

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

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS
CONTENDO Te(IV) NAS FORMAS
ANIÔNICA E CATIÔNICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Sailer Santos dos Santos

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS
CONTENDO Te(IV) NAS FORMAS
ANIÔNICA E CATIÔNICA**

por

Sailer Santos dos Santos

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**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

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS
CONTENDO Te(IV) NAS FORMAS
ANIÔNICA E CATIÔNICA**

elaborada por
Sailer Santos dos Santos

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:



Ernesto Schulz Lang, Prof. Dr.
(Orientador)



Gelson Manzoni de Oliveira, Prof. Dr.
(UFSM)



Annelise Engel Gerbase, Prof^a. Dr^a.
(UFRGS)

Santa Maria, 26 de fevereiro de 2007.

*À minha família, fonte de amor
e apoio incondicionais*

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar, ao Criador, por ter me dado a vida, uma família amorosa, amigos valorosos e a oportunidade e capacidade de estudar.
- À minha família, por compreender minha ausência constante e me apoiar em todas as etapas que me trouxeram até aqui.
- Ao prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos, pela oportunidade de trabalho em pesquisa, pela liberdade na condução do trabalho e, acima de tudo, pela amizade construída.
- Aos professores Dr. Gelson Manzoni de Oliveira e Dr^a. Annelise Engel Gerbase, por participarem da Banca Examinadora e pelas sugestões que vieram a aprimorar este trabalho.
- Ao prof. Dr. Manfredo Hörner, por participar da Banca do Exame de Qualificação, pela sua colaboração na melhoria deste trabalho, e pelos conhecimentos transmitidos.
- Em especial ao prof. Dr. Clovis Peppe, que acompanhou minha evolução no ramo científico desde os meus primeiros passos como aluno da UFSM, pela fundamental contribuição para a minha formação como cientista.
- Ao prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos (UnB), pelo acesso à espectroscopia de ressonância magnética multinuclear.
- À minha “família adotiva”, os meus queridos colegas de trabalho, integrantes do LMI, pelo companheirismo, pelo auxílio nas atividades de laboratório, por partilhar as quase intermináveis horas de trabalho e, sobretudo, pela nossa sólida amizade.
- Aos funcionários da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria, por estarem sempre dispostos a auxiliar “na lida” com a burocracia.
- Ao CNPq pela bolsa concedida, o que possibilitou a minha dedicação na execução do trabalho, e à parceria CNPq/Fapergs pelo financiamento da pesquisa via programa PRONEX.

*“Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena...”*
(Mar Português - Fernando Pessoa)

RESUMO

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

ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS CONTENDO Te(IV) NAS FORMAS ANIÔNICA E CATIÔNICA

AUTOR: SAILER SANTOS DOS SANTOS

ORIENTADOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 26 de fevereiro de 2007.

Este trabalho apresenta a síntese e o estudo cristalográfico detalhado de uma série de sais complexos de telúrio(IV), de fórmulas gerais $[R_3Te][PhTeX_4]$ e $[R_3Te]_2[TeX_6]$, nos quais átomos de telúrio(IV) estão presentes tanto no cátion como no ânion, com R= fenila ou metila, e X = Cl, Br ou I. O ditelureto de difenila, $(PhTe)_2$, foi utilizado como reagente de partida para a obtenção dos trialeto de feniltelúrio(IV) e, também, para a síntese dos sais que contém a espécie monocatiônica de dimetilfeniltelúrio(IV). Os sais derivados do cátion trifeniltelurônio são obtidos através da reação direta de benzeno com $TeCl_4$ e $AlCl_3$, gerando $[Ph_3Te]Cl$, que é convertido em bromo- e iodo- derivados por troca iônica. Os complexos $[PhMe_2Te][PhTeCl_4]$ (1), $[PhMe_2Te][PhTeBr_4]$ (2), $[PhMe_2Te][PhTeI_4]$ (3), $[Ph_3Te][PhTeCl_4]$ (4), $[Ph_3Te][PhTeBr_4]$ (5) e $[Ph_3Te][PhTeI_4]$ (6) são obtidos através da mistura dos trialeto de feniltelúrio(IV) com os respectivos haletos de triorganitelúrio(IV) em metanol. Os complexos $[PhMe_2Te]_2[TeCl_6]$ (7), $[PhMe_2Te]_2[TeBr_6]$ (8), and $[Ph_3Te]_2[TeBr_6]$ (9) são obtidos pela dissolução do tetra-haleta de telúrio(IV) em meio de ácido haloídrico apropriado, e posterior adição do derivado de telúrio(IV) catiônico na forma sólida. Todos os monocristais utilizados para difração de raios-X foram obtidos por recristalização em acetonitrila. Todos os complexos sintetizados apresentam ligações secundárias entre os átomos de telúrio e halogênio, sendo estas o fator determinante do arranjo estrutural apresentado por cada composto. O grau de ocorrência das ligações secundárias $Te \cdots X$ é controlado pela natureza do átomo de halogênio e pelo volume do cátion.

Palavras-chaves: telúrio(IV), ligações secundárias, difração de raios-X.

ABSTRACT

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

STRUCTURAL ANALYSIS OF COMPLEXES CONTAINING Te(IV) IN BOTH CATIONIC AND ANIONIC SPECIES

AUTHOR: SAILER SANTOS DOS SANTOS
ACADEMIC ADVISOR: ERNESTO SCHULZ LANG
Date and Local: Santa Maria, February 26th 2007.

In this work the synthesis and a detailed crystallochemical study of a series of complexes salts of Te(IV), with general formula $[R_3Te][PhTeX_4]$ and $[R_3Te]_2[TeX_6]$, in which Te(IV) atoms appears in both cationic and anionic species, are presented. (R= phenyl or methyl, and X = Cl, Br or I). Diphenylditelluride $(PhTe)_2$ was adopted as starting material for the preparation of phenyltellurium(IV) trihalides $(PhTeX_3)$ and also for the obtaintion of dimethylphenyltellurium(IV) derivatives $([PhMe_2Te]X)$. The triphenyltelluronium derivatives were obtained from the direct reaction between benzene, $TeCl_4$ and $AlCl_3$, producing $[Ph_3Te]Cl$, that is converted to the bromide and iodide analogues by ion exchange with the proper silver halide. The complexes $[PhMe_2Te][PhTeCl_4]$ (1), $[PhMe_2Te][PhTeBr_4]$ (2), $[PhMe_2Te][PhTel_4]$ (3), $[Ph_3Te][PhTeCl_4]$ (4), $[Ph_3Te][PhTeBr_4]$ (5) and $[Ph_3Te][PhTel_4]$ (6) were obtained from the mixture of methanolic solutions of the phenyltellurium(IV) trihalides with the proper triorganyltelluronium halide. The complexes $[PhMe_2Te]_2[TeCl_6]$ (7), $[PhMe_2Te]_2[TeBr_6]$ (8), and $[Ph_3Te]_2[TeBr_6]$ (9) were obtained from the solution of the tellurium(IV) tetrahalide in the proper halohidric acid followed by the addition of the respective triorganyltelluronium halide. Monocrystals were obtained from acetonitrile. The complexes synthesized show secondary bonds between tellurium and halogen atoms, and these interactions are responsible for the different structural arrangement of each compound. The degree of extension of the $Te \cdots X$ secondary bonds is controlled by nature of the halogen bonded to tellurium and by the volume of the cation.

Keywords: tellurium(IV), secondary bonds, X-ray diffraction.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias de ligação C–E e E–E, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para os compostos de fórmula geral $(\text{PhE})_2$	23
Tabela 2 – Comprimentos de ligação, em Å, para as ligações covalentes (Te–I) e secundárias (Te...I) para o $[\text{Me}_3\text{Te}][\text{MeTeI}_4]$, mostradas na figura 8.	33
Tabela 3 – Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$ (nº 14, <i>International Tables for Crystallography</i>).	38
Tabela 4 – Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/n$ (alternativo, nº 14, <i>International Tables for Crystallography</i>).	38
Tabela 5 – Comprimentos de ligação selecionados, em Å, para os complexos 1-3 . As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das respectivas colunas.	45
Tabela 6 – Ângulos de ligação selecionados, em °, para os complexos 1-3 . As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das respectivas colunas.	46
Tabela 7 – Ângulos de ligação selecionados, em °, para os complexos 4-6 . As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das respectivas colunas.	47
Tabela 8 – Comprimentos de ligação selecionados, em Å, para os complexos 4-6 . As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das respectivas colunas.	49
Tabela 9 – Comprimentos de ligação selecionados, em Å, para o complexo 7 . As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das colunas.	51
Tabela 10 – Comprimentos de ligação selecionados, em Å, para o complexo 8 . As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das colunas.	52
Tabela 11 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos 1-3	67
Tabela 12 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos 4-6	68
Tabela 13 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos 7-9	69
Tabela A1 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(\text{eq})^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo 1	77
Tabela A.2 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 1	77
Tabela A.3 – Ângulos de ligação (°) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 1	78
Tabela A.4 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo 1 . Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$	79
Tabela A.5 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(\text{eq})^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo 2	79

Tabela A.6 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 2	80
Tabela A.7 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 2	80
Tabela A.8 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($A^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo 2 . Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$	81
Tabela A.9 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($A^2 \cdot 10^3$), para o complexo 3	82
Tabela A.10 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 3	82
Tabela A.11 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 3	83
Tabela A.12 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($A^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo 3 . Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$	84
Tabela A.13 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($A^2 \cdot 10^3$), para o complexo 4	85
Tabela A.14 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 4	86
Tabela A.15 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 4	87
Tabela A.16 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($A^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo 4 . Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$	88
Tabela A.17 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($A^2 \cdot 10^3$), para o complexo 5	89
Tabela A.18 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 5	90
Tabela A.19 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 5	91
Tabela A.20 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($A^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo 5 . Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$	92
Tabela A.21 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($A^2 \cdot 10^3$), para o complexo 6	93
Tabela A.22 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 6	94
Tabela A.23 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 6	95

Tabela A.24 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($A^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo 6 . Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$	96
Tabela A.25 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a (A^2 \cdot 10^3)$, para o complexo 7	97
Tabela A.26 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 7	98
Tabela A.27 – Ângulos de ligação ($^\circ$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 7	99
Tabela A.28 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($A^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo 7 . Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$	100
Tabela A.29 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a (A^2 \cdot 10^3)$, para o complexo 8	101
Tabela A.30 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 8	101
Tabela A.31 – Ângulos de ligação ($^\circ$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 8	102
Tabela A.32 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($A^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo 8 . Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$	102
Tabela A.33 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a (A^2 \cdot 10^3)$, para o complexo 9	103
Tabela A.34 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 9	103
Tabela A.35 – Ângulos de ligação ($^\circ$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 9	104
Tabela A.36 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($A^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo 9 . Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$	104

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Geometrias de coordenação previstas pelo método VSEPR para os diversos tipos de haletos de organiteltúrio conhecidos. 21
- Figura 2** – Projeção da estrutura cristalina do composto PhTeCl_3 , evidenciando a cadeia polimérica covalente e as interações (tracejadas) entre as cadeias paralelas. Neste caso, não ocorrem ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Cl}$, pois as distâncias entre as cadeias são maiores que soma dos raios de van der Walls. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 25
- Figura 3** – Projeção das unidades assimétricas das estruturas cristalinas possíveis do composto PhTeI_3 . Nas duas formas do composto, não ocorrem ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza 26
- Figura 4** – Projeção do ânion $[\text{PhTeI}_4]^-$, pertencente à estrutura do sal $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhTeI}_4]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 27
- Figura 5** – Projeção do composto $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhTeI}_4]$, representando as ligações secundárias (tracejadas). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 27
- Figura 6** – Projeção da estrutura cristalina do composto $[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{I}$, representando as ligações secundárias. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 31
- Figura 7** – Projeção da estrutura cristalina do composto $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{TeBr}_6]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 32
- Figura 8** – Projeção da estrutura cristalina do composto $[\text{Me}_3\text{Te}][\text{MeTeI}_4]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x; -y; -z$; #2= $x; 0,5-y; -0,5+z$; #3= $x; y; -1+z$ 33
- Figura 9** – Projeção da estrutura cristalina do composto $[\text{Ph}_3\text{Te}]_2[\text{TeCl}_6]$. Operação de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $0,66667-x, 1,33333-y, 1,33333-z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 34
- Figura 10** – Projeção no plano **ac** (direção cristalográfica $[010]$) de uma cela monoclinica com simetria de Laue $2/m$, mostrando os operadores de simetria e as duas possibilidades de escolha para a cela unitária: $P2_1/c$ (cinza escuro) e $P2_1/n$ (cinza claro). 38
- Figura 11** – Projeção no plano **ab** (direção cristalográfica $[001]$) de uma cela romboédrica com simetria de Laue $\bar{3}$, mostrando os operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $R\bar{3}$ 39
- Figura 12** – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 40
- Figura 13** – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 40
- Figura 14** – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 41
- Figura 15** – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **4**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 41
- Figura 16** – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **5**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 41

- Figura 17** – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **6**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 42
- Figura 18** – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **7**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. 42
- Figura 19** – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **8**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x+2$; $-y$; $-z$; #2= $1-x$; $-y$; $-z$; #3= $1,5-x$; $-0,5+y$; $0,5-z$ 43
- Figura 20** – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **9**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x,-y,-z$; #2= $x-y,x,-z$; #3 $y,-x+y,-z$; #4 $-y,x-y,z$; #5 $-x+y,-x,z$; #6= $x, y, -1+z$ 43
- Figura 21** – Projeção representando genericamente as estruturas de **1** e **2**, com ênfase para a arquitetura polimérica em zig-zag formada pelas ligações secundárias $Te \cdots X$ ($X= Cl, Br$). Os átomos de hidrogênio são omitidos para clareza. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $1-x$; $-0,5+y$; $0,5-z$ 44
- Figura 22** – Projeção representando a estrutura de **3**, com ênfase para a arquitetura polimérica em zig-zag formada pelas ligações secundárias $Te \cdots I$ e para a estrutura dimérica dos ânions. Os átomos de hidrogênio e as ligações $I \cdots I$ são omitidos para clareza. Operações de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $1-x$; $-0,5+y$; $0,5-z$, #2= $x, 1+y, z$ 45
- Figura 23** – Projeção da estrutura de **3**, evidenciando seu caráter lamelar e as ligações secundárias $I \cdots I$. Os átomos de hidrogênio e os cátions são omitidos para clareza. Operações de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $1-x$; $-0,5+y$; $0,5-z$; #3= $1+x, y, z$; #4= $2-x, 1-y, -z$ 46
- Figura 24**– Projeção da estrutura de **4**, evidenciando as ligações secundárias $Te \cdots Cl$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x, 1-y, 1-z$ 48
- Figura 25**– Projeção da estrutura de **5**, evidenciando as ligações secundárias $Te \cdots Br$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $1-x, 1-y, 1-z$48
- Figura 26**– Projeção da estrutura de **6**, evidenciando as ligações secundárias $Te \cdots I$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x, 1-y, -z$ 49
- Figura 27**– Projeção da estrutura de **7**, evidenciando as ligações secundárias $Te \cdots Cl$ dos íons componentes da unidade assimétrica com seus primeiros vizinhos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para clareza. 50
- Figura 28**– Projeção da estrutura de **7**, evidenciando as ligações secundárias $Te \cdots Cl$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para clareza. 50
- Figura 29** – Projeção para a estrutura cristalina do complexo **8**, evidenciando as ligações secundárias. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x+2$; $-y$; $-z$; #2= $1-x$; $-y$; $-z$; #3= $1,5-x$; $-0,5+y$; $0,5-z$; #4= $0,5+x$; $0,5-y$; $-0,5+z$ 51
- Figura 30** – Projeção da estrutura cristalina do composto **9**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x,-y,-z$; #2= $x-y,x,-z$; #3 $y,-x+y,-z$; #4 $-y,x-y,z$; #5 $-x+y,-x,z$; #6= $x, y, -1+z$ 52
- Figura 31** – Espectro de RMN de 1H obtido para o composto **1**, em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO- d_6 , utilizando TMS como referência 54

