

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE
POLIALETOS E COMPOSTOS ZWITTERIÔNICOS
DERIVADOS DE DITELURETOS DE DIARILA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Felipe Dornelles da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2016

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE POLIALETOS E
COMPOSTOS ZWITTERIÔNICOS DERIVADOS DE DITELURETOS DE
DIARILA**

Felipe Dornelles da Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Santa Maria, RS, Brasil

2016

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

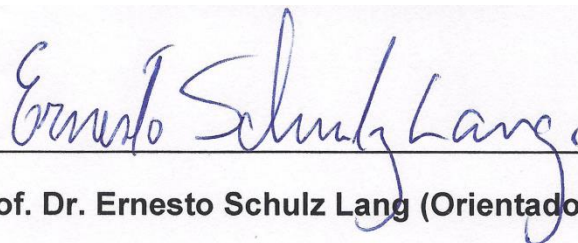
A comissão examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE
POLIALETOS E COMPOSTOS ZWITTERIÔNICOS
DERIVADOS DE DITELURETOS DE DIARILA**

elaborada por **Felipe Dornelles da Silva**

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

COMISSÃO EXAMINADORA:



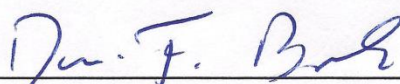
Handwritten signature of Ernesto Schulz Lang in blue ink, written over a horizontal line.

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



Handwritten signature of Ricardo Frederico Schumacher in blue ink, written over a horizontal line.

Prof. Dr. Ricardo Frederico Schumacher – UFPel



Handwritten signature of Davi Fernando Back in blue ink, written over a horizontal line.

Prof. Dr. Davi Fernando Back – UFSM

Santa Maria, 22 de julho de 2016.

Aos meus pais, com muito carinho!

Obrigado por estarem sempre ao meu lado e pelo incentivo!

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang pela orientação desde o início da minha iniciação científica. Obrigado pelos ensinamentos transmitidos e pela amizade;

Aos professores que fizeram parte da banca examinadora e do exame de qualificação Prof. Dr. Davi Fernando Back, Prof. Dr. Ricardo Frederico Schumacher e Prof. Dr. Eder João Lenardão. Muito obrigado pela disponibilidade de avaliar este trabalho e pelas sugestões dadas;

A minha ex-orientadora e agora prof. Dra. Roberta Cargnelutti, pela amizade e pelos ensinamentos transmitidos durante o meu período como aluno de iniciação científica;

Ao Prof. Dr. Sailer Santos dos Santos, pela amizade e pelos ensinamentos transmitidos durante a coorientação deste trabalho;

A minha aluna de iniciação científica Claudia Pedrollo pela amizade e por todo o auxílio durante a elaboração deste trabalho;

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Materiais Inorgânicos, desde o meu ingresso como aluno de iniciação científica até hoje, muito obrigado pelas amizades, pelas discussões tanto na área de química quanto em outras, pelas junções e por rirem (às vezes) das minhas piadas;

A Daniela Rigo Guerra, pelo carinho, incentivo e compreensão. Agradeço dedicando este trabalho a você!

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

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

“A tarefa não é tanto ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém pensou sobre algo que todos vêem.”

Arthur Schopenhauer

RESUMO

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE POLIALETOS E COMPOSTOS *ZWITTERIÔNICOS* DERIVADOS DE DITELURETOS DE DIARILA

AUTOR: FELIPE DORNELLES DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. ERNESTO SCHULZ LANG

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 22 de julho de 2016.

O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização estrutural de dez haletos de telúrio inéditos derivados de diteluretos de diarila (onde o grupamento arila pode ser a 2-piridina ou a *N,N*-dimetilbenzilamina). Os compostos tiveram sua estrutura elucidada por difração de raios X em monocristal assim como por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia por ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{125}Te e análise elementar. Devido à versatilidade do átomo de telúrio em alterar seu número de coordenação e oxidação, utilizou-se diferentes metodologias para obter compostos com o átomo de telúrio possuindo número de oxidação II e IV, os quais comportaram-se como moléculas neutras ou moléculas *zwitteriônicas* (moléculas que possuem internamente uma carga positiva e uma carga negativa). Em virtude da localização dos pares de elétrons não ligantes ao redor do átomo de telúrio e da afinidade do átomo com os elementos do grupo 17 da tabela periódica, os compostos apresentaram ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$ ou interações $\text{Te}\cdots\text{X}$ e $\text{X}\cdots\text{X}$ (onde X é um átomo de halogênio) e estas, fazem com que os compostos, no estado sólido, apresentem um arranjo estrutural supramolecular cujo comportamento pode ser de um pseudo-dímero ou pseudo-polímero dependendo do átomo de halogênio ligado ao átomo de telúrio.

Palavras chaves: Haletos de telúrio, *Zwitterions*, Estruturas supramoleculares, Ligações secundárias.

ABSTRACT

Masters degree Dissertation on Chemistry

Programa de Pós-Graduação em Química

Universidade Federal de Santa Maria

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYALIDES AND ZWITTERIONIC COMPOUNDS STARTING FROM DIARYL DITELLURIDES

AUTHOR: FELIPE DORNELLES DA SILVA

ADVISOR: PROF. DR. ERNESTO SCHULZ LANG

PLACE AND DATE: Santa Maria, July 22, 2016.

The present work describes the synthesis and structural elucidation of ten new tellurium halide starting from diaryl ditellurides (aryl group = 2-pyridine or *N,N*-dimethylbenzylamine). The compounds and starting material had their structures elucidated with monocystal X ray diffraction and as an additional analysis another technique was used like infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, ^1H and ^{125}Te Nuclear Magnetic Resonance and elemental analysis. Different methodologies were used to get tellurium II and tellurium IV compounds due the tellurium atom versatility which it behaved like neutral molecules and *zwitterionic* molecules (molecules that have an internal positive and negative charge). The compounds showed $\text{Te}\cdots\text{X}$ secondary bonds or $\text{Te}\cdots\text{X}$ and $\text{X}\cdots\text{X}$ interactions (X = halogen atom) due to lone electron pair around the tellurium atom localization and to the tellurium-halogen affinity. In the solid state, these bonds make the compounds show a supramolecular arrangements which can be a pseudo-dimeric or pseudo-polymeric and it depends of the halogen atom attached to the tellurium atom.

Key words: Tellurium halides, *Zwitterions*, supramolecular structures, Secondary bonds.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E	Calcogênio
R	Substituinte orgânico
THF	Tetraidrofurano
X	Átomo de Halogênio
L	Ligante doador de par de elétrons (base de Lewis)
A	Átomo central
P	Pares de elétrons não ligantes
Me	Substituinte orgânico Metila
Et	Substituinte orgânico Etila
Ar	Argônio
t.a.	Temperatura Ambiente
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i>
VSEPR	Sigla inglesa para <i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i> , método de determinação da geometria molecular pelo modelo de repulsão do par eletrônico não compartilhado na camada de valência.
DMBA	Dimetilbenzilamina
<i>i</i> -Pr	Substituinte orgânico Isopropil
Py	Substituinte orgânico Piridina
Pym	Substituinte orgânico Pirimidina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
dmp	Substituinte orgânico 2,6-dimetilfenil
MeCN	Acetonitrila

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	12
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO PRINCIPAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. QUÍMICA DOS HALETOS DE ARITELÚRIO(II) – (R ₂ TeX ₂ ⁻ OU RTeX) - E TRIALETOS DE ARITELÚRIO(IV) – (R ₃ TeX ₃)	16
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA	23
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1.1. Solventes e Reagentes	23
4.1.2. Métodos de caracterização	23
4.1.2.1. <i>Análise Elementar</i>	24
4.1.2.2. <i>Difração de Raios X em monocristal</i>	24
4.1.2.3. <i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i>	25
4.1.2.4. <i>Espectroscopia Raman</i>	26
4.1.2.5. <i>Ponto de Fusão</i>	26
4.1.2.6. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	26
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.2.1. Síntese dos materiais de partida	26
4.2.1.1. <i>Síntese do Ditelureto de bis(N,N-dimetilbezilamina)</i>	26
4.2.1.2. <i>Síntese do Ditelureto de 2-piridina</i>	27
4.2.1.3. <i>Síntese do cloreto de N,N-dimetilbenzilaminamercúrio(II)</i>	28
4.2.2. Síntese dos produtos de interesse	29
4.2.2.1. <i>Síntese do composto 1 - o-DmbaTeCl₃</i>	29
4.2.2.2. <i>Síntese do composto 2 - o-DmbaTeBr₃</i>	30
4.2.2.3. <i>Síntese do composto 3 – o-DmbaTeI₃</i>	31
4.2.2.4. <i>Síntese do composto 4 - o-DmbaHTECl₂</i>	32
4.2.2.5. <i>Síntese do composto 5 - o-DmbaHTEBr₂</i>	32
4.2.2.6. <i>Síntese do composto 6 - o-DmbaHTeI₂</i>	33
4.2.2.7. <i>Síntese do composto 7 – o-PyHTECl₂</i>	34
4.2.2.8. <i>Síntese do composto 8 - o-PyHTEBr₂</i>	35
4.2.2.9. <i>Síntese do composto 9 - o-PyHTeI₂</i>	35

4.2.2.10. Síntese do composto 10 – <i>o</i> -PyTel	36
4.2.2.11. Síntese do composto 11 – <i>o</i> -PyHTel ₄	37
4.2.2.12. Síntese do composto 12 - <i>o</i> -PyMeTel ₂	38
CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	45
5.1. HALETOS DE TELÚRIO DERIVADOS DA <i>N,N</i> -DIMETILBENZILAMINA .	45
5.2. HALETOS DE TELÚRIO DERIVADOS DO DITELURETO DE 2-PIRIDINA	46
5.3. ANÁLISE ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS OBTIDOS	46
5.3.1. Composto 1 - <i>o</i>-DmbaTeCl₃	47
5.3.2. Composto 2 - <i>o</i>-DmbaTeBr₃.....	49
5.3.3. Composto 3 - <i>o</i>-DmbaTel₃.....	52
5.3.4. Composto 4 - <i>o</i>-DmbaHTeCl₂.....	54
5.3.5. Composto 5 - <i>o</i>-DmbaHTeBr₂	56
5.3.6. Composto 6 - <i>o</i>-DmbaHTel₂	57
5.3.7. Composto 7 - <i>o</i>-PyHTeCl₂	59
5.3.8. Composto 8 - <i>o</i>-PyHTeBr₂.....	61
5.3.9. Composto 9 - <i>o</i>-PyHTel₂.....	62
5.3.10. Composto 10 – [<i>o</i>-PyTel]₂	64
5.3.11. Composto 11 – <i>o</i>-PyHTel₄.....	67
5.3.11.1 Tratamento da desordem na estrutura do composto 11.....	68
5.3.12. Composto 12 – <i>o</i>-PyMeTel₂	69
CAPÍTULO 6 – ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	71
6.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	71
6.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	72
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	73
7.1. CONCLUSÕES	73
7.2. PERSPECTIVAS.....	75
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS	76
CAPÍTULO 9 – ANEXOS	79
9.1. PROJEÇÕES ORTEP	79
9.2. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO.....	85
9.3. ESPECTROS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	92
9.4. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	98

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O elemento telúrio (Te) pertence ao grupo dos calcogênios (grupo 16) da tabela periódica. Possui número atômico 52 e massa atômica 127,6 u. Sua configuração eletrônica pode ser expressa por $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$ e a temperatura ambiente o telúrio encontra-se no estado sólido.

Foi descoberto em 1783 por Franz Joseph Müller Von Reichstein e isolado em 1798 por Martin Heinrich Klaproth. Seu nome deriva da expressão latina *tellus*, que significa terra, e isso se deve ao fato do telúrio ser encontrado na crosta terrestre associado a minérios do grupo dos sulfetos, sendo que sua abundância relativa é de aproximadamente $10^{-7}\%$ da crosta terrestre.¹

Compostos derivados de telúrio possuem uma série de aplicações na ciência dos materiais, um exemplo disso são os semicondutores e os sistemas de transferência de imagem.² Já na síntese orgânica, os compostos de telúrio são utilizados como intermediários sintéticos para a produção ou modificação de grupos funcionais.³

Atualmente, o elemento é amplamente utilizado para aumentar a qualidade do aço e, em menor proporção, para o desenvolvimento de novos compostos químicos e fabricação de dispositivos foto e termoeletrônicos.⁴

No que diz respeito as suas características químicas, o telúrio apresenta uma grande versatilidade química, pois pode ser encontrado com diferentes números de oxidação (que vão de 2- a 6+) e diferentes números de coordenação (que podem ir de 2 a 8) formando compostos orgânicos e inorgânicos.

Sendo assim, uma das classes de compostos de telúrio existentes são os haletos de organitelúrio, os quais podem ser encontrados nas formas neutras, catiônicas, aniônicas ou possuindo uma parte catiônica e outra aniônica na mesma molécula, comumente chamados de compostos *zwitteriônicos*.⁵ A teoria VSEPR explica a possibilidade de formar diferentes arranjos estruturais como mostrados na figura 1.⁶

A química estrutural dos haletos de organitelúrio possui uma gama muito grande de compostos, isso deve-se a possibilidade da expansão do número de coordenação do átomo de telúrio, o qual possui orbitais *d* vazios

que podem receber pares de elétrons dos ligantes levando a formação de ligações secundárias do tipo $\text{Te}\cdots\text{X}$ (onde X é um átomo de halogênio).⁷ Isso faz com que essa classe de compostos apresentem uma ampla variedade estrutural, o que contribui fortemente para a formação de compostos supramoleculares.⁸

O tamanho do átomo de telúrio é outro fator importante de ser salientado, pois como ele é um elemento relativamente grande quando comparado aos análogos mais leves do grupo, pode-se nele acomodar tanto cargas positivas quanto cargas negativas, sendo assim, o átomo de telúrio pode assumir um caráter tanto nucleofílico (doando pares de elétrons) quanto eletrofílico (recebendo pares de elétrons).⁹

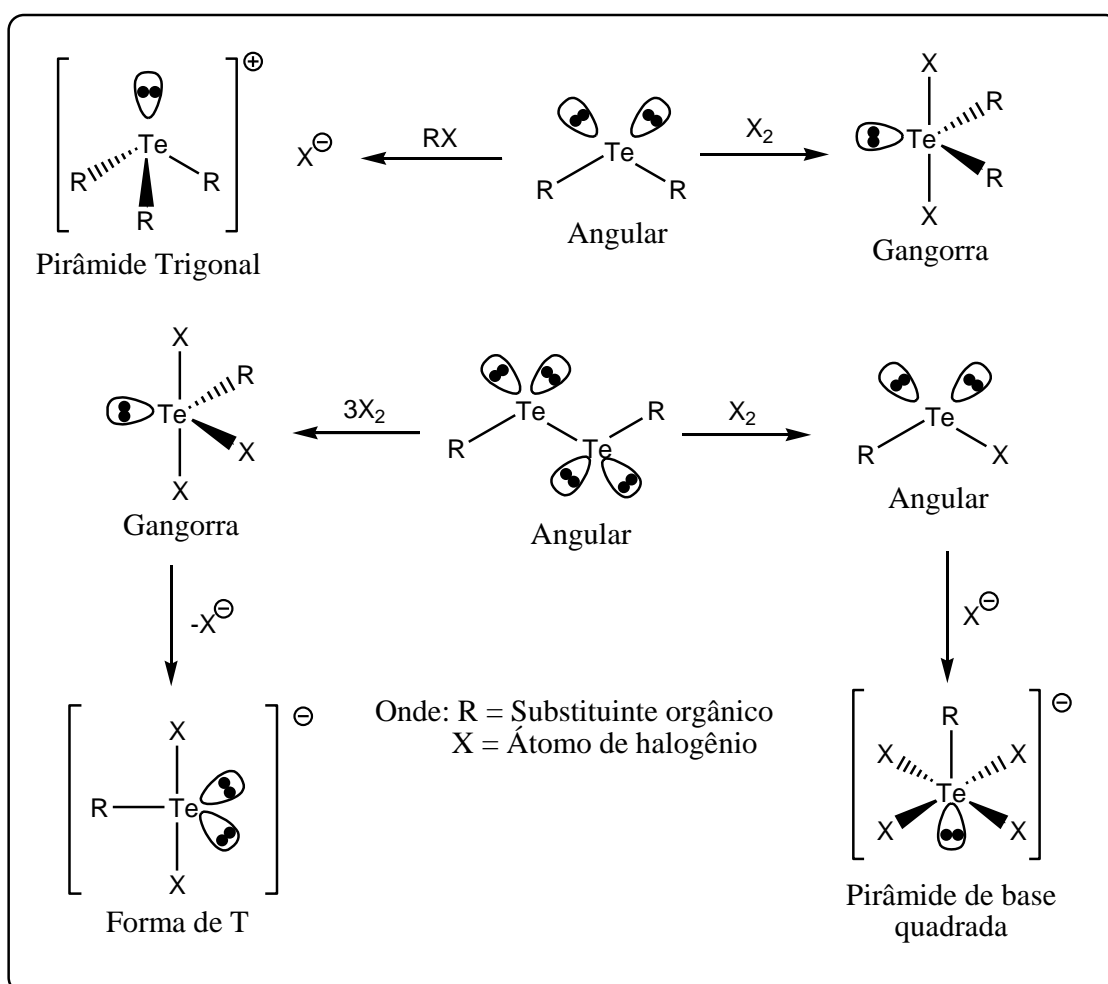


Figura 1. Representação das diferentes geometrias encontradas nos derivados de telúrio nos diferentes números de oxidação.

Os compostos orgânicos de telúrio possuem uma estabilidade diferenciada e, muitas vezes, seus compostos acabam decompondo-se e depositando telúrio elementar devido às distâncias de ligação Te-C e Te-Te. A energia de ligação (tabela 1) está relacionada com os raios covalentes dos elementos carbono e telúrio (tabela 2) e conseqüentemente com o comprimento das ligações Te-R (onde R é um grupamento orgânico) e Te-Te (figura 2), onde quanto maior o raio atômico do elemento, maior o comprimento de ligação, assim, menor a sua força, sendo necessário uma menor quantidade de energia para rompê-las. Isto faz com que essa classe de compostos seja amplamente estudada na síntese orgânica.¹⁰

Tabela 1. Energias de ligação E-C e E-E em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

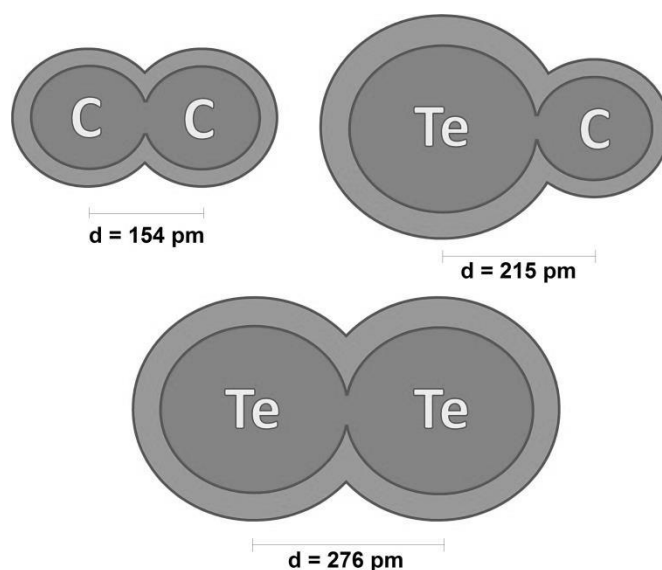


Figura 2. Distâncias de ligação C-C, Te-C e Te-Te em pm.

Tabela 2. Raios covalentes dos elementos carbono e telúrio em pm.

Te	C
138	77

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da mudança do número de oxidação e do número de coordenação do átomo de telúrio bem como a mudança dos ligantes nele conectados na estrutura supramolecular dos haletos de organitelúrio e a sua caracterização utilizando diferentes técnicas.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO PRINCIPAL

O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese, caracterização e análise estrutural de diteluretos de diarila e posterior oxidação dos mesmos utilizando os elementos cloro, bromo e iodo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Sintetizar compostos contendo os elementos cloro, bromo ou iodo ligados a átomos de telúrio dos respectivos diteluretos de diarila;
- ❖ Realizar a caracterização dos compostos obtidos através de técnicas de difração de raios X em monocristal, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{125}Te , análise elementar e ponto de fusão como análise complementar;
- ❖ Avaliar a influência do número de oxidação e coordenação na geometria do átomo de telúrio bem como a influência dos átomos de halogênio nele conectados nas ligações secundárias ou interações e conseqüentemente na possível formação de redes supramoleculares;
- ❖ Compreender a influência dos pares de elétrons não ligantes ao redor do átomo de telúrio e a sua reatividade;

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. QUÍMICA DOS HALETOS DE ARITELÚRIO(II) – (R₂TeX₂ OU RTeX) - E TRIALETOS DE ARITELÚRIO(IV) – (RTeX₃)

Os haletos de aritelúrio(II) são obtidos através da reação, na proporção de 1:1, do respectivo ditelureto de diarila e X₂.¹¹ O resultado dessa reação é a clivagem da ligação Te-Te e a oxidação do átomo de telúrio oriunda da inserção de um átomo de halogênio. Em 2004, Engman e colaboradores¹² sintetizaram o composto *o*-DmbaTeCl, obtido da reação do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) com ácido clorídrico em etanol. A estrutura molecular do composto (figura 3) mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T levemente distorcida considerando a ligação coordenada N-Te cujo comprimento de ligação é na ordem de 2,3615(28) Å. O comprimento de ligação Te-Cl é de 2,5356(12) Å e os ângulos de ligação Cl-Te-N, Cl-Te-C e C-Te-N são 167,906(71)°, 91,410(91)° e 76,498(114)° respectivamente.

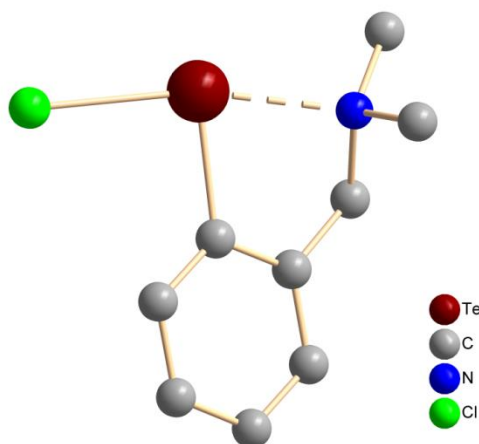


Figura 3. Estrutura molecular do composto *o*-DmbaTeCl. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2013, dos Santos¹³ sintetizou os derivados *zwitteriônicos* *p*-PyH₂TeX₂, *p*-Py(Me)Tel₂, *p*-Py(Me)Tel₄ derivados do ditelureto de 4-piridina. O composto *p*-PyH₂TeX₂ foi obtido através da reação do ditelureto de 4-piridina em diclorometano e ácido clorídrico. Na figura 4 é representada a unidade assimétrica do composto. A estrutura molecular mostra que o átomo de telúrio

adota uma geometria em forma de T, onde três átomos fazem parte da sua esfera de coordenação. No composto, o átomo de telúrio possui número de oxidação 2+ e a ele estão ligados três substituintes com carga negativa sobrando assim, uma carga negativa que é contrabalanceada pela protonação do átomo de nitrogênio da piridina. Os comprimentos de ligação Te-Cl são de 2,5205(8) e 2,6224(8) Å. Os ângulos de ligação Cl-Te-Cl e C-Te-Cl são de 177,036(24)° e 90,947(72)° respectivamente.

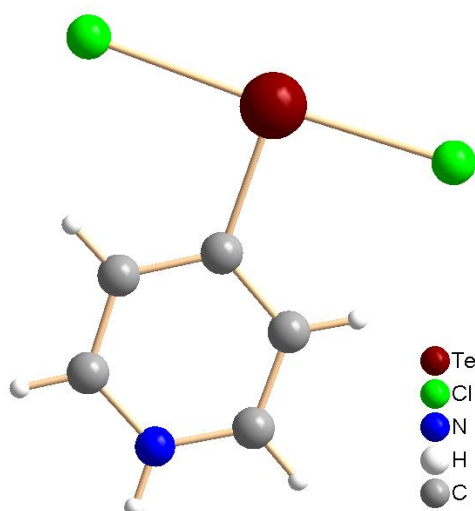


Figura 4. Representação da unidade assimétrica do composto *p*-PyHTeCl₂.

O composto *p*-Py(Me)TeI₂ foi obtido da reação do ditelureto de 4-piridina com iodeto de metila em excesso e posterior recristalização com acetonitrila. Na figura 5 é representada a unidade assimétrica do composto. A estrutura molecular mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T, onde três átomos fazem parte da sua esfera de coordenação. No composto, o átomo de telúrio possui número de oxidação 2+ e a ele estão ligados três substituintes com carga negativa sobrando assim, uma carga negativa que é contrabalanceada pela metilação do átomo de nitrogênio da piridina. Os comprimentos de ligação Te-I são de 2,9450(14) e 2,9510(14) Å e os ângulos de ligação I-Te-I e C-Te-I são de 176,083(44)° e 91,713(394)° respectivamente.

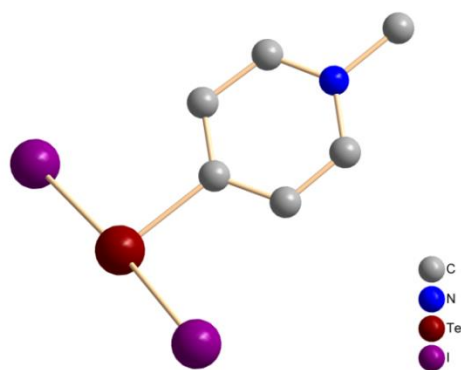


Figura 5. Representação da unidade assimétrica do composto $p\text{-Py(Me)TeI}_2$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto $p\text{-Py(Me)TeI}_4$ foi obtido da reação do $p\text{-Py(Me)TeI}_2$ em metanol e iodo molecular. A figura 6 mostra a representação da unidade assimétrica do $p\text{-Py(Me)TeI}_4$. A estrutura molecular do composto mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria piramidal de base quadrada na qual cinco átomos participam da esfera de coordenação do átomo de telúrio. Os ângulos de ligação I-Te-I e C-Te-I estão entre $88,055(23)^\circ$ - $90,970(24)^\circ$ e $86,811(227)^\circ$ e $89,492(226)^\circ$ respectivamente. O átomo de telúrio apresenta número de oxidação $4+$ e cada ligante a ele conectado possui carga de $1-$, assim, o que contrabalança essa carga negativa resultante é a metilação do átomo de nitrogênio da piridina. Os comprimentos de ligação Te-I estão entre $2,8973(9)$ e $2,9312(8)$ Å.

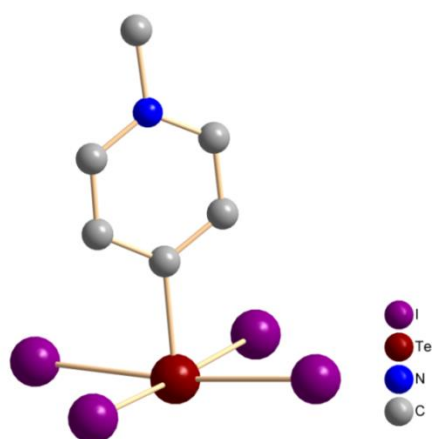


Figura 6. Representação da unidade assimétrica do $p\text{-Py(Me)TeI}_4$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2014, Khrustalev e colaboradores¹⁴ sintetizaram os derivados *Zwitteriônicos* *o*-PyHTeCl₂ e 4,6(Me)₂PymHTeCl₂ resultantes dos respectivos diteluretos em diclorometano com cloreto de sulfurila. Nestes compostos, o telúrio possui um número de oxidação de 2+ e cada ligante possui carga de 1-, isso faz com que sobre uma carga negativa a qual é contrabalanceada com a protonação de um nitrogênio do anel aromático ligado ao telúrio. As análises por difração de raios X mostradas nas figuras 7 e 8 mostram a estrutura molecular destes compostos.

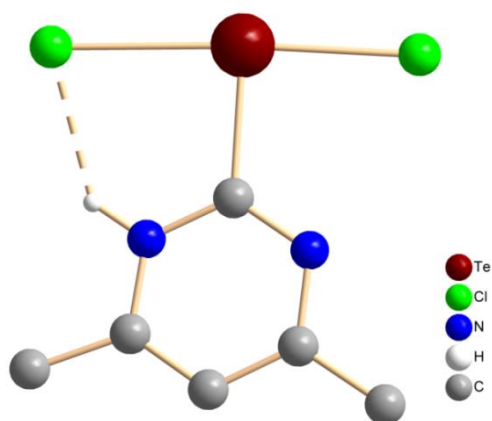


Figura 7. Projeção da estrutura molecular do composto (Me)₂PymHTeCl₂, destacando a ligação de hidrogênio clássica Cl...H. Os átomos de hidrogênio do anel aromático e dos grupamentos metila foram omitidos para maior clareza.

Observa-se que no composto 4,6(Me)₂PymHTeCl₂ o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T cujos comprimentos de ligação Cl-Te estão entre 2,4641(10) e 2,6685(10) Å e o ângulo de ligação Cl-Te-Cl é de 175,398(31)°. É possível observar também a presença de uma ligação de hidrogênio clássica intramolecular entre os átomos de cloro e hidrogênio cujas distâncias são de 2,2405(10) Å para H...Cl (H-acceptor), 2,9877(3) Å (doador-acceptor) e 0,9119(3) Å (doador-hidrogênio), onde o átomo acceptor é o átomo de cloro e o átomo doador é o átomo de nitrogênio. O ângulo entre doador-H-acceptor é de 138,817(2)°, caracterizando uma ligação de força moderada de acordo com os dados da literatura¹⁵ mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Distâncias e ângulos para ligações de hidrogênio. Tabela adaptada da literatura.

	Forte	Moderada	Fraca
Dist_{-doador.-aceptor} (Å)	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
Dist_{-H-aceptor} (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,2
$\theta_{\text{doador-H-aceptor}}$	175-180°	130-180°	90-150°

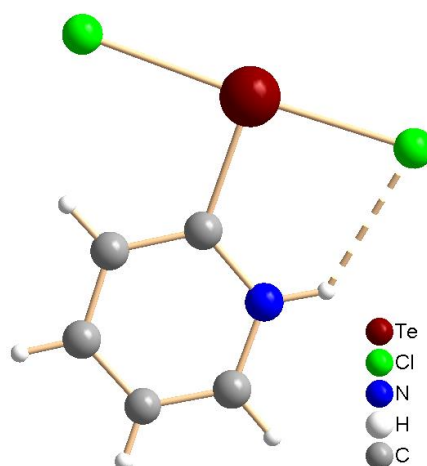


Figura 8. Projeção da estrutura molecular do composto *o*-PyHTeCl₂, destacando a ligação de hidrogênio clássica Cl...H.

No composto *o*-PyHTeCl₂ o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T cujos comprimentos de ligação Cl-Te estão entre 2,5297(8) e 2,6107(8) Å e o ângulo de ligação Cl-Te-Cl é de 177,290(25)°. É possível também observar uma ligação de hidrogênio clássica intramolecular entre os átomos de cloro e hidrogênio cujas distâncias são de 2,2423(4) Å para H...Cl (H-aceptor), 3,0079(3) Å (doador-aceptor) e 0,8932(4) Å (doador-hidrogênio), onde o átomo aceptor é o átomo de cloro e o átomo doador é o átomo de nitrogênio. O ângulo entre doador-H-aceptor é de 143,54(2)°, caracterizando uma ligação de força moderada, conforme mostra a tabela 3.

A análise da estrutura no estado sólido dos haletos de ariltelúrio mostra que, conforme o número atômico aumenta, e conseqüentemente o tamanho do átomo de halogênio ligado ao átomo de telúrio, ocorre a formação de estruturas supramoleculares, nas quais, observa-se a ocorrência de ligações secundárias Te...X ou interações Te...X e X...X por decorrência do empacotamento dos compostos no estado sólido.

Em 1972, Alcock e colaboradores¹⁶ foram os primeiros a inserir o conceito de ligações secundárias ao explicar o motivo da formação de arranjos

no estado sólido. Segundo os autores, ligações secundárias são ligações cujas distâncias de ligação são maiores do que a soma dos raios covalentes e menores que a soma dos raios de Van der Waals dos elementos nela envolvidos. Estas interações são responsáveis principalmente pela geração de estruturas supramoleculares que, no estado sólido, podem assumir tanto o papel de pseudo-dímeros quanto de redes pseudo-poliméricas, as quais o crescimento, dá-se ao longo de uma, duas ou até nas três direções ao longo dos eixos cristalográficos.

Em 2009, Faoro¹⁷ sintetizou o composto (PyH)[dmpTeI₂] e demonstrou, através da difração de raios X em monocristal, a formação de interações Te...I na ordem de 4,050(13) Å. Os autores também demonstraram a presença de uma assimetria nas distâncias de ligação Te-I no composto, onde a distância de ligação Te1-I1, 3,0082(10) Å, era superior a distância de ligação Te1-I2, 2,9393(10) Å, e esse fato estava associado a participação do I1 na ligação secundária envolvendo o átomo de Te1' como mostrado na figura 9.

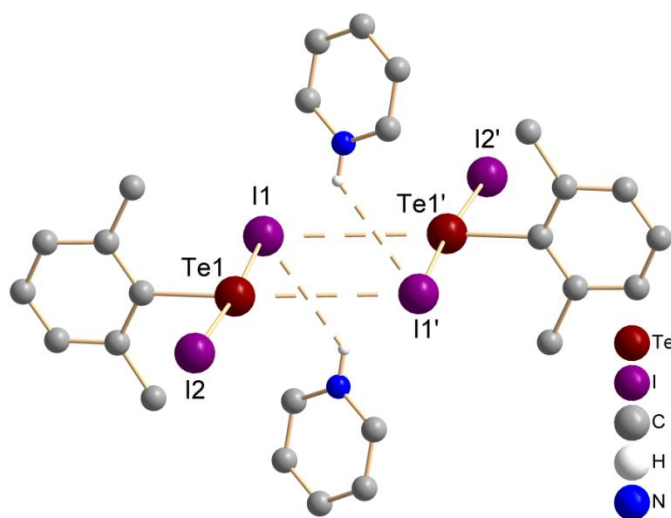
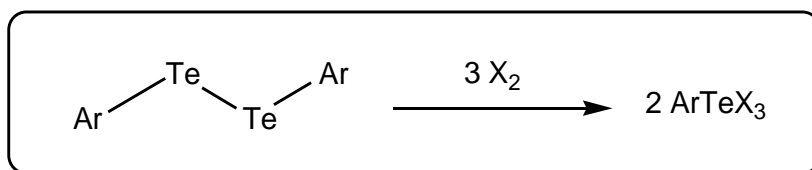


Figura 9. Projeção da estrutura pseudo dimérica do composto (PyH)[dmpTeI₂], destacando as interações Te...I. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. (Operações de simetria utilizadas: 2-x, -y, 2-z; 1+x, y, z).

