M. Fernandes Jr., C. Peppe, R.A. Burrow, E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 215.
- [5] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R.M. Fernandes Jr., E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem. Comm.* 6 (2003) 869.
- [6] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R.M. Fernandes Jr., E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 717.
- [7] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, G.N. Ledesma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 1524.
- [8] E.S. Schulz Lang, G.A. Casagrande, G. Manzoni de Oliveira, G.N. Ledesma, S.S. Lemos, E.E. Castellano, U. Abram, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5 (2006) 958.
- [9] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, G.A. Casagrande, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 59.
- [10] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, third ed., Pergamon Press, 1988, p. 65.
- [11] R.L.O.R. Cunha, A.T. Omori, J.V. Comasseto, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 3631.
- [12] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [13] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.