Figura 32 – Espectro de RMN de ^1H obtido para o composto 2 , em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO- d_6 , utilizando TMS como referência	54
Figura 33 – Espectro de RMN de ^1H obtido para o composto 3 , em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO- d_6 , utilizando TMS como referência	55
Figura 34 – Espectro de RMN de ^{125}Te obtido para o composto 1 , em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO- d_6 , utilizando $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ como referência interna, e Ph_2Te_2 como referência externa	55
Figura 35 – Espectro de RMN de ^{125}Te obtido para o composto 2 , em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO- d_6 , utilizando $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ como referência interna, e Ph_2Te_2 como referência externa	56
Figura 36 – Espectro de RMN de ^{125}Te obtido para o composto 3 , em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO- d_6 , utilizando $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ como referência interna, e Ph_2Te_2 como referência externa	56
Figura 37 – Esquema ilustrando o aparato experimental utilizado para a preparação do TeCl_4	61
Figura 38 – Esquema ilustrando o aparato experimental utilizado para a preparação do $[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{Cl}$	62

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Preparação dos trialeto de organiteltúrio(IV)	24
Esquema 2 – Reações de substratos orgânicos com substituintes ativantes com TeCl_4	25
Esquema 3 – Preparação de compostos que contêm o ânion $[\text{RTeX}_4]^-$	26
Esquema 4 – Alquilação de teluretos de diorganila.	28
Esquema 5 – Mecanismo de substituição eletrofílica aromática para derivados de telúrio(IV)	29
Esquema 6 – Reações seqüenciais que levam à formação do composto $[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{Cl}$	30
Esquema 7 – Materiais obtidos a partir do ditelureto de difenila.	36
Esquema 8 – Equações referentes à preparação dos complexos 1-9	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E	átomo de calcogênio (S, Se, Te)
R	substituinte orgânico qualquer (ou ativante, quando especificado)
Ar	substituinte orgânico aromático qualquer
X	átomo de halogênio (Cl, Br, I)
Me	substituinte orgânico metila
Et	substituinte orgânico etila
Pr	substituinte orgânico propila
Bu	substituinte orgânico butila
Ph	substituinte orgânico fenila
Bz	substituinte orgânico benzila
Z	par de elétrons não-compartilhado
Y	átomo de O, S, Cl, Br ou I
L	ligante doador de par de elétrons (base de Lewis)
δ	deslocamento químico
p. f.	ponto de fusão
ppm	parte por milhão
$U_{(eq)}$	parâmetro térmico anisotrópico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
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

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	19
1.2 Introdução	19
1.2 Objetivos	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Aspectos Gerais	23
2.2 Trialetos de organitелúrio(IV) – $R\text{TeX}_3$ – e tetra-halo-organitелuratos – $[\text{RTeX}_4]^-$	24
2.3 Haletos de triorganitелurônio – $[\text{R}_3\text{Te}]\text{X}$	28
2.4 Compostos contendo hexa-halotелuratos – $[\text{TeX}_6]^{2-}$	31
2.5 Complexos contendo telúrio(IV) nas formas aniônica e catiônica	32
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.1 Metodologia	36
3.2 Aspectos gerais da determinação das estruturas cristalinas	37
3.3 Discussão das estruturas cristalinas	39
3.4 Discussão dos espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{125}Te para os compostos 1, 2 e 3	53
4 PARTE EXPERIMENTAL	58
4.1 Aspectos gerais	58
4.2 Materiais e métodos	58
4.2.1 Análise elementar	58
4.2.2 Pontos de fusão	58
4.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{125}Te	59
4.2.4 Espectroscopia por difração de raios-X	59
4.3 Procedimentos experimentais	59
4.3.1 Síntese dos reagentes de partida	59
4.3.1.1 Síntese do ditelureto de difenila — $(\text{PhTe})_2$	60
4.3.1.2 Síntese do tetracloreto de telúrio — TeCl_4	60
4.3.1.3 Síntese do tetrabrometo de telúrio — TeBr_4	61
4.3.1.4 Síntese do iodeto de dimetilfenitелurônio — $[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{I}$	61
4.3.1.5 Síntese do cloreto de trifenitелurônio — $[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{Cl}$	62

4.3.1.6 Procedimento geral para a síntese do cloreto e do brometo de dimetilfeniltelurônio — $[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{X}$ (X = Cl, Br)	63
4.3.1.7 Procedimento geral para a síntese do brometo e do iodeto de trifeniltelurônio — $[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{X}$ (X = Br, I)	63
4.3.1.8 Procedimento geral para a síntese dos trialetos de feniltelúrio(IV) — PhTeX_3 (X = Br, I)	63
4.3.1.9 Síntese do cloreto de feniltelúrio(IV) — PhTeCl_3	64
4.3.2 Síntese dos produtos de interesse	64
4.3.2.1 Procedimento geral para a preparação dos tetra-halofenilteluratos de triorganiltelurônio (complexos 1–6) — $[\text{R}_3\text{Te}][\text{PhTeX}_4]$ (R= Ph, Me; X= Cl, Br, I) ..	64
4.3.2.2. Procedimento geral para a preparação dos hexa-haloteluratos de triorganiltelurônio (complexos 7–9) — $[\text{R}_3\text{Te}]_2[\text{TeX}_6]$ (R= Ph, Me; X= Cl, Br)	65
5 CONCLUSÃO	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
ANEXO 1: TABELAS COMPLEMENTARES	77
ANEXO 2: CÓPIA DO ARTIGO PUBLICADO	106

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O telúrio é o quarto elemento da família dos calcogênios, tendo sido descoberto em 1783 por Franz von Reichstein. Seu nome é oriundo da expressão latina *tellus*, que significa terra, por ser encontrado principalmente na crosta terrestre, comumente associado a minérios do grupo dos sulfetos. Por isso, a maior parte do telúrio utilizado comercialmente é obtido pelo refino eletrolítico dos sedimentos anódicos do minério de cobre.¹

O estudo da química dos derivados de telúrio teve seu início ainda no século XIX, em 1840, com os trabalhos pioneiros de Wöhler, que introduziu este átomo pela primeira vez em um composto orgânico, o telureto de dietila, que era obtido na forma impura com o contaminante ditelureto de dietila. Apesar dos derivados de telúrio serem conhecidos há bastante tempo, a química deste elemento demorou muito para se desenvolver, pois o mau cheiro dos compostos e os baixos rendimentos obtidos pelas técnicas até então disponíveis desencorajavam o estudo desta classe de substâncias.²

A partir de 1950, um grupo de jovens cientistas orientados pelo lendário professor alemão Heinrich Rheinbolt, na Universidade de São Paulo, passou a explorar os derivados de telúrio, que até então eram considerados uma curiosidade química, pois muito pouco era conhecido a respeito desses compostos. O grupo da USP, liderado por Nicola Petraghani, conseguiu sistematizar metodologias de preparo desses materiais e, com isso, consolidou um novo ramo de pesquisa no Brasil: a química dos compostos orgânicos de telúrio.³

Logo em seguida, começaram a surgir as primeiras aplicações dos derivados de telúrio, principalmente na síntese orgânica, como intermediário químico para a introdução ou modificação de grupos funcionais, e na ciência dos materiais, como por exemplo, no preparo de semicondutores, e na fabricação de sistemas de transferência de imagens.⁴ Essa variedade de aplicações tornou a química de telúrio objeto de estudo dos mais importantes centros de pesquisa mundiais, colocando o Brasil num cenário de destaque internacional devido ao seu pioneirismo na pesquisa desses compostos.

Esta variedade de aplicações dos derivados de telúrio advém das propriedades peculiares deste elemento: o telúrio encontra-se numa região “especial” da tabela periódica, na qual os não-metais vão gradativamente perdendo suas características até aparecerem os primeiros indícios de caráter metálico. Esta característica, aliada ao tamanho relativamente grande dos átomos deste elemento, permite ao telúrio “acomodar” tanto cargas positivas como negativas e, desse modo, pode-se obter derivados com características tanto eletrofílicas como nucleofílicas. Além disso, o telúrio pode exibir diferentes estados de oxidação (desde $-II$ até $+VI$) e números de coordenação (de 2 a 8), o que permite a existência de diversos arranjos estruturais para seus derivados.⁵

Nas últimas décadas, a Química Estrutural tem sido objeto de grande interesse, produzindo um número cada vez maior de publicações a cada ano. Os derivados de telúrio ocupam posição de destaque no estudo da química estrutural, servindo como “compostos-modelo” devido aos diversificados arranjos que apresentam no estado sólido, sendo capazes de formar desde moléculas discretas até extensas redes supramoleculares.⁶⁻¹³ Neste contexto, este trabalho ateu-se em explorar métodos de preparo e caracterização de derivados de telúrio que contém este elemento em diferentes formas funcionais no mesmo composto, a fim de averiguar a influência de cada “função de telúrio” no arranjo estrutural destes compostos.

Nas páginas seguintes, serão detalhados os objetivos deste trabalho e através de uma breve revisão bibliográfica, justificar o desenvolvimento da discussão dos resultados.

1.2 Objetivos

Na tentativa de contribuir para o avanço da química estrutural dos derivados de telúrio, priorizamos os seguintes objetivos:

- 1- Sintetizar compostos que apresentem espécies de $Te(IV)$ com diferentes funções químicas, mais especificamente cátions triorganiltelurônio e ânions hexa-halo- e tetra-halo-organiltelurato;

- 2- Caracterizar estes compostos através da técnica de difração de raios-X em monocristal e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{125}Te ;
- 3- Avaliar a influência de cada espécie de Te(IV) no arranjo estrutural dos compostos sólidos
- 4- A partir dos dados cristalográficos, avaliar o grau de extensão da ocorrência das ligações secundárias e analisar a ocorrência ou não de associações supramoleculares, através de interações inter- ou intramoleculares.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos Gerais

O telúrio é um calcogênio com propriedades bastante peculiares, e tais propriedades lhe conferem uma posição de destaque dentro da sua família. Sua capacidade de acumular cargas positivas ou negativas lhe permite atuar tanto como eletrófilo como nucleófilo em síntese orgânica.⁵ A grande vantagem do uso do telúrio na Química Orgânica preparativa reside na relativa facilidade da ruptura da ligação C–Te,¹⁴ de modo a permitir a troca de grupo funcional ou mesmo o aumento da cadeia carbônica. Entretanto, esta baixa energia de ligação impede a formação de alguns compostos de telúrio nos quais se verifica a retenção da ligação C–E (E= calcogênio), como por exemplo, em reações que conduzem a tipos particulares de compostos acíclicos e cíclicos de organosselênio e organo enxofre.¹⁵ Outra propriedade de grande interesse do telúrio é o fato de exibir diversos números de coordenação, chegando ao máximo de oito (8), no caso do TeF_8^{2-} .¹⁶

Tabela 1 – Energias de ligação C–E e E–E, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para os compostos de fórmula geral $(\text{PhE})_2$.

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

Muitas classes de haletos de organitelúrio são conhecidas, incluindo espécies de fórmula geral RTeX , RTe(L)X , RTeX_3 , R_2TeX_2 , R_3TeX e R_5TeX (R=alquil, aril; X=Cl, Br, I; L= base de Lewis), nas quais o telúrio pode apresentar os estados de oxidação II, IV e VI, e números de coordenação de 2 até 6.

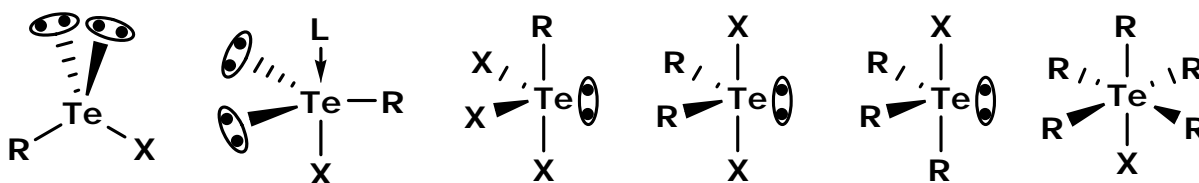


Figura 1 – Geometrias de coordenação previstas pelo método VSEPR para os diversos tipos de haletos de organitelúrio conhecidos.

A estrutura no estado sólido destes compostos são, por si só, muito interessantes, devido ao grande número e às diferentes possibilidades de ocorrência

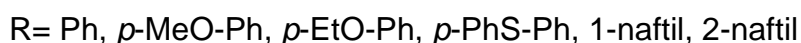
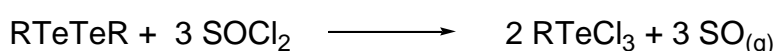
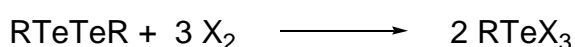
das ligações secundárias Te...X. Em 1972, Nathaniel Alcock apresentou pela primeira vez o conceito de ligações secundárias, para explicar a ocorrência de certos arranjos estruturais do estado sólido. Segundo Alcock, caracterizam-se como ligações secundárias as distâncias interatômicas cujos valores numéricos são maiores do que a soma dos raios covalentes e menores do que a soma dos raios de van der Waals.¹⁷

Através da identificação da existência das ligações secundárias, muitas propriedades exibidas no estado sólido puderam ser melhor interpretadas, sendo possível, inclusive, presumir o modo de empacotamento de algumas estruturas compostas por espécies que se caracterizam pela tendência de formar tais interações. Neste sentido, a Química Estrutural passou a ser cada vez mais estudada, e a Química dos derivados halogenados de telúrio se encontra em posição de destaque neste campo de estudo. As ligações secundárias são capazes de criar excepcionais estruturas supramoleculares, desde monômeros discretos, estruturas diméricas até cadeias poliméricas, com interações intra- ou intermoleculares bastante intensas.¹⁸⁻²² Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa investiu boa parte do seu tempo na síntese e determinação da estrutura cristalina de derivados de espécies RTeX₃, tais como os ânions tetra-halo-organitelluratos, [RTeX₄]⁻.²³⁻²⁶