Os trialeto de ariltelúrio(IV) podem ser obtidos sistematicamente de três maneiras: A primeira é a reação na proporção de 3:1 do respectivo ditelureto de diarila com X₂ (onde X = Br e I) ou SOCl₂.¹⁸ O resultado é a clivagem da ligação Te-Te e a oxidação dos átomos de telúrio pela inserção de três halogênios na sua esfera de coordenação, como mostra o esquema 1.



Esquema 1. Esquema para obtenção de trialeto de organitелúrio(IV) a partir da clivagem da ligação Te-Te pela adição de X₂.

Em 1990, Singh e colaboradores¹⁹ sintetizaram o [Dmba]TeBr₃ a partir da adição de bromo elementar solubilizado em clorofórmio ao respectivo ditelureto. A figura 10 mostra a projeção da unidade assimétrica do composto obtido. O composto possui ligações Te-Br na ordem de 2,6328(3), 2,6338(3) e 2,7576(3) Å e uma ligação coordenada Te···N com uma distância de 2,4213(1) Å.

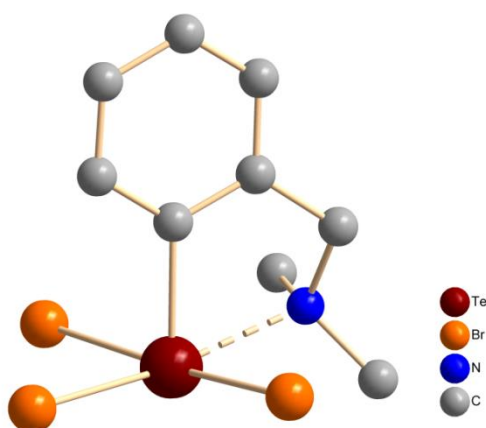
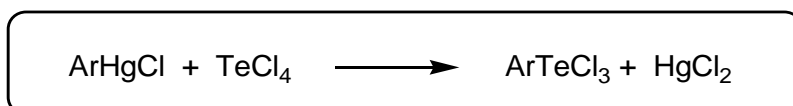


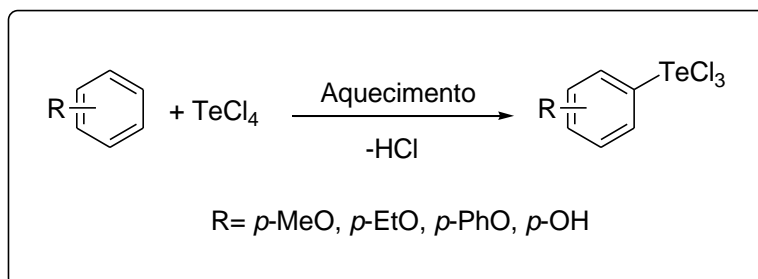
Figura 10. Projeção da estrutura do composto [Dmba]TeBr₃, destacando a ligação coordenada Te···N. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A segunda maneira é através de uma reação de transmetalção do tetracloreto de telúrio com o cloreto de arilmercúrio(II) em dioxano²⁰ conforme mostra o esquema a seguir:



Esquema 2. Esquema para obtenção de trialeto de organitелúrio(IV) a partir da transmetalção do tetracloreto de arilmercúrio com tetracloreto de telúrio.

A terceira metodologia é através de uma reação de substituição eletrofílica aromática^{21,22} utilizando um composto aromático que possua um grupamento ativante do anel e tetracloreto de telúrio em refluxo de clorofórmio, tetracloreto de carbono ou tolueno. (Esquema 3).



Esquema 3. Esquema para obtenção de trialeto de organitелúrio(IV) a partir da reação de substituição eletrofílica aromática com tetracloreto de telúrio.

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes comerciais utilizados em todas as reações descritas nesse trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.²³

4.1.2. Métodos de caracterização

Os produtos sintetizados e descritos nesse trabalho foram devidamente caracterizados por difração de raios X em monocristal, Análise elementar, Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho (4000 – 400 cm⁻¹), Espectroscopia Raman e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹²⁵Te. Como complemento, foi também determinado o ponto de fusão dos mesmos.

4.1.2.1. Análise Elementar

As análises Elementares dos produtos foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*) localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), sendo assim, determinadas as porcentagens de carbono e hidrogênio para os produtos.

4.1.2.2. Difração de Raios X em monocristal

As determinações das estruturas dos compostos **01**, **02**, **03**, **04**, **05**, **07**, **08** e **10** à partir da difração de Raios X em monocristal foram realizadas em um Difratorômetro Bruker Kappa APEX II CCD, utilizando radiação de Molibdênio $K\alpha$ (0,71073 Å) com um monocromador de grafite pertencente ao departamento de química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-2013²⁴ e os refinamentos foram realizados utilizando o programa SHELXS-2014²⁴ através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseada na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através dos programas DIAMOND²⁵ e ORTEP.²⁶

Para a determinação da estrutura dos compostos **06**, **09**, **11** e **12** utilizou-se também um difratômetro Bruker D8 Venture pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria e as imagens foram coletadas por um detector de área do tipo CMOS, modelo Photon 100. A fonte de radiação utilizada foi um alvo de Molibdênio com comprimento de onda de radiação igual a 0,71073 Å ($K\alpha$) e monocromador de grafite. Para a determinação da cela unitária foram realizadas a coleta de duas matrizes (cada uma com conjunto de 12 imagens – ω scan com intervalo de 0,5°), as quais são indexadas a seguir através do programa APEX3. O próprio programa faz o tratamento dos dados e determina uma cela unitária para a

identificação do Sistema de Bravais preliminar. A estratégia utilizada para a coleta dos dados foi de redundância de, aproximadamente seis, com varredura (scans) ω e φ . O tempo de exposição para a coleta de cada imagem dependeu da intensidade das refrações observadas nas imagens preliminares. Ao final da coleta de dados foi realizada a integração das imagens para diminuir os dados utilizando o programa *SAINT* e as correções de absorção foram feitas pelo programa *SADABS*. As intensidades finais foram usadas para determinar a solução inicial através do método *Intrinsic Phasing* utilizando o programa *XT/SHELXT*. Os átomos não localizados durante a solução ou atribuídos de forma equivocada foram localizados ou corrigidos e adicionados em um ciclo de refinamento através do programa *XL/SHELXL* na interface *APEX3* ou *Shelxle*. Após todos os átomos serem localizados e atribuídos corretamente alguns outros ciclos de refinamentos foram realizados e o comando *ANIS* foi inserido ao refinamento para adicionar os parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram, a partir de então, incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não hidrogenóides. Por fim, o parâmetro *w* (*weight*) foi atualizado após a convergência dos valores durante o ciclo de 10 refinamentos.

4.1.2.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os dados espectrais na região do Infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker Tensor 2 com janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e um espectrômetro Shimadzu modelo IRPrestige21 com janela espectral de 400-4700 cm^{-1} , ambos localizados no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) utilizando-se pastilhas de Brometo de Potássio (Aldrich). Simbologia adotada para interpretação dos espectros: ν = Estiramento, ν_s = estiramento simétrico, ν_a = estiramento assimétrico, δ_p = deformação no plano e δ_{fp} = deformação fora do plano.

4.1.2.4. Espectroscopia Raman

As medidas por espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se de um espectrômetro Bruker MultiRAM o qual opera com um laser de 1064 nm e abrange uma janela espectral de 3600 a 50 cm^{-1} . O aparelho está localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.1.2.5. Ponto de Fusão

Os pontos de fusão de todos os compostos foram determinados utilizando um fusiômetro digital MicroQuímica modelo MQAPF-301 que opera na faixa de 0 a 360 $^{\circ}\text{C}$, localizado no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

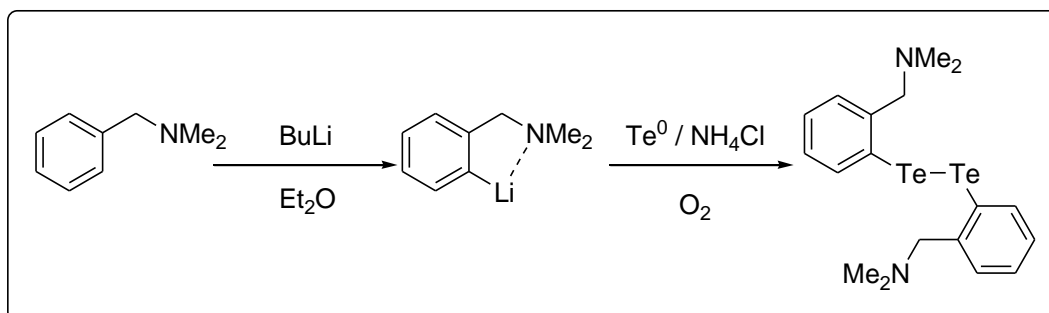
4.1.2.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os dados espectrais de ressonância magnética nuclear foram obtidos através de um espectrômetro Bruker Avance III 600 pertencente à Universidade Federal de Santa Maria utilizando tetrametilsilano e ditelureto de difenila como referências e $[\text{D}_6]$ DMSO como solvente.

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Síntese dos materiais de partida

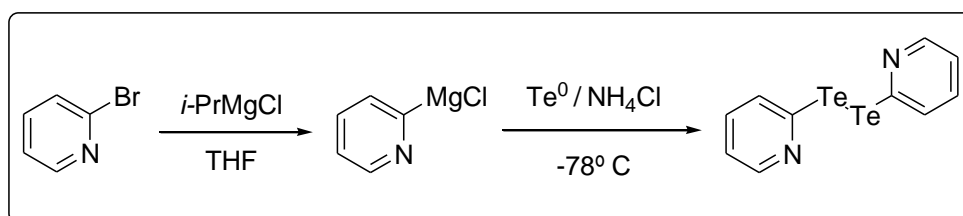
4.2.1.1. Síntese do Ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina)



A síntese do ditelureto em questão foi executada de acordo com Singh¹⁹ onde em um balão de três bocas previamente flambado, sob atmosfera de argônio e munido de um condensador de refluxo foram adicionados, com o auxílio de uma seringa, 102 mmol (15,3 mL) *N,N*-dimetilbenzilamina e 100 mL de éter dietílico previamente tratado sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, utilizando-se uma seringa, 120 mmol (60 mL) de *n*-Butil-lítio. A mistura reacional foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 18 horas e após isso adicionou-se um banho de gelo seco e etanol para resfriar o sistema em -78°C e com o auxílio de um funil de adição de sólidos, adicionou-se 102 mmol (13,0 g) de telúrio elementar em pequenas porções. O sistema foi mantido sob agitação até o consumo de todo telúrio, resultando em uma solução amarelada e em seguida, adicionou-se 2 mL de solução saturada de cloreto de amônio e abriu-se o sistema para realizar a oxidação do composto. O produto foi extraído em éter dietílico e o volume do solvente foi reduzido com o auxílio de um rotaevaporador. O resultante foi uma solução laranja, a qual foi mantida no freezer. Após três dias ocorreu a formação de cristais amarelos os quais foram lavados com etanol gerando um sólido cristalino amarelo pálido.

Propriedades: Sólido amarelo pálido estável ao ar; C₁₈H₂₄N₂Te₂ (523,6 g.mol⁻¹).
 Rendimento 65% baseado no telúrio elementar; P.F: 86-90 °C. IV (KBr, cm⁻¹):
 $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 3056,72$; $\nu(\text{C-H}) = 2941,66$; $\nu(-\text{N}(\text{CH}_3)_2) = 2770,03$; $\nu_s(\text{C}=\text{C}) = 1580,55$; $\nu(\text{C-N-C}) = 1177,26$; $\delta_p(\text{C}=\text{C-H}) = 1148,39$; $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-H}) = 748,50$.

4.2.1.2. Síntese do Ditelureto de 2-piridina

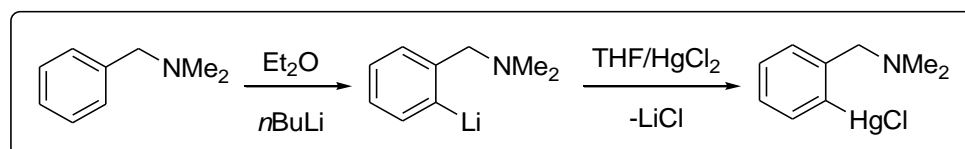


A síntese do ditelureto em questão foi executada de acordo com Bhasin²⁷ onde em um balão de duas bocas previamente flambado munido de um condensador de refluxo sob atmosfera de argônio adicionou-se gota a gota,

com o auxílio de uma seringa, 20 mmol (1,9 mL) de 2-bromopiridina a uma solução contendo 22 mmol (11 mL) de cloreto de isopropilmagnésio em 100 mL de tetraidrofurano (THF) previamente tratado. Após 3 horas observou-se o surgimento de uma solução de coloração avermelhada, onde a seguir, adiciona-se um banho de gelo seco e etanol para baixar a temperatura reacional a -78°C e em seguida adicionou-se 20 mmol (2,552g) de telúrio elementar com o auxílio de um funil de adição de sólidos. A reação foi mantida sob agitação constante até o total consumo do telúrio elementar, gerando uma solução amarelada. Após isso adicionou-se ao sistema 1 mL de solução saturada de cloreto de amônio. O produto foi extraído em éter dietílico e o volume do solvente foi reduzido utilizando-se um rotaevaporador. Realizou-se a purificação do produto por cromatografia em coluna. O ditelureto de 2-piridina foi eluído em uma mistura de 20% de acetado de etila em hexano e o solvente foi removido com o auxílio de um rotaevaporador gerando um óleo vermelho escuro. A ele, adicionou-se 5 mL de hexano e levou-se ao freezer. Após 24 horas ocorreu a cristalização do produto de interesse.

Propriedades: Sólido vermelho sangue estável ao ar; $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Te}_2$ ($411,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 68% baseado no telúrio elementar; P.F: $55,6\text{-}60^{\circ}\text{C}$; RMN ^1H (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, Me_4Si , 298K): $\delta = 8,45 \text{ ppm}$ (d, $J = 8,5 \text{ Hz}$, 2H), $8,02 \text{ ppm}$ (d, $J = 8,0 \text{ Hz}$, 2H), $7,56 \text{ ppm}$ (t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, 2H), $7,18 \text{ ppm}$ (t, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 2H). RMN ^{125}Te (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, $(\text{PhTe})_2$, 298K): $\delta = 427,69 \text{ ppm}$. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 3027,79$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}) = 2965,89$; $\nu(o\text{-Py}) = 1561,79$; $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1550,0$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1039,04$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 747,18$;

4.2.1.3. Síntese do cloreto de *N,N*-dimetilbenzilaminamercúrio(II)



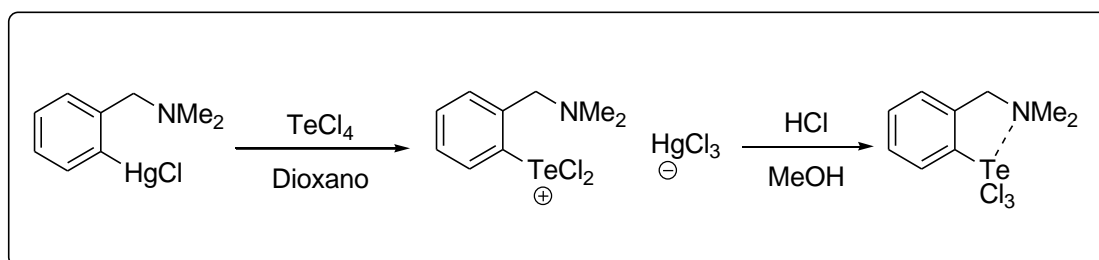
O organomercúrio em questão foi obtido através da síntese descrita por Singh,¹⁹ onde em balão de duas bocas previamente flambado sob atmosfera de

argônio munido de um condensador de refluxo, adicionou-se 102 mmol (15,3 mL) de *N,N*-dimetilbenzilamina em 100 mL de éter dietílico previamente tratado. Após, adicionou-se com o auxílio de uma seringa, 120 mmol (60 mL) de *n*-Butil-lítio e o sistema foi mantido sob agitação constante por 20 horas gerando a formação de uma solução laranja. Após, 102 mmol (2,77 g) de cloreto de mercúrio(II) foi solubilizado em tetraidrofurano seco (15 mL) e adicionado, sob -78°C , gota a gota com o auxílio de um funil de adição de líquidos. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 20 horas gerando uma solução incolor com precipitado branco. A mistura foi filtrada com o auxílio de um funil sinterizado para remoção do cloreto de lítio e a solução recolhida foi extraída com éter de petróleo e levada ao freezer. Após 24 horas, obteve-se cristais do produto de interesse.

Propriedades: Cristais brancos estáveis ao ar; $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NHgCl}$ ($370,24\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
Rendimento 90% baseado no cloreto de mercúrio; P.F: $77-81^{\circ}\text{C}$

4.2.2. Síntese dos produtos de interesse

4.2.2.1. Síntese do composto 1 - *o*-DmbaTeCl₃

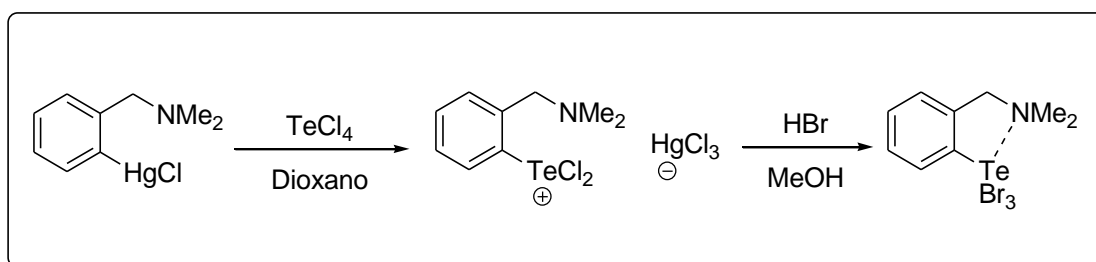


O composto 1 foi obtido utilizando-se a metodologia descrita por Petragrani¹⁸ onde em um balão de duas bocas de 50 mL previamente flambado sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,3121 mmol (115,5 mg) de cloreto de *o*-*N,N*-dimetilbenzilaminamercúrio(II) (DmbaHgCl) em 10 mL de dioxano previamente tratado. Após isso, adicionou-se 0,3121 mmol (84,1 mg) de tetracloreto de telúrio e em seguida, lavou-se as paredes do balão com 15 mL de THF. O sistema reacional foi mantido sob agitação por 5 horas e após isso, reduziu-se o volume do solvente com o auxílio de um rotaevaporador,

obtendo-se um sólido de coloração branca. Esse sólido foi solubilizado em metanol e a ele adicionou-se um excesso de ácido clorídrico concentrado. Passados dois dias, cristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram coletados da solução mãe.

Propriedades: Cristais amarelos pálidos estáveis ao ar; $C_9H_{12}N\text{TeCl}_3$ (368,16 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 73% baseado no DmbaHgCl ; P.F: 181,2-185 °C; Análise elementar: Teórico: C = 29,36%, H = 3,29%; N = 3,80%. Experimental: C = 29,47%, H = 3,29%; N = 3,70%. IV(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 2930,21$; $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}) = 1952,86$; $\nu(\text{CH}_2) = 1460,67$; $\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 1104,82$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 765,60$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C}) = 473,45$. Raman (cm^{-1}): $\nu(\text{Te}-\text{Cl}) = 287$; 176;

4.2.2.2. Síntese do composto 2 - *o*- DmbaTeBr_3

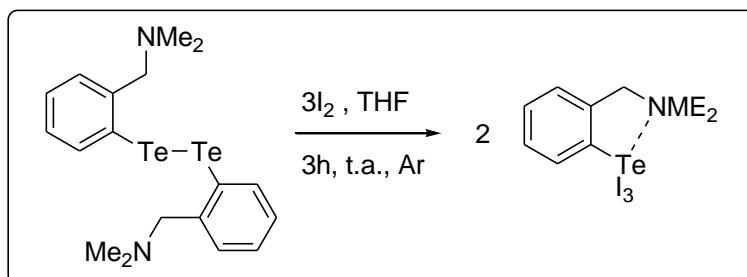


Em um balão de duas bocas de 50 mL previamente flambado sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,3121 mmol (115,5 mg) de cloreto de *o*-*N,N*-dimetilbenzilaminamercúrio(II) (DmbaHgCl) em 10 mL de dioxano previamente tratado. Após, adicionou-se 0,3121 mmol (84,08 mg) de tetracloreto de telúrio e em seguida, lavou-se as paredes do balão com 15 mL de THF. O sistema reacional foi mantido sob agitação por 5 horas. Após, reduziu-se o volume do solvente com o auxílio de um rotaevaporador, obtendo-se um sólido de coloração branca. Solubilizou-se o sólido obtido em metanol e a ele adicionou-se um excesso ácido bromídrico para garantir que todos os cloretos fossem substituídos. Após dois dias, cristais apropriados para difração de raios X em monocristal, foram coletados da solução mãe.

Propriedades: Cristais amarelos estáveis ao ar; $C_9H_{12}N\text{TeBr}_3$ (501,51 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 71% baseado no DmbaHgCl ; P.F: decompõe acima de 250°C;

Análise elementar: Teórico: C = 21,55%, H = 2,41%; N = 2,79%. Experimental: C = 21,73%, H = 2,61%; N = 2,93%. IV(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 2901,63$; $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1631,16$; $\nu(\text{CH}_2) = 1457,74$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1095,31$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 751,88$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C}) = 465,77$. Raman (cm^{-1}): $\nu(\text{Te-Br}) = 178$;

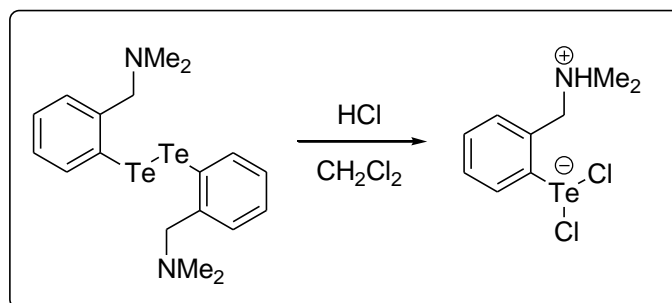
4.2.2.3. Síntese do composto **3** – *o*-DmbaTel₃



Em um balão de duas bocas de 100 mL previamente flambado sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,1909 mmol (100 mg) do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) em 10 mL de tetraidrofurano (THF) previamente tratado. Em seguida, adicionou-se 0,5727 mmol (145,4 mg) de lodo molecular solubilizado em 20 mL de THF. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante por 3 horas a temperatura ambiente. Após quatro dias, cristais apropriados para a difração de raios X em monocristal foram coletados da solução mãe.

Propriedades: Cristais vermelho escuro estáveis ao ar; $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NTeI}_3$ ($642,51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 66% baseado no ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbezilamina); P.F: 161,2-165 °C; Análise elementar: Teórico: C = 16,82%, H = 1,88%; N = 2,18% Experimental: C = 16,92%, H = 1,91%; N = 2,13%. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 2893,78$; $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1581,54$; $\nu(\text{CH}_2) = 1403,03$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1094,09$; $1020,89$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 751,63$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C}) = 457,63$; Raman (cm^{-1}): $\nu(\text{Te-I}) = 107,8$; $122,9$;

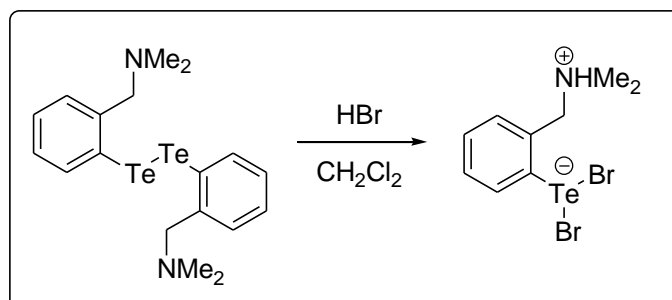
4.2.2.4. Síntese do composto **4** - *o*-DmbaHTeCl₂



Em um tubo de ensaio, adicionou-se 0,1909 mmol (100 mg) do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) solubilizado em cloreto de metileno (diclorometano) e, em seguida, adicionou-se lentamente, com o auxílio de uma pipeta, um excesso de ácido clorídrico concentrado (3 mL), de tal sorte que, formasse uma interface entre as duas soluções. Após quatro dias, cristais apropriados para difração de raios X em monocristal, foram coletados da solução mãe.

Propriedades: Cristais laranja claro estáveis ao ar; C₉H₁₃NTeCl₂ (333,71 g.mol⁻¹). Rendimento: 57% baseado no ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbezilamina); P.F: 158-162 °C; Análise elementar: Teórico: C = 32,39%, H = 3,93%; N = 4,20% Experimental: C = 32,5%, H = 4,20%; N = 4,07%. IV (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{CH})_{\text{aromático}} = 3026,04$; $\nu(\text{NH}^+) = 2712,46$; $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}) = 1580,65$; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 1453,39$; $\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 1105,73$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 771,40$; $761,08$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C}) = 452,73$; Raman (cm⁻¹): $\nu(\text{Te}-\text{Cl}) = 257$; 234 ;

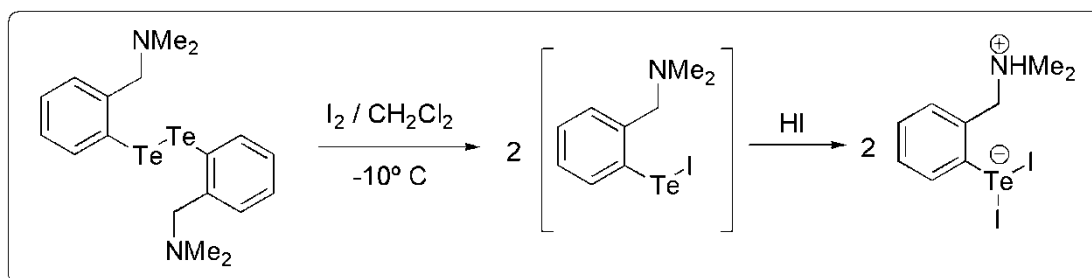
4.2.2.5. Síntese do composto **5** - *o*-DmbaHTeBr₂



Em um tubo de ensaio, adicionou-se 0,1909 mmol (100 mg) do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) solubilizado em cloreto de metileno (diclorometano) e, em seguida, adicionou-se lentamente, com o auxílio de uma pipeta, um excesso de ácido bromídrico concentrado (3 mL), de tal sorte que, formasse uma interface entre as duas soluções. Após quatro dias, cristais apropriados para difração de raios X em monocristal, foram coletados da solução mãe.

Propriedades: Cristais laranja escuro estáveis ao ar; $C_9H_{13}NTeBr_2$ (422,61 $g \cdot mol^{-1}$). Rendimento: 61% baseado no ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina); P.F: 191,6-196 °C; Análise elementar: Teórico: C = 25,58%, H = 3,10%; N = 3,31 % Experimental: C = 25,5%, H = 3,40%; N = 3,10%. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(CH)_{aromático} = 2965,76$; $\nu(NH^+) = 2733,75$; $\nu_s(C=C) = 1580,50$; $\delta_{fp}(C=C-H) = 759,96$; Raman (cm^{-1}): $\nu(Te-Br) = 137$;

4.2.2.6. Síntese do composto **6** - *o*-DmbaHTeI₂

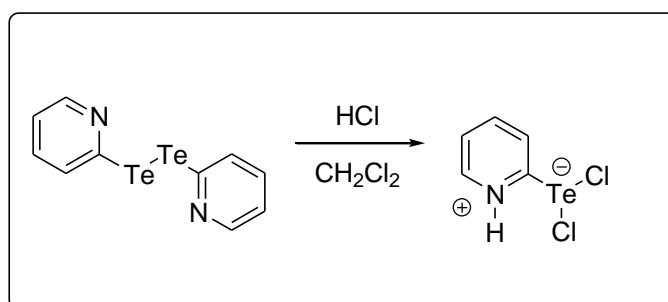


Em um balão, adicionou-se 0,0955 mmol (50 mg) de ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) solubilizado em diclorometano. Após isso, foram adicionados, sob banho de gelo, 0,0955 mmol (24,2 mg) de iodo molecular solubilizado em diclorometano. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos para gerar o monoiodeto de organitellúrio. Após, 1 mL de ácido iodídrico foi adicionado e o sistema reacional foi mantido sob agitação por 1 hora. Após três dias, cristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos da solução mãe.

Propriedades: Cristais vermelho escuro estáveis ao ar; $C_9H_{13}NTeI_2$ (516,62 $g \cdot mol^{-1}$). Rendimento: 43,1% baseado no ditelureto de bis(*N,N*-

dimetilbenzilamina); P.F: 137-141 °C; Análise elementar: Teórico: C = 20,92%, H = 2,54%; N = 2,71 %. Experimental: C = 20,71%, H = 2,60%; N = 2,48 %. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CH})_{\text{aromático}} = 2955,33; 2934,29$; $\nu(\text{NH}^+) = 2725,15$; $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}) = 1578,34$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 756,03$; Raman (cm^{-1}): $\nu(\text{Te}-\text{I}) = 108$;

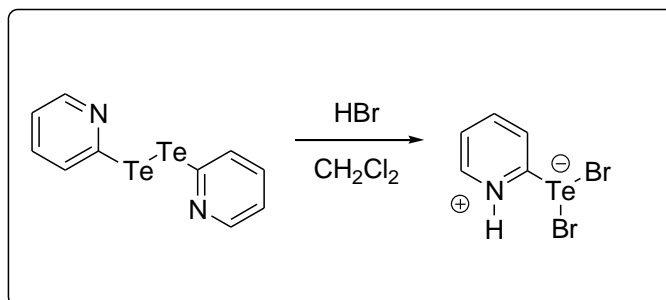
4.2.2.7. Síntese do composto **7** – *o*-PyHTeCl₂



Em um tubo de ensaio, adicionou-se 0,2430 mmols (100 mg) do ditelureto de 2-piridina solubilizado em cloreto de metileno (diclorometano) e, em seguida, adicionou-se lentamente, com o auxílio de uma pipeta, um excesso de ácido clorídrico concentrado (3 mL), de tal sorte que, formasse uma interface entre as duas soluções. Após quatro dias, cristais apropriados para difração de raios X em monocristal, foram coletados da solução mãe.

Propriedades: Cristais laranja escuro estáveis ao ar; C₅H₅NTeCl₂ (277,61 g.mol⁻¹). Rendimento: 57% baseado no ditelureto de 2-piridina; P.F: 189,5-194 °C; Análise elementar: Teórico: C = 21,63%, H = 1,82%; N = 5,05%. Experimental: C = 21,8%, H = 2,05%; N = 4,94%. RMN ¹H (600 MHz, [D₆]DMSO, Me₄Si, 298K): $\delta = 8,79(\text{d}, J = 8,8 \text{ Hz}, 1\text{H}), 8,69(\text{d}, J = 8,7 \text{ Hz}, 1\text{H}), 8,31(\text{t}, J = 8,3 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7,85(\text{t}, J = 7,9 \text{ Hz}, 1\text{H}), 3,58(\text{s}, 1\text{H})$; RMN ¹²⁵Te (600 MHz, [D₆]DMSO, (PhTe)₂, 298K): $\delta = 1284,26 \text{ pm}$. IV(KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})_{\text{aromático}} = 3086,02$; $\nu(\text{C}-\text{H}) = 3030,65$; $\nu(o\text{-Py}) = 1582,64$; $\nu(\text{C}-\text{N}-\text{C}) = 1072,44$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 755,23$; Raman (cm^{-1}): $\nu(\text{Te}-\text{Cl}) = 268; 245; 155; 143$;

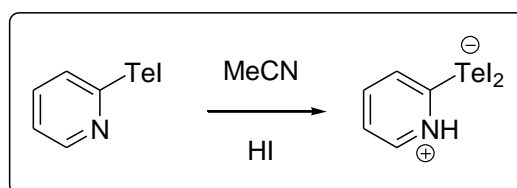
4.2.2.8. Síntese do composto **8** - *o*-PyHTeBr₂



Em um tubo de ensaio, adicionou-se 0,2430 mmol (100 mg) do ditelureto de 2-piridina solubilizado em cloreto de metileno (diclorometano) e, em seguida, adicionou-se lentamente, com o auxílio de uma pipeta, um excesso de ácido bromídrico concentrado (3 mL), de tal sorte que, formasse uma interface entre as duas soluções. Após quatro dias, cristais apropriados para difração de raios X em monocristal, foram coletados da solução mãe.

Propriedades: Cristais laranja claro estáveis ao ar; C₅H₅NTeBr₂ (366,51 g.mol⁻¹). Rendimento: 59% baseado no ditelureto de 2-piridina; P.F: 181,3-185 °C; Análise elementar: Teórico: C = 16,39%, H = 1,38%; N = 3,82%. Experimental: C = 17,05%, H = 1,45%; N = 3,91%. RMN ¹H (600 MHz, [D₆]DMSO, Me₄Si, 298K): δ = 8,79-8,56 (m, 1H), 8,35-8,20 (m, 1H), 7,98-7,77 (m, 1H), 7,50-7,38 (m, 1H). RMN ¹²⁵Te (600 MHz, [D₆]DMSO, (PhTe)₂, 298K): δ = 1100,95 ppm. IV (KBr, cm⁻¹): ν_s(C-H)_{aromático} = 3078,57; ν(C-H) = 3028,0; ν(*o*-Py) = 1580,77; ν(C-N-C) = 1092,71; δ_p(C=C-H) = 1036,86; δ_{fp}(C=C-H) = 748,44; Raman (cm⁻¹): ν(Te-Br) = 161; 125;

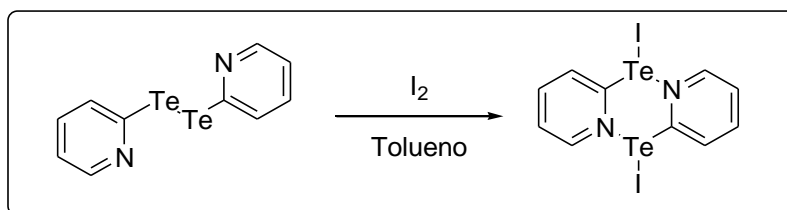
4.2.2.9. Síntese do composto **9** - *o*-PyHTel₂



Em um balão de uma boca sob agitação constante, adicionou-se 0,3139 mmol (100 mg) de iodeto de piridilertélio(II) e 10 mL de acetonitrila. A solução permaneceu turva e após 10 minutos de agitação, adicionou-se 10 gotas de ácido iodídrico concentrado, o qual proporcionou a imediata solubilização da solução. Esta foi mantida em agitação por mais 30 minutos e transferida para um tubo de ensaio. Após 2 dias, cristais vermelho escuro apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos da solução mãe.

Propriedades: Cristais laranja claro estáveis ao ar; $C_5H_5NTeI_2$ ($460,40 \text{ g.mol}^{-1}$).
 Rendimento: 71% baseado no *o*-PyTel; P.F: 203,7-208 °C; Teórico: C = 13,04%, H = 1,09%; N = 3,04% Experimental: C = 13,21%, H = 1,15%; N = 3,31%. RMN 1H (600 MHz, $[D_6]DMSO$, Me_4Si , 298K): δ = 8,71 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 8,66 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 8,28 (t, J = 8,3 Hz, 1H), 7,98 (t, J = 8,0 Hz, 1H), 5,58 (s, 1H). RMN ^{125}Te (600 MHz, $[D_6]DMSO$, $(PhTe)_2$, 298K): δ = 697,33 ppm. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu_s(C-H)_{aromático}$ = 3182,03; $\nu(C-H)$ = 3066,79; $\nu(o-Py)$ = 1592,67 ; $\nu_s(C=C)$ = 1573,09; $\delta_p(C=C-H)$ = 1073,59; $\delta_{fp}(C=C-H)$ = 746,20; $\delta_{fp}(C=C-C)$ = 453,66; Raman (cm^{-1}): $\nu(Te-I)$ = 156; 115;

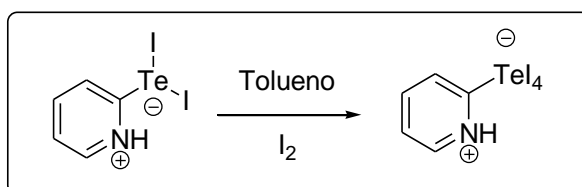
4.2.2.10. Síntese do composto **10** – *o*-PyTel



Em um balão de duas bocas previamente flambado sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,2430 mmol (100 mg) de ditelureto de 2-piridina solubilizado em tolueno seco. Após a completa dissolução do mesmo, adicionou-se gota a gota sob banho de gelo, com o auxílio de um funil de adição de líquidos, 1 mmol de iodo molecular (253,8 mg) solubilizado em tolueno seco. Após 30 minutos de agitação constante observou-se a precipitação do produto. O material de interesse, obtido da filtração da solução mãe, foi um precipitado vermelho escuro.

Propriedades: Pó vermelho escuro estável ao ar; C_5H_4NTeI ($332,50 \text{ g.mol}^{-1}$).
 Rendimento: 97% baseado no ditelureto de 2-piridina; P.F: $181,3-185 \text{ }^\circ\text{C}$;
 Análise elementar: Teórico: C = 18,06%, H = 1,21%; N = 4,21%. Experimental:
 C = 18,13%, H = 1,12%; N = 4,16%. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 3173,58$;
 $\nu(\text{C-H}) = 3063,46$; $\nu(\text{o-Py}) = 1642,37$; $\nu(\text{C=C})_s = 1571,81$; $\delta_p(\text{C=C-H}) =$
 $1073,50$; $\delta_{\text{Fp}}(\text{C=C-H}) = 754,52$ e $603,95$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C}) = 451,13$; $\nu(\text{Te-I}) = 155$;
 115 ;

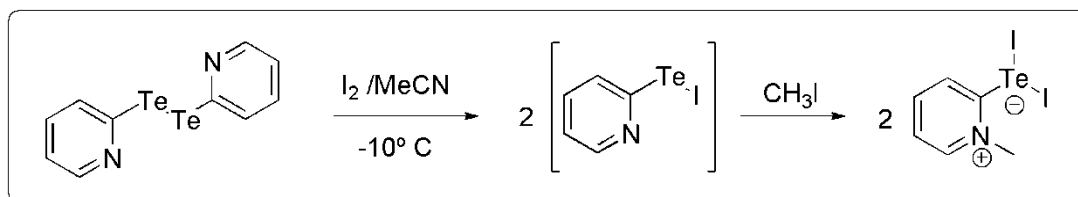
4.2.2.11. Síntese do composto **11** – *o*-PyHTeI₄



Em um balão de uma boca, adicionou-se 0,217 mmol (100 mg) do composto **9** solubilizado em tolueno. Após 5 minutos de agitação, adicionou-se 0,217 mmol (55,07 mg) de iodo molecular solubilizado em tolueno e manteve-se o sistema sob agitação por 2 horas. Após, a solução foi filtrada e passados 2 dias, obteve-se cristais apropriados para difração de raios X em monocristal da solução mãe.

Propriedades: Cristais marrom escuro estáveis ao ar; $C_5H_5NTeI_4$ ($714,32 \text{ g.mol}^{-1}$).
 Rendimento: 57,4% baseado no composto **9**; P.F: $191-195 \text{ }^\circ\text{C}$. Análise
 elementar: Teórico: C = 8,41%, H = 0,71%, N = 1,96%. Experimental: C =
 $8,53\%$, H = $0,76\%$, N = $2,10\%$. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CH})_{\text{aromático}} = 2978,09$; $\nu_s(\text{C=C})$
 $= 1558,48$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 786,96$; $\nu(\text{Te-I}) = 111$;

4.2.2.12. Síntese do composto **12** - *o*-PyMeTeI₂



Em um balão adicionou-se 0,243 mmol (100 mg) de [o-PyTe]₂ e 0,243 mmol (61,7 mg) de iodo molecular em acetonitrila sob banho de gelo para formação do monoiodeto de piridiltelúrio(II). Após 30 minutos de agitação, adicionou-se 2 mL de iodeto de metila e o sistema reacional foi mantido sob agitação por 1 hora. Passados 4 dias, cristais apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos da solução mãe.

Propriedades: Cristais vermelhos estáveis ao ar; C₆H₇NTeI₂ (474,54 g.mol⁻¹).
Rendimento: 27,6% baseado no ditelureto de 2-piridina; P.F: 228-232 °C;
Análise elementar: Teórico: C = 15,19%, H = 1,49%, N = 2,95%. Experimental: C = 15,31%, H = 1,25%, N = 2,93%. IV (KBr, cm⁻¹): ν(CH)_{aromático} = 2962,66; ν(C-H) = 2924,09; ν_s(C=C) = 1581,63; δ_{fp}(C=C-H) = 756,10; ν(Te-I) = 129; 108;

Tabela 4. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **1** e **2**.

	1	2
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₂ Cl ₃ N Te	C ₉ H ₁₂ Br ₃ N Te
Massa molar	368,15	501,53
Temperatura (K)	296(2) K	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrômico, $P2_12_12_1$	Monoclínico, $P2_1/c$
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	7,8729(7)	7,4523(5)
b (Å)	12,2769(10)	12,5292(10)
c (Å)	$c = 13,0144(12)$	14,6919(11)
α (°)	90	90
β (°)	90	99,671(4)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1257,90(19)	1352,31(17)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 1,944	4; 2,463
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	2,965 mm ⁻¹	11,030
$F(000)$	704	920
Tamanho do cristal (mm)	0,190 x 0,138 x 0,122	0,166 x 0,150 x 0,125
Região de varredura angular θ (°)	2,281 a 30,102°	2,149 a 30,054
Região de varredura dos índices		
	$-10 \leq h \leq 11$	$-10 \leq h \leq 10$
	$-17 \leq k \leq 15$	$-16 \leq k \leq 17$
	$-18 \leq l \leq 18$	$-20 \leq l \leq 18$
Número de reflexos coletados	18427	20650
Número de reflexos independentes [R(int)]	3675 [0,0284]	3910 [0,0324]
Integralidade da medida	99,6 %	99,2 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,8789 e 0,7863	0,3781 e 0,2674
Dados/restrições/parâmetros	3675 / 0 / 129	3910 / 0 / 129
Goodness-of-fit em F^2	1,045	1,039
Índices R finais [$h > 2\sigma(I)$]		
	$R_1 = 0,0197$	$R_1 = 0,0322$
	$wR_2 = 0,0395$	$wR_2 = 0,0691$
Índices R (todos os dados)*		
	$R_1 = 0,0220$	$R_1 = 0,0485$
	$wR_2 = 0,0403$	$wR_2 = 0,0745$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,333 e -0.593	0,785 e -1.393

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

Tabela 5. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **3** e **4**.

	3	4
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₂₄ I ₆ N ₂ Te ₂	C ₉ H ₁₃ Cl ₂ N Te
Massa molar	1284,99	333,70
Temperatura (K)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> -1	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	9,6971(3)	13,127(2)
<i>b</i> (Å)	12,5486(3)	8,8745(14)
<i>c</i> (Å)	13,6438(3)	10,8956(16)
α (°)	75,1610(10)	90
β (°)	82,192(2)	109,388(6)
γ (°)	68,121(2)	90
Volume (Å ³)	1487,77(7)	1197,3(3)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 2,868	4; 1,851
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	8,195	2,889
<i>F</i> (000)	1136	640
Tamanho do cristal (mm)	0,530 x 0,480 x 0,350	0,341 x 0,207 x 0,124
Região de varredura angular θ (°)	1,546 a 30,641	2,824 a 30,644
Região de varredura dos índices	-13 $\leq h \leq$ 13 -17 $\leq k \leq$ 17 -19 $\leq l \leq$ 19	-18 $\leq h \leq$ 15 -12 $\leq k \leq$ 12 -15 $\leq l \leq$ 15
Número de reflexos coletados	43671	38223
Número de reflexos independentes [R(int)]	9091 [0,0445]	3678 [0,0261]
Integralidade da medida	100 %	99,8 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,3702 e 0,1166	0,8192 e 0,5755
Dados/restrições/parâmetros	9091 / 0 / 253	3678 / 0 / 122
Goodness-of-fit em F^2	1,040	1,022
Índices <i>R</i> finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0339$ $wR_2 = 0,0846$	$R_1 = 0,0221$ $wR_2 = 0,0410$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0459$ $wR_2 = 0,0919$	$R_1 = 0,0322$ $wR_2 = 0,0444$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1.508 e -1.216	0,427 e -0,603

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

Tabela 6. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **5** e **6**.

	5	6
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₃ Br ₂ N Te	C ₉ H ₁₃ I ₂ N Te
Massa molar	422,62	516,60
Temperatura (K)	296(2)	103(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Triclínico, <i>P</i> -1
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	13,3459(7)	8,4103(5)
<i>b</i> (Å)	9,0250(5)	8,5150(5)
<i>c</i> (Å)	11,1268(7)	9,4422(6)
α (°)	90	78,473(2)
β (°)	109,310(2)	81,596(2)
γ (°)	90	85,311(2)
Volume (Å ³)	1264,79(13)	654,47(7)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,219	2; 2,621
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	8,631	6,953
<i>F</i> (000)	784	464
Tamanho do cristal (mm)	0,293 x 0,287 x 0,200	0,311 x 0,077 x 0,075
Região de varredura angular θ (°)	1,617 a 30,527	2,221 a 30,593
Região de varredura dos índices	-13 $\leq h \leq$ 19 -12 $\leq k \leq$ 12 -15 $\leq l \leq$ 15	-12 $\leq h \leq$ 12 -12 $\leq k \leq$ 12 -13 $\leq l \leq$ 12
Número de reflexos coletados	30590	36061
Número de reflexos independentes [R(int)]	3862 [0,0377]	3988 [0,0541]
Integralidade da medida	100 %	99,4 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-emírica
Transmissão mínima e máxima	0,7461 e 0,5467	0,7461 e 0,2325
Dados/restrições/parâmetros	3862 / 0 / 122	3988 / 0 / 123
Goodness-of-fit em F^2	1,195	1,305
Índices <i>R</i> finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0254$ $wR_2 = 0,0666$	$R_1 = 0,0279$ $wR_2 = 0,0711$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0353$ $wR_2 = 0,0805$	$R_1 = 0,0281$ $wR_2 = 0,0712$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,545 e -1,156	1,268 e -1,849

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

Tabela 7. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **7** e **8**.

	7	8
Fórmula molecular	C ₅ H ₅ Cl ₂ N Te	C ₅ H ₅ Br ₂ N Te
Massa molar	277,60	366,52
Temperatura (K)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> -1	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	7,3782(7)	9,2226(2)
<i>b</i> (Å)	7,8627(7)	10,9250(3)
<i>c</i> (Å)	8,3959(8)	17,1180(4)
α (°)	68,817(5)	90
β (°)	68,460(4)	99,7560(10)
γ (°)	63,353(5)	90
Volume (Å ³)	393,44(7)	1699,81(7)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 2,343	8; 2,864
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	4,370	12,820
<i>F</i> (000)	256	1312
Tamanho do cristal (mm)	0,270 x 0,158 x 0,157	0,586 x 0,252 x 0,168
Região de varredura angular θ (°)	2,684 a 34,449	2,221 a 31,013
Região de varredura dos índices	-11 $\leq h \leq$ 11 -12 $\leq k \leq$ 12 -13 $\leq l \leq$ 13	-12 $\leq h \leq$ 13 -15 $\leq k \leq$ 14 -23 $\leq l \leq$ 24
Número de reflexos coletados	7378	46382
Número de reflexos independentes [R(int)]	3190 [0,0147]	4809 [0,0273]
Integralidade da medida	98,9 %	99,8 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,7549 e 0,5307	1.0000 e 0.4000
Dados/restrições/parâmetros	3190 / 0 / 82	4809 / 0 / 164
Goodness-of-fit em F^2	1,045	1,034
Índices <i>R</i> finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0201$ $wR_2 = 0,0454$	$R_1 = 0,0203$ $wR_2 = 0,0404$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0233$ $wR_2 = 0,0466$	$R_1 = 0,0318$ $wR_2 = 0,0432$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,558 e -0,514	0,639 e -0,627

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

Tabela 8. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **9** e **10**.

	9	10
Fórmula molecular	C ₅ H ₅ I ₂ N Te	C ₅ H ₄ I N Te
Massa molar	460,50	332,59
Temperatura (K)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Triclínico, <i>P</i> -1
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	6,8582(3)	7,8884(2)
<i>b</i> (Å)	9,3794(5)	9,5883(3)
<i>c</i> (Å)	14,3041(7)	11,0980(4)
α (°)	90	71,0000(10)
β (°)	90,134(2)	81,3880(10)
γ (°)	90	73,7680(10)
Volume (Å ³)	920,12(8)	760,45(4)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 3,324	4; 2,905
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	9,868	7,874
<i>F</i> (000)	800	584
Tamanho do cristal (mm)	0,537 x 0,208 x 0,048	0,281 x 0,099 x 0,067
Região de varredura angular θ (°)	2,597 a 30,525	1,945 a 30,568
Região de varredura dos índices	-9 $\leq h \leq$ 9 -13 $\leq k \leq$ 13 -15 $\leq l \leq$ 20	-11 $\leq h \leq$ 11 -13 $\leq k \leq$ 13 -15 $\leq l \leq$ 15
Número de reflexos coletados	8924	28854
Número de reflexos independentes [R(int)]	2648 [0,0362]	4617 [0,0236]
Integralidade da medida	98,0 %	99,5 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	1,0000 e 0,6094	0,8131 e 0,4076
Dados/restrições/parâmetros	2648 / 0 / 82	4617 / 0 / 145
Goodness-of-fit em F^2	0,992	1,053
Índices <i>R</i> finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0286$ $wR_2 = 0,0595$	$R_1 = 0,0243$ $wR_2 = 0,0484$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0422$ $wR_2 = 0,0650$	$R_1 = 0,0359$ $wR_2 = 0,0518$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,905 e -0,818	0,792 e -1,157

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

Tabela 9. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **11** e **12**.

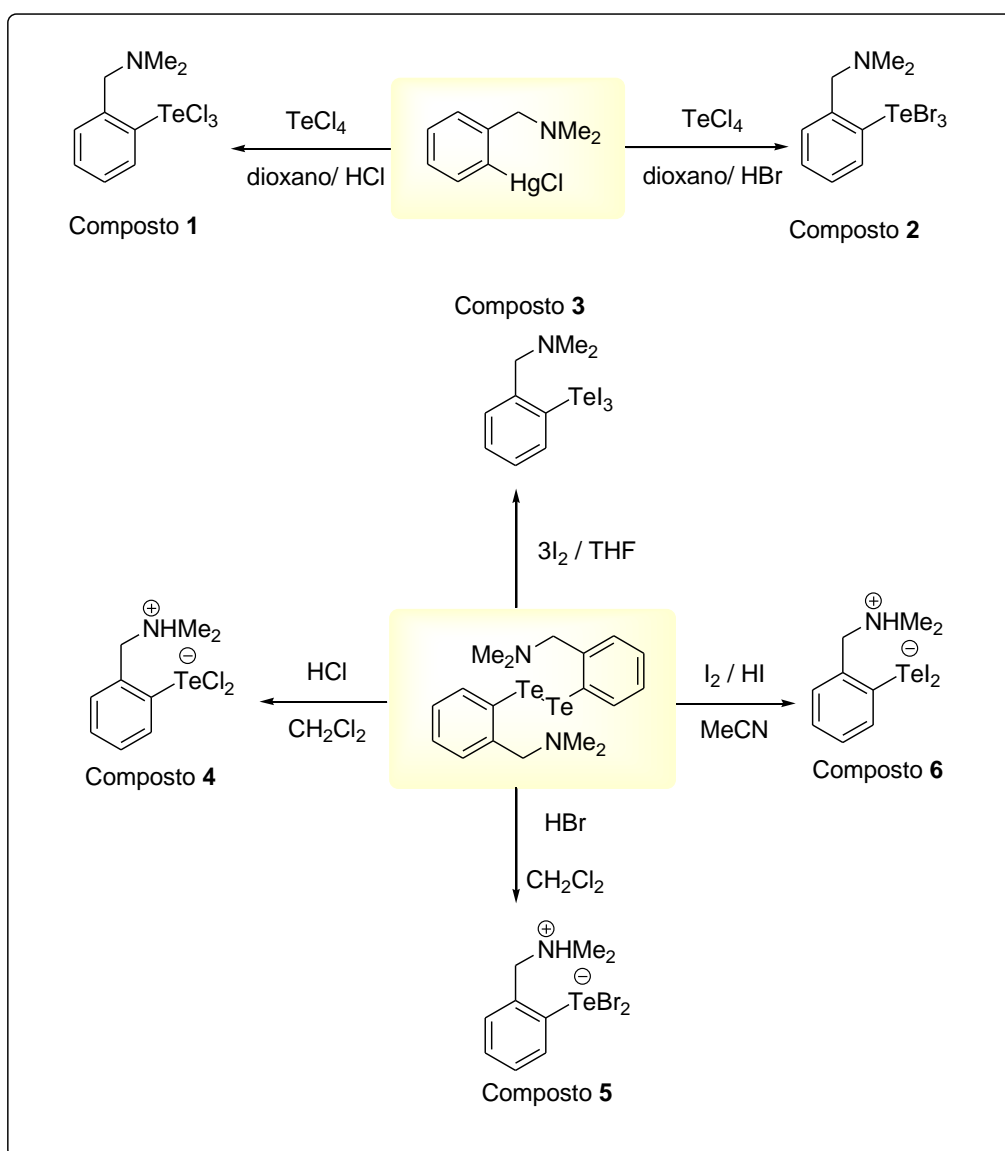
	11	12
Fórmula molecular	C ₅ H ₅ I ₄ N Te	C ₆ H ₇ I ₂ N Te
Massa molar	714,30	474,53
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrômbico, <i>Pnma</i>	Monoclínico, <i>P2₁/c</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	8,4509(3)	12,5472(10)
<i>b</i> (Å)	13,7121(4)	9,7513(7)
<i>c</i> (Å)	10,8838(4)	8,7689(6)
α (°)	90	90
β (°)	90	101,186(2)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1261,21(7)	1052,51(13)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 3,762	4; 2,995
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	12,103	8,632
<i>F</i> (000)	1224	832
Tamanho do cristal (mm)	0,143 x 0,093 x 0,06	0,720 x 0,250 x 0,106
Região de varredura angular θ (°)	2,389 a 30,512	2,665 a 30,546
Região de varredura dos índices	-12 $\leq h \leq$ 11 -16 $\leq k \leq$ 19 -15 $\leq l \leq$ 15	-17 $\leq h \leq$ 17 -13 $\leq k \leq$ 13 -11 $\leq l \leq$ 12
Número de reflexos coletados	17045	19989
Número de reflexos independentes [R(int)]	1988 [0,0363]	3228 [0,0320]
Integralidade da medida	99,6 %	99,9 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,7461 e 0,5947	0,7461 e 0,2982
Dados/restrições/parâmetros	1988 / 0 / 50	3228 / 0 / 119
Goodness-of-fit em F^2	1,131	1,249
Índices <i>R</i> finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0276$ $wR_2 = 0,0563$	$R_1 = 0,0231$ $wR_2 = 0,0513$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0363$ $wR_2 = 0,0584$	$R_1 = 0,0261$ $wR_2 = 0,0519$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,919 e -1,576	0,703 e -1,992

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

CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. HALETOS DE TELÚRIO DERIVADOS DA *N,N*-DIMETILBENZILAMINA

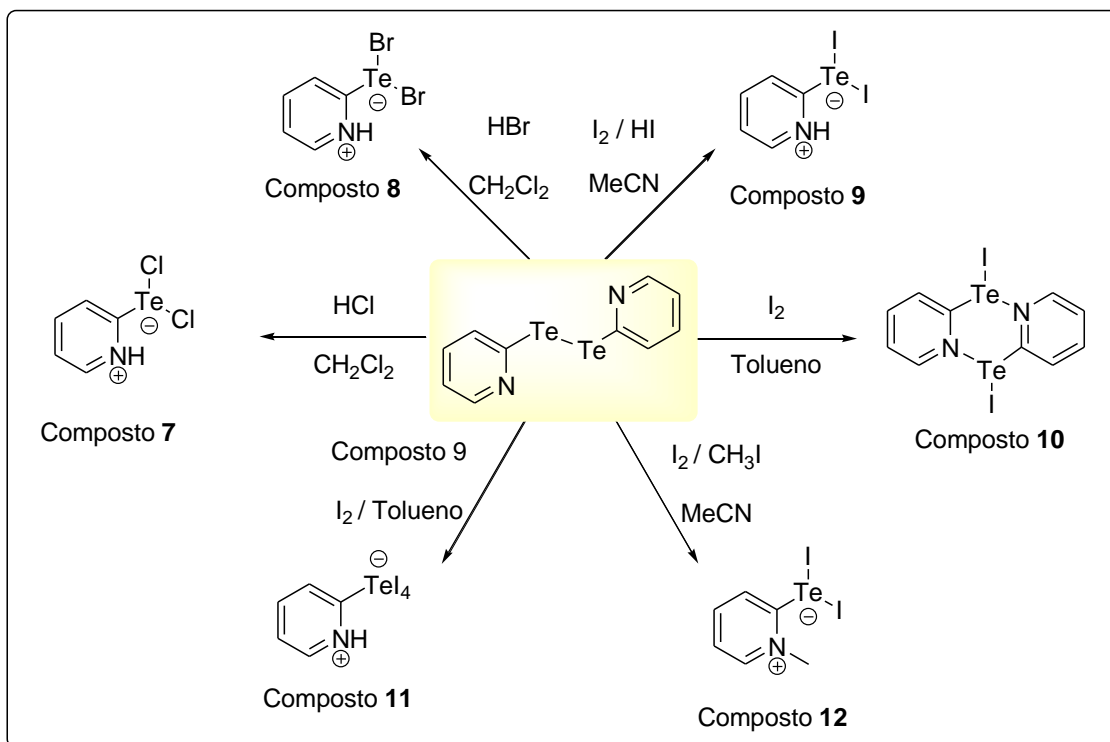
Os compostos **1** e **2** foram obtidos pela reação do tetracloreto de telúrio com o respectivo organomercúrio em dioxano segundo metodologia descrita na literatura¹⁸. Os compostos de **3** a **6** foram sintetizados utilizando-se o ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) com diferentes fontes de halogênio. No esquema 4, estão representados resumidamente os compostos obtidos bem como os reagentes utilizados.



Esquema 4. Esquema dos compostos obtidos derivados da *N,N*-dimetilbenzilamina.

5.2. HALETOS DE TELÚRIO DERIVADOS DO DITELURETO DE 2-PIRIDINA

Os compostos de **7** a **12** foram obtidos de reações do ditelureto de 2-piridina com diferentes fontes de halogênio. No esquema 5 estão representados os compostos obtidos bem como os reagentes utilizados.



Esquema 5. Esquema dos compostos obtidos derivados do ditelureto de 2-piridina.

5.3. ANÁLISE ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS OBTIDOS

Tendo em vista a utilização das abreviações “E” para calcogênios e “X” para halogênios, deste ponto em diante será empregado o termo AL_nP_m no lugar de AX_nE_m , utilizado pela teoria de repulsão dos elétrons da camada de valência, como forma de expressar o número de ligantes (L) conectados a um átomo central (A) que possua pares de elétrons não ligantes (P).

Os valores de raio atômico de Van der Waals²⁸ utilizados para discutir ligações secundárias e interações entre os elementos são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Raios atômicos de Van der Waals dos átomos de telúrio, cloro, bromo, iodo e nitrogênio e soma dos raios atômicos de Van der Waals dos mesmos. Tabela adaptada da literatura.

Elementos	Raio atômico de Van der Waals (Å)	$\Sigma_{\text{Raio VdW}}$ (Å)
Te	2,08	4,16
Cl	1,78	3,56
Br	1,87	3,74
I	2,13	4,26
N	1,60	3,20
Te...Cl	-	3,86
Te...Br	-	3,95
Te...I	-	4,21
Te...N	-	3,14

5.3.1. Composto 1 - *o*-DmbaTeCl₃

O composto **1**, *o*-DmbaTeCl₃, foi obtido a partir da reação do tetracloreto de telúrio com a *N,N*-dimetilbenzilamina em dioxano e posterior adição de um excesso de ácido clorídrico. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de gangorra, já que o composto é do tipo AL₄P (onde A=Átomo central, L=Ligantes conectados ao átomo central e P=Pares de elétrons não ligantes) conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Porém, considerando a ligação coordenada de 2,4061(27) Å presente entre o átomo de telúrio e o átomo de nitrogênio, observa-se uma geometria de pirâmide de base quadrada, sendo o composto do tipo AL₅P. A figura 11 mostra a geometria do átomo de telúrio com e sem a presença de ligações secundárias.

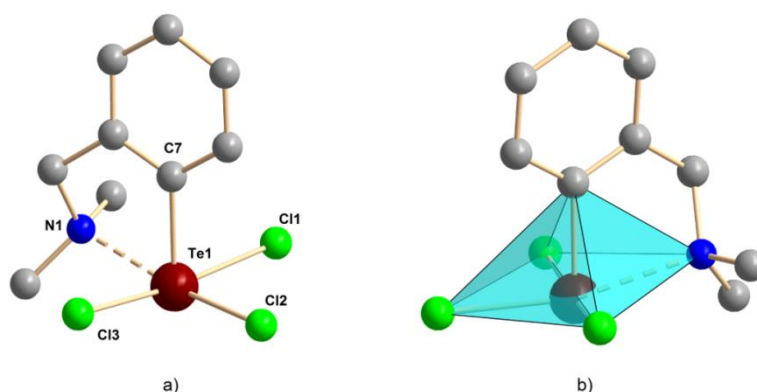


Figura 11. (a) Projeção da estrutura do composto **1**. (b) Representação do poliedro de coordenação piramidal quadrático considerando a ligação coordenada Te...N. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(7)	2,114(2)	C(7)-Te(1)-N(1)	76,00(10)
Te(1)-N(1)	2,406(3)	C(7)-Te(1)-Cl(2)	92,66(9)
Te(1)-Cl(2)	2,4500(9)	N(1)-Te(1)-Cl(2)	167,03(6)
Te(1)-Cl(3)	2,4662(9)	C(7)-Te(1)-Cl(3)	87,08(8)
Te(1)-Cl(1)	2,5337(9)	N(1)-Te(1)-Cl(3)	84,98(7)
		Cl(2)-Te(1)-Cl(3)	88,23(4)
		C(7)-Te(1)-Cl(1)	85,64(8)
		N(1)-Te(1)-Cl(1)	95,12(7)
		Cl(2)-Te(1)-Cl(1)	90,18(4)
		Cl(3)-Te(1)-Cl(1)	172,46(3)

Devido ao seu empacotamento no estado sólido, o composto **1** exibe também interações Te...Cl de 3,7419(9) Å, estas fazem com que o composto exiba um comportamento pseudo-polimérico cujo o crescimento unidimensional em *Zigue-Zague* dá-se ao longo do eixo cristalográfico *a* como mostra a figura 12.

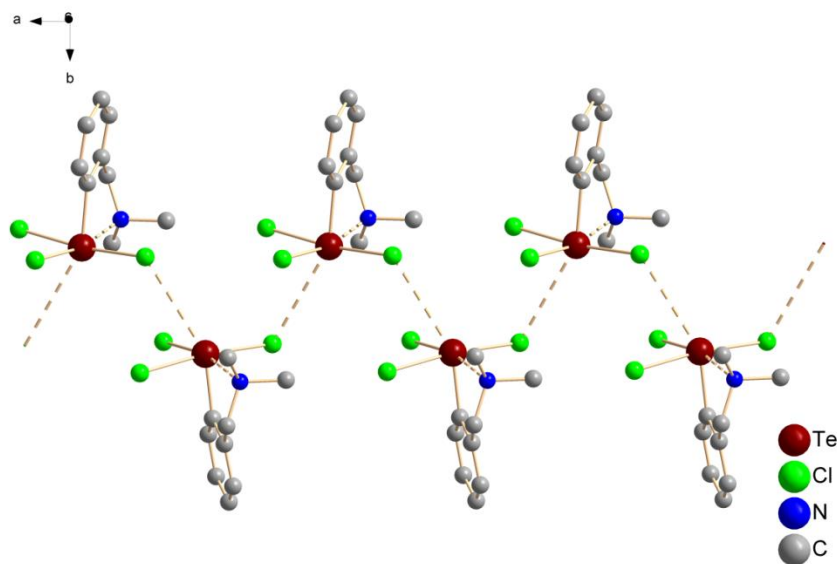


Figura 12. Representação do crescimento pseudo-polimérico do composto **1** na direção cristalográfica *a*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto **1** cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$, número 19 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os

operadores de simetria contidos no grupo especial $P2_12_12_1$ são mostrados na figura 13a e na figura 13b é mostrada a representação da cela unitária do composto **1**.

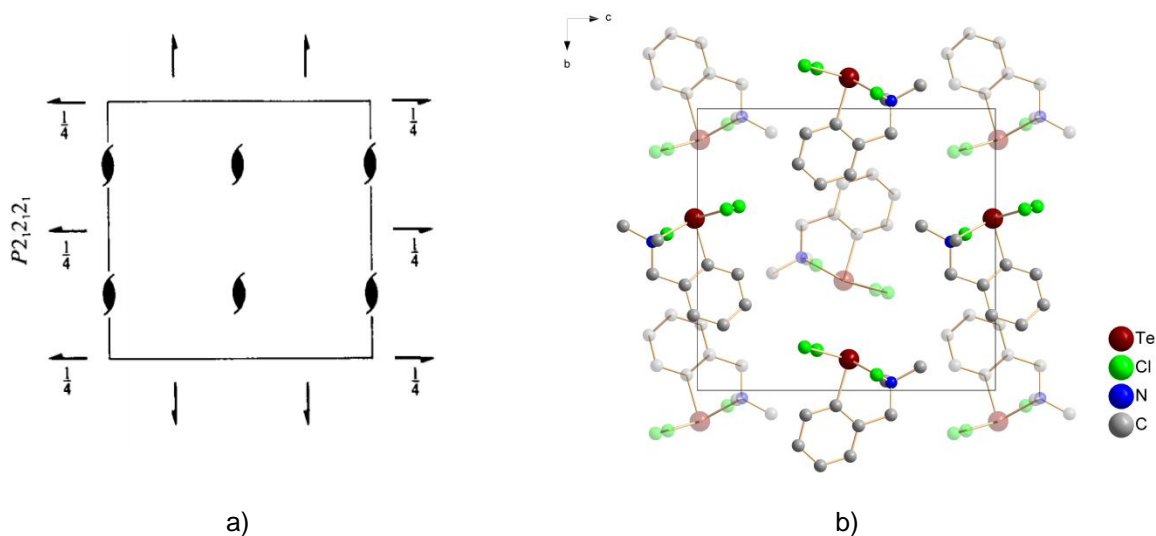


Figura 13. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_12_12_1$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **1** na direção cristalográfica [100]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.2. Composto 2 - *o*-DmbaTeBr₃

O composto **2**, *o*-DmbaTeBr₃, foi obtido a partir da reação do tetracloreto de telúrio com a *N,N*-dimetilbenzilamina em dioxano e posterior adição de um excesso de ácido bromídrico. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de gangorra, já que o composto é do tipo AL₄P conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Porém, considerando a ligação coordenada de 2,4335(32) Å presente entre o átomo de telúrio e o átomo de nitrogênio, observa-se um composto do tipo AL₅P com uma geometria de pirâmide de base quadrada. A figura 14 mostra a geometria do átomo de telúrio com a presença da ligação coordenada.

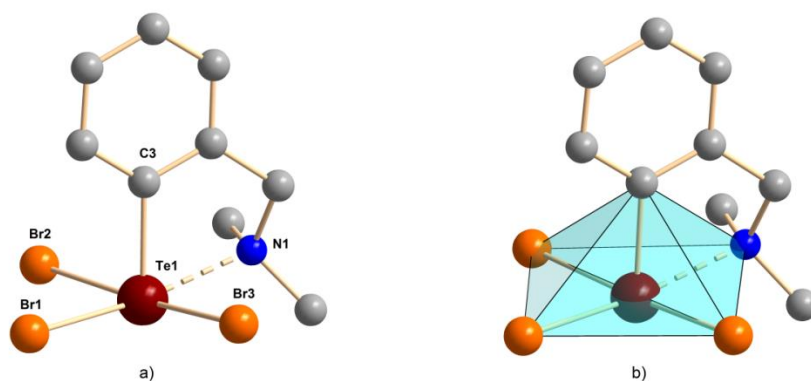


Figura 14. (a) Projeção da estrutura do composto **2**. (b) Representação do poliedro de coordenação piramidal quadrático considerando a ligação coordenada Te...N. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 12. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(3)	2,116(3)	C(3)-Te(1)-N(1)	75,92(13)
Te(1)-N(1)	2,434(3)	C(3)-Te(1)-Br(1)	95,36(10)
Te(1)-Br(1)	2,5966(5)	N(1)-Te(1)-Br(1)	170,53(7)
Te(1)-Br(3)	2,6477(5)	C(3)-Te(1)-Br(3)	88,62(10)
Te(1)-Br(2)	2,7072(6)	N(1)-Te(1)-Br(3)	86,75(8)
		Br(1)-Te(1)-Br(3)	89,381(19)
		C(3)-Te(1)-Br(2)	87,03(10)
		N(1)-Te(1)-Br(2)	94,66(8)
		Br(1)-Te(1)-Br(2)	88,48(2)
		Br(3)-Te(1)-Br(2)	174,954(18)

O composto **2** exibe também ligações secundárias Te...Br com um comprimento de 3,5645(6) Å. A presença dessas ligações secundárias faz com que o composto exiba um comportamento pseudo-dimérico como mostrado na figura 15.