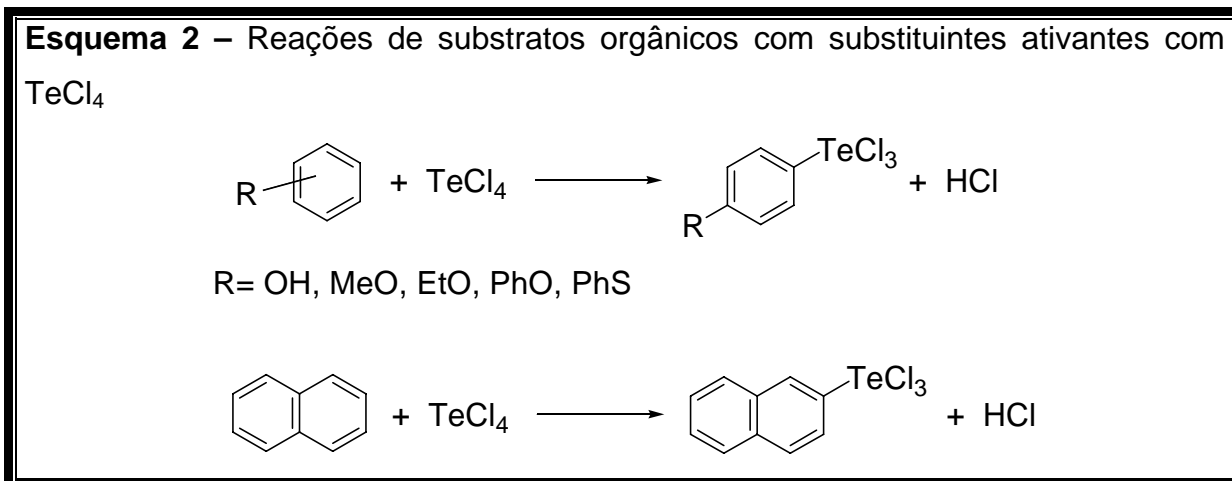
2.2 Trialetos de organitellúrio(IV) – RTeX₃ – e tetra-halo-organitelluratos – [RTeX₄]⁻

Os trialetos de organitellúrio(IV) são facilmente obtidos pela clivagem oxidativa da ligação Te–Te de diteluretos de diorganila através de halogenólise (ou, no caso do cloro, com cloreto de tionila – SOCl₂), como pode ser visto no Esquema 1.¹⁵

Esquema 1 – Preparação dos Trialetos de organitellúrio(IV)



Alternativamente, naftaleno ou substratos aromáticos com substituintes doadores de densidade eletrônica podem servir de reagente de partida para espécies $R\text{TeX}_3$, através de sua reação com tetracloreto de telúrio, TeCl_4 , fornecendo o produto *para*-substituído (esquema 2).¹⁵



Os trialeto de organitellúrio(IV) ocorrem de forma associada no estado sólido, formando desde estruturas poliméricas a dímeros discretos, como visto nas Figuras 2 e 3, através do compartilhamento de átomos de halogênio entre as unidades distintas. Para cada átomo de telúrio é observada a geometria de pirâmide de base quadrada, uma vez que o telúrio(IV) nestas espécies apresenta um par de elétrons não-ligantes estereoquimicamente ativo, como o previsto pelo método VSEPR.⁶⁻⁹

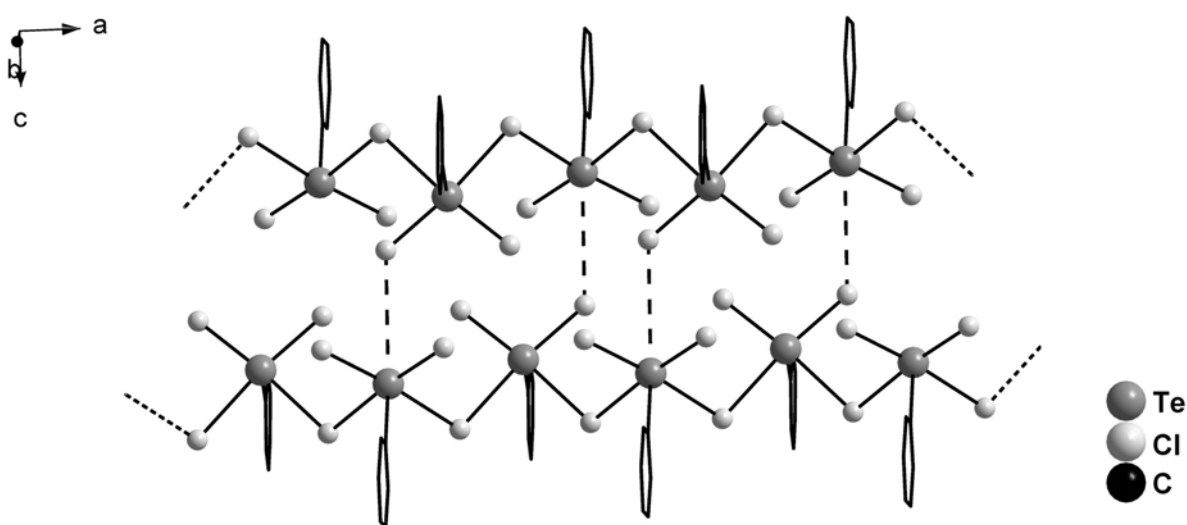


Figura 2 – Projeção da estrutura cristalina do composto PhTeCl_3 , evidenciando a cadeia polimérica covalente e as interações (tracejadas) entre as cadeias paralelas. Neste caso, não ocorrem ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Cl}$, pois as distâncias entre as cadeias são maiores que soma dos raios de van der Waals. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.⁶

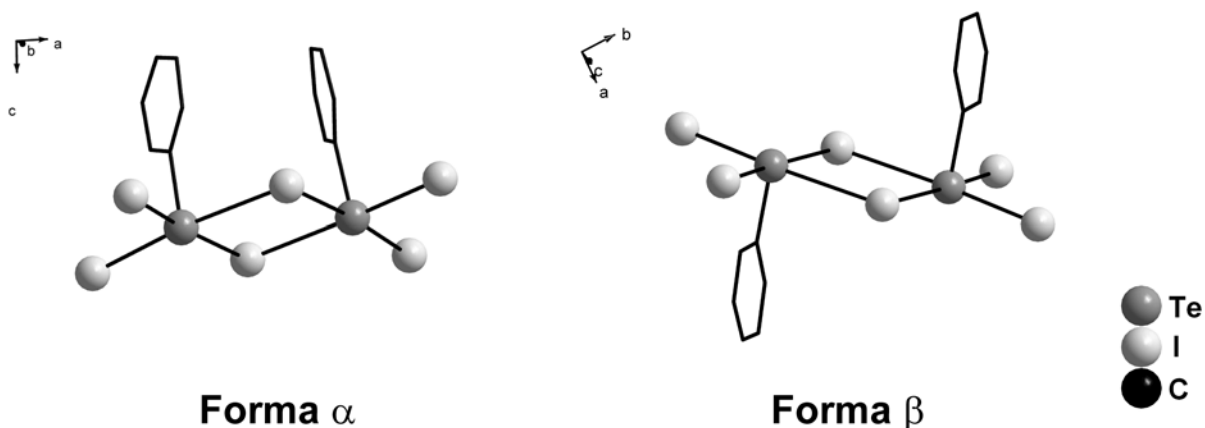
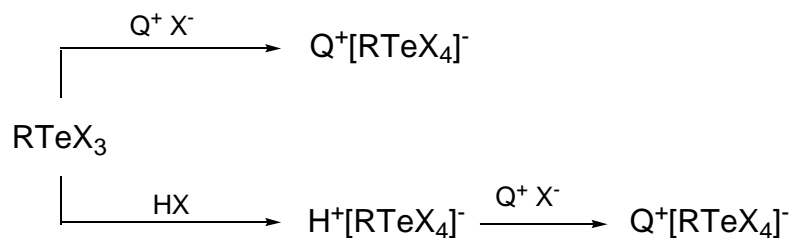


Figura 3 – Projeção das unidades assimétricas das estruturas cristalinas possíveis do composto PhTeI_3 . Nas duas formas do composto, não ocorrem ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²⁷

Os ânions tetra-halo-organiteleratos são produzidos através da reação direta (método 1) de RTeX_3 com um composto iônico do tipo Q^+X^- , ou em meio ácido HX (método 2, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), no qual Q^+ é um cátion derivado, mais comumente, de piridônio, amônio, fosfônio ou arsônio, ou também um cátion de metal alcalino; X^- é um íon haleto. Ambos os métodos estão resumidos no Esquema 3.²⁸

Esquema 3 – Preparação de compostos que contêm o ânion $[\text{RTeX}_4]^-$



$\text{R} = \text{Ph}, p\text{-MeO-Ph}, p\text{-EtO-Ph}, 2\text{-naftil}$

$\text{Q}^+ = \text{Cs}^+, [\text{Et}_4\text{N}]^+, [\text{Ph}_4\text{P}]^+, [\text{Ph}_3\text{MeP}]^+, [\text{Ph}_4\text{As}]^+, [\text{C}_7\text{H}_7]^+$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

As espécies $[\text{RTeX}_4]^-$ têm por característica uma geometria de pirâmide de base quadrada, com os átomos de halogênio formando a base da pirâmide e o substituinte orgânico ocupando a posição apical, conforme mostra a Figura 4.²⁹

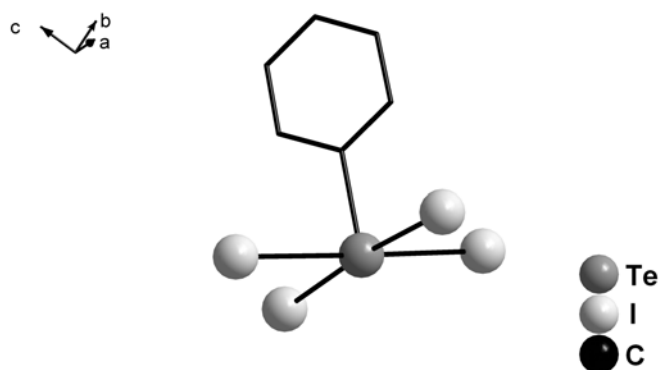


Figura 4 – Projeção do ânion $[\text{PhTeI}_4]^-$, pertencente à estrutura do sal $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhTeI}_4]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²⁹

Quando o cátion $[\text{Q}]^+$ é relativamente volumoso, os ânions $[\text{RTeX}_4]^-$ aparecem completamente isolados na estrutura. Entretanto, quando não há este bloqueio estérico, começam a ocorrer as ligações secundárias. As espécies $[\text{RTeX}_4]^-$ são capazes de formar ligações secundárias de duas maneiras distintas: comoceptoras de um átomo de halogênio, levando a um número de coordenação seis para o telúrio, ou atuando como doador de átomo de halogênio para a espécie vizinha. Ambas as maneiras ocorrem simultaneamente e resultam em uma geometria octaédrica distorcida, conforme mostra a Figura 5.²⁹

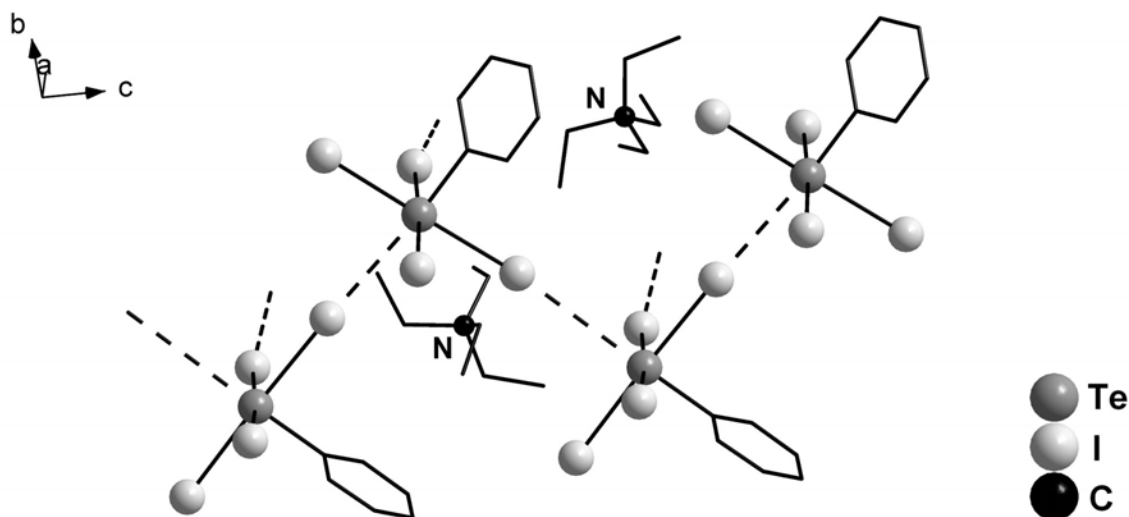


Figura 5 – Projeção do composto $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhTeI}_4]$, representando as ligações secundárias (tracejadas). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.²⁹

Devido a esta característica, os tetra-halo-organilteluratos podem ser considerados como téctons – quaisquer espécies químicas cujas interações são dominadas por forças associativas que induzem o auto-ajuste de um retículo com

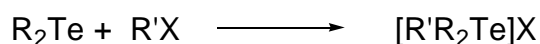
características funcionais ou arquitetônicas específicas – pois as ligações secundárias que completam a geometria octaédrica de coordenação do telúrio aniônico são responsáveis pelos diferentes tipos de arranjo existentes nas estruturas cristalinas dos sais derivados de $[\text{RTeX}_4]^-$. Este fato explica o grande interesse na Química estrutural dessas espécies.³⁰

2.3 Haletos de triorganitelerônio – $[\text{R}_3\text{Te}]\text{X}$

Os haletos de triorganitelerônio, $[\text{R}_3\text{Te}]\text{X}$, configuram uma das classes de compostos de telúrio mais antigas já conhecidas, tendo sido preparados pela primeira vez em 1865, por Cahours.⁵ Estes compostos são sólidos essencialmente iônicos, formados por íons discretos $[\text{R}_3\text{Te}]^+$ e X^- , aptos a reações de troca iônica, insolúveis em solventes apolares, mas solúveis em solventes como água, álcoois e DMSO. A solubilidade diminui com o aumento das cadeias carbônicas ligadas ao telúrio. Nos últimos anos, cresceu o interesse na pesquisa deste tipo de composto, devido à sua propriedade de atuar como precursor de ilidas de telúrio, que são úteis para a Química Orgânica preparativa por causa de sua reação com compostos carbonílicos, fornecendo como produtos finais oxiranas ou álcoois secundários.³¹

A maneira clássica de obtenção dos haletos de triorganitelerônio é através da reação entre teluretos de diorganila e haletos de alquila, que é exotérmica e fornece o produto na forma de precipitado (esquema 4).²

Esquema 4 – Alquilação de teluretos de diorganila.



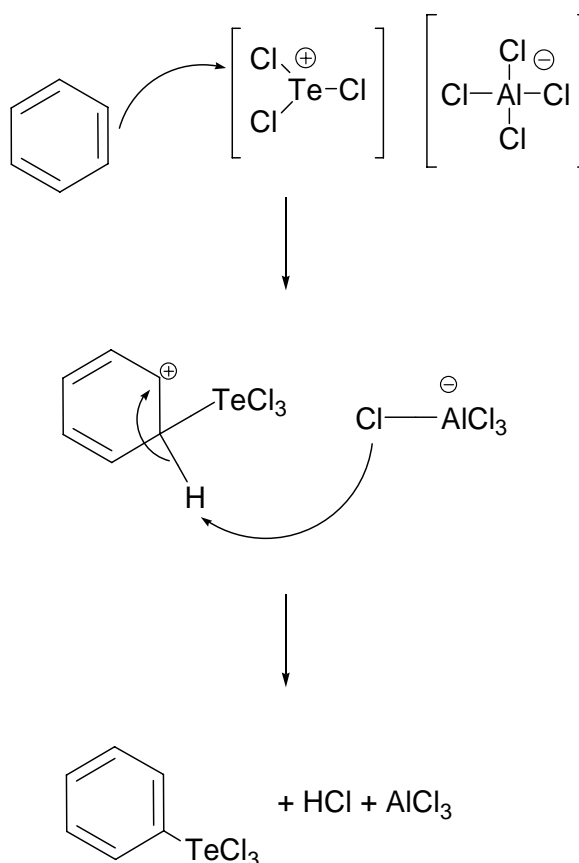
R= Me, Et, Pr, Bu, Ph, Bz, *p*-MeO-Ph, *p*-EtO-Ph

R'= Me, Et, Pr, Bu, Bz

O preparo dos derivados triaril-substituídos é mais trabalhoso, exigindo condições mais enérgicas, e são raros os exemplos nos quais os grupamentos aromáticos são diferentes, ainda não sendo conhecidos triariltelerônios com os três substituintes diferentes.

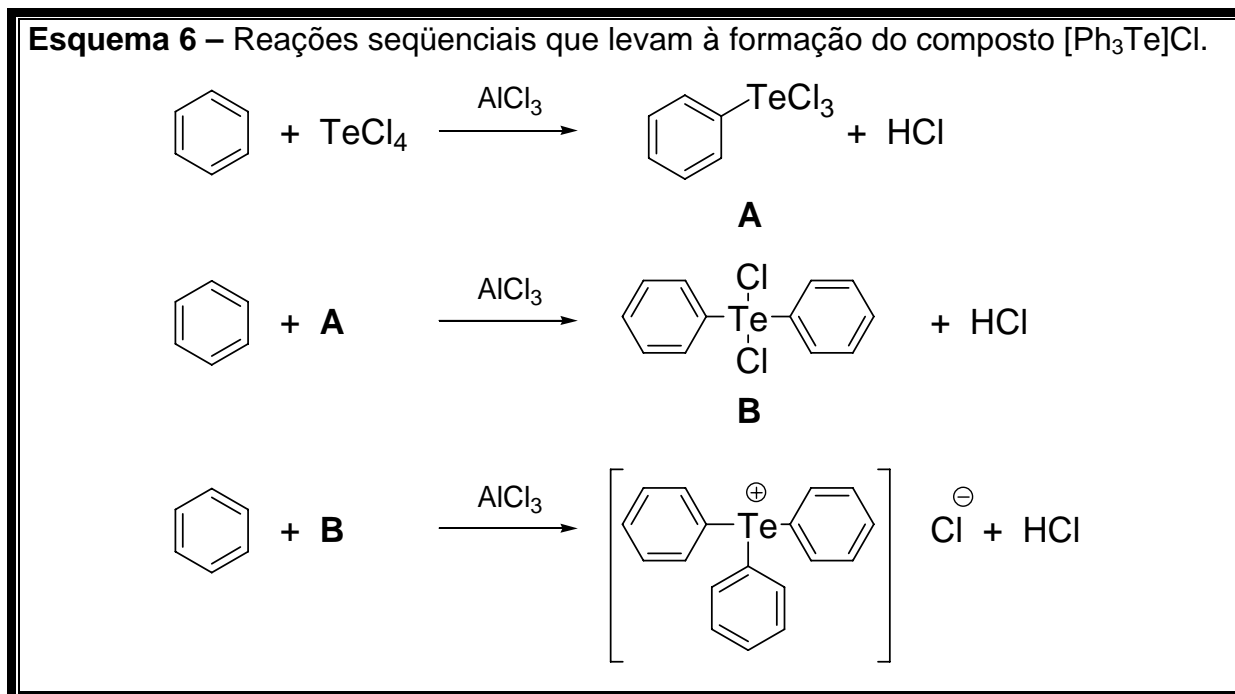
Os sais que contêm os três substituintes iguais podem ser preparados através da reação do substrato com TeCl_4 na presença de um ácido de Lewis, comumente AlCl_3 , num mecanismo de substituição eletrofílica aromática similar ao da reação de Friedel-Crafts. Não é exigência que o composto aromático de partida possua um substituinte ativante, como no preparo dos Trialetos de organitелúrio. Isto ocorre devido ao aumento da eletrofilicidade do telúrio, na presença do AlCl_3 , pois há a formação *in situ* da espécie $[\text{TeCl}_3][\text{AlCl}_4]$, a qual contém o íon $[\text{TeCl}_3]^+$, que ataca o anel aromático de modo mais eficiente, como mostrado no Esquema 5, que representa a primeira etapa do mecanismo proposto para a reação.³²

Esquema 5 – Mecanismo de substituição eletrofílica aromática para derivados de telúrio(IV)



No caso do cloreto de trifeniltelurônio, o próprio benzeno serve como substrato. Nesse caso, a reação só ocorre a uma taxa (“velocidade”) considerável quando TeCl_4 e AlCl_3 estão numa proporção de 1:3. A reação global pode ser interpretada como uma seqüência de três reações de substituição eletrofílica

aromática, em que cada reação corresponde à inserção de um grupamento fenila no átomo de telúrio (Esquema 6).³²



A partir das reações mencionadas e de reações de troca iônica, muitos sais derivados dos cátions triorganiltelurônio foram preparados, sendo os mais comuns os haletos, sulfatos, nitratos e de alguns ânions complexos como $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e $[\text{AuCl}_4]^-$.³³ Em todos os casos, a geometria primária de coordenação apresentada pelos cátions é trigonal piramidal, tipo TeR_3Z , com um par de elétrons (Z) isolado completando a posição vacante do tetraedro. Entretanto, quando o contra-íon é capaz de permitir a formação de ligações secundárias, outras geometrias são possíveis, tais como TeR_3YZ , $\text{TeR}_3\text{Y}_2\text{Z}$ ou $\text{TeR}_3\text{Y}_3\text{Z}$ (Y= O, S, Cl, Br, I). O tipo de geometria mais comum observado para os haletos de triorganiltelurônio é o $\text{TeR}_3\text{Y}_3\text{Z}$, nos quais Y é, então, um ligante halogênio.³¹ Esta geometria está representada na Figura 6, que corresponde à projeção da estrutura cristalina do composto $[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{I}$. As outras geometrias surgem quando ocorre algum tipo de bloqueio estérico, provocado na maioria das vezes pela presença de substituintes orgânicos aromáticos.³⁴ Essa capacidade de poder realizar diferentes tipos de ligações secundárias vem a conferir um caráter tectônico aos cátions triorganiltelurônio, pois as diferentes formas de ocorrência de ligações secundárias implicam diferentes arranjos estruturais.

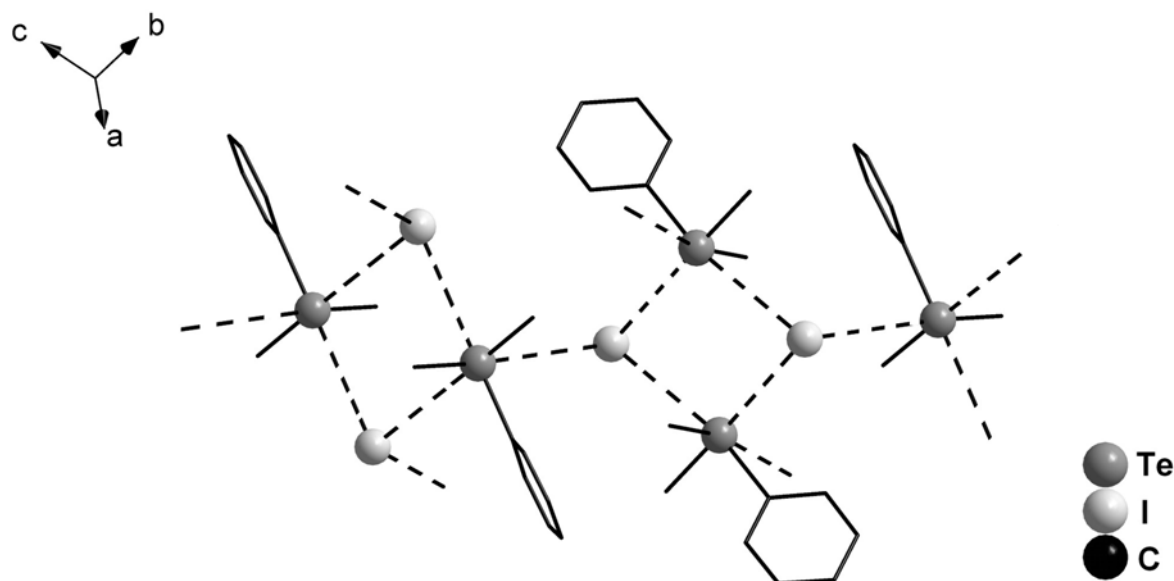


Figura 6 – Projeção da estrutura cristalina do composto $[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{I}$, representando as ligações secundárias. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

2.4 Compostos contendo hexa-haloteluratos – $[\text{TeX}_6]^{2-}$

Os sais derivados dos ânions hexa-haloteluratos, que têm suas estruturas cristalinas conhecidas, comumente apresentam cátions inadequados para a formação de ligações secundárias como contra-íon, sendo os exemplos mais estudados os derivados de amônio e arsênio (Figura 7).^{35,36} Os ânions hexa-haloteluratos, por si só, não apresentam grande tendência em formar ligações secundárias, pois seu átomo de telúrio tem a esfera de coordenação já saturada, restando apenas a possibilidade de interação através dos átomos de halogênio. Assim, ocorrem nestas estruturas ligações secundárias halogênio...halogênio, que não são observadas muito freqüentemente, pois a maioria dos exemplos conhecidos apresenta cátions demasiadamente volumosos, que impedem as interações interaniônicas.

Com isso, as ligações secundárias aparecem de modo efetivo quando o contra-íon é aceitor de halogênio, como no caso do complexo $[\text{Ph}_3\text{Te}]_2[\text{TeCl}_6]$, que será discutido na próxima seção.

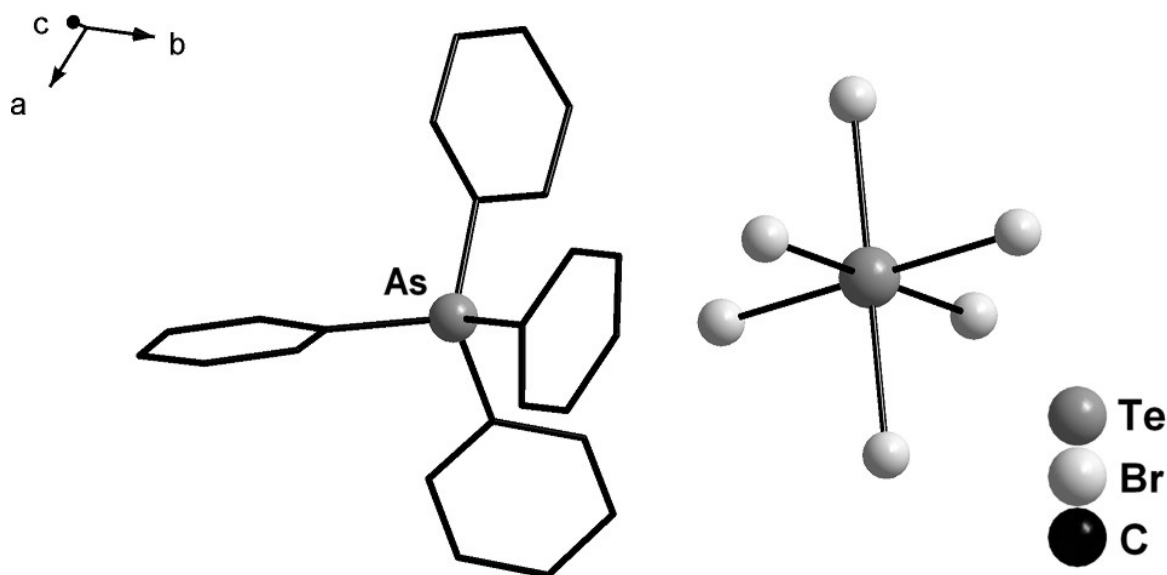


Figura 7 – Projeção da estrutura cristalina do composto $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{TeBr}_6]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

2.5 Complexos contendo telúrio(IV) nas formas aniônica e catiônica

Os complexos do tipo $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{PhTeX}_4]$ e $[\text{Ph}_3\text{Te}]_2[\text{TeX}_6]$, ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) são conhecidos desde 1973, tendo sido sintetizados pelos métodos já citados na seção 2.2.²⁸ Entretanto, apenas duas estruturas cristalinas desta classe de substâncias, que contém telúrio(IV) aniônico e catiônico simultaneamente, são conhecidas: $[\text{Me}_3\text{Te}][\text{MeTeI}_4]$ e $[\text{Ph}_3\text{Te}]_2[\text{TeCl}_6]$.

O composto $[\text{Me}_3\text{Te}][\text{MeTeI}_4]$ tem importância histórica na Química do telúrio, pois foi uma das primeiras estruturas cristalinas elucidadas para compostos de telúrio. Este complexo é considerado como uma modificação estrutural (forma cristalina β) do di-iodeto de dimetiltelúrio(IV), Me_2TeI_2 , cuja fórmula molecular corresponde à fórmula mínima do sal. Entretanto, a natureza química destas substâncias é bastante distinta, uma vez que Me_2TeI_2 apresenta-se na forma de moléculas discretas e $[\text{Me}_3\text{Te}][\text{MeTeI}_4]$ é essencialmente iônico.³⁷

O pequeno volume dos grupamentos metilas permite uma boa aproximação entre cátions e ânions no $[\text{Me}_3\text{Te}][\text{MeTeI}_4]$, o que dá origem a uma complexa rede de ligações secundárias, que se estendem ao longo de toda a rede cristalina.

A soma dos raios de van der Waals dos átomos de telúrio e iodo é de 4,04 Å e a soma dos raios covalentes é de 2,60 Å, de tal modo que as distâncias interatômicas intermediárias a esses dois valores configuram ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$, que podem ser visualizadas na figura 8.

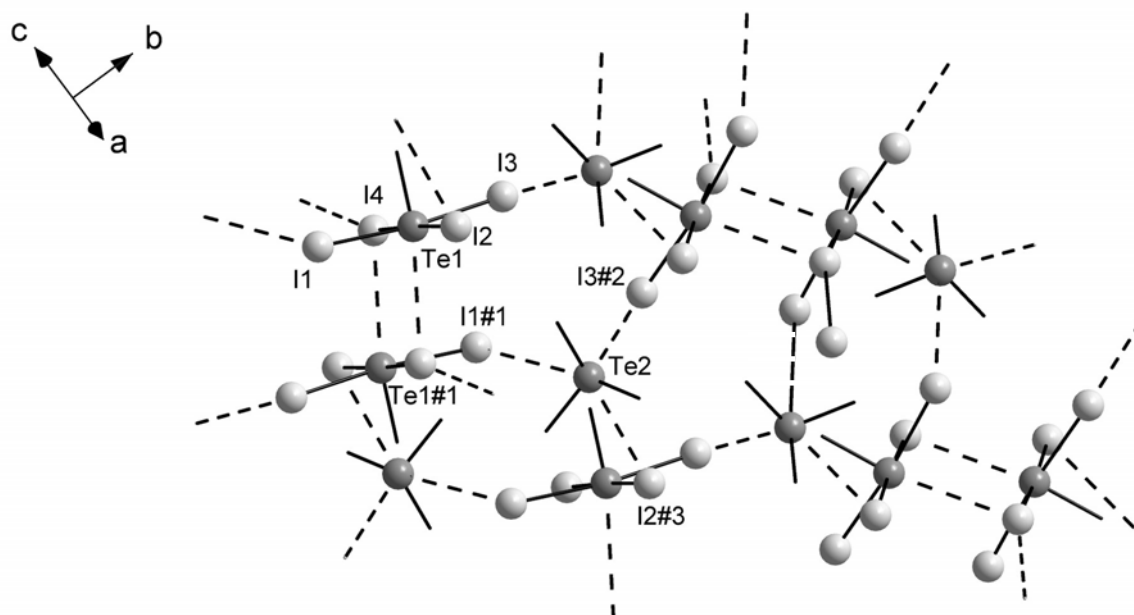


Figura 8 – Projeção da estrutura cristalina do composto $[\text{Me}_3\text{Te}][\text{MeTeI}_4]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x; -y; -z$; #2= $x; 0,5-y; -0,5+z$; #3= $x; y; -1+z$.