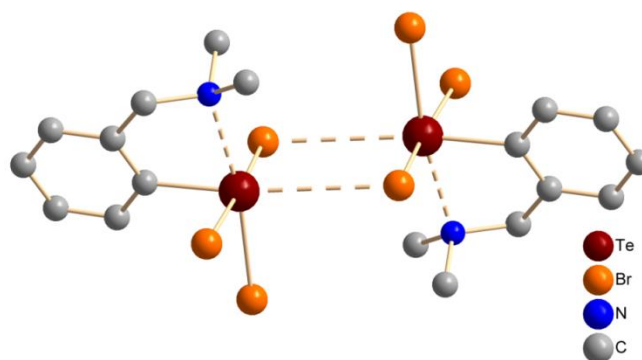


Figura 15. Representação da estrutura pseudo-dimérica do composto **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto **2** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, número 14 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ são mostrados na figura 16a e na figura 16b é mostrada a representação da cela unitária do composto **2**.

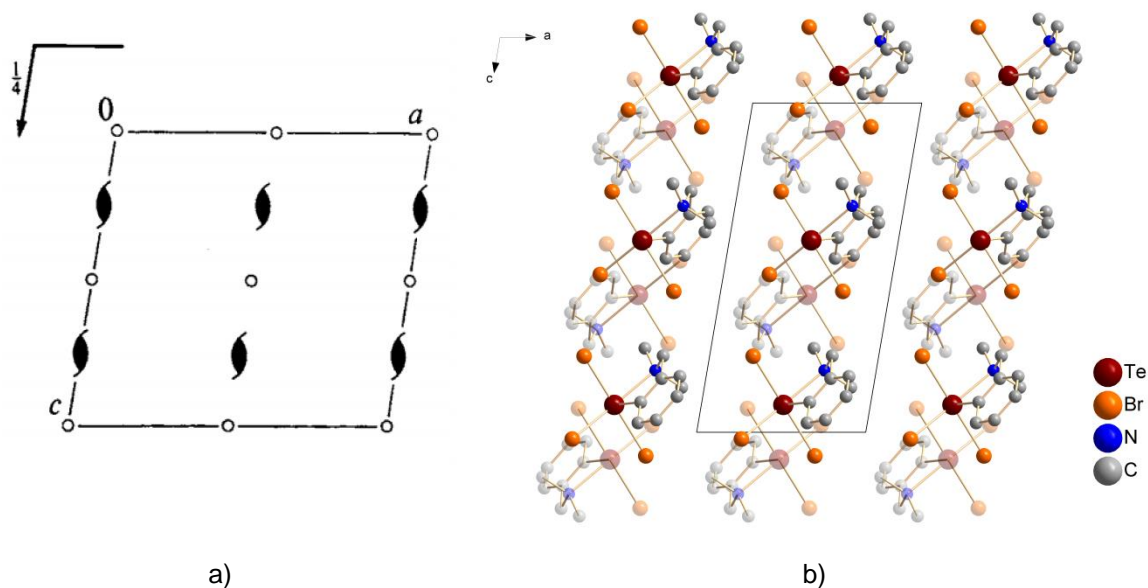


Figura 16. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **2** na direção cristalográfica [010]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.3. Composto 3 - *o*-DmbaTeI₃

O composto **3** foi obtido da reação do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) com iodo molecular em tetraidrofurano. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de gangorra, já que o composto é do tipo AL₄P conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Porém, considerando a ligação coordenada de 2,4587(41) Å presente entre o átomo de telúrio e o átomo de nitrogênio, observa-se um composto do tipo AL₅P com uma geometria de pirâmide de base quadrada. A figura 17 mostra a geometria do átomo de telúrio levando em consideração a ligação coordenada.

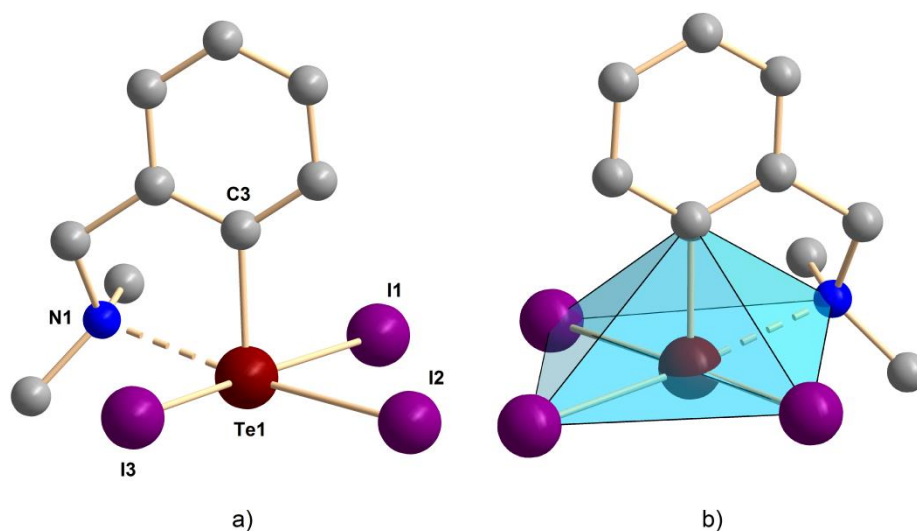


Figura 17. (a) Projeção da estrutura do composto **3**. (b) Representação do poliedro de coordenação piramidal quadrático considerando a ligação coordenada Te...N. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 13. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **3**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
I(1)-Te(1)	2,8898(4)	C(3)-Te(1)-N(1)	75,37(14)
I(3)-Te(1)	3,0149(4)	C(3)-Te(1)-I(2)	97,46(11)
Te(1)-C(3)	2,133(4)	N(1)-Te(1)-I(2)	172,50(8)
Te(1)-N(1)	2,458(4)	C(3)-Te(1)-I(1)	88,42(11)
Te(1)-I(2)	2,8184(4)	N(1)-Te(1)-I(1)	88,58(9)

I(2)-Te(1)-I(1)	89,051(14)
C(3)-Te(1)-I(3)	88,62(11)
N(1)-Te(1)-I(3)	95,57(9)
I(2)-Te(1)-I(3)	86,308(12)
I(1)-Te(1)-I(3)	174,126(15)

O composto **3** exibe também ligações secundárias Te \cdots I de 3,6862(6) Å que fazem com que o composto comporte-se como um pseudo-dímero e, devido ao empacotamento no estado sólido, exibe também interações I \cdots I entre 3,8440(6) e 3,9098(5) Å que fazem com que ocorra um comportamento pseudo-polimérico tridimensional desta estrutura pseudo-dimérica. Para uma melhor compreensão, a figura 18 mostra o crescimento da estrutura supramolecular em duas figuras, as quais utilizam apenas duas direções cristalográficas.

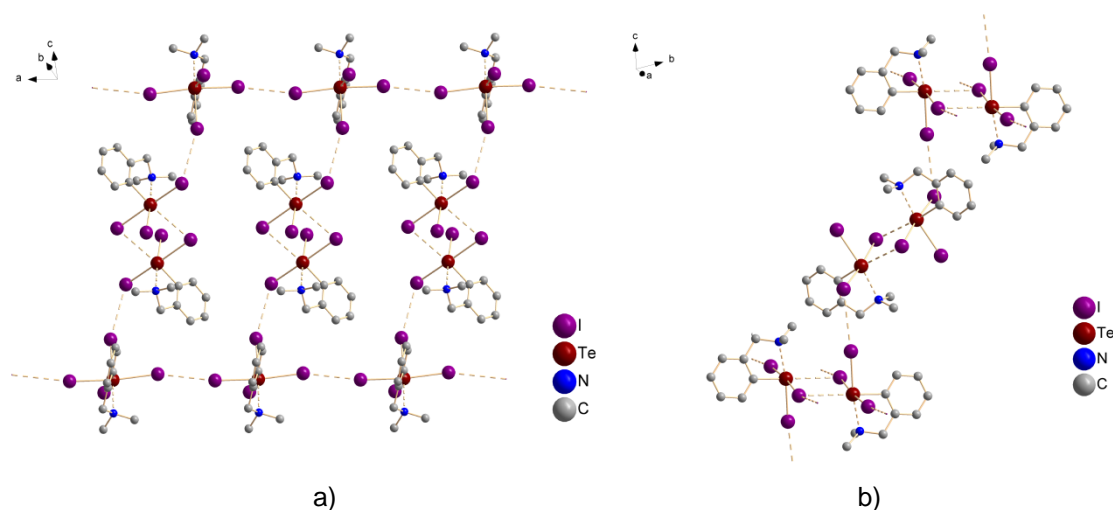


Figura 18. (a) Representação do crescimento da estrutura pseudo-polimérica do composto **3** em direção aos eixos cristalográficos *a* e *c*. (b) Representação do crescimento da estrutura pseudo-polimérica do composto **3** em direção aos eixos cristalográficos *b* e *c*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto **3** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial *P*-1, número 2 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial *P*-1 são mostrados na figura 19a e na figura 19b é mostrada a representação da cela unitária do composto **3**.

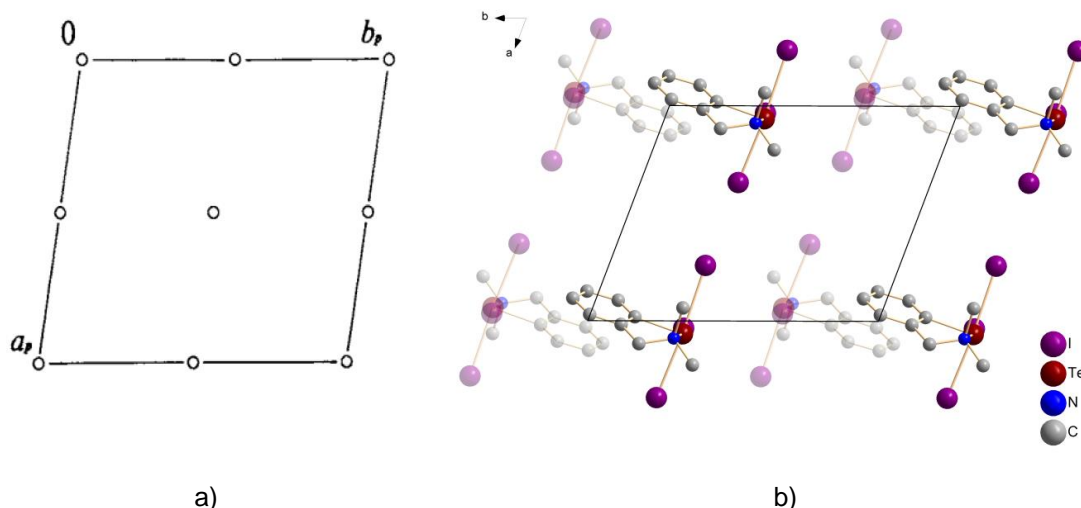


Figura 19. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial *P*-1 extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **3** na direção cristalográfica [001]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.4. Composto 4 - *o*-DmbaHTeCl₂

O composto **4** foi obtido da reação do ditelureto bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) com ácido clorídrico em diclorometano. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T, já que o composto é do tipo AL₃P₂ conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Observa-se também uma ligação de hidrogênio clássica intramolecular cujas distâncias são de 2,2841(2) Å Cl⋯H (hidrogênio-aceptor), 3,1007(2) Å (doador-aceptor) e um ângulo de 174,194° (doador-H-aceptor). É importante mencionar também a presença de uma interação Te⋯Cl de 2,6685(7) Å em decorrência do empacotamento do composto no estado sólido, esta última que, faz com que o átomo de telúrio adote uma geometria quadrática do tipo AL₄P₂ formando uma estrutura pseudo-polimérica unidimensional em forma de *zigue-zague* cujo crescimento dá-se ao longo do eixo cristalográfico *b* como mostrada na figura 20b com o átomo de telúrio adotando uma geometria quadrática.

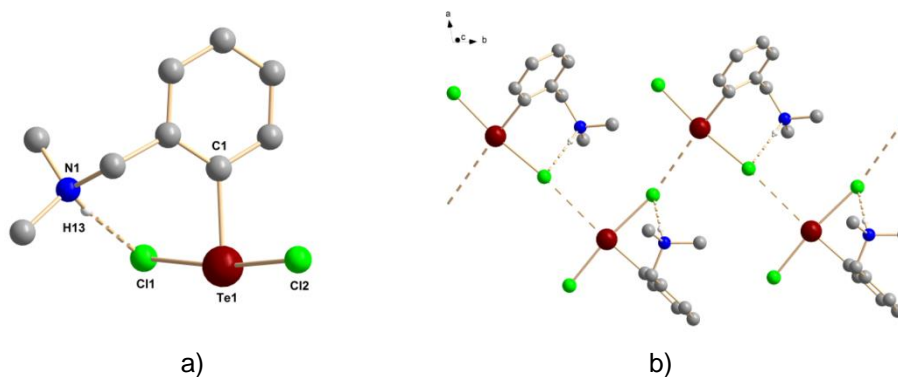


Figura 20. (a) Projeção da estrutura do composto **4**. (b) Representação do crescimento da estrutura pseudo-polimérica do composto **4** ao longo do eixo cristalográfico *b*. Os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono foram omitidos para maior clareza.

Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(1)	2,1230(17)	C(1)-Te(1)-Cl(2)	87,71(5)
Te(1)-Cl(2)	2,5183(6)	C(1)-Te(1)-Cl(1)	85,19(5)
Te(1)-Cl(1)	2,7021(6)	Cl(2)-Te(1)-Cl(1)	172,802(17)

O composto **4** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, número 14 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ são mostrados na figura 21a e na figura 21b é mostrada a representação da cela unitária do composto **4**.

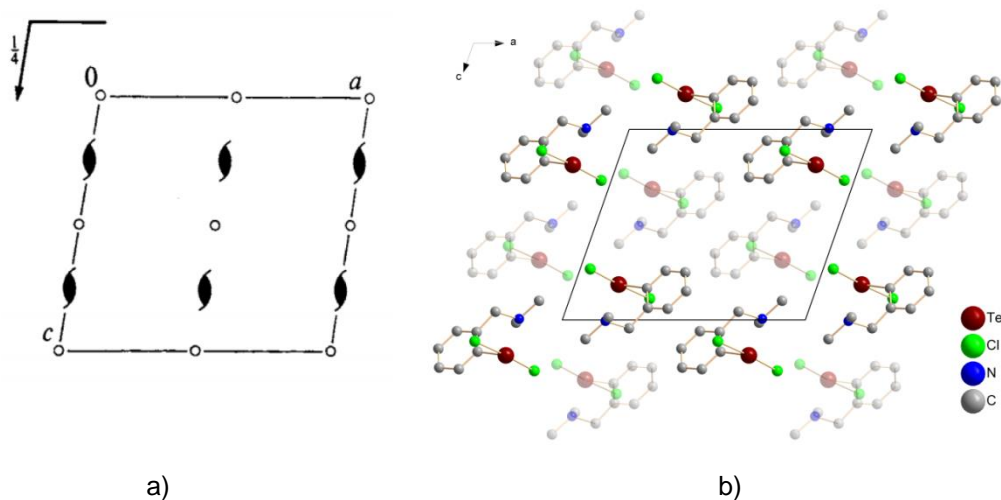


Figura 21. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **4** na direção cristalográfica [010]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.5. Composto 5 - *o*-DmbaHTeBr₂

O composto **5**, isoestrutural ao composto **4**, foi obtido da reação do ditelureto bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) com ácido bromídrico em diclorometano. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T, já que o composto é do tipo AL₃P₂ conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Observa-se também uma ligação de hidrogênio clássica intramolecular cujas distâncias são de 2,5436(3) Å Br...H (hidrogênio-aceptor), 2,2720(2) Å (doador-aceptor) e um ângulo de 170,00° (doador-H-aceptor). É importante salientar também a presença de interações Te...Br de 3,6928(4) Å por decorrência do empacotamento do composto no estado sólido, esta última que, faz com que o átomo de telúrio adote uma geometria quadrática do tipo AL₄P₂ e induz a formação de uma estrutura pseudo-polimérica unidimensional em forma de *zigue-zague* cujo crescimento dá-se ao longo do eixo cristalográfico *b* como mostrada na figura 22b com o átomo de telúrio adotando uma geometria quadrática.

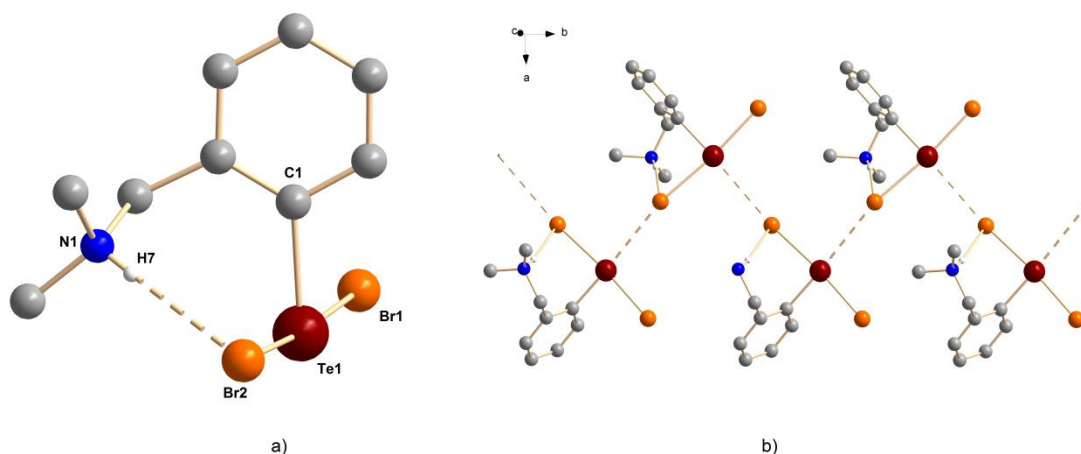


Figura 22. (a) Projeção da estrutura do composto **5**. (b) Representação do crescimento da estrutura pseudo-polimérica do composto **5** ao longo do eixo cristalográfico *b*. Os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono foram omitidos para maior clareza.

Tabela 15. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(1)	2,132(3)	C(1)-Te(1)-Br(1)	87,97(7)
Te(1)-Br(1)	2,6791(4)	C(1)-Te(1)-Br(2)	86,16(7)

O composto **5** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, número 14 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ são mostrados na figura 23a e na figura 23b é mostrada a representação da cela unitária do composto **5**.

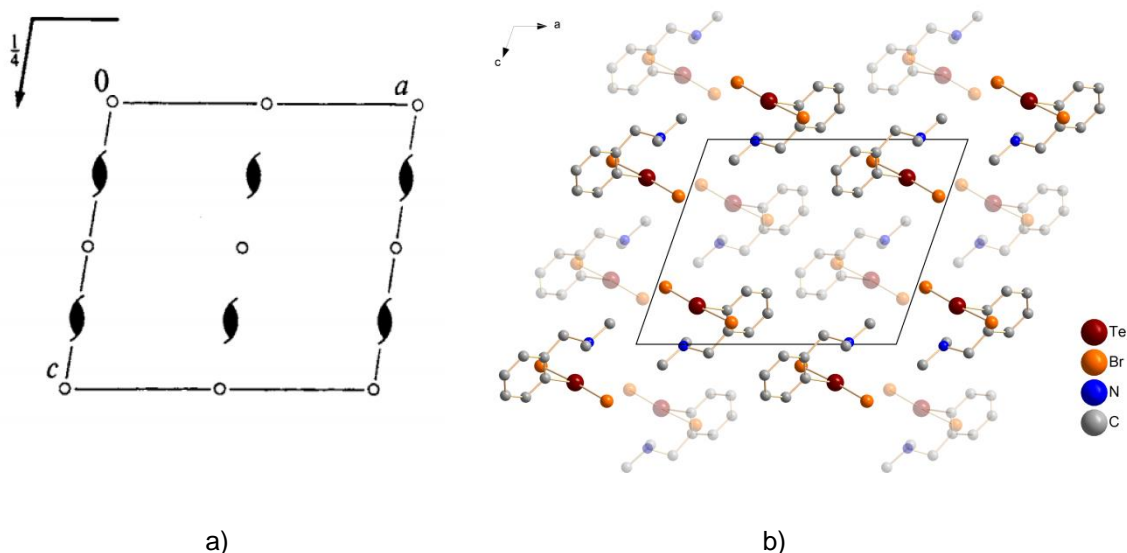


Figura 23. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **5** na direção cristalográfica $[010]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.6. Composto 6 - *o*-DmbaHTel₂

O composto **6** foi obtido da reação do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) com iodo molecular e ácido iodídrico em acetonitrila. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T, já que o composto é do tipo AL_3P_2 conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Observa-se também uma ligação de hidrogênio clássica intramolecular cujas distâncias são de 2,6205(5) Å I...H (hidrogênio-aceptor), 3,4926(2) Å (doador-aceptor) e um ângulo de 172,005° (doador-H-aceptor). É importante salientar também a presença de interações Te...I de 3,7524(7) Å e

I...I de 4,0782(4) Å por decorrência do empacotamento do composto no estado sólido. Devido a essas interações, observa-se que o átomo de telúrio adota uma geometria quadrática distorcida do tipo AL_4P_2 formando uma rede pseudo-polimérica unidimensional cujo crescimento dá-se ao longo do eixo cristalográfico *c* como mostra a figura 24b. Embora os compostos **4** e **5** sejam isoestruturais, o mesmo não é observado para o composto **6**. Isso provavelmente se deve ao fato do mesmo possuir interações I...I, que não eram observadas anteriormente, e estas fazem com que o composto cristalice em um sistema cristalino diferente dos seus análogos com cloro e bromo.

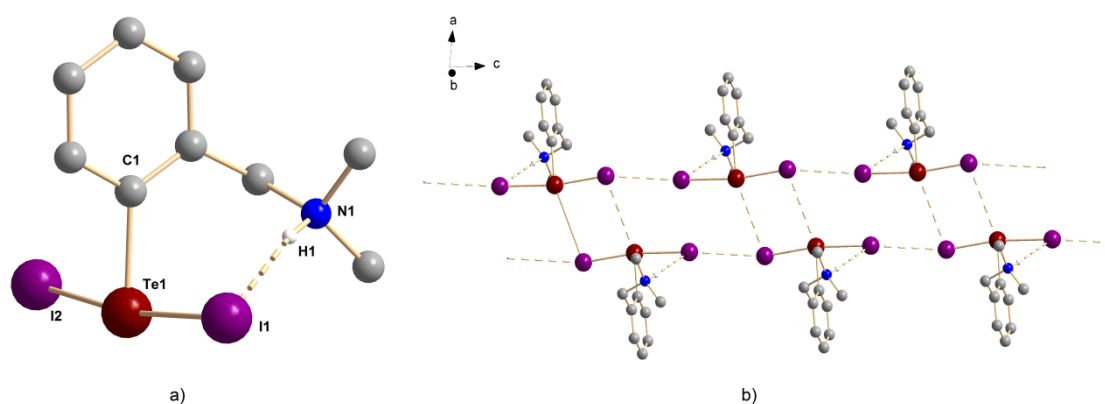


Figura 24. (a) Projeção da estrutura do composto **6**. (b) Projeção da estrutura pseudo-polimérica do composto **6** considerando as interações Te...I e I...I.

Tabela 16. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(1)	2,136(3)	C(1)-Te(1)-I(2)	87,71(8)
Te(1)-I(2)	2,8692(3)	C(1)-Te(1)-I(1)	84,40(8)
Te(1)-I(1)	3,0782(3)	I(2)-Te(1)-I(1)	172,034(10)

O composto **6** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial *P*-1, número 2 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial *P*-1 são mostrados na figura 25a e na figura 25b é mostrada a representação da cela unitária do composto **6**.

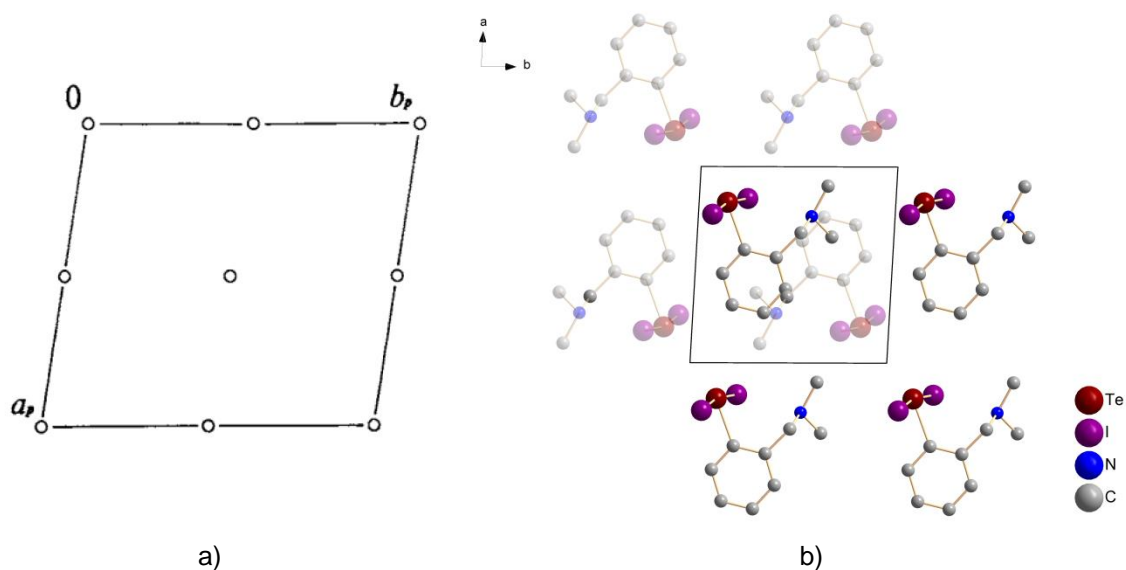


Figura 25. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $P-1$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **6** na direção cristalográfica $[001]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.7. Composto 7 - α -PyHTeCl₂

O composto **7** foi obtido da reação do ditelureto de 2-piridina com ácido clorídrico em diclorometano. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T, já que o composto é do tipo AL_3P_2 conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Observa-se também uma ligação de hidrogênio clássica intramolecular cujas distâncias são de 2,4101(9) Å $Cl \cdots H$ (hidrogênio-aceptor), 3,0477(2) Å (doador-aceptor) e um ângulo de 131,396° (doador-H-aceptor). É importante também salientar que devido ao empacotamento do composto no estado sólido, observa-se a presença de interações $Te \cdots Cl$ de 3,7524(7) Å. Devido a essas interações $Te \cdots Cl$, o átomo de telúrio adota uma geometria quadrática distorcida do tipo AL_4P_2 e observa-se a formação de uma estrutura pseudo-dimérica como mostrada na figura 26b com o átomo de telúrio adotando uma geometria quadrática.

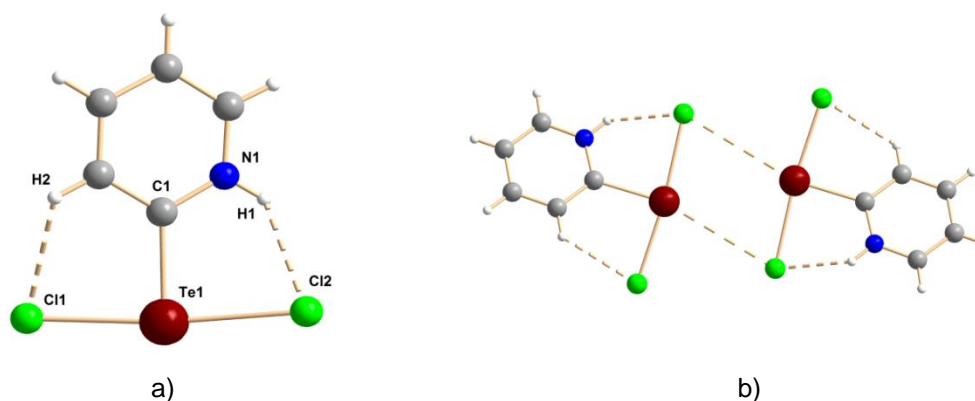


Figura 26. (a) Projeção da estrutura do composto **7**. (b) Projeção da estrutura pseudo-dimérica do composto **7** considerando as interações Te...Cl.

Tabela 17. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **7**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(1)	2,1246(15)	C(1)-Te(1)-Cl(1)	88,29(4)
Te(1)-Cl(1)	2,5100(5)	C(1)-Te(1)-Cl(2)	85,77(4)
Te(1)-Cl(2)	2,6012(6)	Cl(1)-Te(1)-Cl(2)	173,824(16)

O composto **7** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P-1$, número 2 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P-1$ são mostrados na figura 27a e na figura 27b é mostrada a representação da cela unitária do composto **7**.

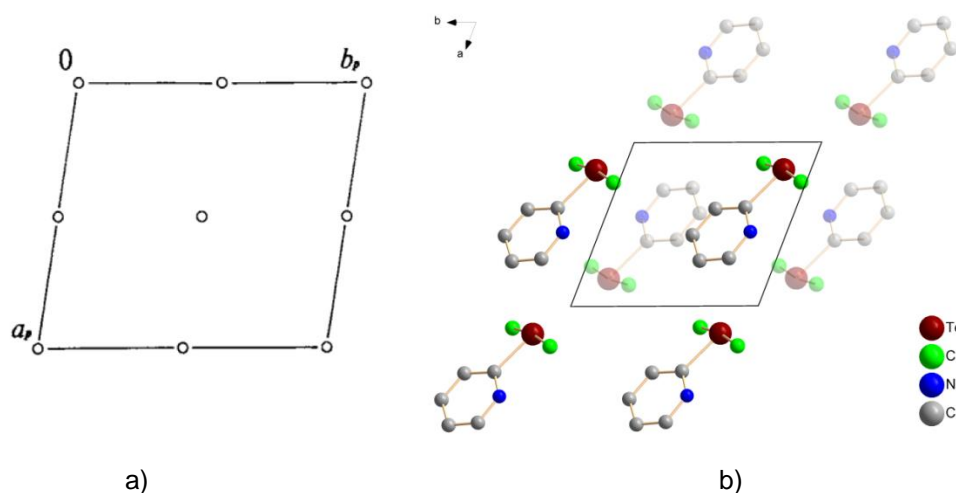


Figura 27. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $P-1$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **7** na direção cristalográfica [001]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.8. Composto 8 - o-PyHTeBr₂

O composto **8** foi obtido da reação do ditelureto de 2-piridina com ácido bromídrico em diclorometano. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T, já que o composto é do tipo AL₃P₂ conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Observa-se também uma ligação de hidrogênio clássica intramolecular cujas distâncias são de 2,4646(3) Å Br⋯H (hidrogênio-aceptor), 3,1389(2) Å (doador-aceptor) e um ângulo de 135,884° (doador-H-aceptor). É importante salientar também que por decorrência do empacotamento do composto no estado sólido, observa-se a presença de interações Te⋯Br de 3,5930(4) e 3,6052(4) Å. Devido a essas interações Te⋯Br, o átomo de telúrio adota uma geometria quadrática distorcida do tipo AL₄P₂ e observa-se a formação de uma estrutura pseudo-dimérica como mostrada na figura 28b com o átomo de telúrio adotando uma geometria quadrática.

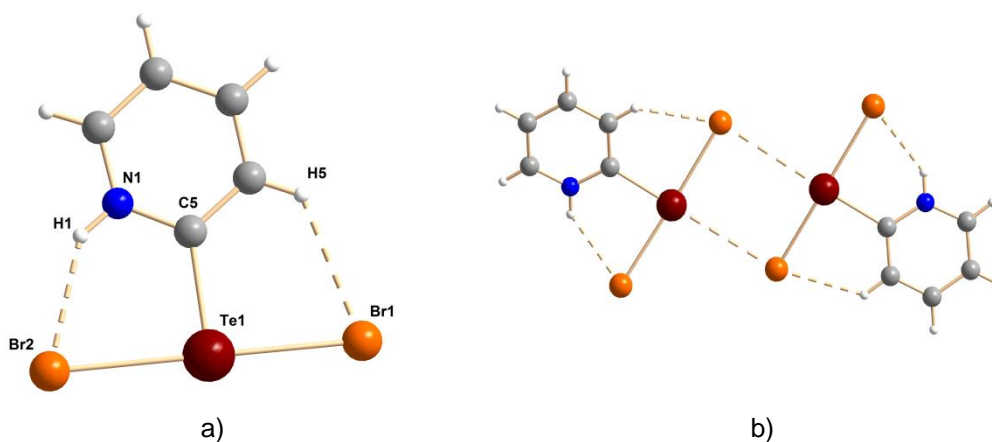


Figura 28. (a) Projeção da estrutura do composto **8**. (b) Projeção da estrutura pseudo-dimérica do composto **8** considerando as interações Te⋯Br.

Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **8**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(5)	2,138(2)	C(5)-Te(1)-Br(2)	87,76(6)
Te(1)-Br(2)	2,7026(3)	C(5)-Te(1)-Br(1)	90,28(6)
Te(1)-Br(1)	2,7338(3)	Br(2)-Te(1)-Br(1)	177,899(10)

O composto **8** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, número 14 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ são mostrados na figura 29a e na figura 29b é mostrada a representação da cela unitária do composto **8**.

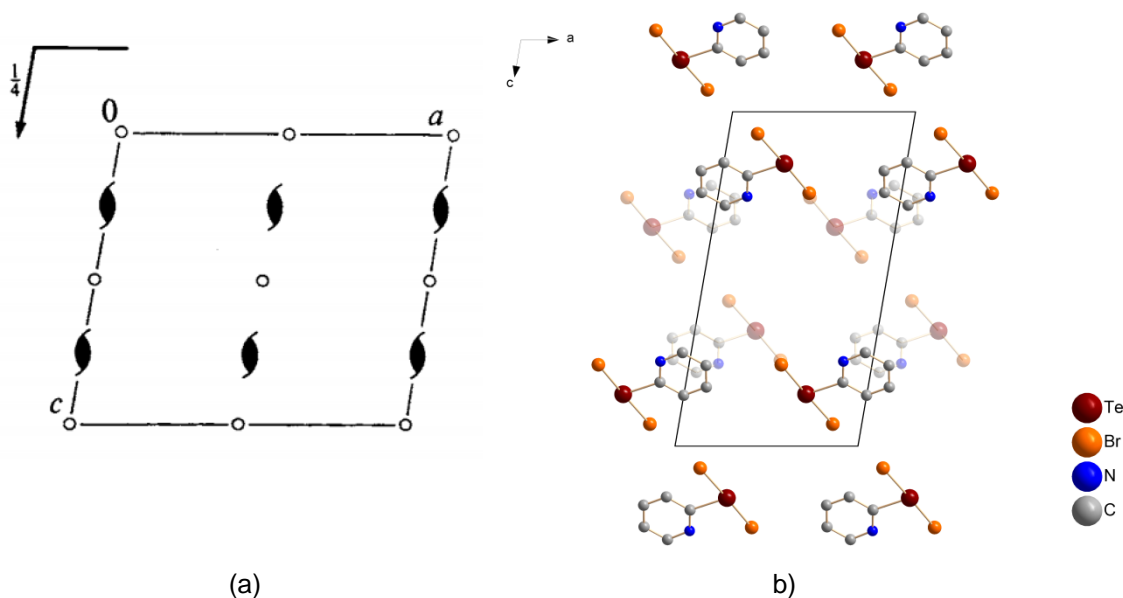


Figura 29. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **8** na direção cristalográfica [010]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.9. Composto **9** - *o*-PyHTel₂

O composto **9** foi obtido da reação do ditelureto de 2-piridina com iodo elementar e ácido iodídrico em MeCN. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T, já que o composto é do tipo AL_3P_2 conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Devido ao empacotamento do composto no estado sólido, observa-se também interações $Te \cdots I$ de 3,5930(4) e 3,6052(4) Å e $I \cdots I$ de 4,2664(4) Å. Devido a essas interações, o átomo de telúrio adota uma geometria quadrática distorcida e observa-se a formação de uma estrutura pseudo-polimérica, cujo crescimento bidimensional dá-se ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *b* como mostrada na figura 30b com o átomo de telúrio adotando uma geometria quadrática. É

importante salientar que diferente dos compostos **7** e **8**, o composto **9** não exibe ligações de hidrogênio e isso reflete diretamente no posicionamento ortogonal do anel aromático em relação às ligações iodo-telúrio-iodo.