As principais ligações covalentes e secundárias entre telúrio e iodo exibidas na figura 8 têm seus comprimentos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Comprimentos de ligação, em Å, para as ligações covalentes (Te–I) e secundárias (Te...I) para o $[\text{Me}_3\text{Te}][\text{MeTeI}_4]$, mostradas na figura 8.

Ligação	Comprimento	Ligação	Comprimento
Te1–I1	2,948(2)	Te1...I4#1	3,880(9)
Te1–I2	2,983(2)	Te2...I1#1	4,000(2)
Te1–I3	2,891(3)	Te2...I3#2	3,972(8)
Te1–I4	2,838(0)	Te2...I2#3	3,840(3)

Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x; -y; -z$; #2= $x; 0,5-y; -0,5+z$; #3= $x; y; -1+z$.

As ligações secundárias conduzem a uma geometria de coordenação octaédrica distorcida para o átomo de telúrio aniônico, e uma geometria prismática hexacoordenada para o cátion.

No caso da estrutura cristalina do $[\text{Ph}_3\text{Te}]_2[\text{TeCl}_6]$, as ligações secundárias não ocorrem com a mesma extensão como no complexo anterior, pois elevado volume estérico exercido pelos grupamentos fenila impede a existência de uma maior aproximação entre cátions e ânions. Porém, as ligações secundárias existentes deixam o ânion $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ “encapsulado” entre dois cátions $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$, conforme demonstra a Figura 9.³⁸

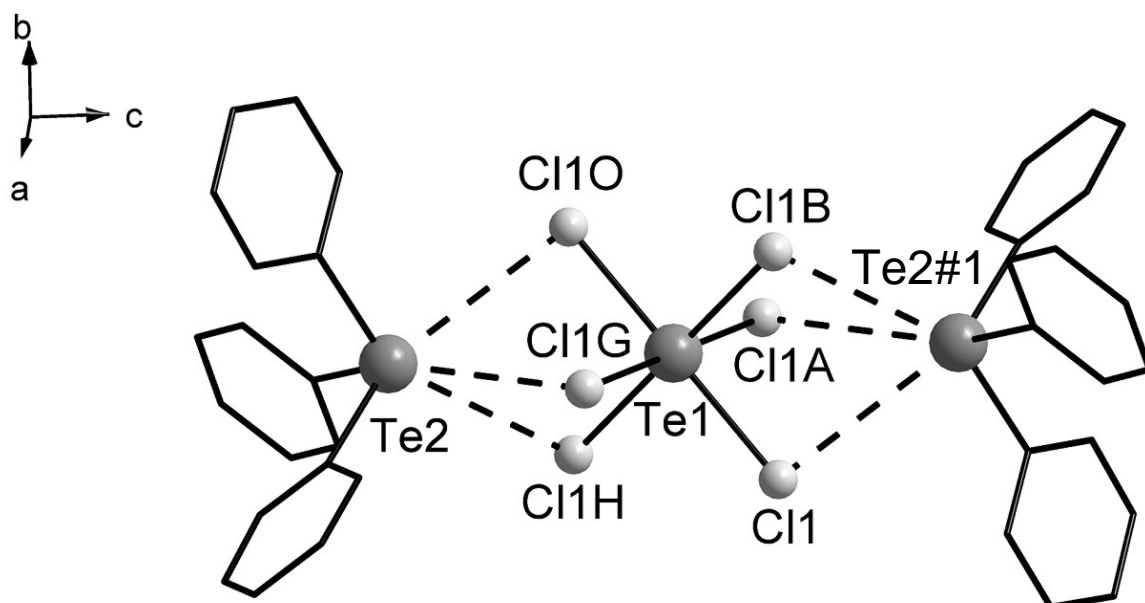


Figura 9 – Projeção da estrutura cristalina do composto $[\text{Ph}_3\text{Te}]_2[\text{TeCl}_6]$. Operação de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $0,66667-x, 1,33333-y, 1,33333-z$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto $[\text{Ph}_3\text{Te}]_2[\text{TeCl}_6]$ cristaliza no sistema romboédrico, de elevada simetria, e apresenta todos os átomos de cloro dentro da unidade assimétrica, porém, os átomos de cloro têm contribuições fracionárias na composição da unidade assimétrica. Desta maneira, todos os átomos de cloro são equivalentes por simetria, fazendo com que todas as ligações Te1–Cl tenham o mesmo comprimento ($2,545(1)$ Å) e, conseqüentemente, todas as ligações secundárias Te2...Cl também sejam equivalentes ($3,527(1)$ Å).

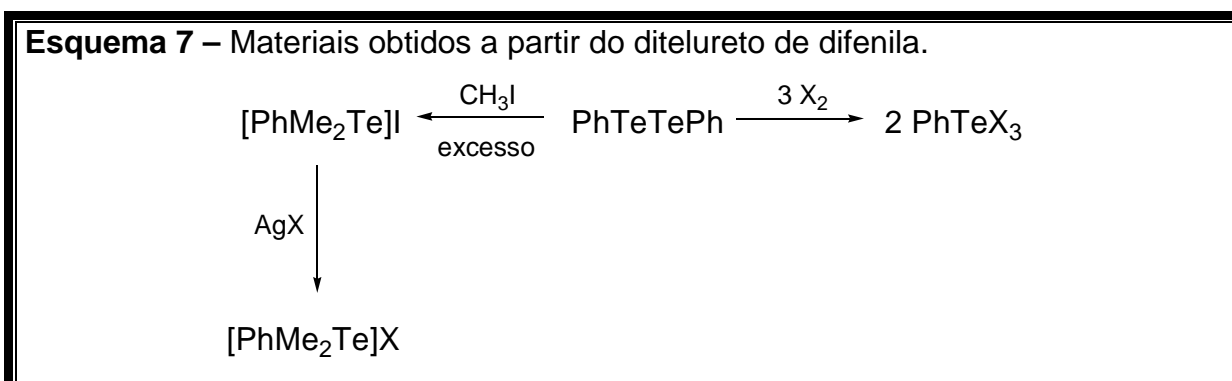
O átomo de telúrio aniônico tem sua esfera de coordenação saturada pela presença das seis ligações covalentes com os átomos de cloro (o telúrio só é capaz de alcançar o número de coordenação 8 quando o ligante é o fluoreto) e, portanto, não é capaz de realizar ligações secundárias. Os átomos de telúrio catiônico formam três ligações secundárias com os átomos de cloro provenientes do ânion mais próximo, levando a uma geometria octaédrica bastante distorcida, mas a disposição espacial do arranjo atômico é simétrica o suficiente para permitir o empacotamento romboédrico da estrutura.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Metodologia

O ditelureto de difenila foi utilizado como principal reagente de partida, atuando como precursor dos trialetos de organiteltúrio(IV) e dos haletos de dimetilfeniltelurônio. Os trialetos de organiteltúrio(IV) foram preparados pelos métodos-padrão de halogenólise dos diteluretos de diorganila já descritos na seção 2.2.¹⁵ O iodeto de dimetilfeniltelurônio foi sintetizado a partir da reação direta entre ditelureto de difenila e iodeto de metila em excesso,³⁹ e os derivados análogos de brometo e cloreto foram obtidos por reações troca iônica com o haleto de prata correspondente em metanol. As reações derivadas do ditelureto de difenila são resumidas no Esquema 7.

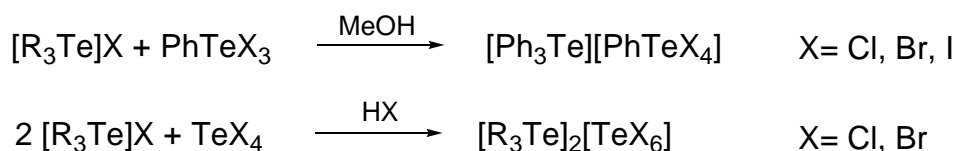


O cloreto de trifeniltelurônio foi obtido pelo método descrito na seção 2.3.³² Os sais análogos de brometo e iodeto foram obtidos por troca iônica com soluções aquosas de haletos de potássio. Os haletos de telúrio(IV) foram obtidos a partir da reação direta entre telúrio elementar e o respectivo halogênio molecular.

Os complexos $[\text{PhMe}_2\text{Te}][\text{PhTeCl}_4]$ (1), $[\text{PhMe}_2\text{Te}][\text{PhTeBr}_4]$ (2), $[\text{PhMe}_2\text{Te}][\text{PhTeI}_4]$ (3), $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{PhTeCl}_4]$ (4), $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{PhTeBr}_4]$ (5) e $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{PhTeI}_4]$ (6) foram obtidos a partir da mistura de soluções alcoólicas (metanol) dos trialetos de organiteltúrio(IV) com soluções dos respectivos haletos de triorganiteltúrio. Os compostos precipitam no meio reacional e os monocristais são obtidos por recristalização em acetonitrila. Os complexos $[\text{PhMe}_2\text{Te}]_2[\text{TeCl}_6]$ (7), $[\text{PhMe}_2\text{Te}]_2[\text{TeBr}_6]$ (8) e $[\text{Ph}_3\text{Te}]_2[\text{TeBr}_6]$ (9) foram sintetizados a partir da adição do

haletos de triorganitelerônio sólido em uma solução ácida do haleto de telúrio(IV), ocorrendo a precipitação dos produtos, que também são recristalizados a partir de soluções saturadas de acetonitrila. O Esquema 8 resume os métodos preparativos utilizados para os dois tipos de compostos.

Esquema 8 – Equações referentes à preparação dos complexos 1-9.



3.2 Aspectos gerais da determinação das estruturas cristalinas

As estruturas de 1-9 foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97.⁴⁰ Os refinamentos foram feitos com o pacote de programas SHELXL-97,⁴¹ através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND⁴² e ORTEP⁴³. As tabelas 11, 12 e 13 reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos complexos 1-3, 4-6 e 7-9, respectivamente. O Anexo 1 reúne as tabelas complementares aos dados de difração de raios-X para todos os complexos.

A análise das intensidades de difração coletadas para os complexos 1-8 mostra a não ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral (hkl) de reflexões. Este dado permite deduzir uma cela unitária pertencente ao tipo de Bravais primitivo (P) para estes complexos. Já para o complexo 9, há ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral de reflexões, obedecendo a condição de reflexão $-h + k + l = 3n$, o que leva à determinação de um tipo de Bravais romboédrico (R) para a cela unitária deste composto.⁴⁴

As celas primitivas exibidas pelos complexos 1-3 e 6-8 pertencem ao sistema cristalino monoclinico, de tal modo que as estruturas de 1, 2 e 6 se enquadram no

grupo espacial $P2_1/c$ e **3**, **7** e **8** se enquadram no grupo espacial $P2_1/n$. A escolha do grupo não-padrão $P2_1/n$ para as estruturas de **3**, **7** e **8** deve-se ao fato de que o valor do ângulo monoclinico β fica mais próximo de 90° ($P2_1/n$ e $P2_1/c$ diferem apenas nas coordenadas tomadas como referência, que por sua vez mudam a disposição dos elementos de simetria, mas são simetricamente equivalentes, como mostra a Figura 10). As condições de reflexão que permitem a determinação dos elementos de simetria, eixo de rotação helicoidal (2_1) e plano de reflexão-deslizamento (c ou n), pertinentes aos grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n$, são listadas nas tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3 – Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$ (nº 14, *International Tables for Crystallography*).⁴⁵

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

Tabela 4 – Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/n$ (alternativo, nº 14, *International Tables for Crystallography*).⁴⁵

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

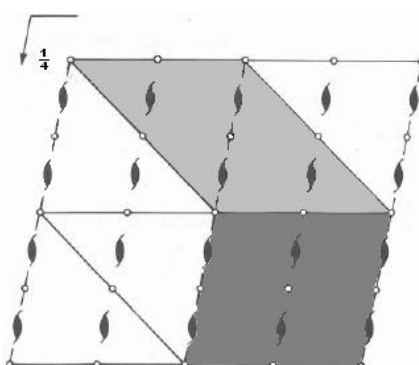


Figura 10 – Projeção no plano ac (direção cristalográfica $[010]$) de uma célula monoclinica com simetria de Laue $2/m$, mostrando os operadores de simetria e as duas possibilidades de escolha para a célula unitária: $P2_1/c$ (cinza escuro) e $P2_1/n$ (cinza claro).⁴⁵

Os complexos **4** e **5** têm suas células primitivas pertencentes ao sistema cristalino triclinico, de menor simetria, e de grupo espacial $P\bar{1}$, que possui apenas centro de inversão como operação de simetria não-trivial. O complexo **9** pertence ao

grupo espacial romboédrico centrossimétrico $R\bar{3}$ (Figura 11), número 148 da *International Tables for Crystallography*,⁴⁵ sendo esta estrutura a de mais alta simetria para os complexos sintetizados. A unidade assimétrica deste composto é bastante peculiar, pois o átomo de telúrio aniônico está centrado na origem do sistema de coordenadas, tendo uma contribuição de apenas 1/6 para a composição da unidade assimétrica.

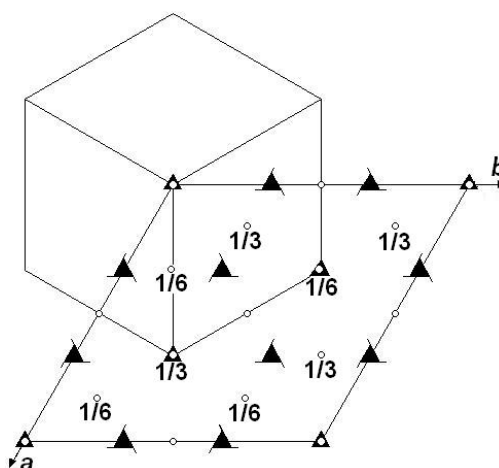


Figura 11 – Projeção no plano ab (direção cristalográfica [001]) de uma célula romboédrica com simetria de Laue $\bar{3}$, mostrando os operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $R\bar{3}$.

3.3 Discussão das estruturas cristalinas

As estruturas cristalinas dos compostos **1-9** confirmam a sua natureza essencialmente iônica, como pode ser visualizado nas projeções de suas unidades assimétricas (Figuras 12 a 20). Para os complexos **1-7**, a unidade assimétrica é equivalente à unidade formal, ou seja, a unidade assimétrica para estes compostos contém integralmente uma unidade catiônica e uma aniônica, para **1-6**, e duas unidades catiônicas e uma aniônica, para o complexo **7**, o que é concordante com o balanço de cargas do composto iônico.