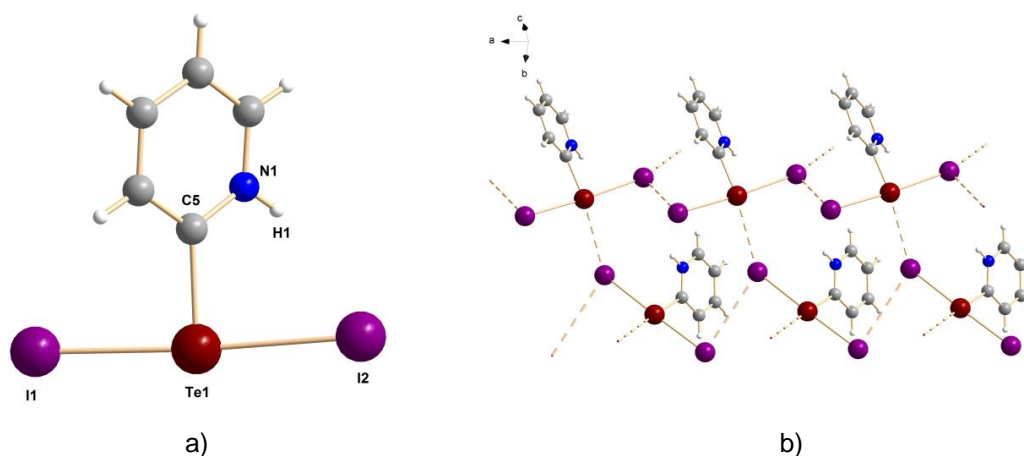


Figura 38. (a) Projeção da estrutura do composto **9**. (b) Projeção da estrutura pseudo-polimérica do composto **9** considerando as interações Te...I e I...I.

Tabela 19. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **9**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(5)	2,137(4)	C(5)-Te(1)-I(1)	89,90(11)
Te(1)-I(1)	2,9091(4)	C(5)-Te(1)-I(2)	86,77(11)
Te(1)-I(2)	2,9910(4)	I(1)-Te(1)-I(2)	176,569(12)

O composto **9** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, número 14 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/n$ são mostrados na figura 31a e na figura 31b é mostrada a representação da cela unitária do composto **9**.

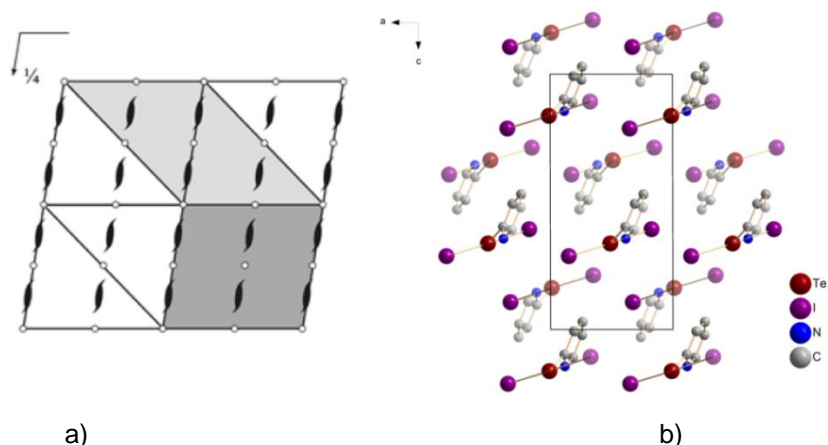


Figura 31. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/n$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **9** na direção cristalográfica [010]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.10. Composto **10** – [*o*-PyTeI]₂

O composto **10** foi obtido da reação do ditelureto de 2-piridina com iodo molecular em tolueno sob banho de gelo. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T, já que o composto é do tipo AL_3P_2 conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Nota-se também que o par de elétrons não ligante do átomo de nitrogênio realiza uma ligação coordenada com um átomo de telúrio, cujo comprimento está entre 2,3950(22) e 2,4486(35) Å, com os orbitais vazios do átomo de telúrio e, desta forma observa-se a formação de um dímero como mostra a figura 32.

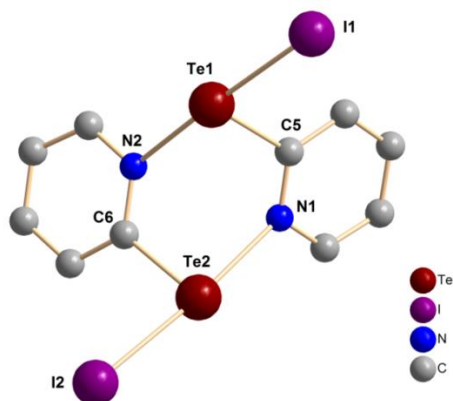


Figura 32. Projeção da estrutura dimérica do composto **10**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Observa-se também a formação de uma estrutura supramolecular pseudo-polimérica tridimensional devido à presença de interações $\text{Te}\cdots\text{I}$ de 4,0145(3) Å e $\text{I}\cdots\text{I}$ de 4,0385(5) Å por decorrência do empacotamento do composto no estado sólido. Para uma melhor compreensão, a figura 33 mostra o crescimento da estrutura supramolecular em duas figuras, as quais utilizam apenas duas direções cristalográficas.

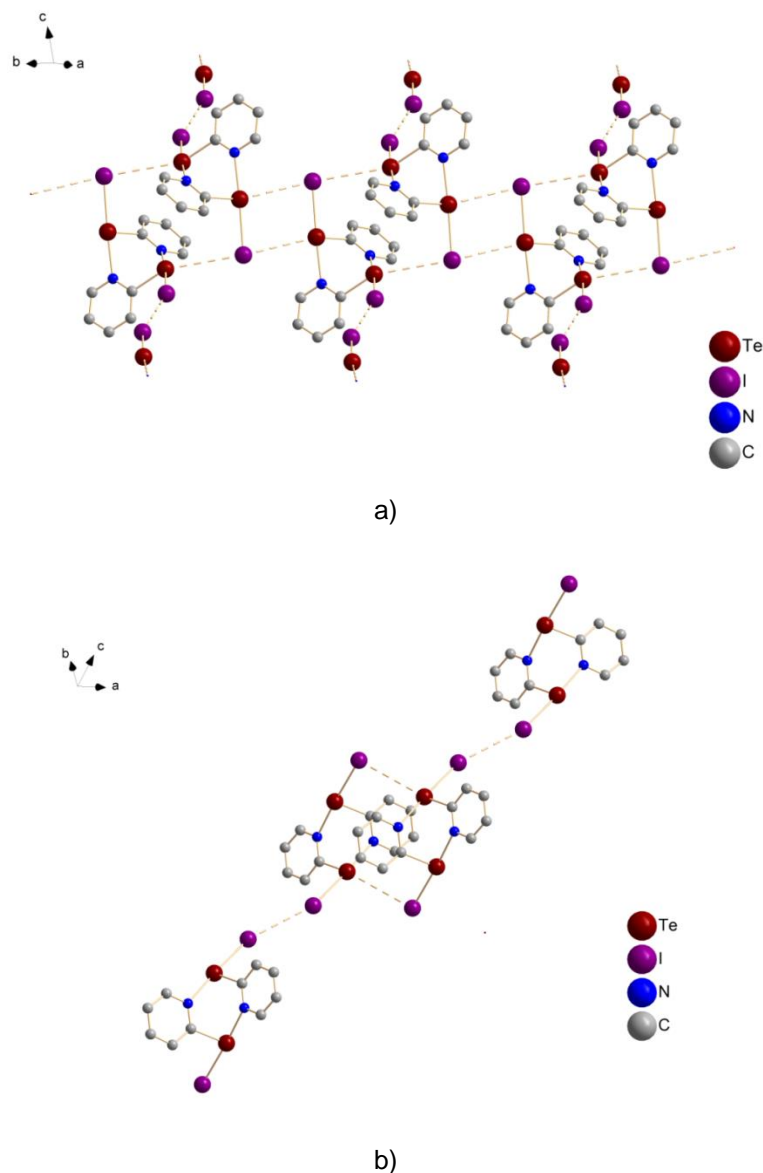


Figura 33. (a) Representação do crescimento da estrutura pseudo-polimérica do composto **10** nas direções cristalográficas *b* e *c*. (b) Representação do crescimento da estrutura pseudo-polimérica do composto **10** nas direções cristalográficas *a* e *b*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 20. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **10**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(5)	2,130(3)	N(2)-Te(1)-I(1)	176,47(6)
Te(1)-N(2)	2,395(3)	N(1)-Te(2)-I(2)	175,01(6)
Te(1)-I(1)	2,8520(3)	C(6)-Te(2)-I(2)	92,19(8)
Te(2)-C(6)	2,126(3)	C(5)-Te(1)-I(1)	92,24(8)
Te(2)-N(1)	2,448(3)	C(5)-Te(1)-N(2)	84,27(10)
Te(2)-I(2)	2,8263(3)	C(6)-Te(2)-N(1)	82,82(10)

O composto **10** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *P*-1, número 2 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial *P*-1 são mostrados na figura 34a e na figura 34b é mostrada a representação da cela unitária do composto **10**.

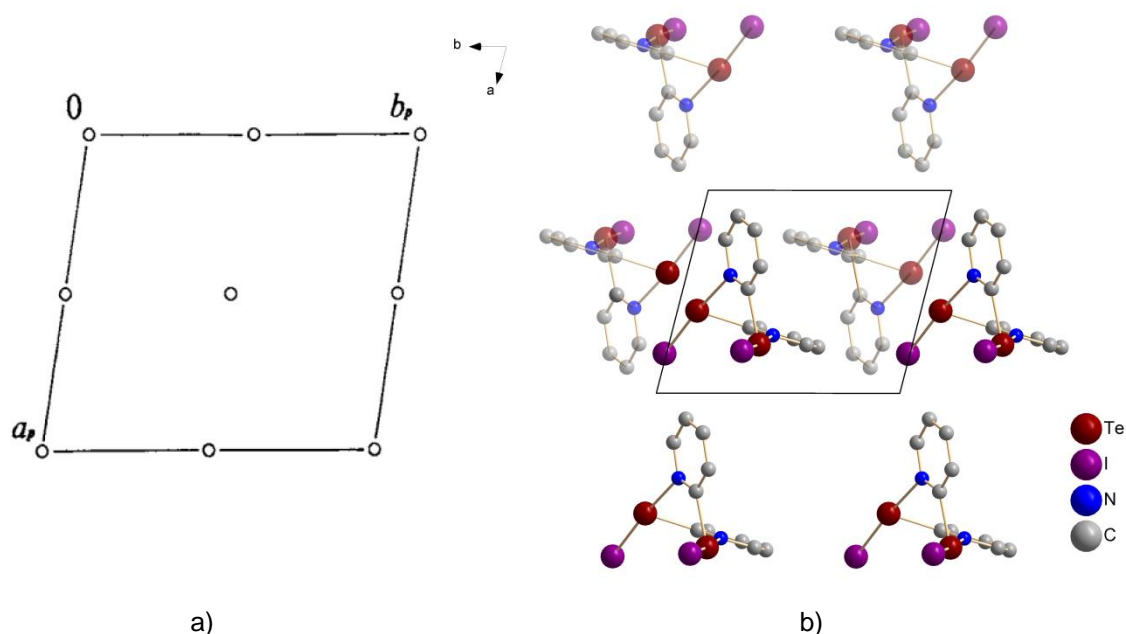


Figura 34. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial *P*-1 extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **10** na direção cristalográfica [001]. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.11. Composto 11 – *o*-PyHTel₄

O composto **11** foi obtido da reação do composto **9** com iodo molecular em tolueno. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria de pirâmide de base quadrada já que o composto é do tipo AL₅P conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Devido ao empacotamento do composto no estado sólido, observam-se interações Te⋯I de 3,9663(4) Å que fazem com que o composto apresente um comportamento pseudo-polimérico unidimensional cujo crescimento dá-se em *zigue-zague* ao longo do eixo cristalográfico *a* (figura 35c). A figura 35 mostra a projeção da estrutura do composto **11**.

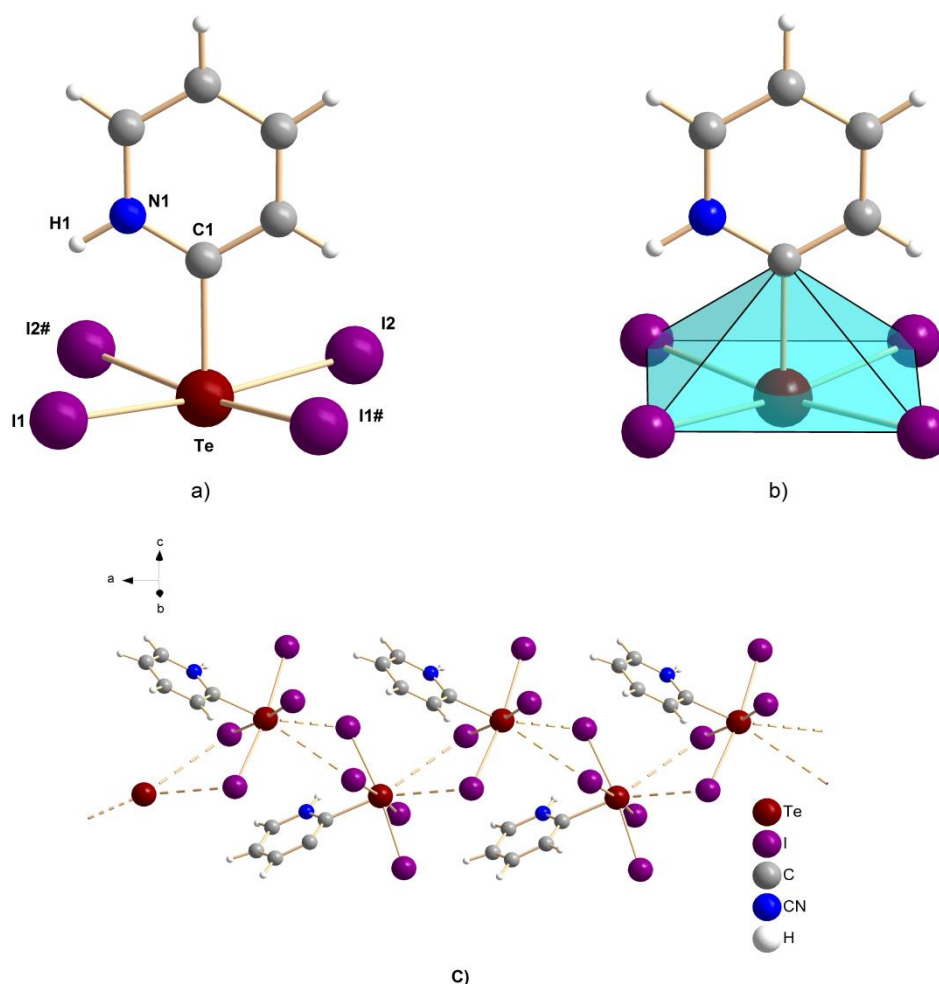


Figura 35. (a) Representação da projeção do composto **11**. (b) Representação do poliedro de coordenação piramidal quadrático para o átomo de telúrio. (c) Representação das interações intermoleculares Te⋯I do composto **11**.

Tabela 21. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **11**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te-C(1)	2,181(6)	C(1)-Te-I(1)	86,87(13)
Te-I(1)	2,9117(4)	C(1)-Te-I(1)#1	86,87(13)
Te-I(1)#1	2,9117(4)	I(1)-Te-I(1)#1	86,940(17)
Te-I(2)	2,9199(4)	C(1)-Te-I(2)	86,46(13)
Te-I(2)#1	2,9199(4)	I(1)-Te-I(2)	173,148(16)
		I(1)#1-Te-I(2)	91,117(9)
		C(1)-Te-I(2)#1	86,46(12)
		I(1)-Te-I(2)#1	91,115(9)
		I(1)#1-Te-I(2)#1	173,148(16)
		I(2)-Te-I(2)#1	90,051(16)

5.3.11.1 Tratamento da desordem na estrutura do composto 11

Devido a simetria do composto **11** o átomo de nitrogênio da piridina encontra-se desordenado nas duas posições adjacentes ao carbono ligado ao átomo de telúrio (*orto*), visto que apenas metade da molécula compõe a unidade assimétrica do composto, sendo a outra metade gerada pela operação de simetria $x, 1,5-y, z$. Para resolver esta desordem refinou-se esta posição como sendo 50% ocupada por um átomo de carbono e 50% por um átomo de nitrogênio (figura 36) utilizando o comando PART 1 e PART 2 no arquivo *.ins* bem como o comando EXYZ.

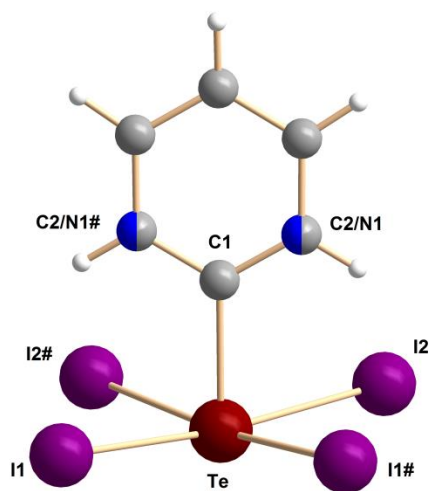


Figura 36. (a) Representação da desordem na estrutura do composto **11**. Os átomos de C2 e N1 possuem ocupância de 50% e os átomos C2# e N1# possuem ocupância de 50%. Os átomos I1# e I2# são gerados pela operação de simetria $x, 1,5-y, z$.

O composto **11** cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $Pnma$, número 62 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial $Pnma$ são mostrados na figura 37a e na figura 37b é mostrada a representação da cela unitária do composto **11**.

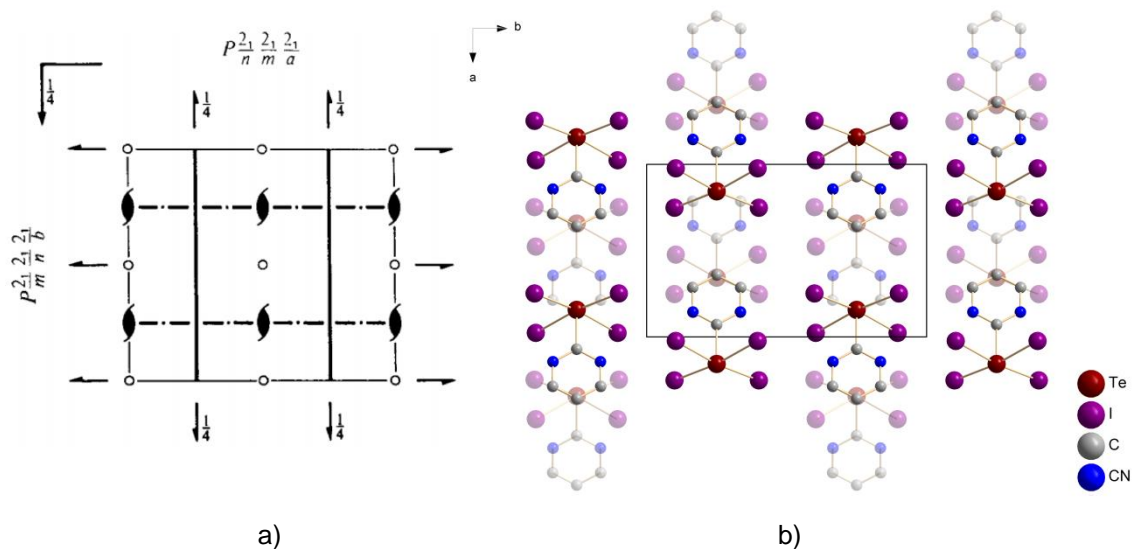


Figura 37. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $Pnma$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **11** na direção cristalográfica $[001]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

5.3.12. Composto 12 – *o*-PyMeTeI₂

O composto **12** foi obtido da reação do ditelureto de 2-piridina com iodo molecular em acetonitrila sob banho de gelo, com posterior adição de iodeto de metila. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o átomo de telúrio adota uma geometria em forma de T, já que o composto é do tipo AL_3P_2 conforme prevê a teoria da repulsão dos elétrons da camada de valência do átomo de telúrio.²⁹ Observa-se também a formação de uma rede pseudopolimérica tridimensional devido às interações $Te \cdots I$ de 3,5722(4) e $I \cdots I$ de 3,9289(4) Å por decorrência do empacotamento do composto no estado sólido. Devido essas interações, o átomo de telúrio adota uma geometria quadrática distorcida como mostrado na figura 38.

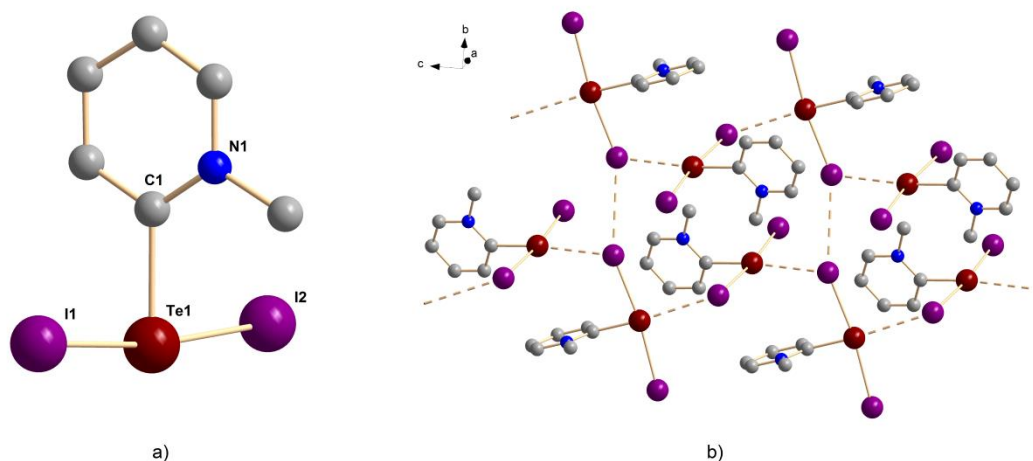


Figura 38. (a) Representação da projeção do composto **12**. (b) Representação do crescimento tridimensional da rede pseudo-polimérica do composto **12** nas três direções cristalográficas. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 22. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **12**. O desvio padrão está representado em parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)-C(1)	2,148(3)	C(1)-Te(1)-I(2)	87,28(8)
Te(1)-I(2)	2,9123(3)	C(1)-Te(1)-I(1)	85,66(8)
Te(1)-I(1)	2,9775(3)	I(2)-Te(1)-I(1)	172,669(9)

O composto **12** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, número 14 da *International Tables for Crystallography*.³⁰ Os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ são mostrados na figura 39a e na figura 39b é mostrada a representação da cela unitária do composto **12**.

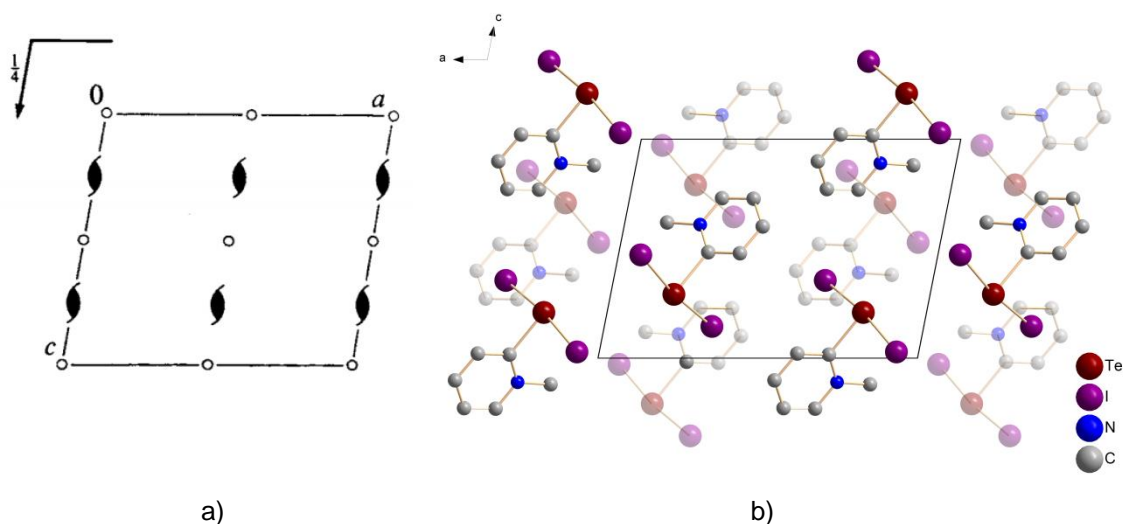


Figura 39. (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*.³⁰ (b) Representação sistemática da cela unitária do composto **12** na direção cristalográfica $[010]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As moléculas mais escuras estão em um plano mais elevado em relação às moléculas mais claras.

CAPÍTULO 6 – ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

6.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Através da análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível elucidar algumas bandas características dos compostos obtidos neste trabalho comparando-se com os dados da literatura.³¹ Os estiramentos obtidos através desta técnica são mostrados na tabela 23.

Tabela 23. Faixas de estiramentos característicos encontrados através da análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Estiramento	Faixa encontrada (cm^{-1})
$\nu(\text{C-H})_{\text{Aromático}}$	3182,03 – 2893,78
$\nu(\text{C-H})$	3066,79 – 2924,09
$\nu(-\text{N}(\text{CH}_3)_2)$	2770,03
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1952,86 – 1550,00
$\nu(\text{C-N-C})$	1177,26 – 1072,44
$\nu(o\text{-Py})$	1642,37 – 1561,79

$\nu(\text{CH}_2)$	1460,67 – 1403,03
$\nu(\text{NH}^+)$	2733,75 – 2712,46
$\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	1148,39 – 1036,86
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	786,96 – 603,95
$\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	473,45 – 451,13

6.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Através da análise por espectroscopia Raman foi possível elucidar os estiramentos característicos para as ligações Te-Cl, Te-Br e Te-I comparando-se os resultados obtidos com os encontrados na literatura.³² A tabela 24 mostra as faixas encontradas para esses estiramentos.

Tabela 24. Faixas de estiramentos característicos encontrados através da análise por espectroscopia Raman.

Estiramento	Faixa encontrada (cm^{-1})
ν -Te-Cl	268-143
ν -Te-Br	178-125
ν -Te-I	145-107,8

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.1. CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos para os compostos sintetizados neste trabalho pode-se concluir que:

- ❖ Compostos *Zwitteriônicos* de telúrio são facilmente obtidos quando adiciona-se espécies que contenham alta afinidade com o átomo de telúrio e também com os substituintes orgânicos ligado a ele (como por exemplo um átomo de nitrogênio);
- ❖ O átomo de telúrio é facilmente oxidado com a adição de haletos e, essa tendência aumenta do cloro para o iodo, já que a ligação Te-I é mais forte devido a maior interpenetração dos orbitais dos átomos envolvidos;
- ❖ Através da análise estrutural por difração de raios X em monocristal foi possível elucidar de forma precisa a composição dos compostos obtidos **(1-12)** bem como seu arranjo tridimensional;
- ❖ As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia RAMAN mostraram-se muito eficientes na caracterização dos compostos obtidos uma vez que, através delas foi possível identificar bandas características tanto nas regiões de alto e baixo número de onda;
- ❖ Dependendo do composto submetido às análises de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{125}Te , observou-se, devido a alguns equilíbrios em solução comumente observados em haletos de telúrio, o aparecimento de multipletos (os quais não eram esperados) que dificultam a caracterização dos compostos obtidos;
- ❖ Os compostos obtidos que possuíam a mesma fórmula molecular do tipo $[\text{RTeX}_n]$ (onde $n = 1, 2, 3$ e 4) mostraram diferentes maneiras de interação no estado sólido conforme a mudança do átomo X;

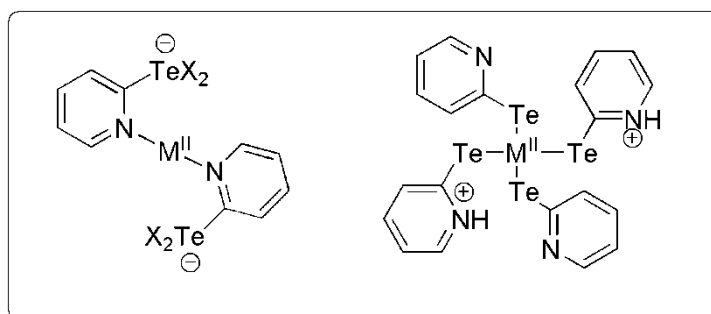
❖ Conforme mudou-se o átomo de halogênio ligado ao átomo de telúrio e/ou o número de coordenação do mesmo, observou-se a formação de redes supramoleculares, as quais, crescem por decorrência de ligações secundárias entre os átomos de $\text{Te}\cdots\text{X}$ ou interações $\text{Te}\cdots\text{X}$ e $\text{X}\cdots\text{X}$;

❖ A tendência dos compostos do tipo $[\text{RTeX}_n]$ a se organizarem em formas pseudo-diméricas e pseudo-poliméricas cresce à medida que aumenta-se o raio atômico dos átomos de halogênio ligados ao átomo de telúrio;

7.2. PERSPECTIVAS

Como perspectivas futuras para a continuação deste trabalho traz-se:

❖ A utilização dos compostos obtidos como precursores para síntese de complexos metálicos *zwitteriônicos* solúveis em água, tais como os descritos abaixo, e a utilização destes como potenciais catalizadores para a produção de hidrogênio a partir da fotólise da água.



- ❖ Sintetizar novos dicalcogenetos realizando posterior síntese de compostos *Zwitteriônicos* e utilizar estes como precursores para novos complexos metálicos;
- ❖ Utilizar os compostos obtidos neste trabalho como precursores na síntese orgânica para síntese de novos ligantes;
- ❖ Realizar estas reações com o átomo de selênio ao invés do átomo de telúrio e verificar a influência do mesmo na estrutura dos compostos obtidos;
- ❖ Utilizar sais de tiocianato e selenocianato ao invés de átomos de halogênio e utilizar os compostos obtidos como novos ligantes;

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS

1. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão concisa*, 4ª ed., Edgard Blucher, São Paulo, **1997**.
2. (a) Zweibel, K. "*The impact of Tellurium Supply on Cadmium Telluride Photovoltaics*", *Science*, **328**, 5979, 699
(b) Ayres, Robert U.; Ayres, Leslie; *A Handbook of Industrial ecology*, Edward Elgar, **2002**.
3. (a) Basmadjian, G. P. et al, *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, **1979**, 16, 33;
(b) Bube, R. H.; *An. Rev. Mat. Science*, **1990**, 20, 19.
4. George, M. W., "*2007 Minerals yearbook: Selenium and Tellurium*", United States Geological Survey, **2010**.
5. Miessler, G. L., Tarr, D. A., *Inorganic Chemistry*, 5ª Ed., Pearson, **2014**.
6. Patai, S., Rappoport, Z.; *The chemistry of selenium and tellurium compounds*, **vol 1**, John Wiley and Sons, Chichester, Reino Unido, **1986**.
7. Zukerman-Schpector, J.; Haiduc, I. *Phosphorus, Sulfur and Silicon Relat. Elem.* **2001**, 171, 73.
8. Haiduc, I.; Edelman, F.T. "*Supramolecular Organometallic Chemistry*" Ed. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **1999**.
9. Dos Santos, S. S.; Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, **2011**.
10. Comasseto, **2010**, J. V.; *Braz. Chem. Soc.* 21, 2027.
11. Petraghani, N., Stefani, H. A., *Tellurium in Organic Synthesis*, Ed. Elsevier, 51, **2007**.

12. Engman, L., *Phosphorus Sulfur and Silicon Relat. Elem.*, **2004**, 179, 285.
13. Dos Santos, S.S., *J. Organomet. chem.*, **2013**, 723, 115.
14. Khrustalev, V.N., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3582.
15. (a) Jeffrey, G.A. - "*An introduction to Hydrogen Bonding*", Oxford University Press, Oxford, **1997**.
(b) Jeffrey, G.A. & Saenger, W. - "*Hydrogen Bonding in Biological Structures*", Oxford University Pres, Oxford, **1997**.
(c) Desiraju, G.R. & Steiner, T. - "*The Weak hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*", Oxford University Pres, Oxford, **1999**.
16. Alcock, J.M., *Adv. Inorg. Radiochem.*, **1977**
17. Faoro, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 659.
18. Petragani, N., Stefani, H. A., *Tellurium in Organic Synthesis*, Ed. Elsevier, 51, **2007**.
19. Singh, H.B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 907.
20. Petragani, N., Stefani, H. A., *Tellurium in Organic Synthesis*, Ed. Elsevier, 50, **2007**.
21. Drew, H.D.K., *J. Chem. Soc.*, **1926**
22. Petragani, N., Stefani, H. A., *Tellurium in Organic Synthesis*, Ed. Elsevier, 49, **2007**.
23. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1988**.

24. Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, A64, 112.
25. Brandenburg, K.; Putz, H. *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization* - Crystal Impact 3.2K, Bonn/ Alemanha
26. Farrugia, L. J., *Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849.
27. Bhasin, K. K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4781.
28. (a) Nyburg, S. C., Faerman, C. H., *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1985**, 274.
(b) Bondi, A., *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, number 6.
29. Shriver e Atkins, *Química Inorgânica*, 4ª Edição, Bookman, **2008**, 68 .
30. Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, 5ª edição, The International Union of Crystallography - Springer, Dordrecht, Holanda, Volume A: Space-group Symmetry, **2005**.
31. (a) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E., *Introduction of Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press: New York, **1964**.
(b) Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra on Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Application*, 6th Ed, Wiley, **2009**.
32. Greaves, M. R.; McWhinnie, W. R., *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 430, 37.