O empacotamento das estruturas é definido pelas ligações secundárias existentes entre os pares cátion-ânion e ânion-ânion. A geometria primária de coordenação para todas as espécies $[\text{PhTeX}_4]^-$ é uma pirâmide de base quadrada, que é modificada à geometria octaédrica distorcida quando as ligações secundárias são levadas em consideração. A ligação secundária que completa a sexta posição de coordenação dos ânions $[\text{PhTeX}_4]^-$ situa-se numa posição *trans* ao grupamento fenila

ligado ao telúrio. Esta distribuição espacial induz a uma arquitetura similar ao equivalente a um diânion “bis-(tetra-halofeniltelurato)” – $[\text{PhTeX}_4 \cdots \text{PhTeX}_4]^{2-}$ – nos complexos **3-6**, pois os ânions estão dispostos de forma antiparalela, enquanto que em **1** e **2** a estrutura observada para as ligações secundárias entre os ânions apresenta o comportamento de uma cadeia polimérica. Já a geometria dos cátions triorganiltelurônio tem o seu comportamento dependente do ânion ao qual está associado.

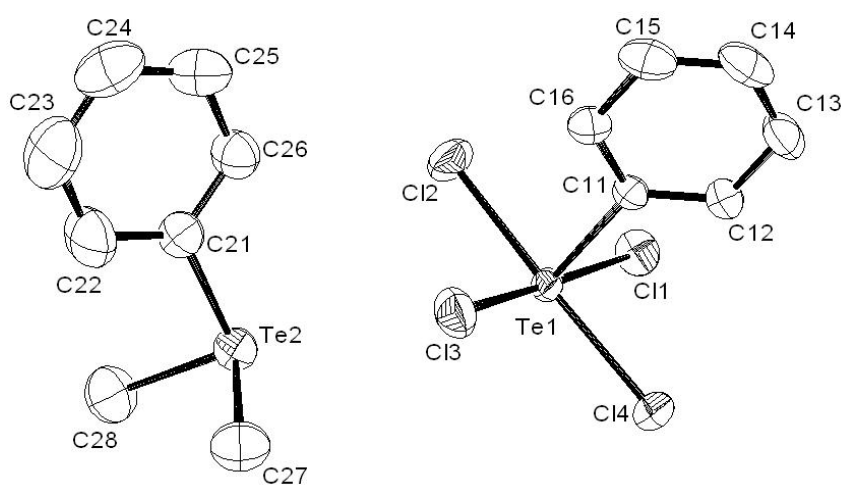


Figura 12 – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

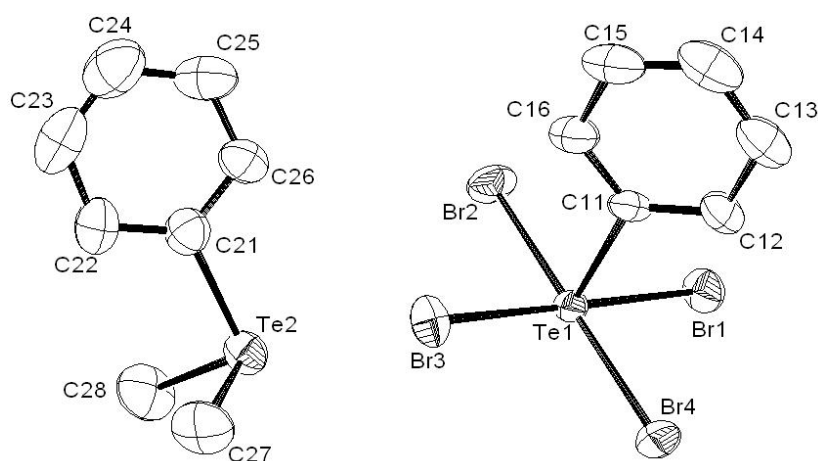


Figura 13 – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

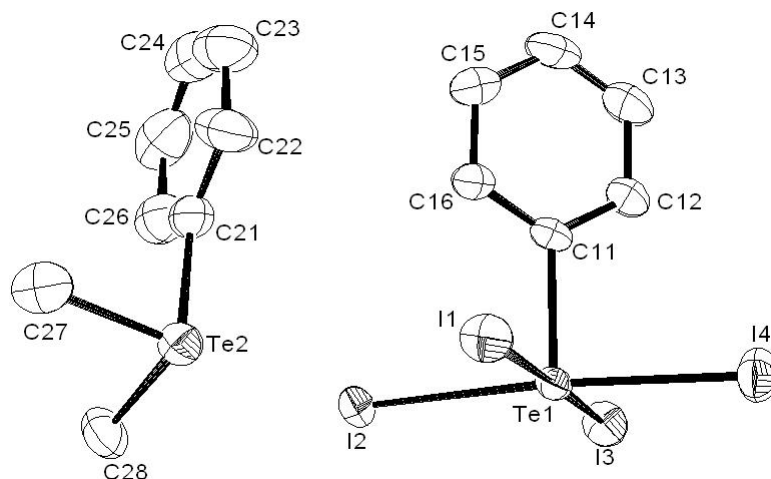


Figura 14 – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

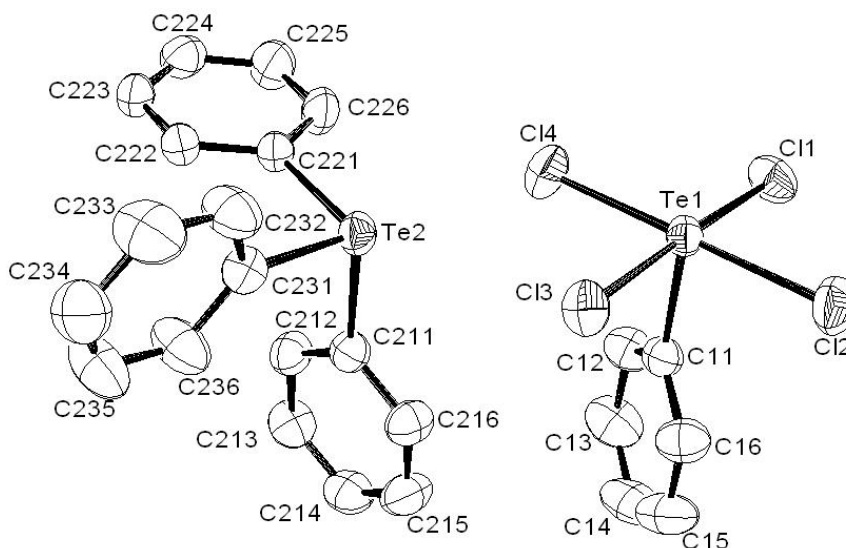


Figura 15 – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **4**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

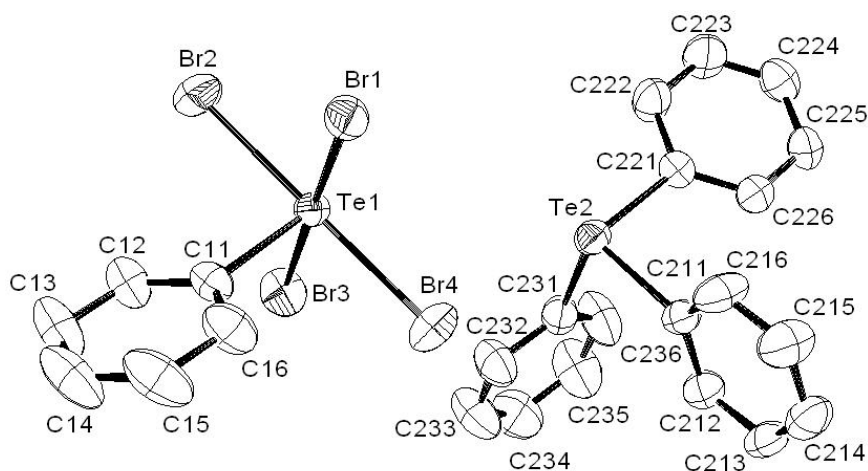


Figura 16 – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **5**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

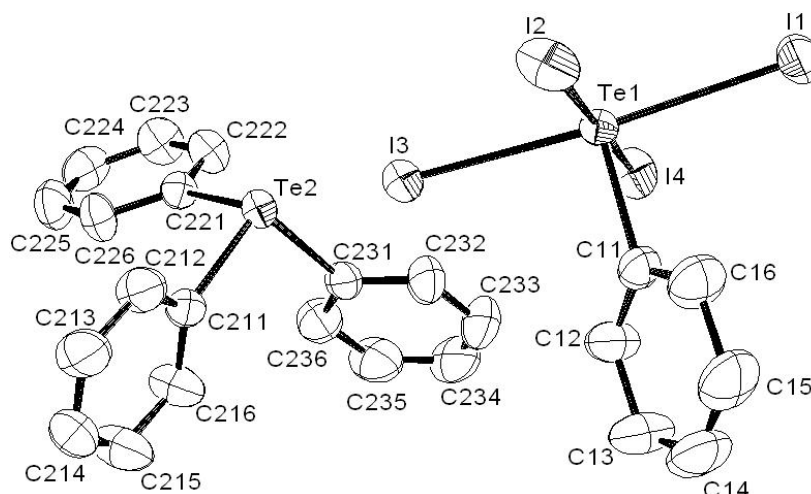


Figura 17 – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **6**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

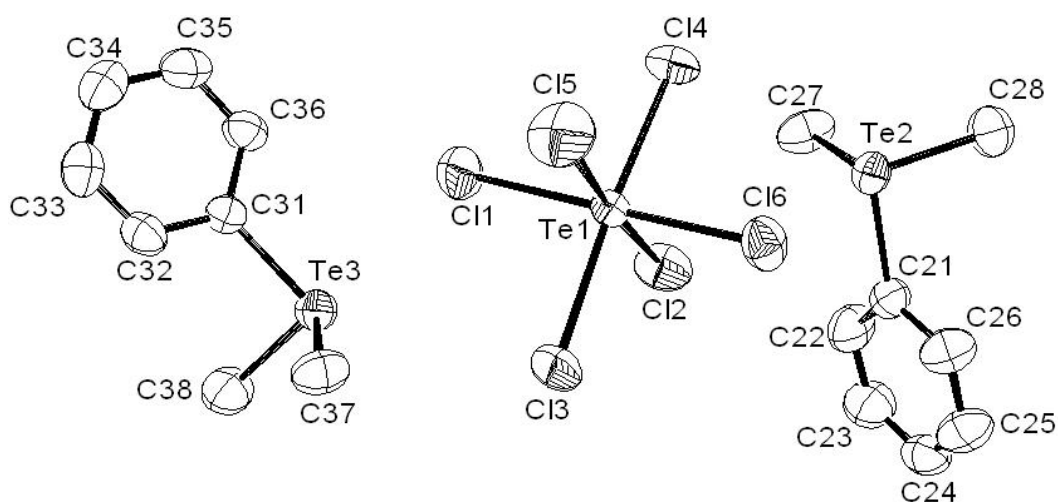


Figura 18 – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **7**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O complexo **8** possui uma característica não apresentada pelos demais, discutidos até agora: sua unidade assimétrica possui um átomo de telúrio aniônico em uma posição especial, centrada na origem do sistema de coordenadas cristalográficas, contribuindo com uma multiplicidade 1/2 para composição da unidade assimétrica (Figura 19). Isto torna a estrutura de **8** completamente distinta do que a do seu análogo **7**, pois, no caso de **8**, os cátions apresentam o mesmo tipo de comportamento. Isso faz com que a rede promovida pelas ligações secundárias apresente um menor grau de complexidade.

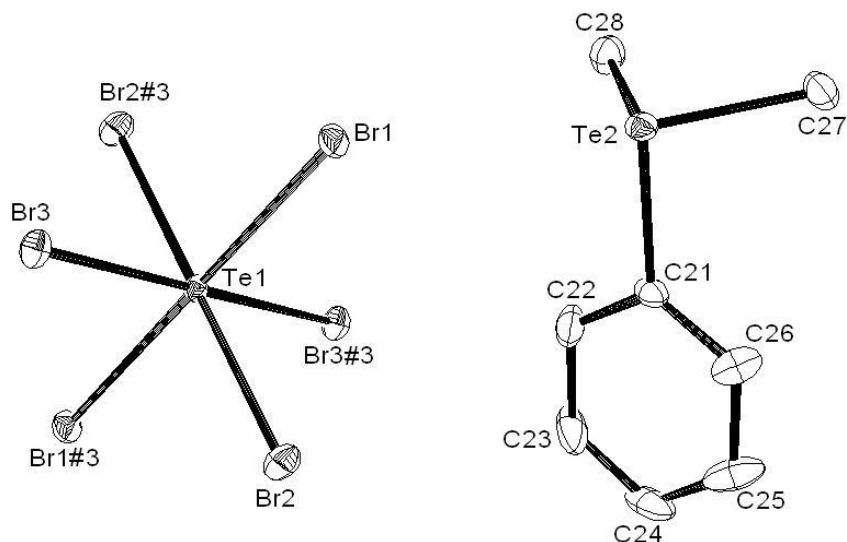


Figura 19 – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **8**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x+2; -y; -z$; #2= $1-x; -y; -z$; #3= $1,5-x; -0,5+y; 0,5-z$.

O complexo **9** também apresenta multiplicidade fracionária na sua unidade assimétrica. O ânion apresenta uma multiplicidade de 1/6 e o cátion de 1/3 como um todo, como pode ser visto na projeção da unidade assimétrica mostrada na Figura 20. As contribuições fracionárias são decorrentes do fato de que o ânion está no centro de coordenadas cristalográficas, de simetria romboédrica (trigonal).

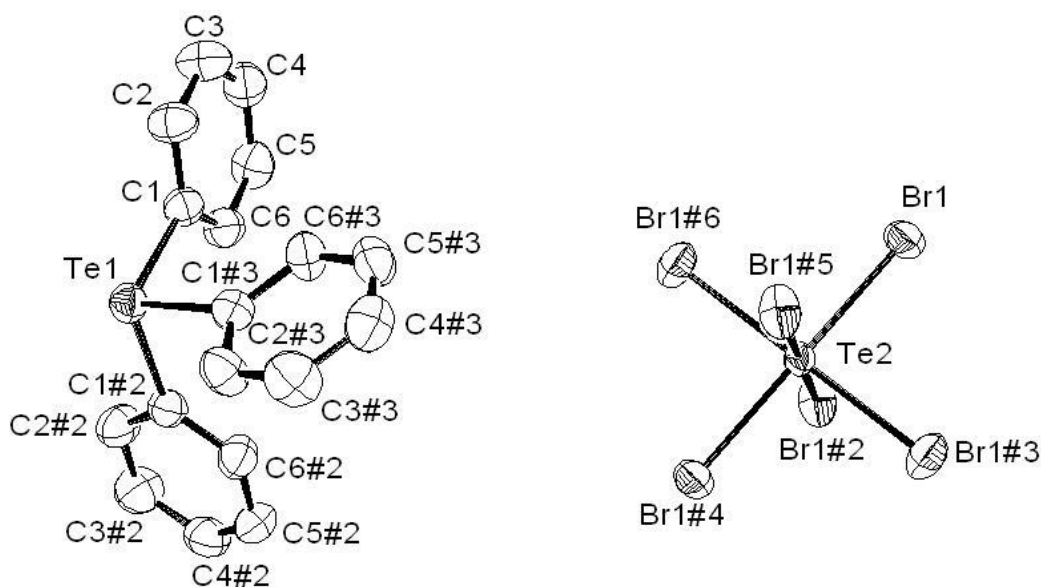


Figura 20 – Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do complexo **9**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x,-y,-z$; #2= $x-y,x,-z$; #3 $y,-x+y,-z$; #4 $-y,x-y,z$; #5 $-x+y,-x,z$; #6= $x, y, -1+z$.