CAPÍTULO 9 – ANEXOS

9.1. PROJEÇÕES ORTEP

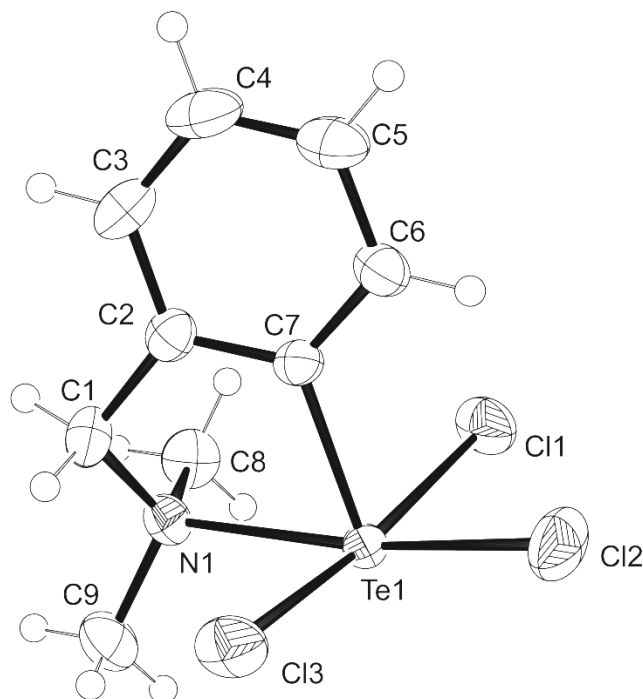


Figura 40. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **1**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

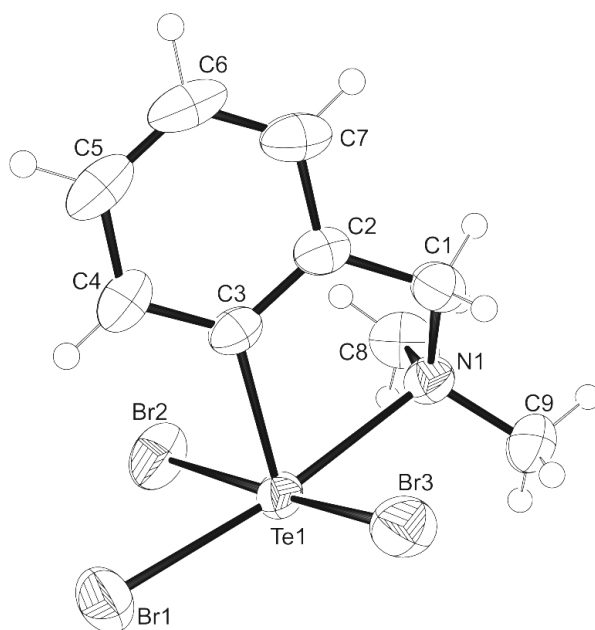


Figura 41. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **2**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

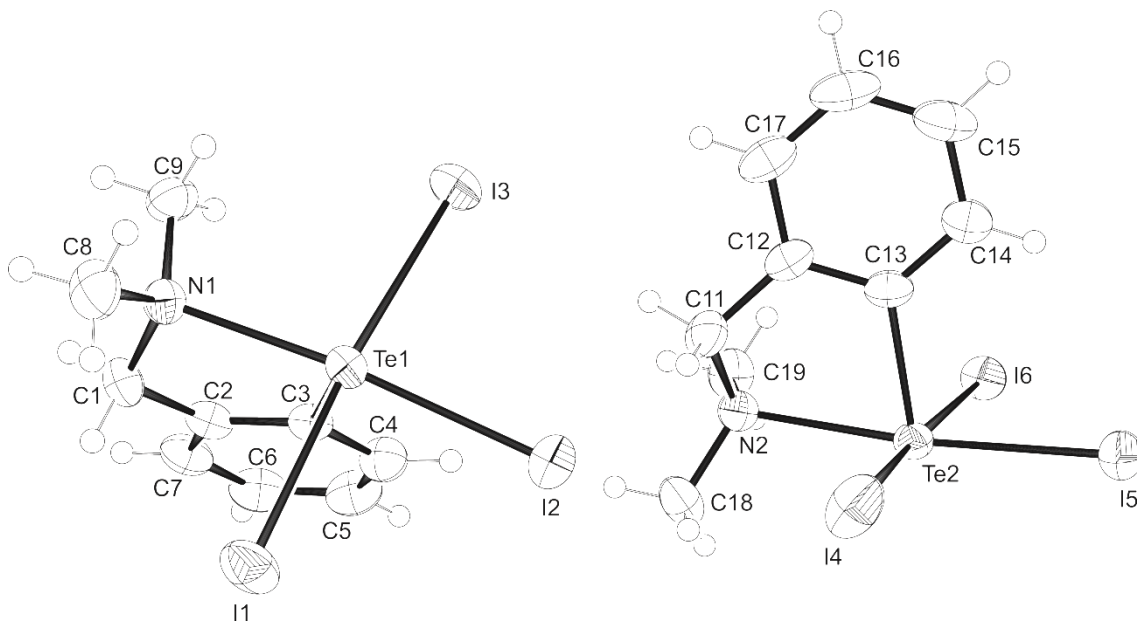


Figura 42. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **3**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

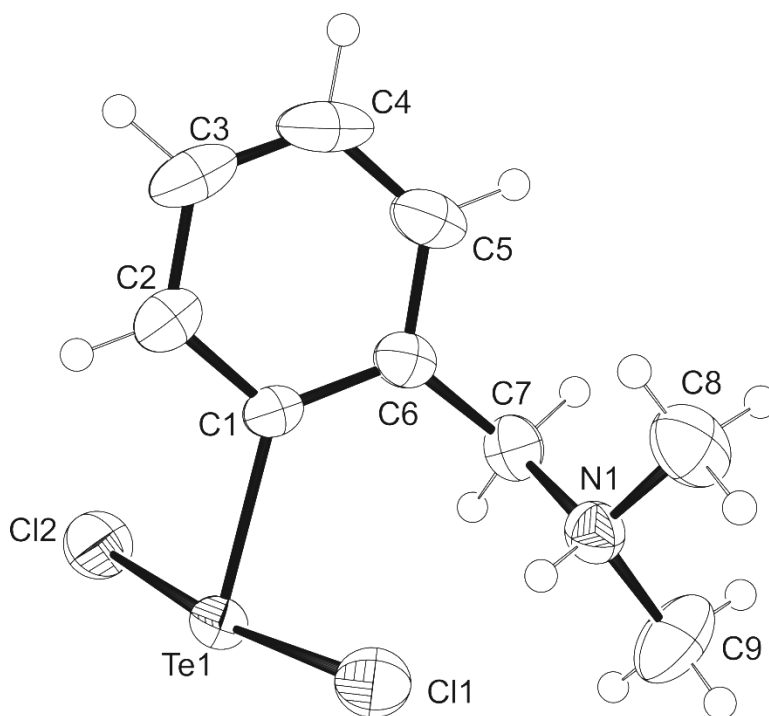


Figura 43. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **4**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

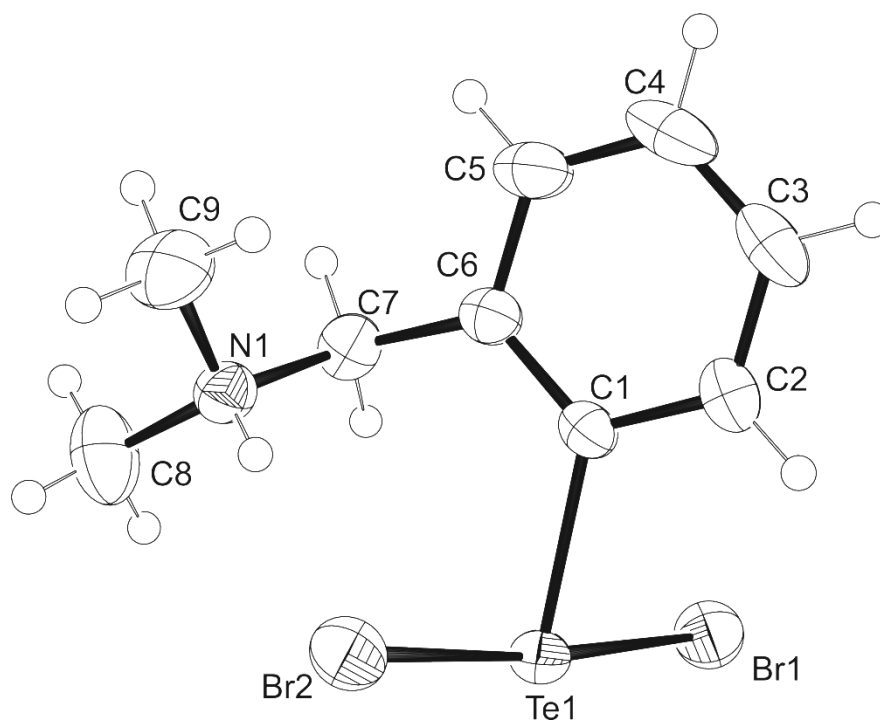


Figura 44. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **5**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

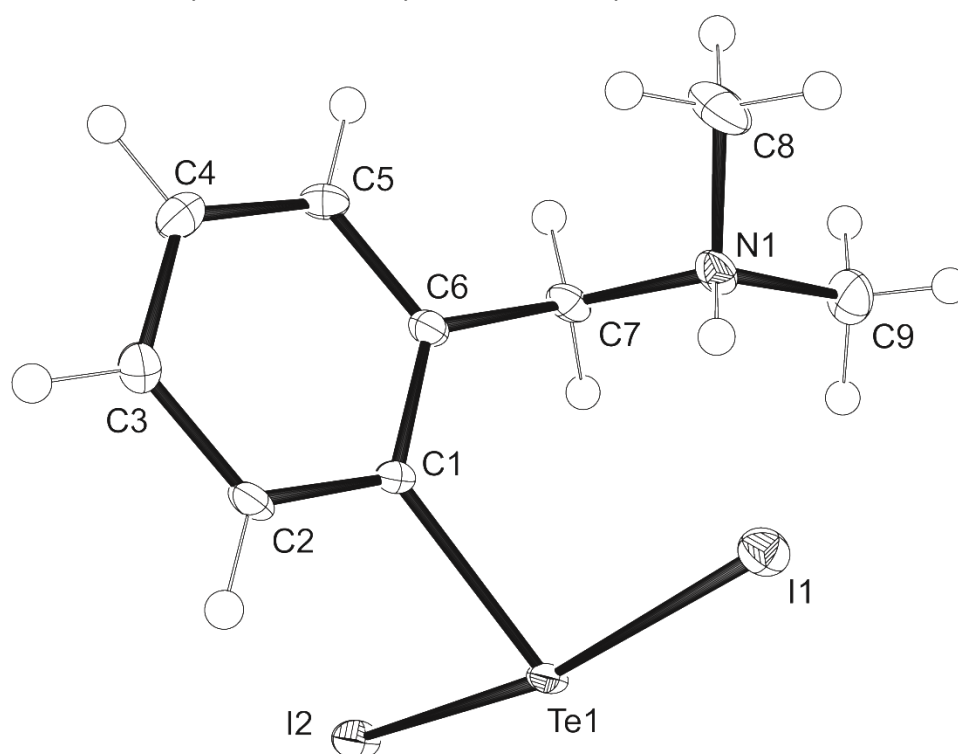


Figura 45. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **6**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

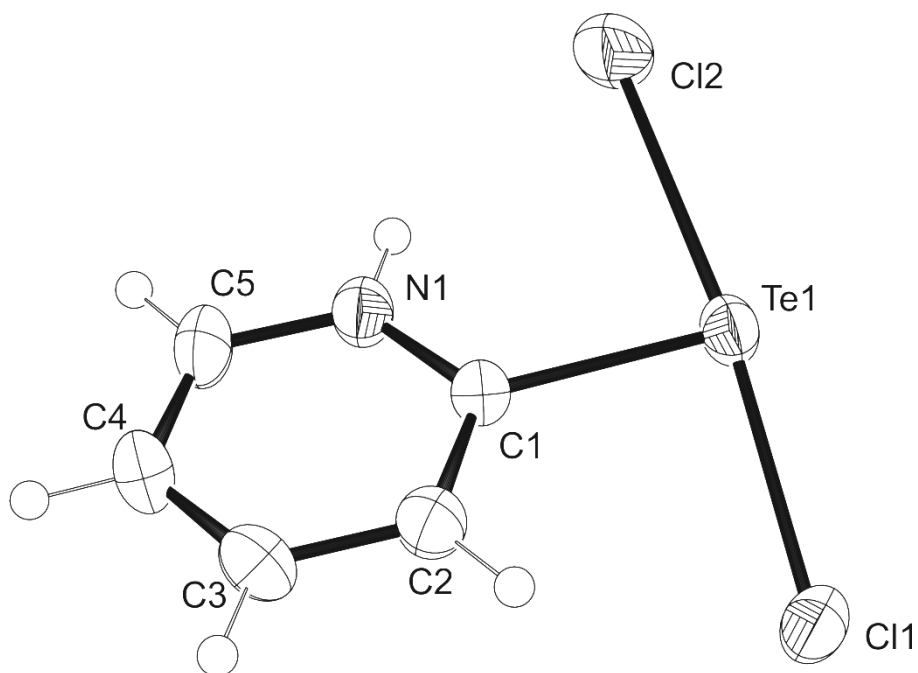


Figura 46. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **7**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

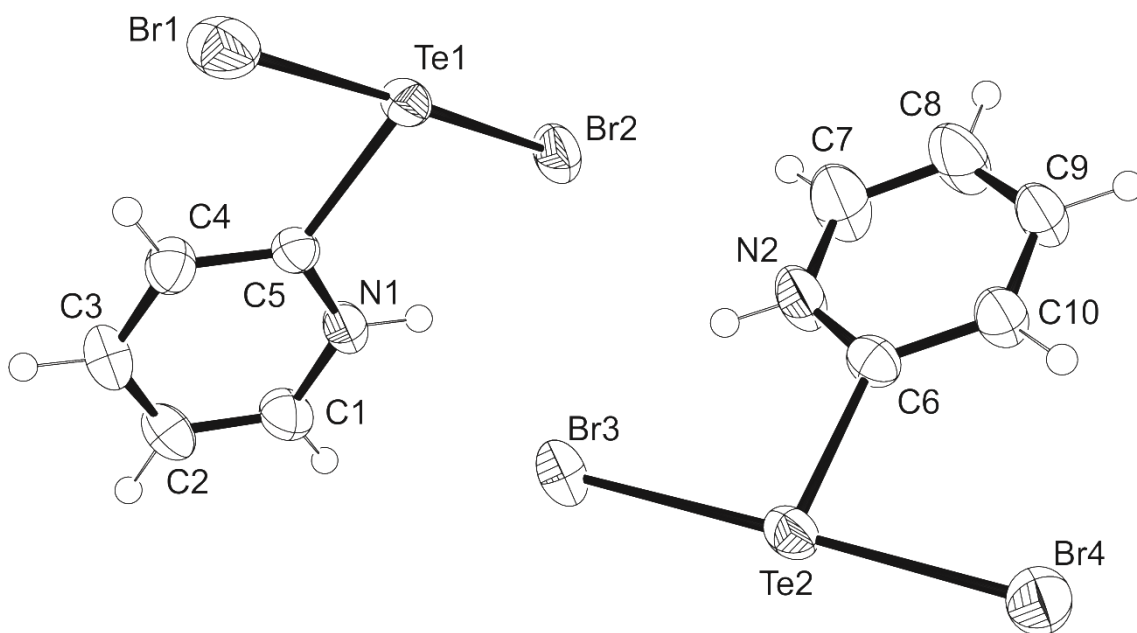


Figura 47. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **8**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

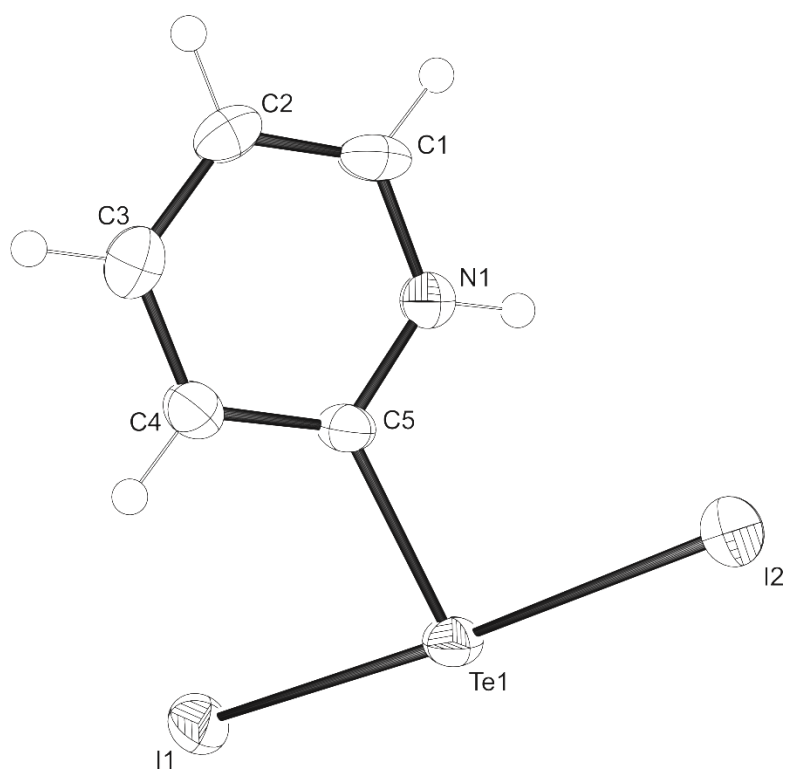


Figura 48. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **9**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

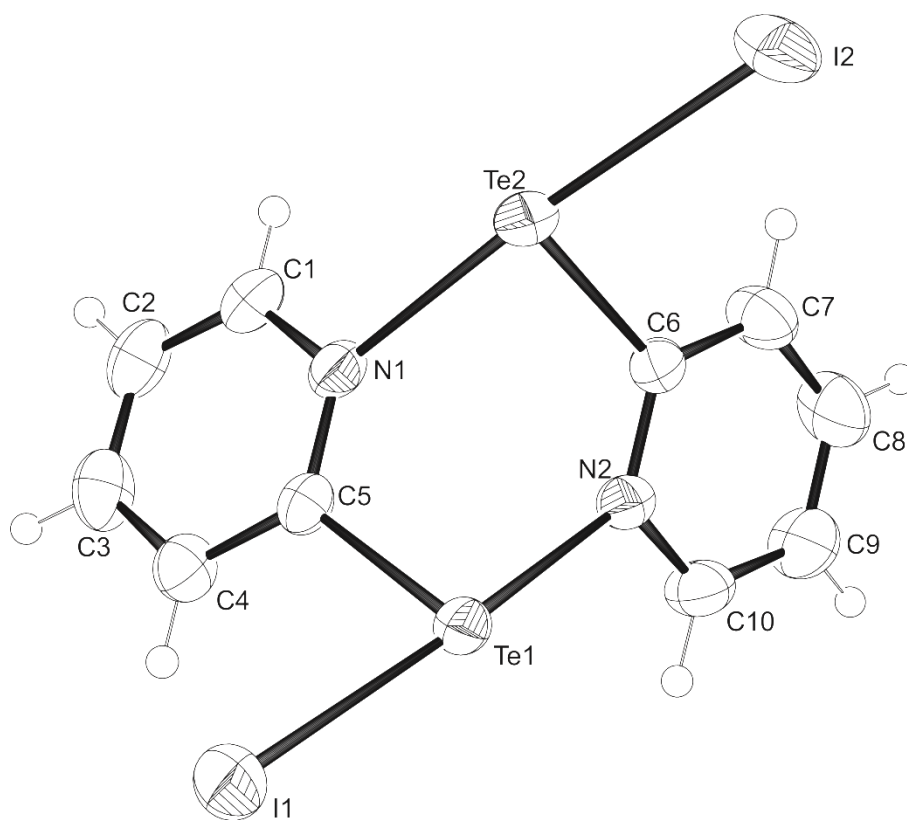


Figura 49. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **10**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

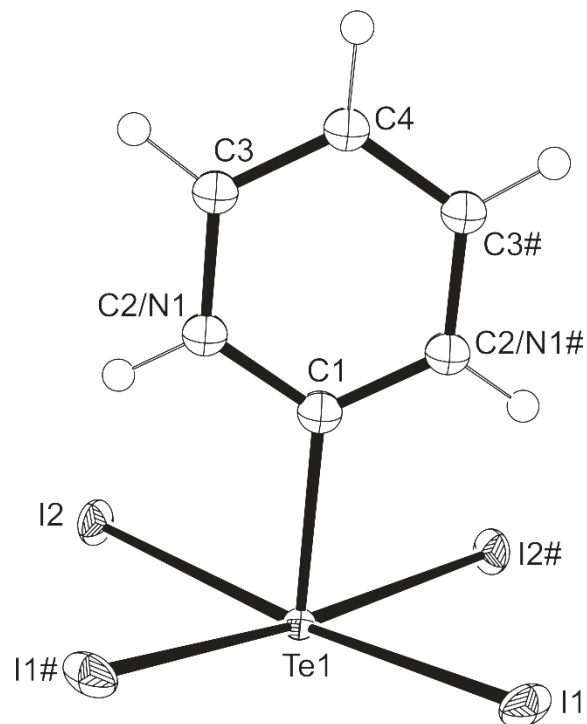


Figura 50. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **11**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

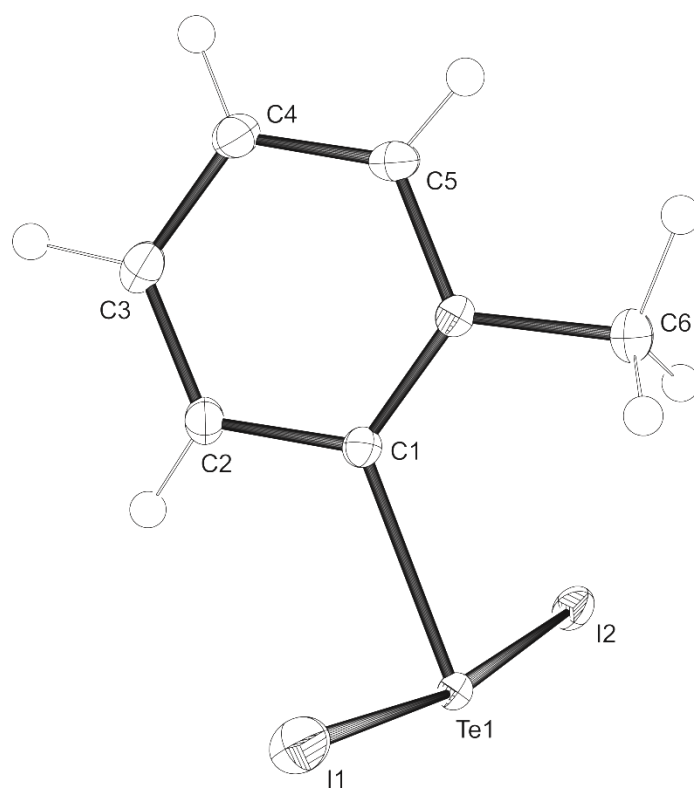


Figura 51. Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto **12**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional.

9.2. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

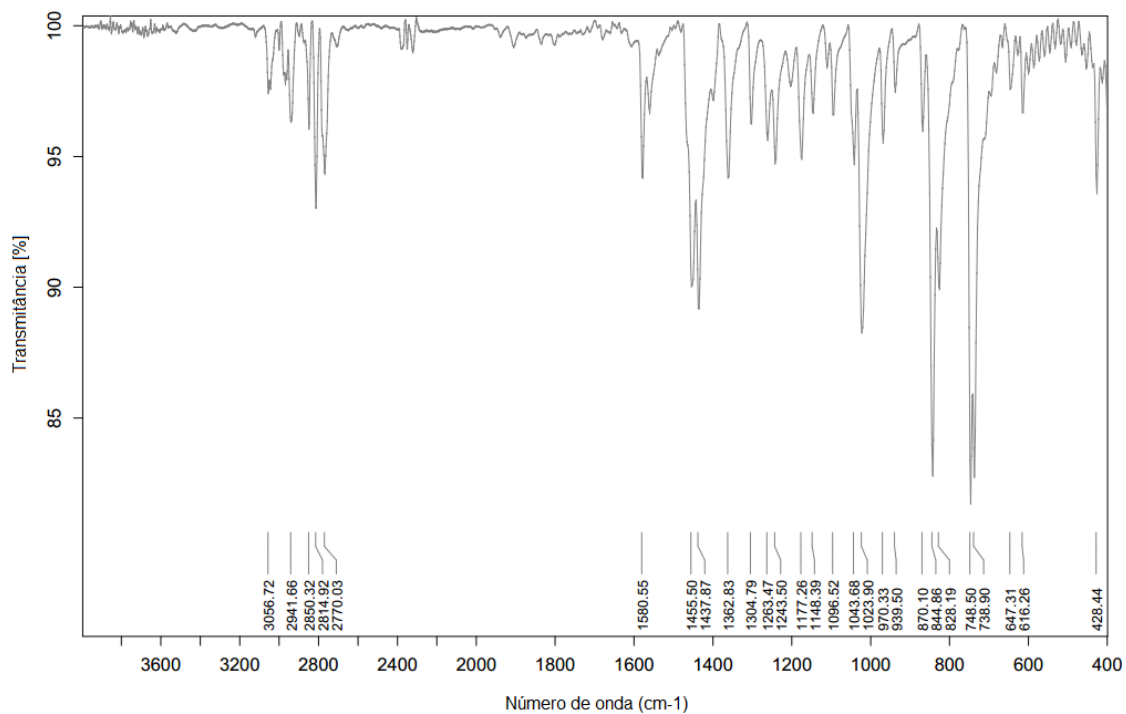


Figura 52. Espectro de infravermelho do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina).

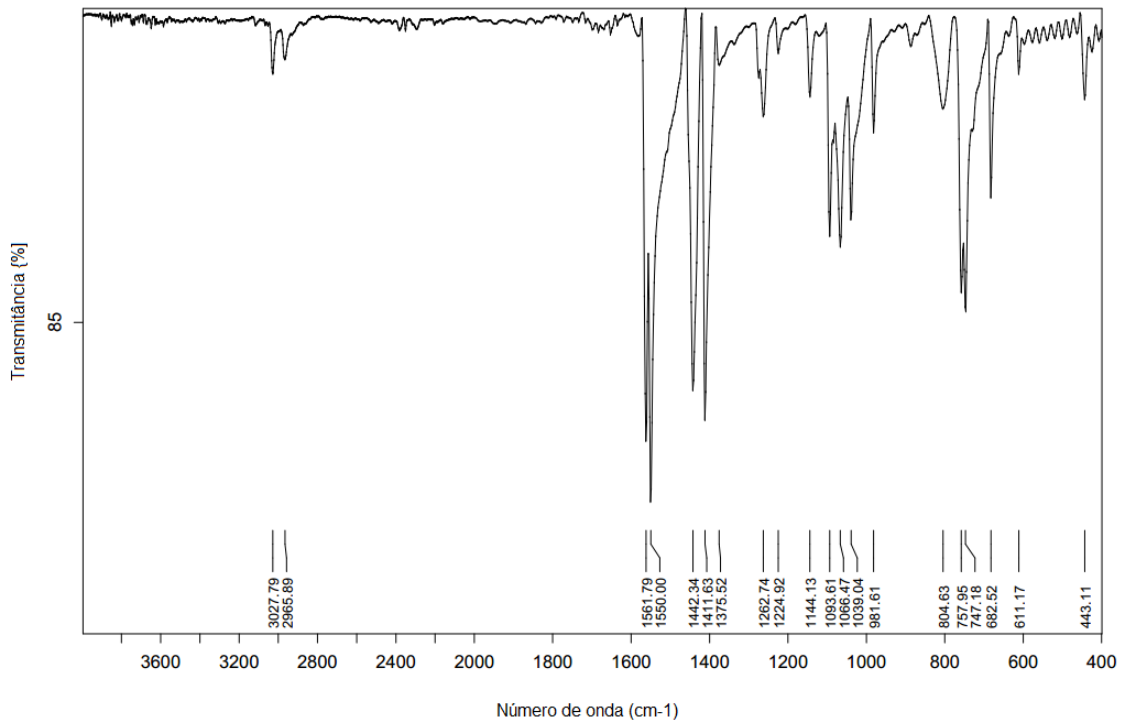


Figura 53. Espectro de infravermelho do ditelureto de 2-piridina.

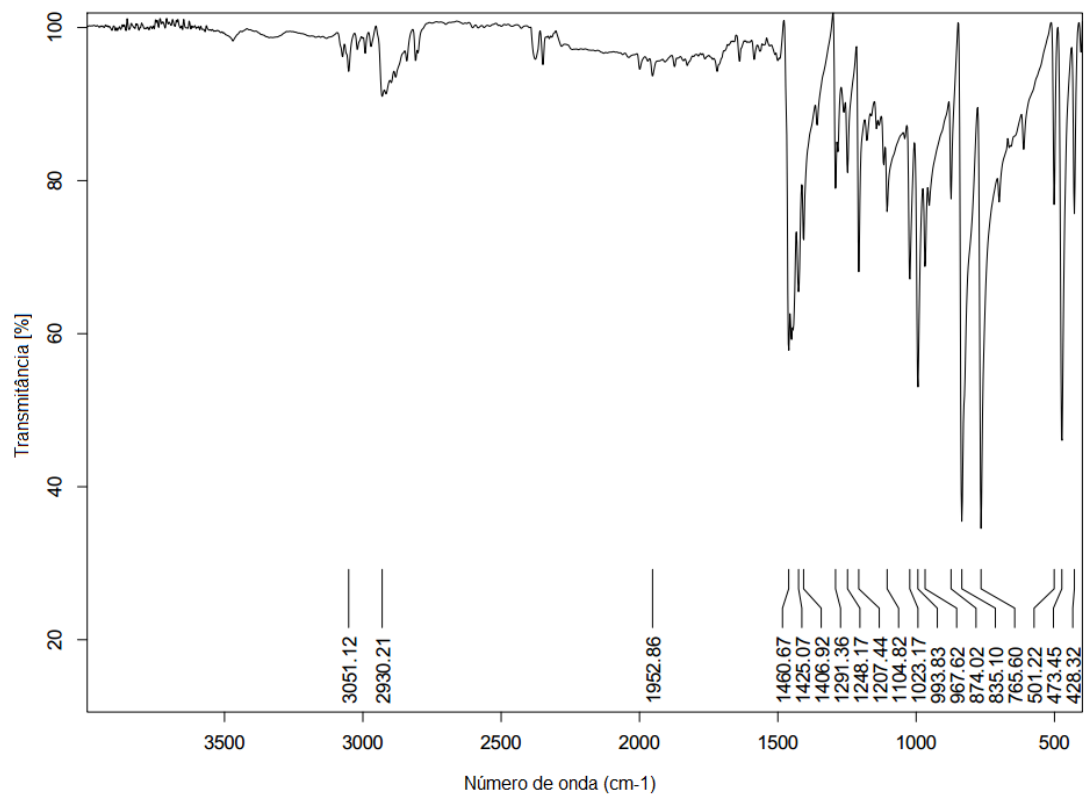


Figura 54. Espectro de infravermelho do composto 1 (*o*-DmbaTeCl₃).

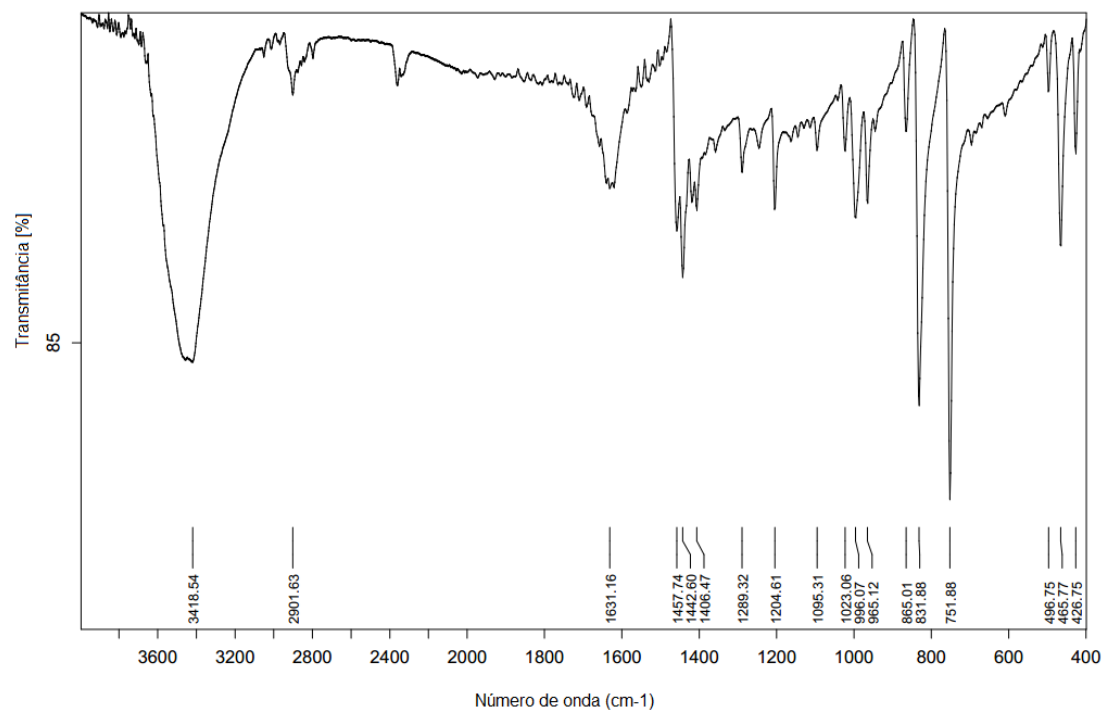


Figura 55. Espectro de infravermelho do composto 2 (*o*-DmbaTeBr₃).

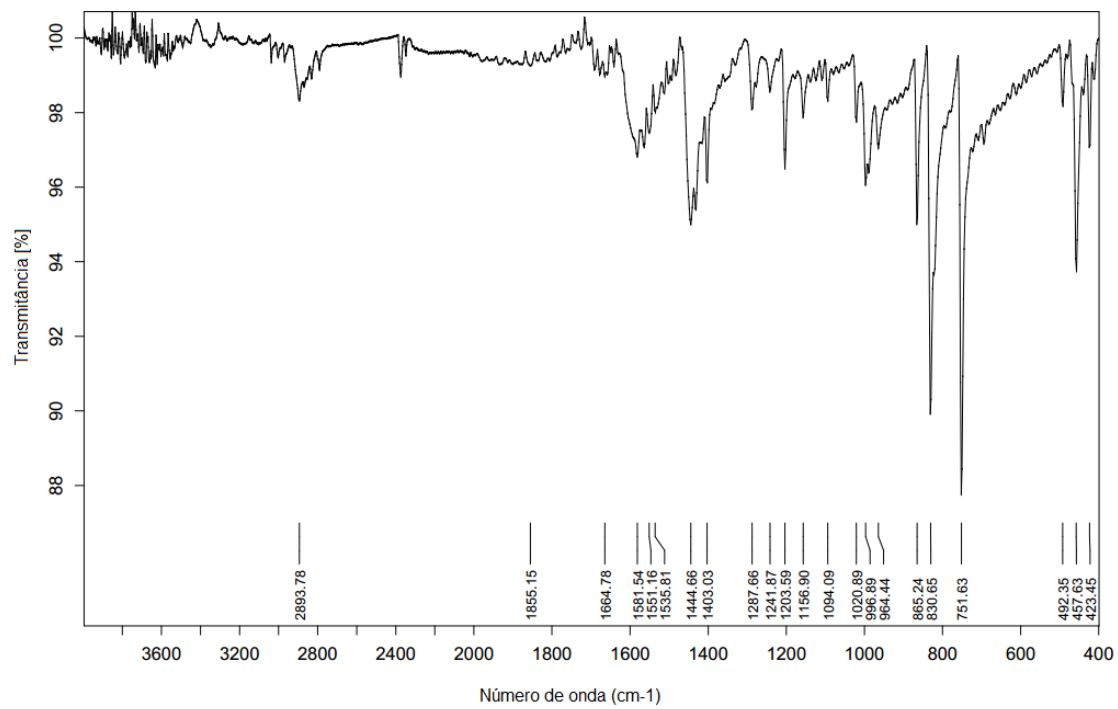


Figura 56. Espectro de infravermelho do composto 3 (*o*-DmbaTeI₃).