As estruturas de **1** e **2** são isotípicas, ou seja, o empacotamento das espécies componentes e a disposição espacial são os mesmos na fase sólida. As diferenças

observadas nas dimensões das celas unitárias derivam da diferença de volume existente entre os átomos de cloro e bromo, mas a disposição espacial dos átomos e os elementos de simetria pertinentes às estruturas são essencialmente os mesmos. Nestas duas estruturas, há dois conjuntos de ligações secundárias: um refere-se às interações ânion-ânion e o outro às interações cátion-ânion. O primeiro conjunto é formado por ligações secundárias não-recíprocas entre os átomos $\text{Te1}\dots\text{X4}\#1$ ($\#1=1-x; -0,5+y; 0,5-z$) pertencentes às unidades aniônicas vizinhas. Estas interações promovem a formação de uma cadeia polimérica, na forma de um “zig-zag”, paralela ao eixo cristalográfico **b**, como pode ser visualizado na Figura 21.

Em **1**, a distância interatômica $\text{Te1}\dots\text{Cl4}\#1$ é de 3,4600(1) Å, cerca de 0,350 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals dos dois átomos; em **2**, a distância $\text{Te1}\dots\text{Br4}\#1$ é de 3,5257(1) Å, aproximadamente 0,384 Å menor que a soma dos raios de van der Waals.

O segundo conjunto de ligações secundárias é formado pelas interações $\text{Te2}\dots\text{X1}\#1$ e $\text{Te2}\dots\text{X3}$ existentes entre um cátion $[\text{PhMe}_2\text{Te}]^+$ e duas unidades aniônicas vizinhas distintas. Estas ligações levam a uma geometria de coordenação de pirâmide de base quadrada distorcida para o átomo de telúrio catiônico, de modo que a posição apical da pirâmide é ocupada por um grupamento metila. Com isso os cátions ficam arranjados ao longo da cadeia polimérica formada pelos ânions (Figura 21).

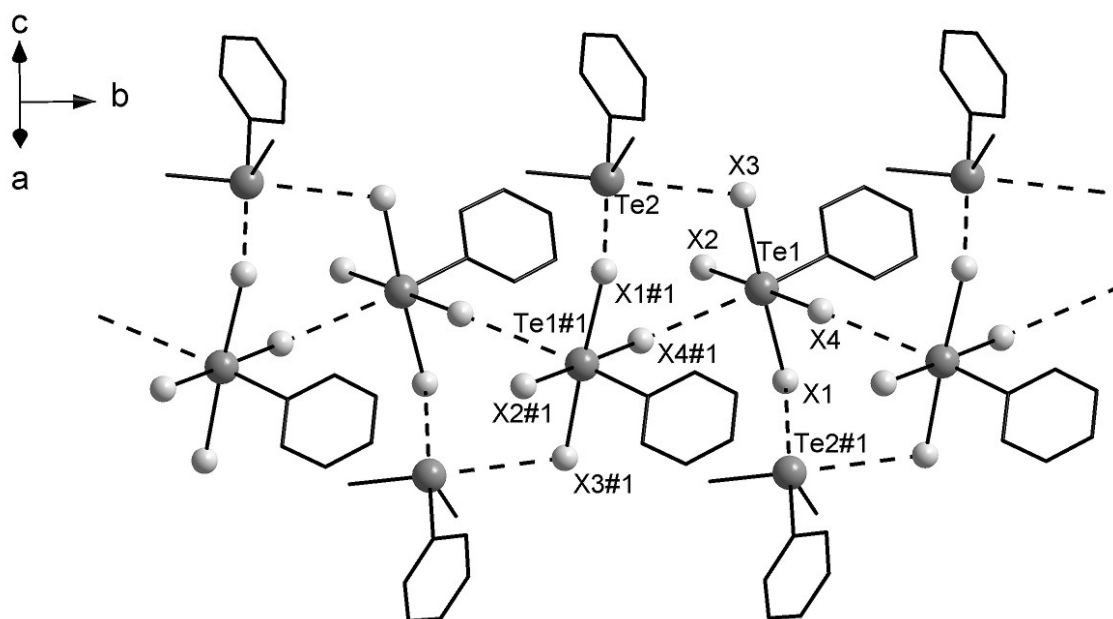


Figura 21 – Projeção representando genericamente as estruturas de **1** e **2**, com ênfase para a arquitetura polimérica em zig-zag formada pelas ligações secundárias $\text{Te}\dots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Os átomos de hidrogênio são omitidos para clareza. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: $\#1=1-x; -0,5+y; 0,5-z$.

A estrutura de **3** é diferente da exibida por **1** e **2**. As ligações secundárias recíprocas $\text{Te1}\cdots\text{I2}\#1$ e $\text{I2}\cdots\text{Te1}\#1$ ($\#1= 1-x; -0,5+y; 0,5-z$) formam a estrutura dimérica aniônica, com orientação antiparalela, conforme mencionado anteriormente, na parte inicial desta seção. As estruturas diméricas são unidas por intermédio de uma “ponte” de cátions $[\text{PhMe}_2\text{Te}]^+$ que promovem a formação de ligações secundárias $\text{Te2}\cdots\text{I2}$ e $\text{Te2}\cdots\text{I3}\#2$ ($\#2= x, 1+y, z$) (Tabela 5), construindo uma rede polimérica na direção do eixo cristalográfico **b** (Figura 22). Ainda existem ligações secundárias adicionais, $\text{I1}\cdots\text{I3}\#2$ ($3,771(1)\text{Å}$) e $\text{I2}\cdots\text{I4}\#3$ ($3,859(1)\text{Å}$) ($\#3= 1+x; y; z$), que são responsáveis pela formação de uma estrutura lamelar perpendicular ao eixo cristalográfico **c**, que mantém em contato as estruturas aniônicas diméricas entre si. (Figura 23). A Tabela 5 traz uma listagem das principais ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$ existentes nas estruturas cristalinas com complexos **1-3**.

Tabela 5 – Comprimentos de ligação selecionados, em Å, para os complexos **1-3**. As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das respectivas colunas.

1	2	3
$\text{Te1}-\text{Cl1} = 2,5442(7)$	$\text{Te1}-\text{Br1} = 2,7239(7)$	$\text{Te1}-\text{I1} = 2,9712(5)$
$\text{Te1}-\text{Cl2} = 2,5003(7)$	$\text{Te1}-\text{Br2} = 2,7001(7)$	$\text{Te1}-\text{I2} = 2,9859(5)$
$\text{Te1}-\text{Cl3} = 2,5377(7)$	$\text{Te1}-\text{Br3} = 2,7211(7)$	$\text{Te1}-\text{I3} = 2,9204(5)$
$\text{Te1}-\text{Cl4} = 2,5240(7)$	$\text{Te1}-\text{Br4} = 2,6906(7)$	$\text{Te1}-\text{I4} = 2,8845(5)$
$\text{Te1}\cdots\text{Cl4}\#1 = 3,4600(1)$	$\text{Te1}\cdots\text{Br4}\#1 = 3,5257(1)$	$\text{Te1}\cdots\text{I2}\#1 = 3,7766(1)$
$\text{Te2}\cdots\text{Cl1}\#1 = 3,5105(1)$	$\text{Te2}\cdots\text{Br1}\#1 = 3,6786(1)$	$\text{Te2}\cdots\text{I2} = 3,9018(2)$
$\text{Te2}\cdots\text{Cl3} = 3,4477(1)$	$\text{Te2}\cdots\text{Br3} = 3,5619(1)$	$\text{Te2}\cdots\text{I3}\#2 = 4,0096(1)$
$\#1 = 1-x; -0,5+y; 0,5-z.$	$\#1 = 1-x; -0,5+y; 0,5-z.$	$\#1 = 1-x, 1-y, -z; \#2 = x, 1+y, z.$

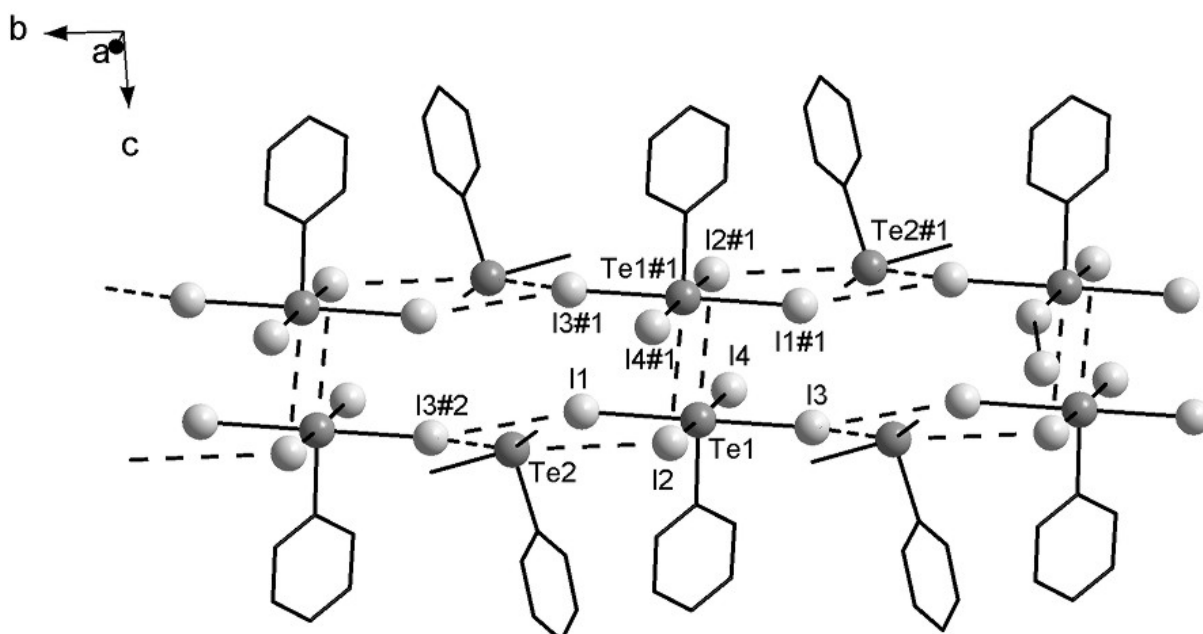


Figura 22 – Projeção representando a estrutura de **3**, com ênfase para a arquitetura polimérica em zig-zag formada pelas ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e para a estrutura dimérica dos ânions. Os átomos de hidrogênio e as ligações $\text{I}\cdots\text{I}$ são omitidos para clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: $\#1 = 1-x; -0,5+y; 0,5-z$, $\#2 = x, 1+y, z$.

Como pode ser visto nos dados referentes aos ângulos de ligação, apresentados na Tabela 6, a geometria octaédrica do ânion apresenta-se bastante distorcida.

Tabela 6 – Ângulos de ligação selecionados, em $^{\circ}$, para os complexos **1-3**. As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das respectivas colunas.

1	2	3
Cl4#1–Te1–C1 = 165,90(5)	Br4#1–Te1–C1 = 165,32(3)	I2#1–Te1–C1 = 175,78(0)
Cl4#1–Te1–Cl1 = 87,50(2)	Br4#1–Te1–Br1 = 87,50(2)	I2#1–Te1–I1 = 94,79(0)
Cl4#1–Te1–Cl2 = 77,51(2)	Br4#1–Te1–Br2 = 75,57(0)	I2#1–Te1–I2 = 85,94(0)
Cl4#1–Te1–Cl3 = 97,60(2)	Br4#1–Te1–Br3 = 94,94(2)	I2#1–Te1–I3 = 84,39(0)
Cl4#1–Te1–Cl4 = 104,81(2)	Br4#1–Te1–Br4 = 104,05(2)	I2#1–Te1–I4 = 90,00(0)
Cl1#1–Te2–Cl3 = 88,54(2)	Br1#1–Te2–Br3 = 91,81(0)	I3#2–Te2–I2 = 119,20(0)
#1= 1-x; -0,5+y; 0,5-z.	#1= 1-x; -0,5+y; 0,5-z.	#1= 1-x, 1-y, -z; #2= x, 1+y, z.

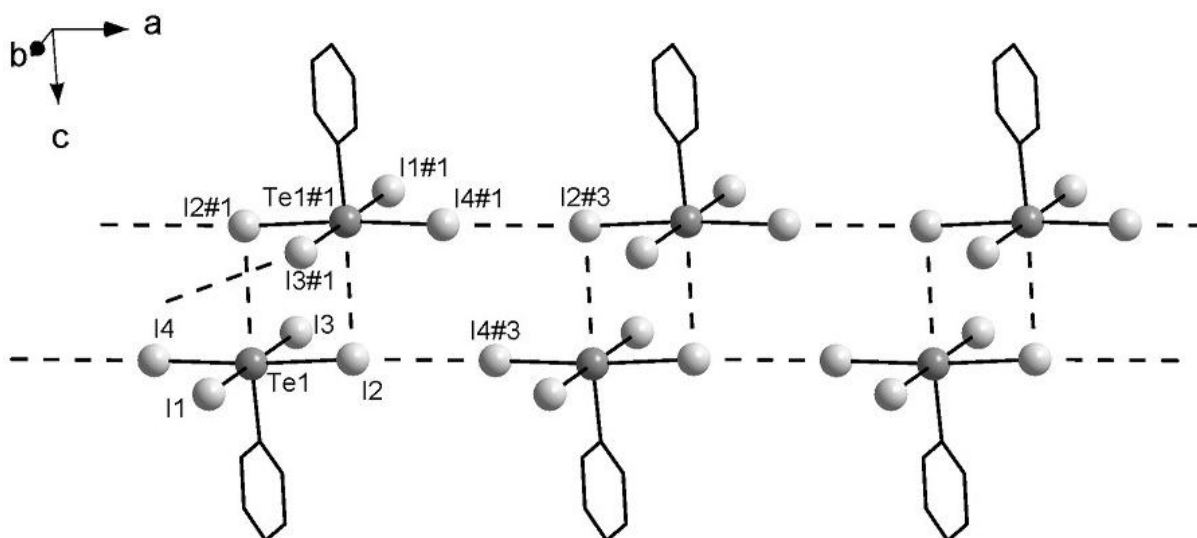


Figura 23 – Projeção da estrutura de **3**, evidenciando seu caráter lamelar e ligações secundárias I...I. Os átomos de hidrogênio e os cátions são omitidos para clareza. Operações de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= 1-x; -0,5+y; 0,5-z; #3= 1+x; y; z; #4= 2-x, 1-y; -z.