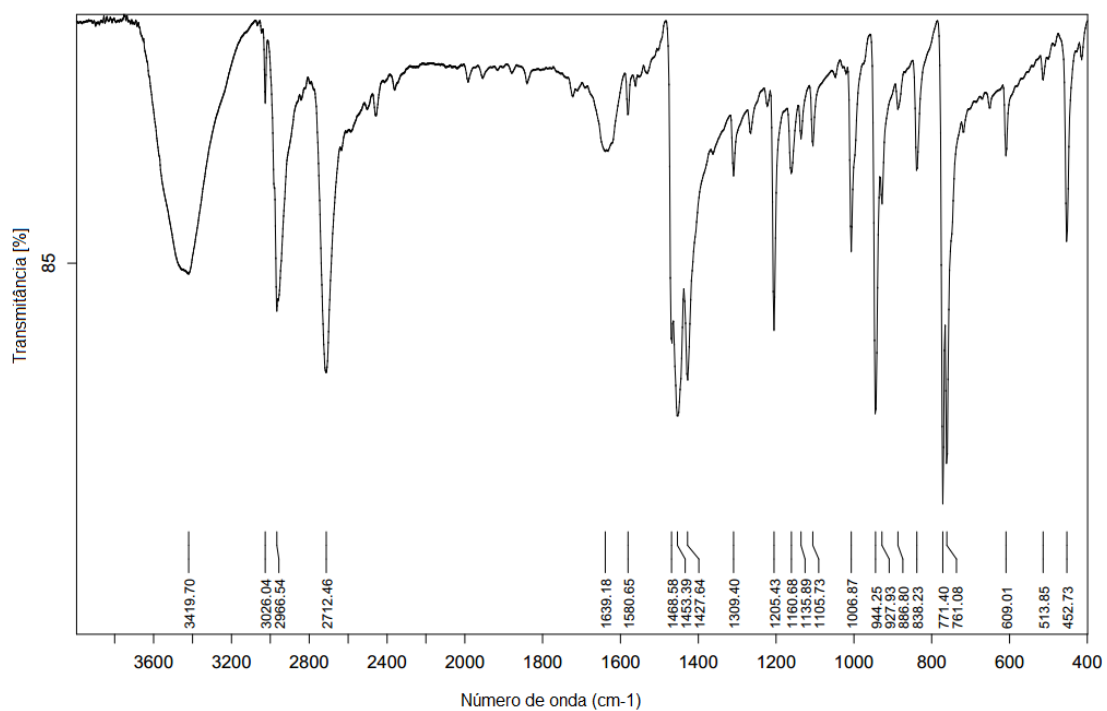


Figura 57. Espectro de infravermelho do composto 4 (*o*-DmbaHTeCl₂).

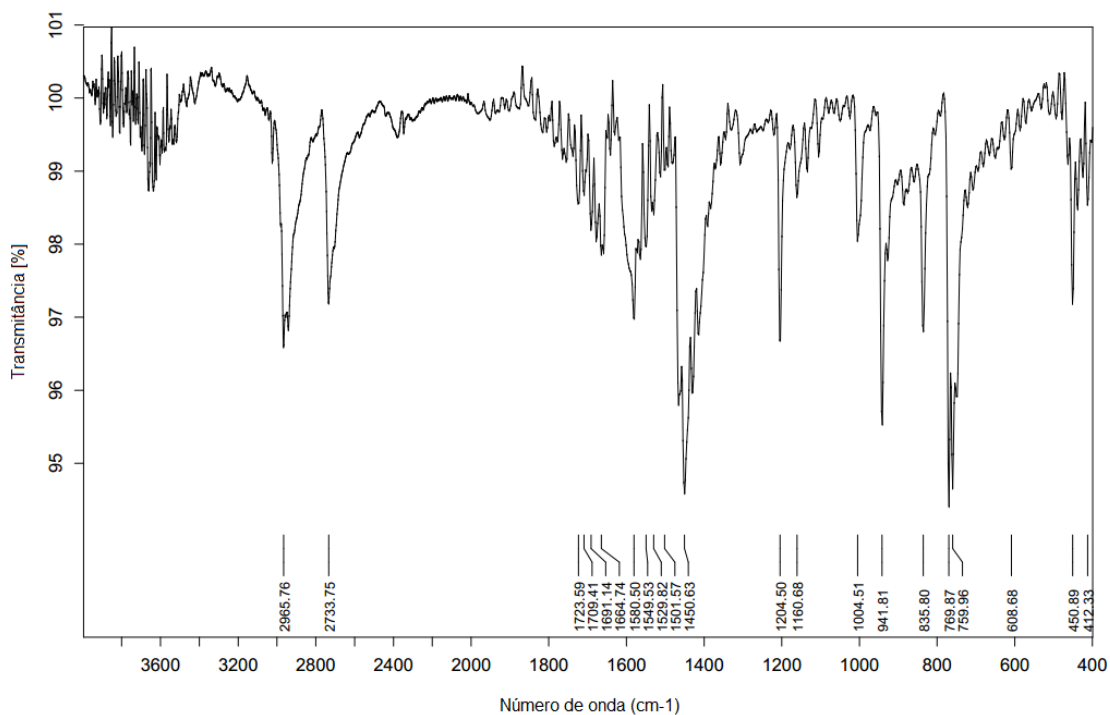


Figura 58. Espectro de infravermelho do composto **5** (*o*-DmbaHTeBr₂).

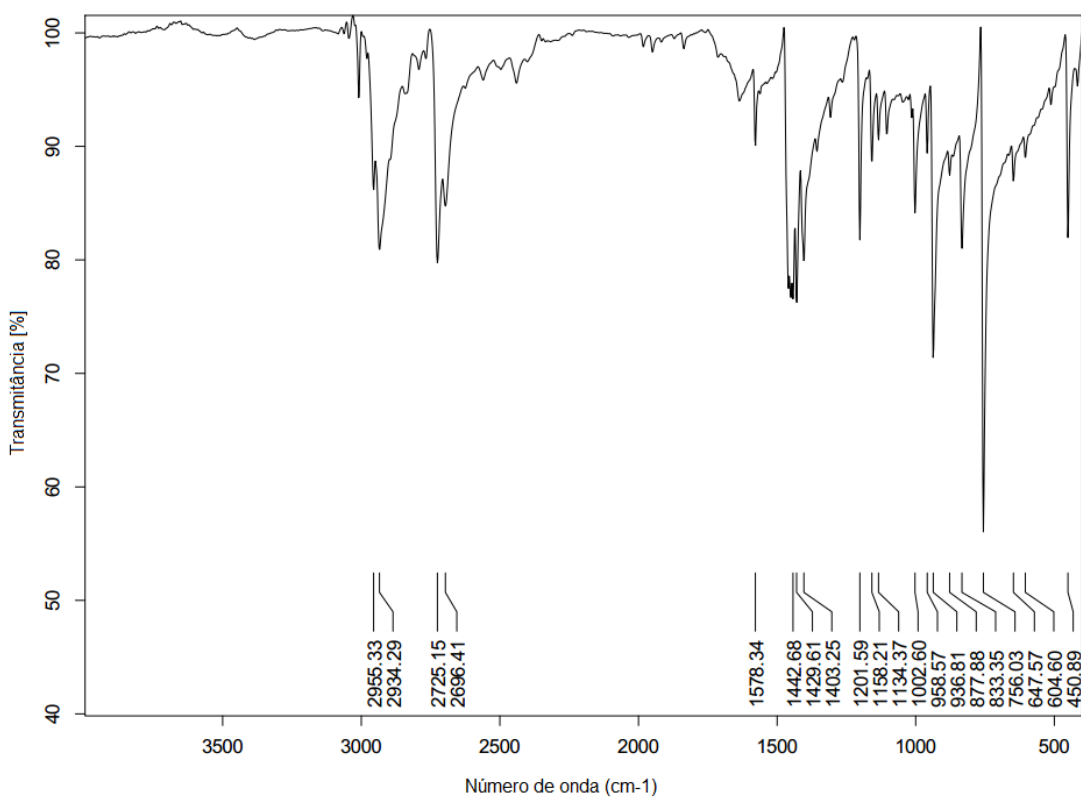


Figura 59. Espectro de infravermelho do composto **6** (*o*-DmbaHTeI₂).

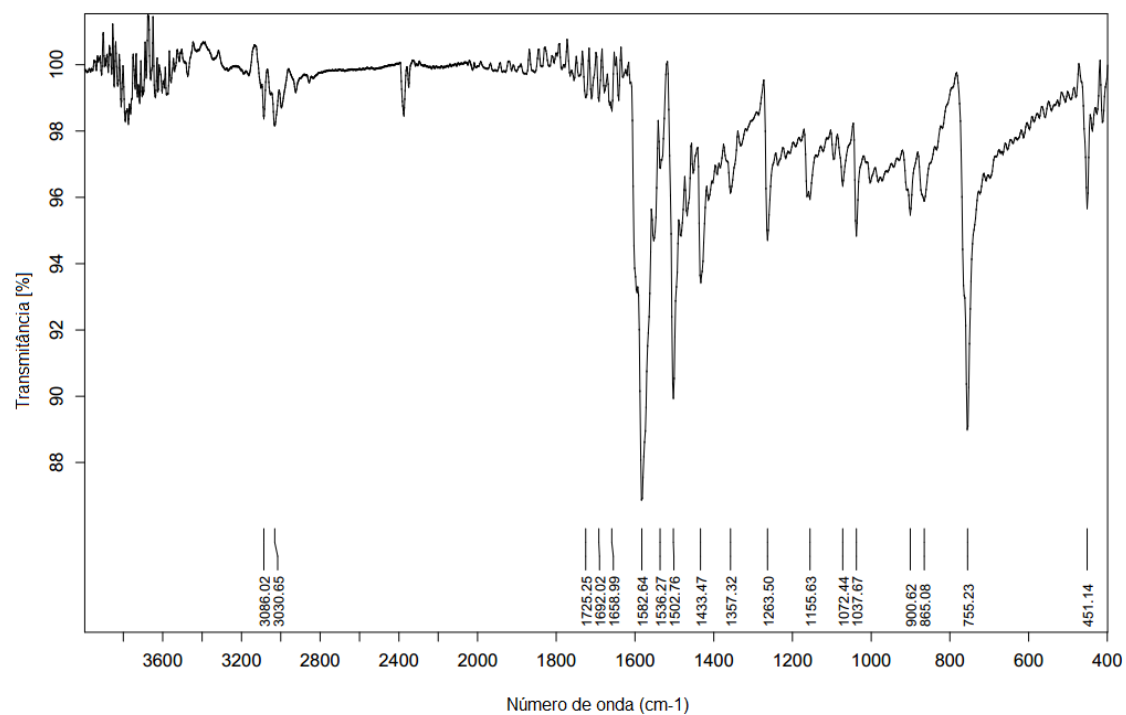


Figura 60. Espectro de infravermelho do composto 7 (o-PyHTeCl₂).

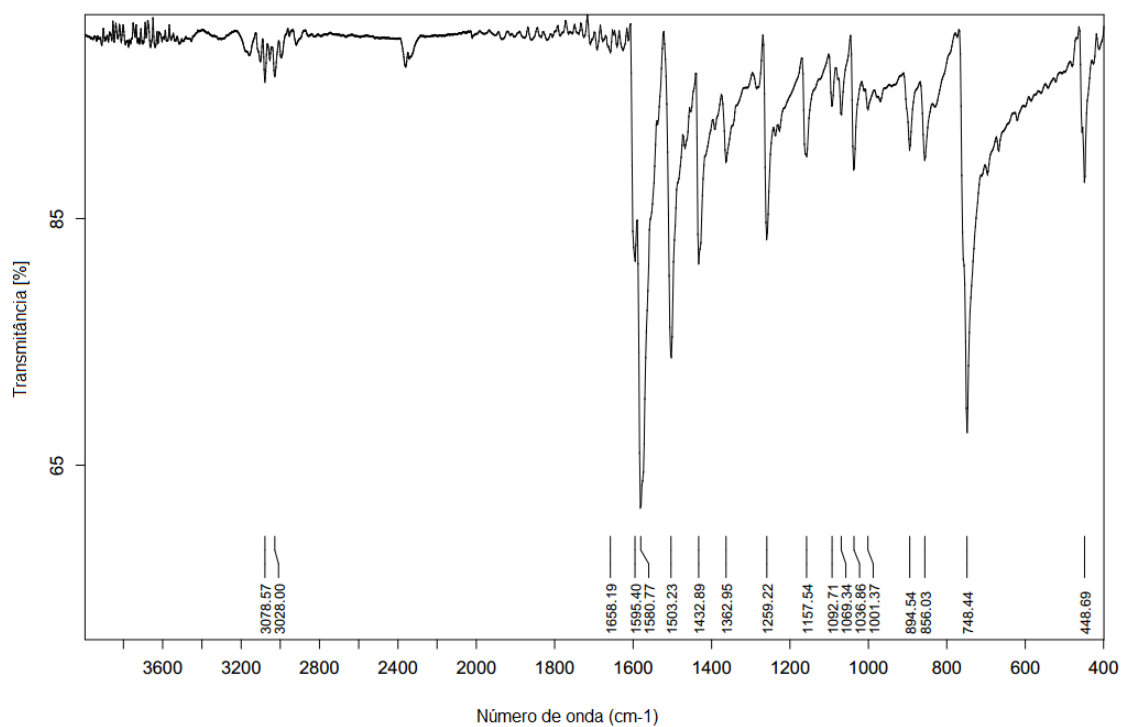


Figura 61. Espectro de infravermelho do composto 8 (o-PyHTeBr₂).

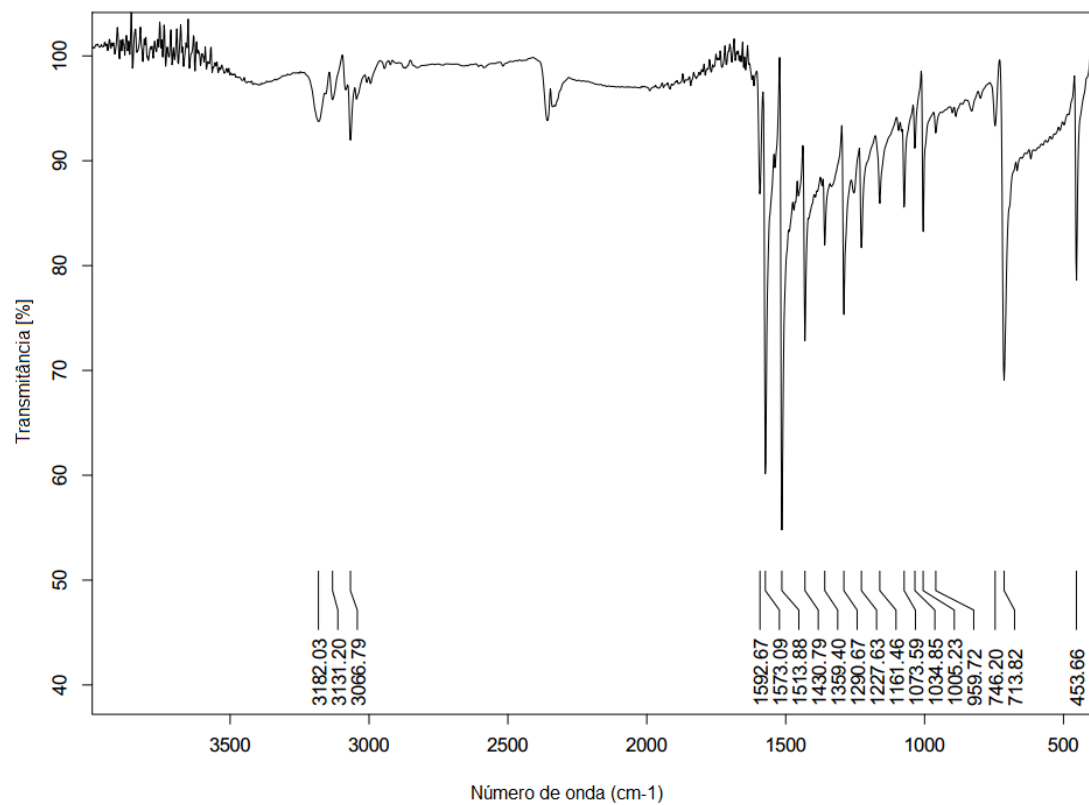


Figura 62. Espectro de infravermelho do composto **9** (o-PyHTeI₂).

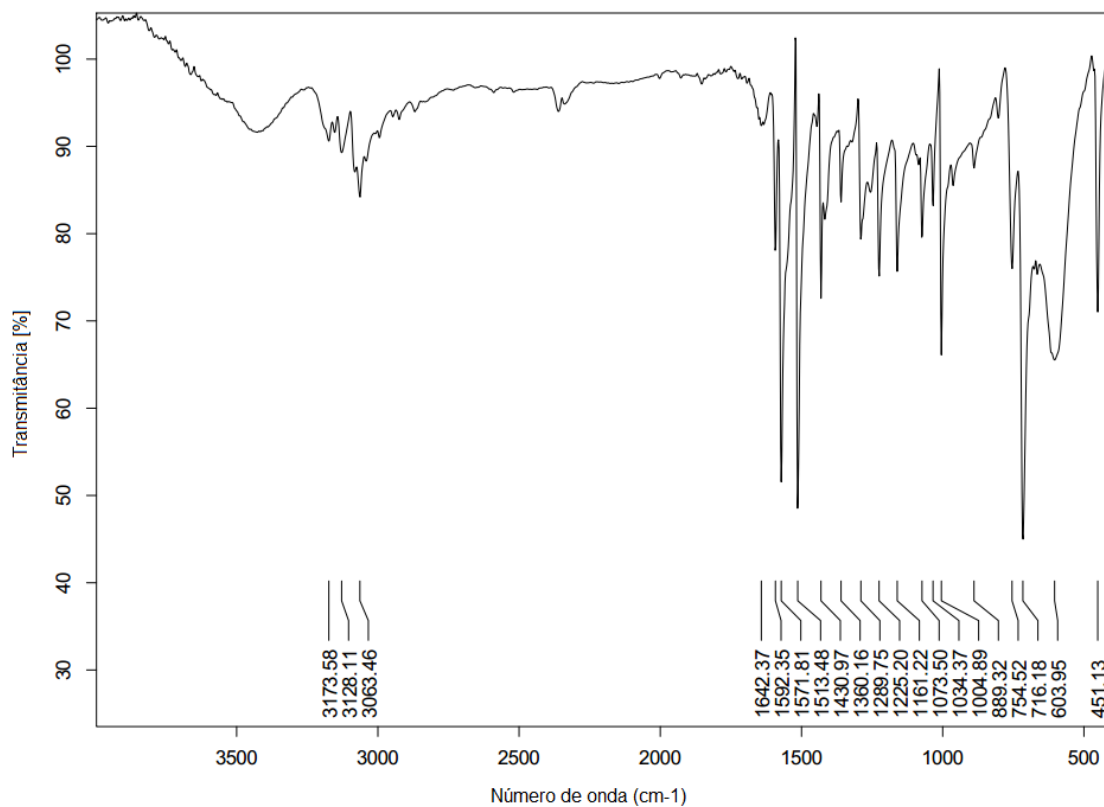


Figura 63. Espectro de infravermelho do composto **10** (o-PyTeI).

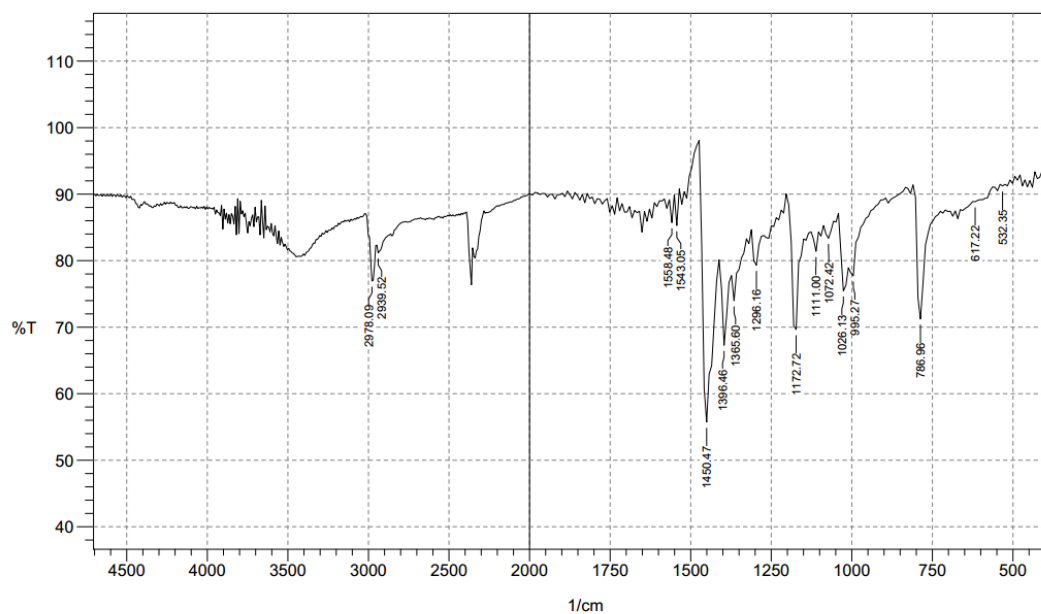


Figura 64. Espectro de infravermelho do composto 11 (o-PyHTeI₄).

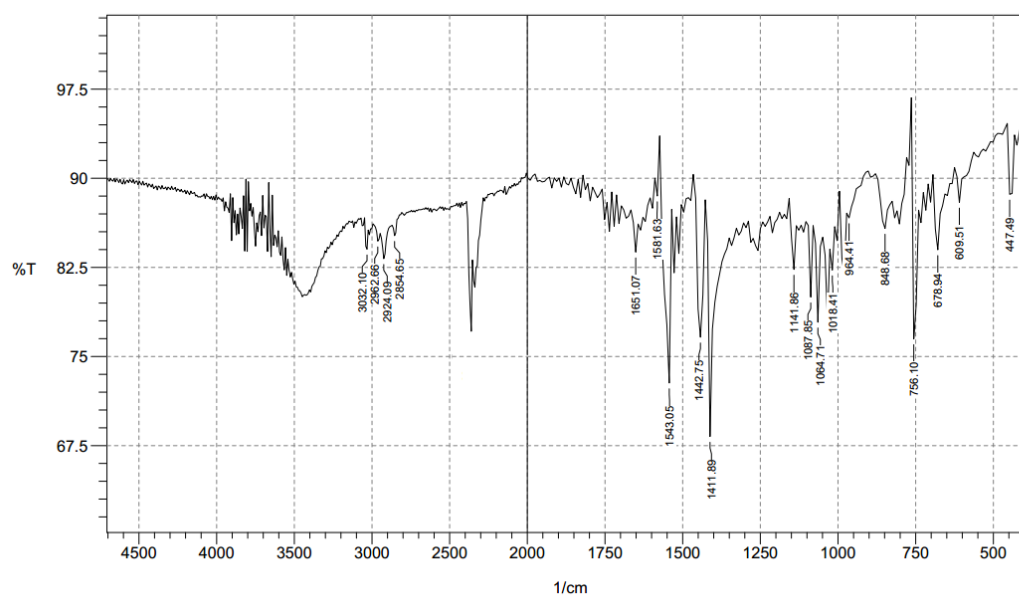


Figura 65. Espectro de infravermelho do composto 12 (o-PyMeTeI₂).

9.3. ESPECTROS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

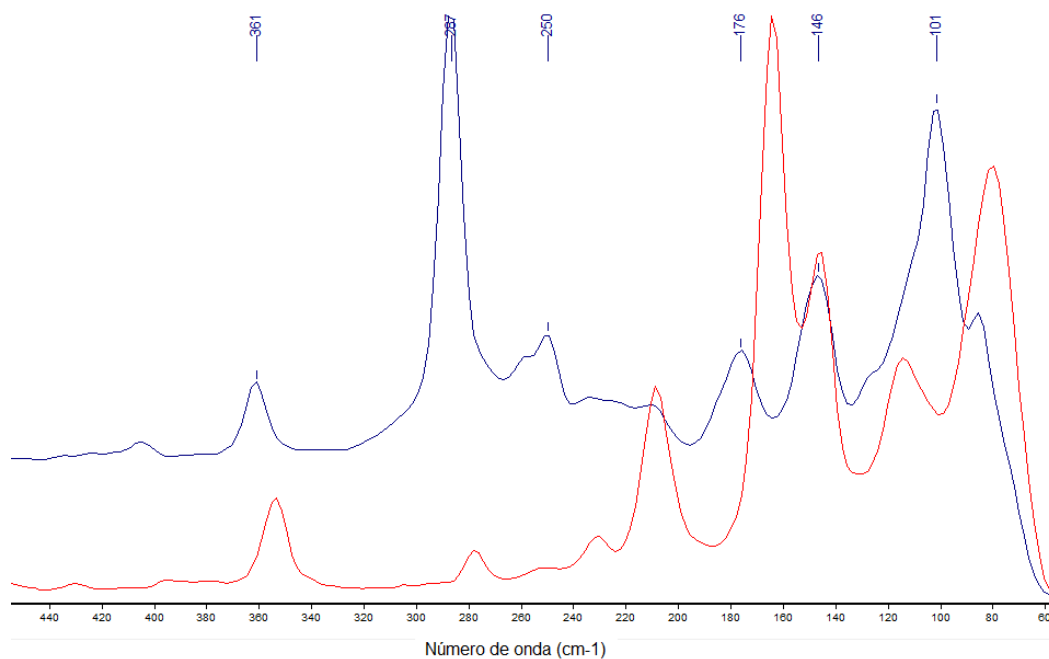


Figura 66. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **1** (em azul).

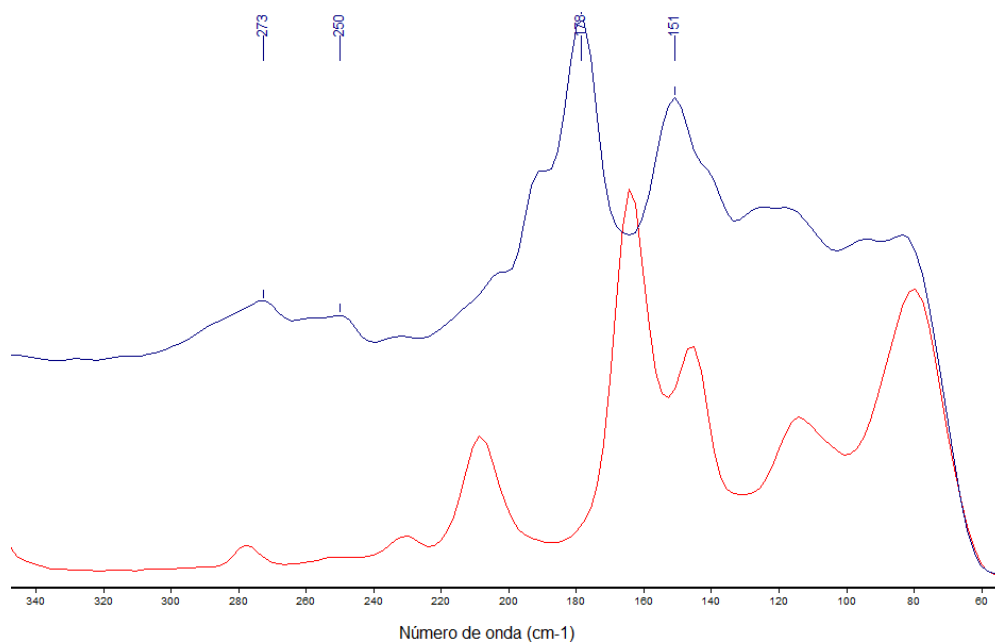


Figura 67. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **2** (em azul).

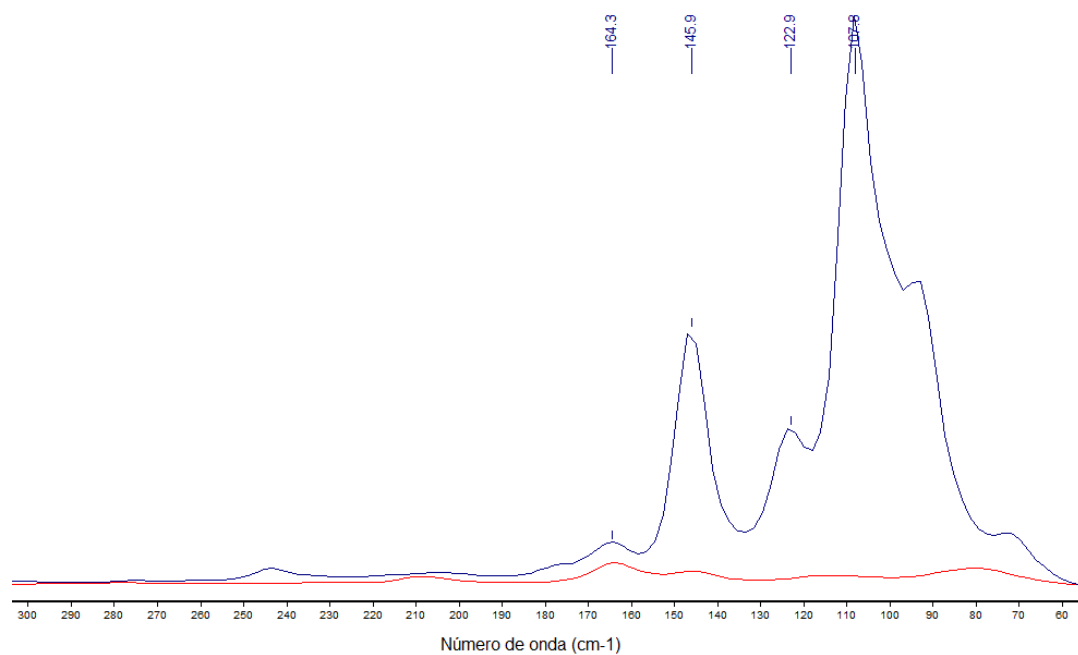


Figura 68. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **3** (em azul).

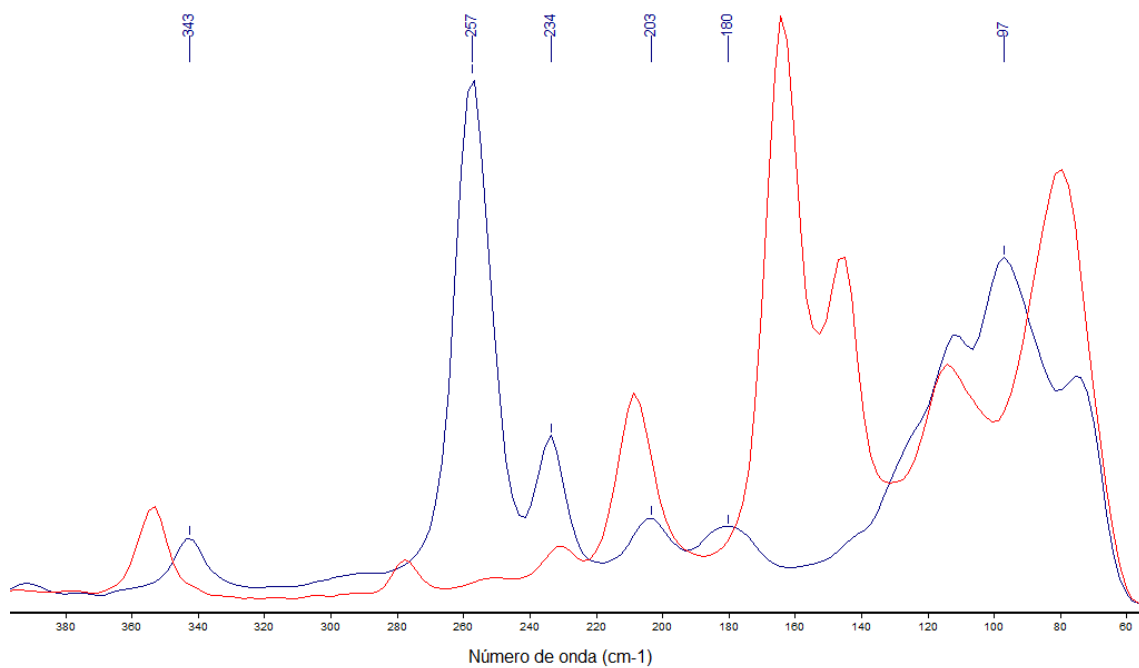


Figura 69. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **4** (em azul).

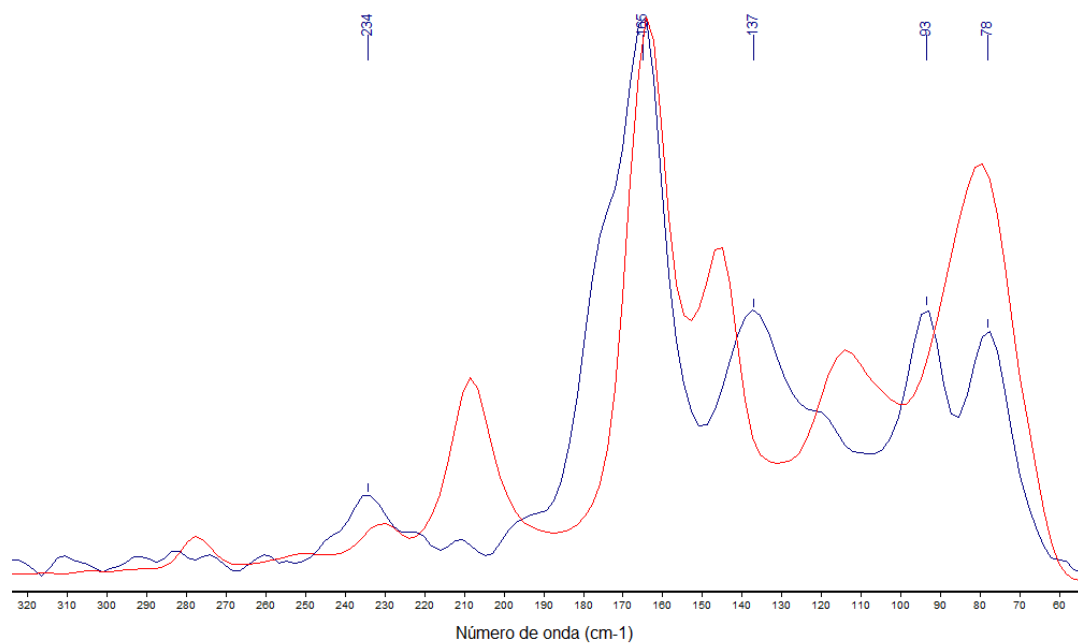


Figura 70. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **5** (em azul).

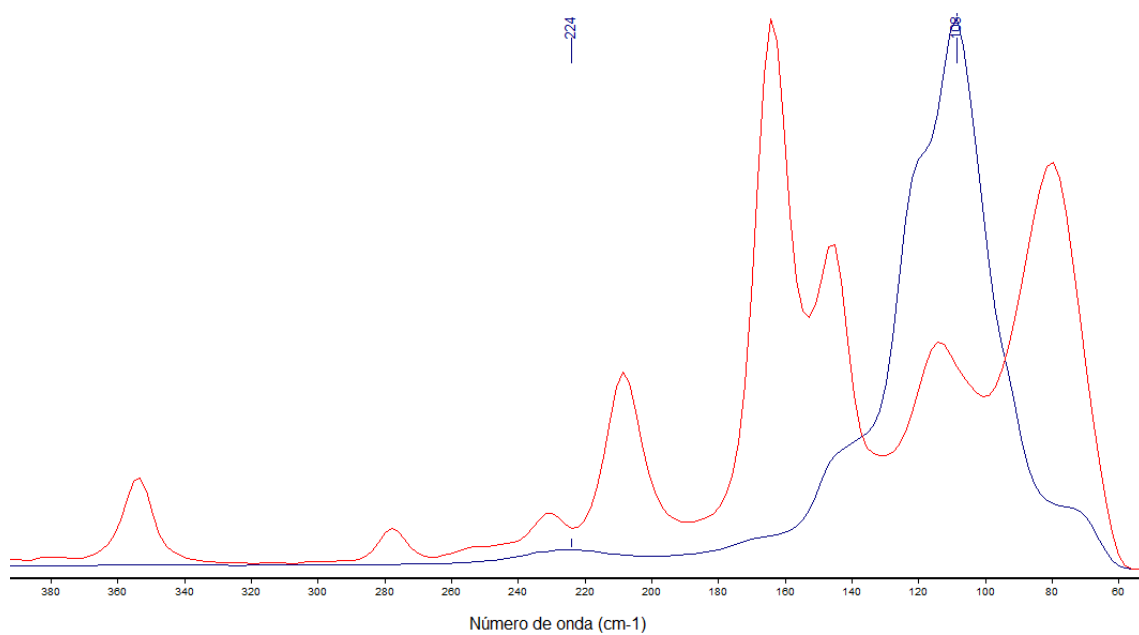


Figura 71. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **6** (em azul).

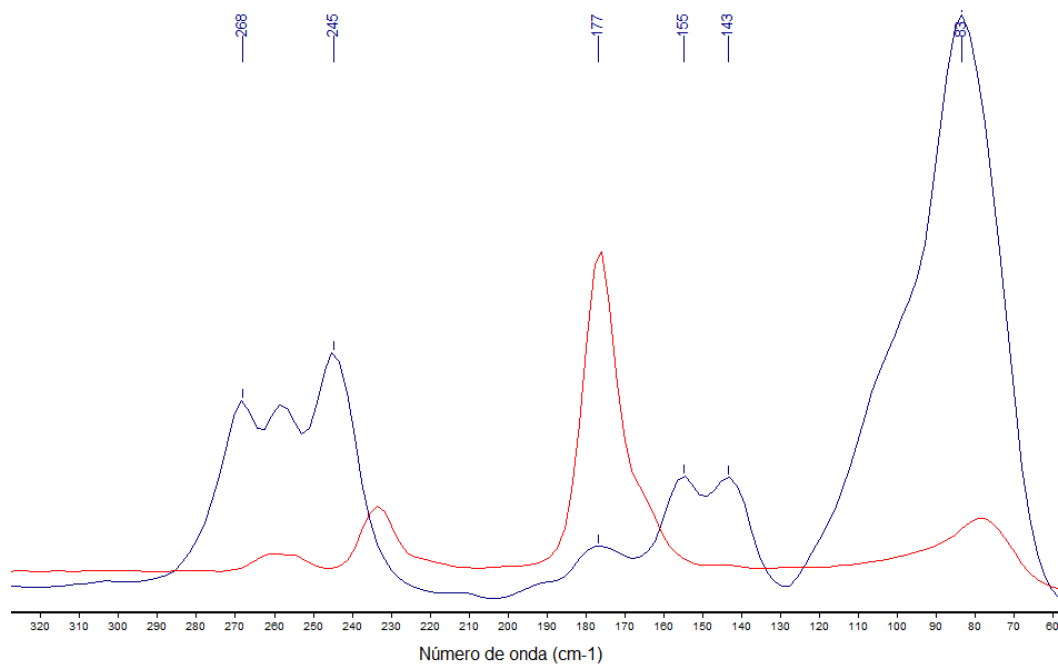


Figura 72. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **7** (em azul).

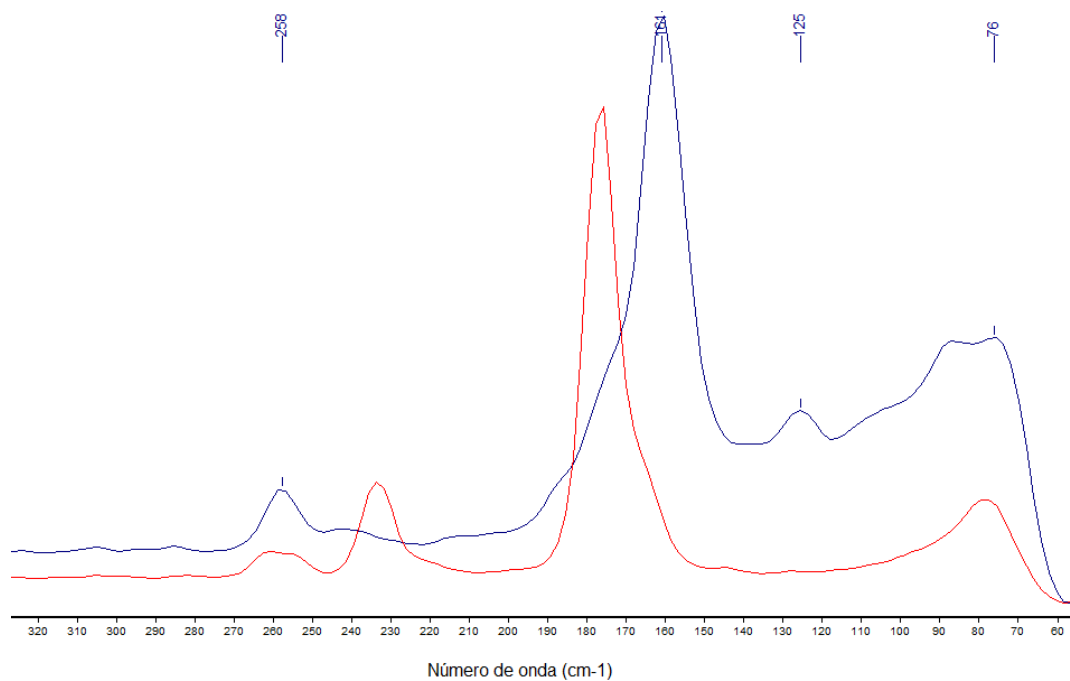


Figura 73. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **8** (em azul).

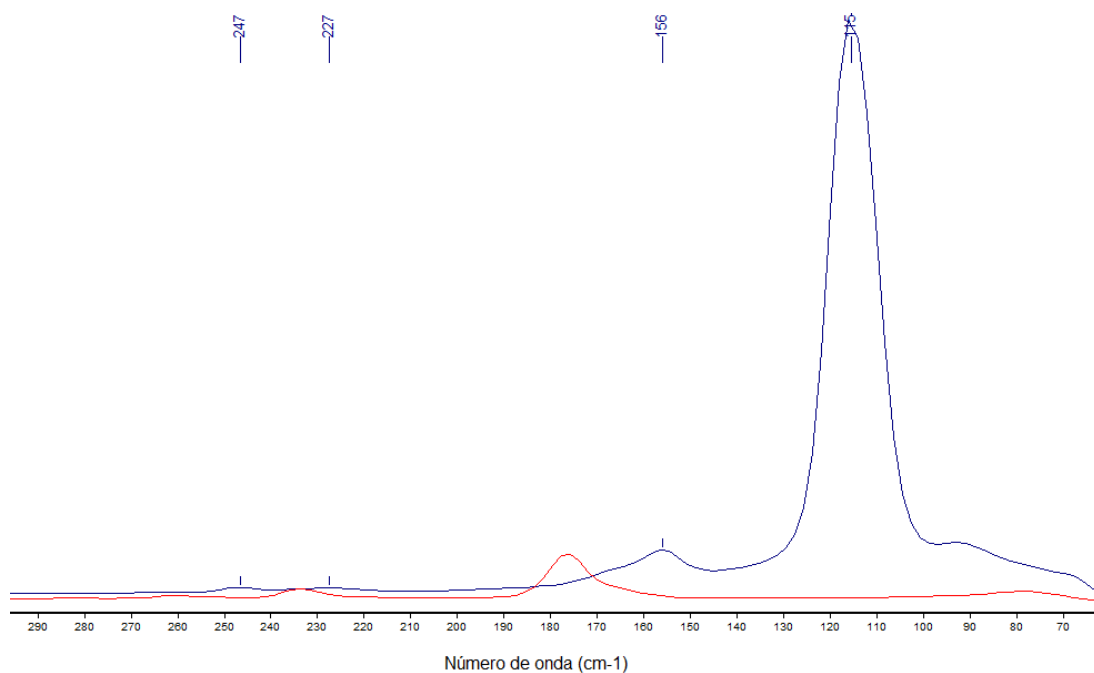


Figura 74. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **9** (em azul).

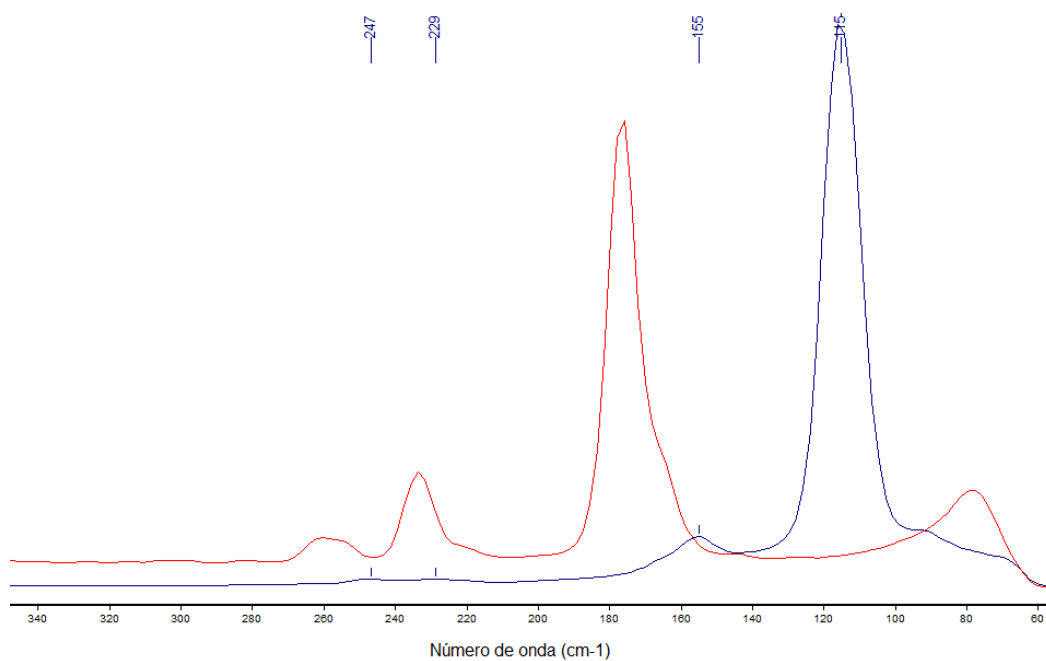


Figura 75. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **10** (em azul).

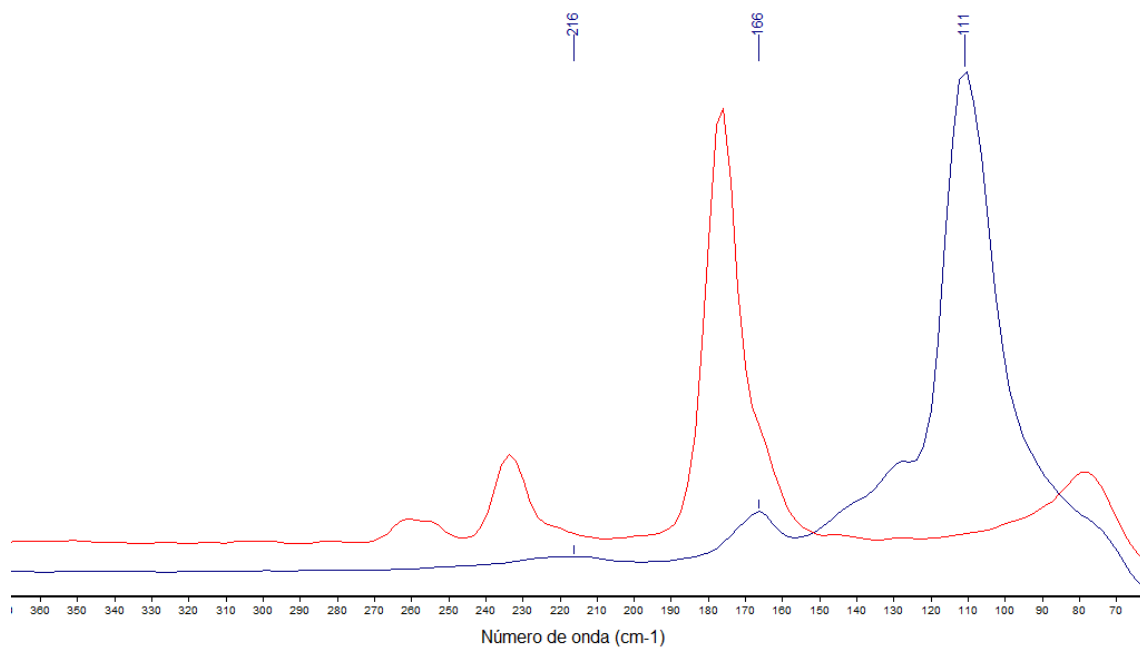


Figura 76. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **11** (em azul).

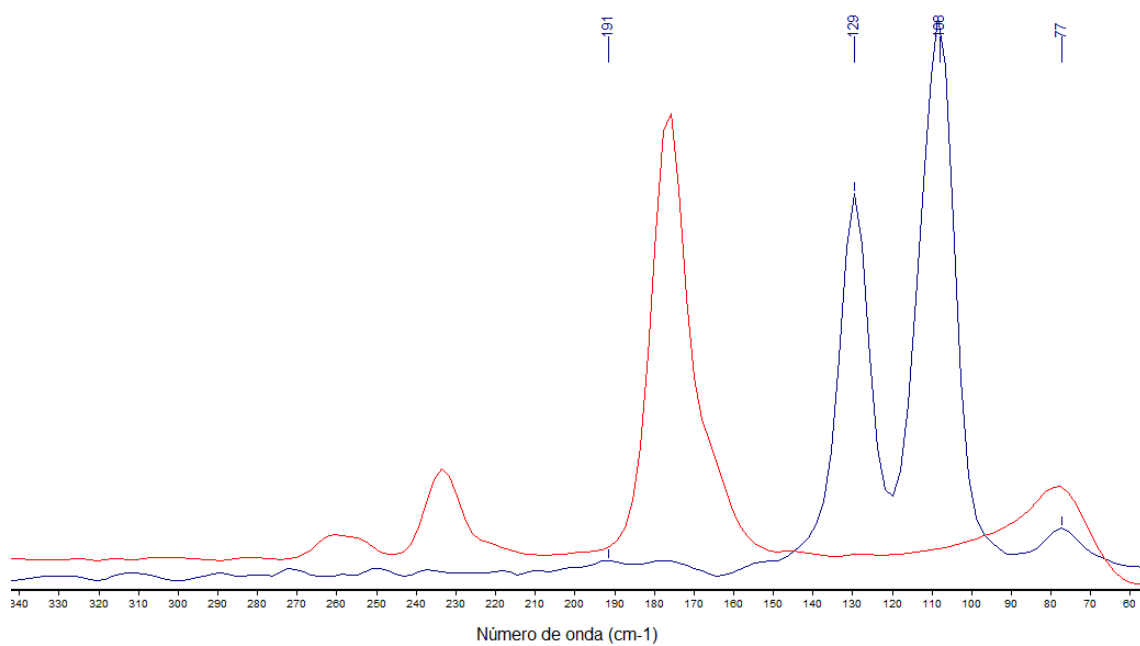


Figura 77. Espectro de Raman do ditelureto de bis(*N,N*-dimetilbenzilamina) (em vermelho) sobreposto ao do composto **12** (em azul).

9.4. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

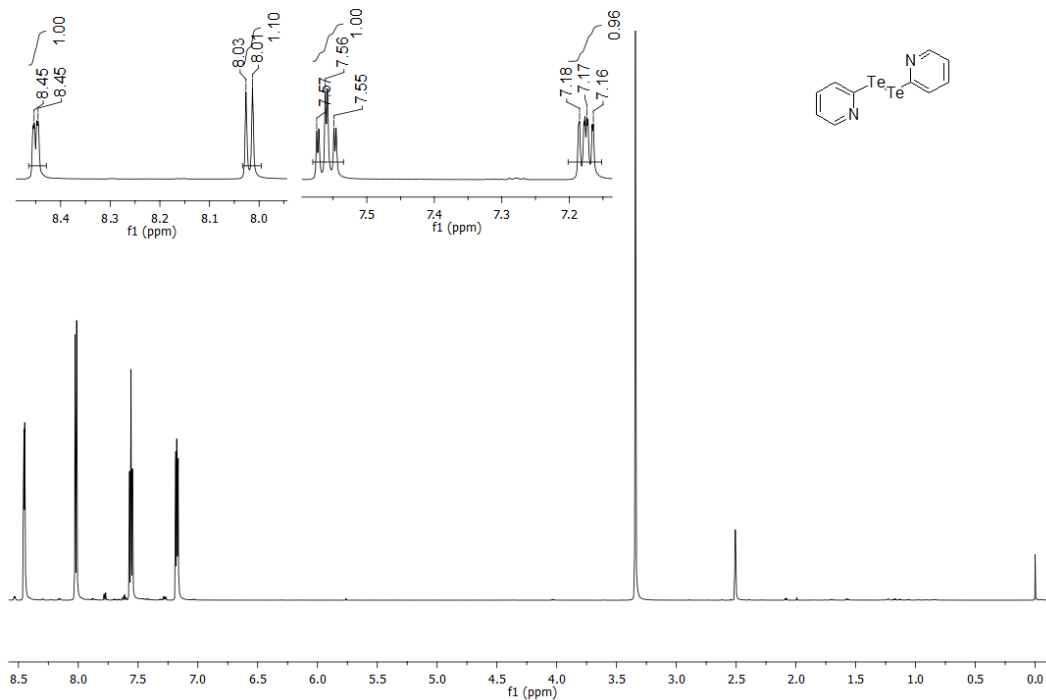


Figura 78. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (600MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) do ditelureto de 2-piridina.

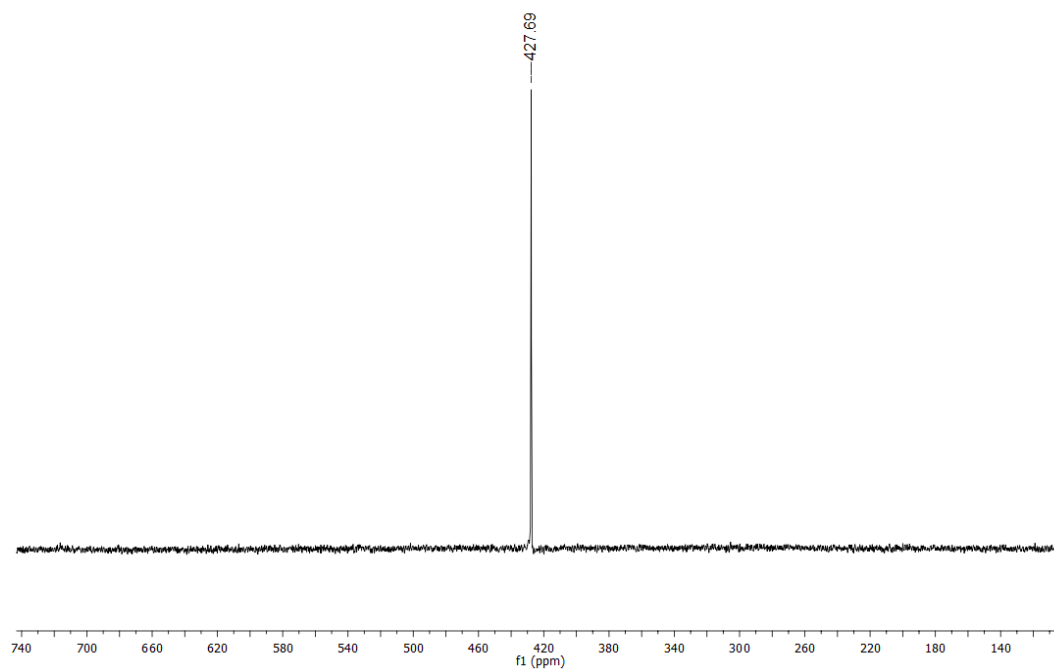


Figura 79. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{125}Te (600MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) do ditelureto de 2-piridina.

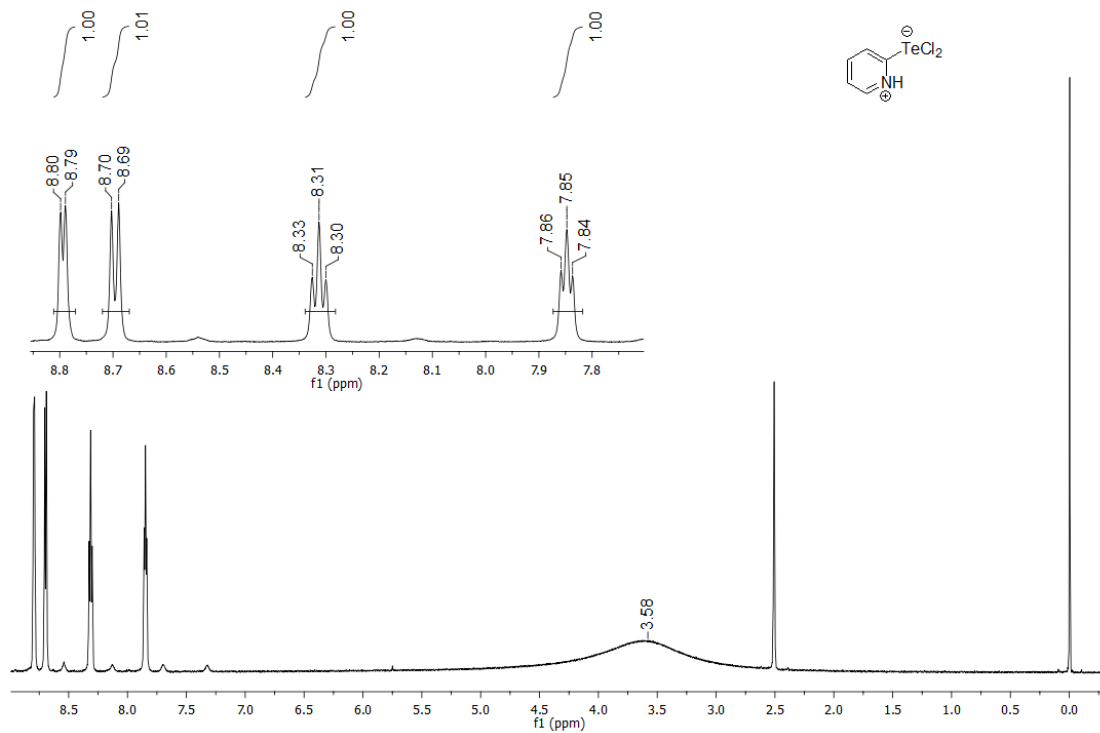


Figura 80. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (600MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) do composto 7.

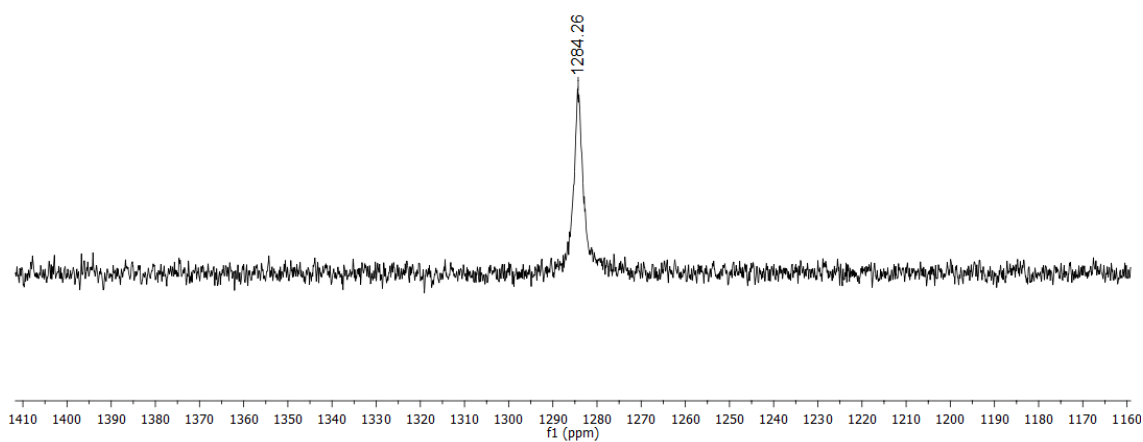


Figura 81. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{125}Te (600MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) do composto 7.

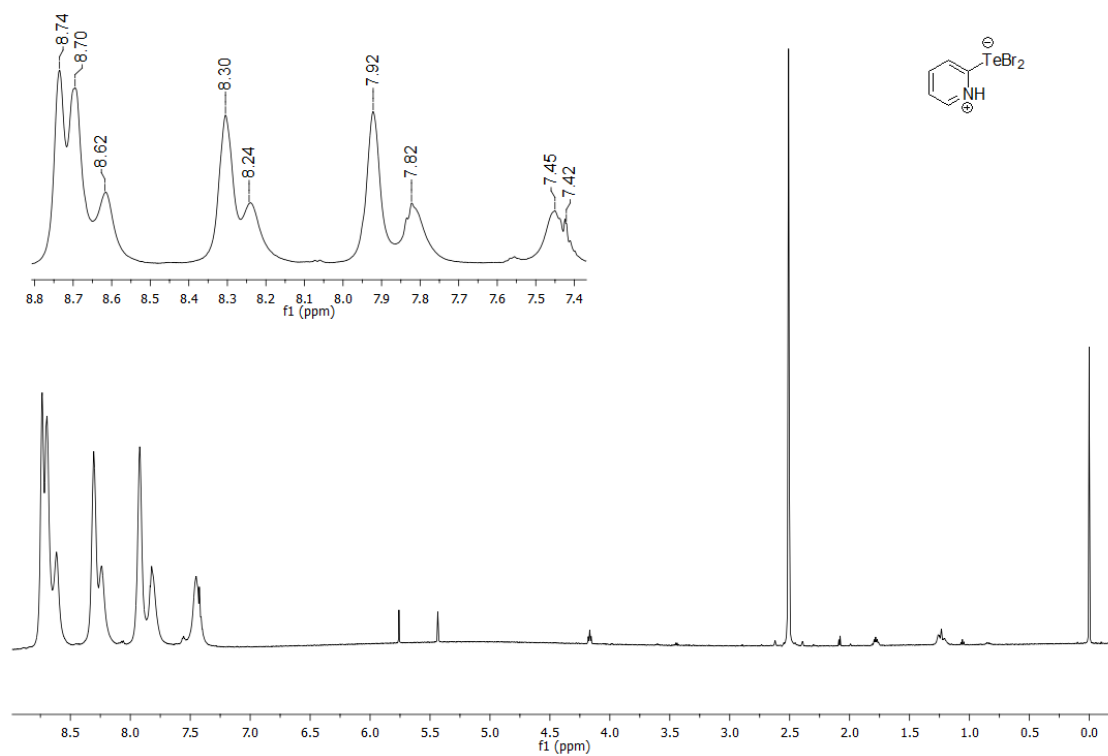


Figura 82. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (600MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) do composto **8**.

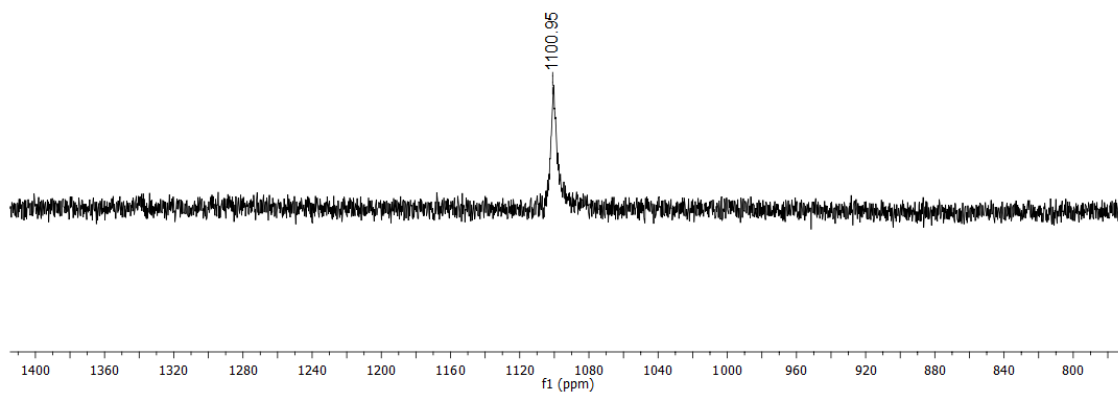


Figura 83. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{125}Te (600MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) do composto **8**.

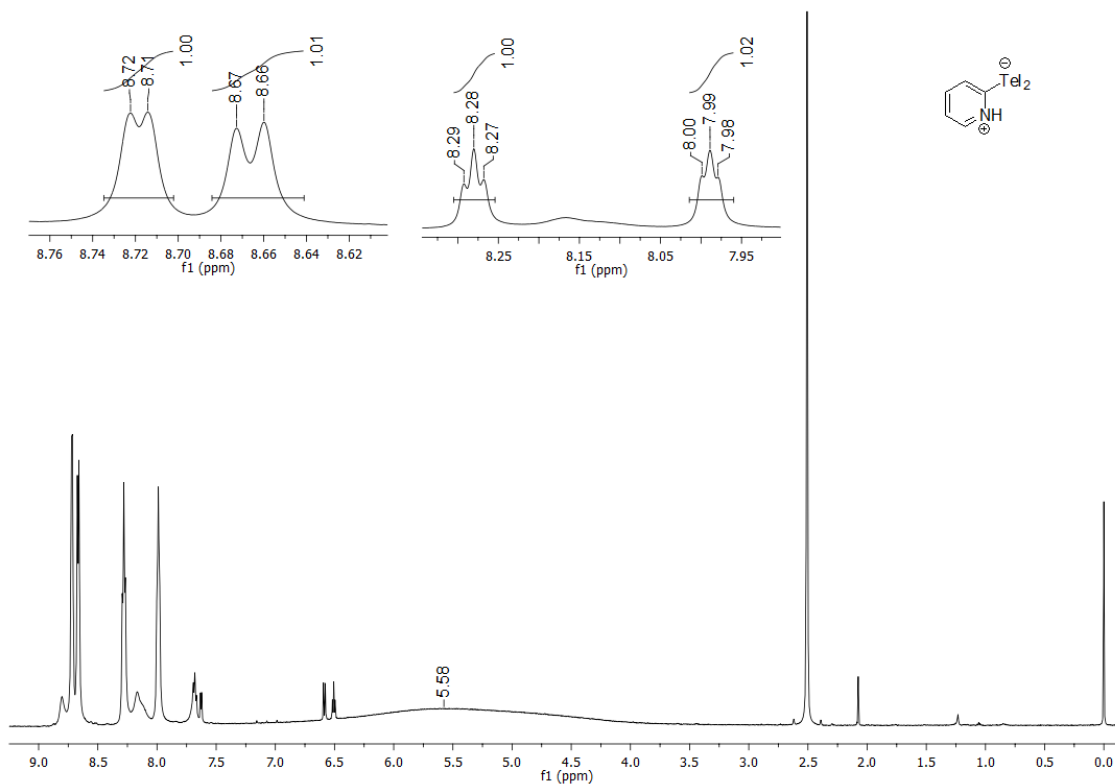


Figura 84. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (600MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) do composto 9.

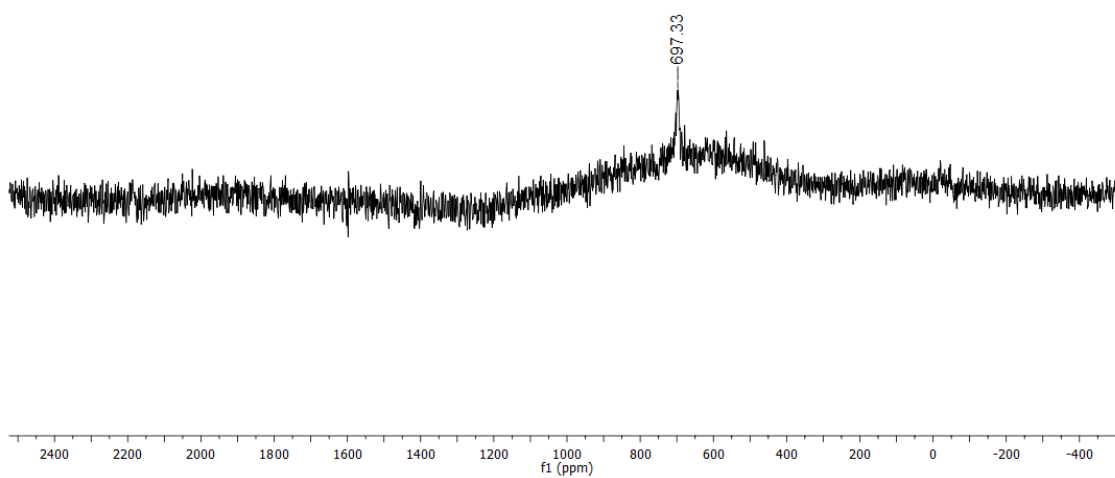


Figura 85. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{125}Te (600MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) do composto 9.