As estruturas cristalinas dos compostos **4**, **5** e **6** são mais simples do que as discutidas até agora. As estruturas de **4** e **5** são bastante similares com relação à sistemática com a qual as ligações secundárias são formadas, como pode ser visto nas Figuras 24 e 25, respectivamente, de modo a pertencerem ao mesmo grupo espacial triclinico $P\bar{1}$. Para estas estruturas, não se observam ligações secundárias que se estendam ao longo de uma direção cristalográfica preferencial, não havendo, portanto, a formação de cadeias poliméricas no arranjo estrutural. O comportamento dimérico exibido pelo ânions, decorrente das ligações secundárias inter-aniônicas recíprocas, é o mesmo de **3**, porém, os dímeros aniônicos não interagem entre si, ficando confinados entre dois cátions $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$, formando unidades

[Ph₃Te]...{[PhTeX₄]...[PhTeX₄]...[Ph₃Te] isoladas umas das outras. Os cátions realizam três ligações secundárias, duas com um mesmo ânion, resultando numa coordenação de número seis, com geometria de um octaedro distorcido. Não se observam ligações secundárias entre os halogênios. Os principais ângulos de ligação, envolvendo os átomos que formam as ligações secundárias, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Ângulos de ligação selecionados, em °, para os complexos 4-6. As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das respectivas colunas.

4	5	6
Cl3#1–Te1–C1 = 169,95(7)	Br1#1–Te1–C1 = 165,32(3)	I3#1–Te1–C1 = 173,62(0)
Cl3#1–Te1–Cl1 = 96,73(2)	Br1#1–Te1–Br1 = 89,22(1)	I3#1–Te1–I1 = 94,92(0)
Cl3#1–Te1–Cl2 = 98,22(2)	Br1#1–Te1–Br2 = 80,63(0)	I3#1–Te1–I2 = 86,60(0)
Cl3#1–Te1–Cl3 = 86,19(2)	Br1#1–Te1–Br3 = 91,55(0)	I3#1–Te1–I3 = 81,13(0)
Cl3#1–Te1–Cl4 = 82,83(2)	Br1#1–Te1–Br4 = 97,77(0)	I3#1–Te1–I4 = 90,89(0)
Cl2#1–Te2–Cl3 = 81,45(2)	Br1#1–Te2–Br4 = 81,66(0)	I1#1–Te2–I3 = 82,89(0)
Cl2#1–Te2–Cl4 = 80,22(2)	Br1#1–Te2–Br2#1 = 64,25(0)	I1#1–Te2–I2#5 = 70,82(0)
Cl3–Te2–Cl4 = 62,13(2)	Br2#1–Te2–Br4 = 76,96(0)	I2#1–Te2–I3 = 77,72(0)
#1= -x; 1-y; 1-z	#1= 1-x; 1-y; 1-z	#1= -x, 1-y, -z

Fazendo-se a comparação entre os complexos análogos, ou seja, aqueles que contêm o mesmo tipo de halogênio, verificam-se, dentre outras, as seguintes observações: as ligações secundárias Te...Cl de **1** e **4** são semelhantes; as ligações Te...Br de **2** são mais curtas do que as exibidas por **5**; e as ligações Te...I de **3** são mais longas do que as de **6**. Num primeiro momento, a análise comparativa do volume dos cátions permite a suposição de que, de modo geral, as ligações secundárias exibidas por **4**, **5** e **6** fossem mais compridas do que as exibidas por **1**, **2** e **3**, respectivamente.

A “anomalia” observada no caso da comparação entre **3** e **6** pode ser explicada ao se visualizar a distribuição espacial das ligações secundárias em cada caso: em **3**, o cátion tem suas ligações secundárias na forma de uma ponte entre duas unidades diméricas aniônicas distintas, enquanto que em **6** os cátions interligam os ânions da mesma unidade dimérica, o que vem a facilitar a aproximação entre essas unidades.

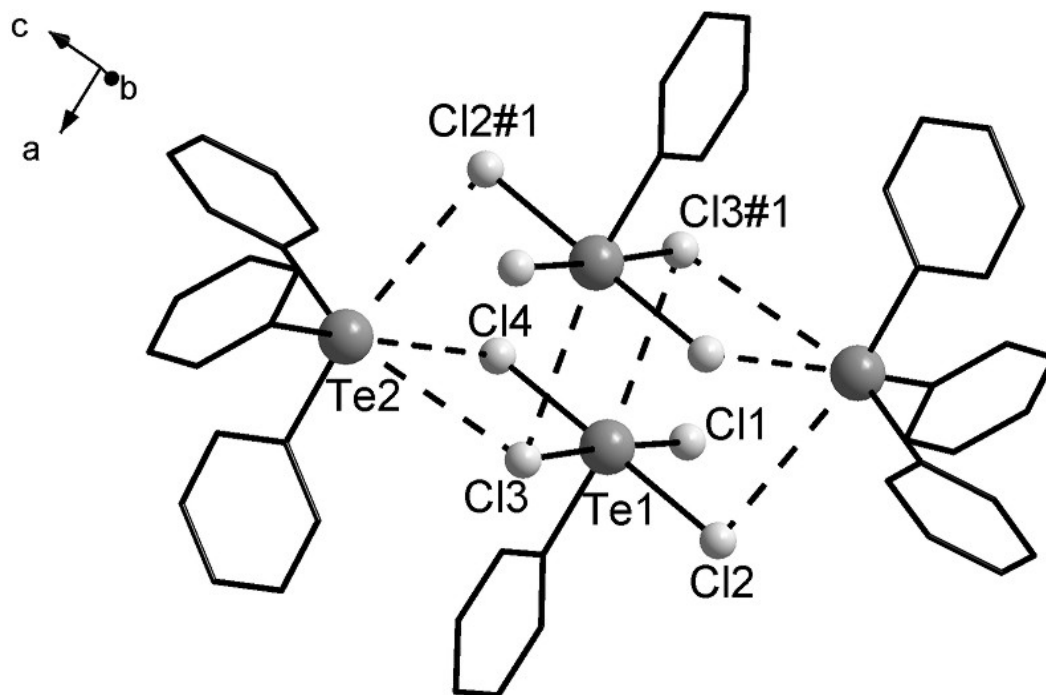


Figura 24– Projeção da estrutura de **4**, evidenciando as ligações secundárias Te...Cl. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x$; $1-y$; $1-z$.

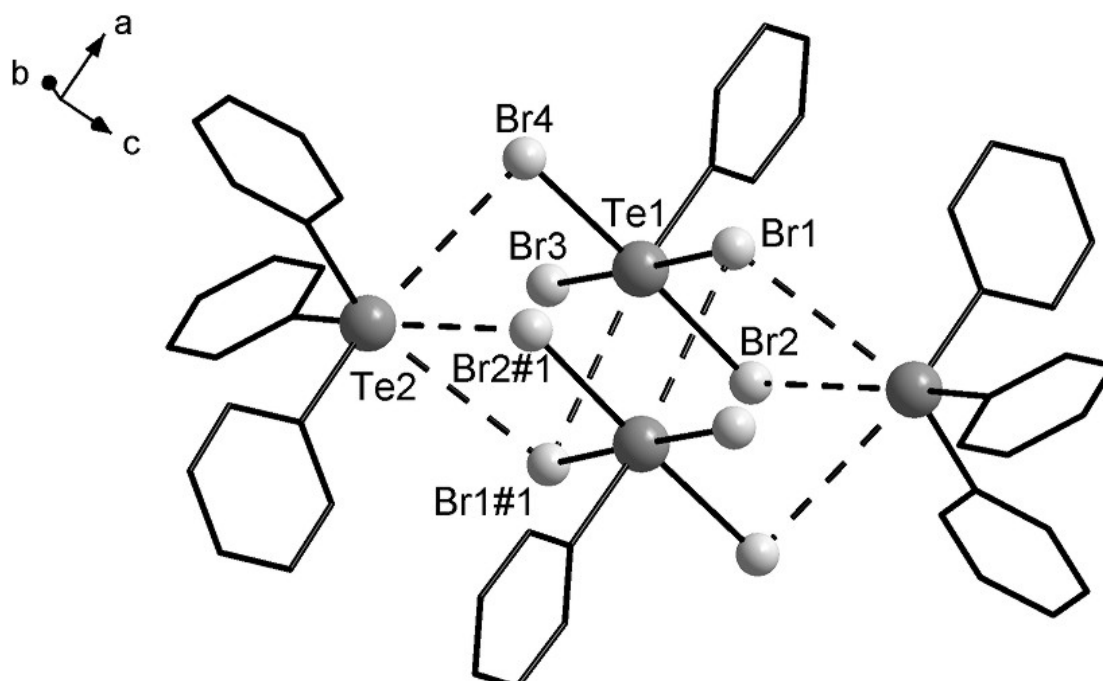


Figura 25– Projeção da estrutura de **5**, evidenciando as ligações secundárias Te...Br. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $1-x$; $1-y$; $1-z$.

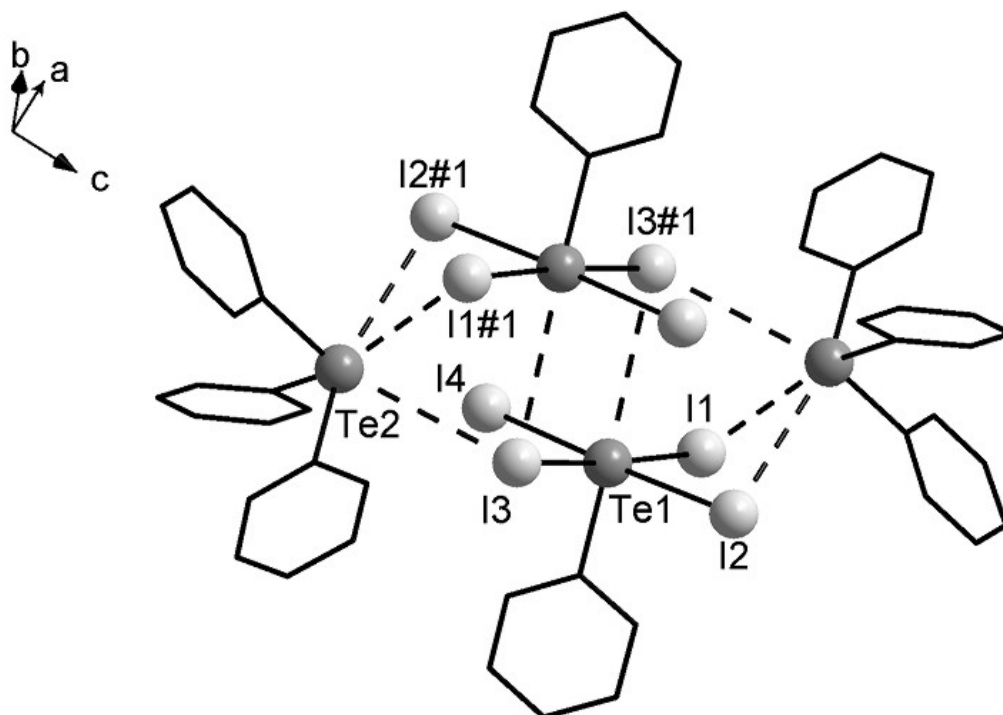


Figura 26– Projeção da estrutura de **6**, evidenciando as ligações secundárias Te...I. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= $-x, 1-y, -z$.

A Tabela 8 traz uma lista dos comprimentos de ligação para as interações entre os átomos de telúrio e halogênio, existentes nas estruturas dos complexos **4-6**.

Tabela 8 – Comprimentos de ligação selecionados, em Å, para os complexos **4-6**. As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das respectivas colunas.

4	5	6
Te1—Cl1 = 2,493(1)	Te1—Br1 = 2,706(1)	Te1—I1 = 2,937(1)
Te1—Cl2 = 2,527(2)	Te1—Br2 = 2,675(2)	Te1—I2 = 3,006(0)
Te1—Cl3 = 2,544(1)	Te1—Br3 = 2,654(1)	Te1—I3 = 2,937(1)
Te1—Cl4 = 2,515(2)	Te1—Br4 = 2,692(2)	Te1—I4 = 2,877(0)
Te1...Cl3#1 = 3,615(2)	Te1...Br1#1 = 3,684(2)	Te1...I2#1 = 3,827(0)
Te2...Cl3 = 3,541(3)	Te2...Br4 = 3,752(2)	Te2...I3 = 3,853(2)
Te2...Cl4 = 3,472(1)	Te2...Br1#1 = 3,662(3)	Te2...I1#1 = 3,724(1)
Te2...Cl2#1 = 3,657(2)	Te2...Br2#1 = 3,620(1)	Te2...I2#1 = 3,673(1)
#1= $-x; 1-y; 1-z$.	#1= $1-x; 1-y; 1-z$.	#1= $-x, 1-y, -z$.

Na estrutura do composto **7**, os cátions não são idênticos simetricamente, de tal modo que existem dois grupos distintos, que levam à uma distribuição diferenciada para ligações secundárias existentes, como pode ser visto na Figura 27. O Grupo 1, formado pelos cátions que possuem o átomo identificado como Te2 na unidade assimétrica, forma três ligações secundárias com um mesmo ânion, em direção perpendicular ao eixo cristalográfico **b**, e ainda interage com duas unidades aniônicas vizinhas, paralelamente ao eixo **a**. O Grupo 2, formado pelos cátions que

contêm os átomos Te3, interage com três unidades aniônicas distintas. Esta distribuição diferenciada de ligações secundárias promovidas pelos cátions conduz a uma rede bastante complexa, como pode ser visto na Figura 28.

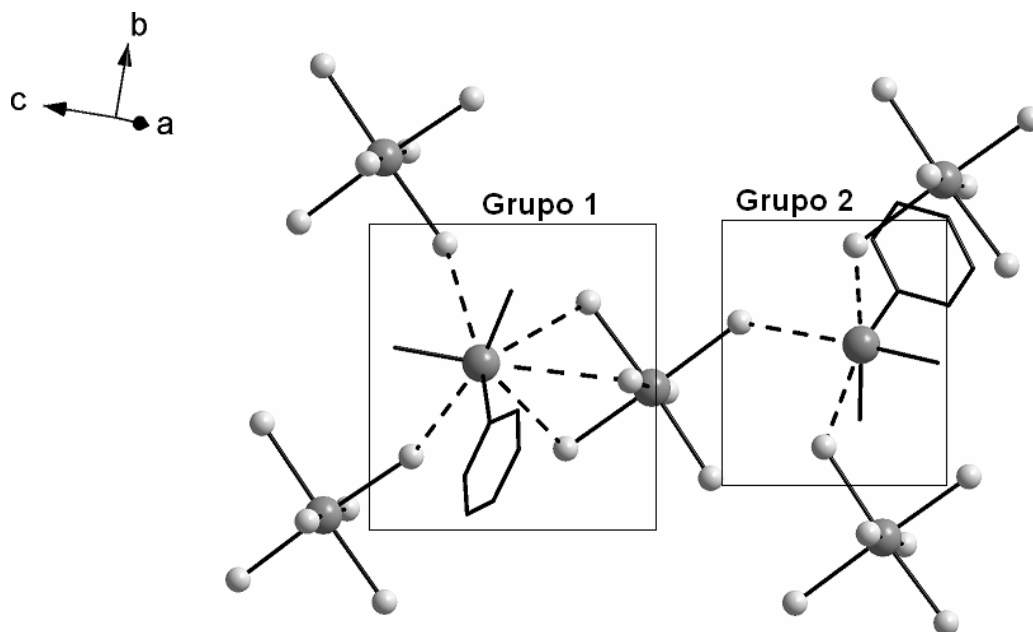


Figura 27 – Projeção da estrutura de **7**, evidenciando as ligações secundárias Te...Cl dos íons componentes da unidade assimétrica com seus primeiros vizinhos. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para clareza.

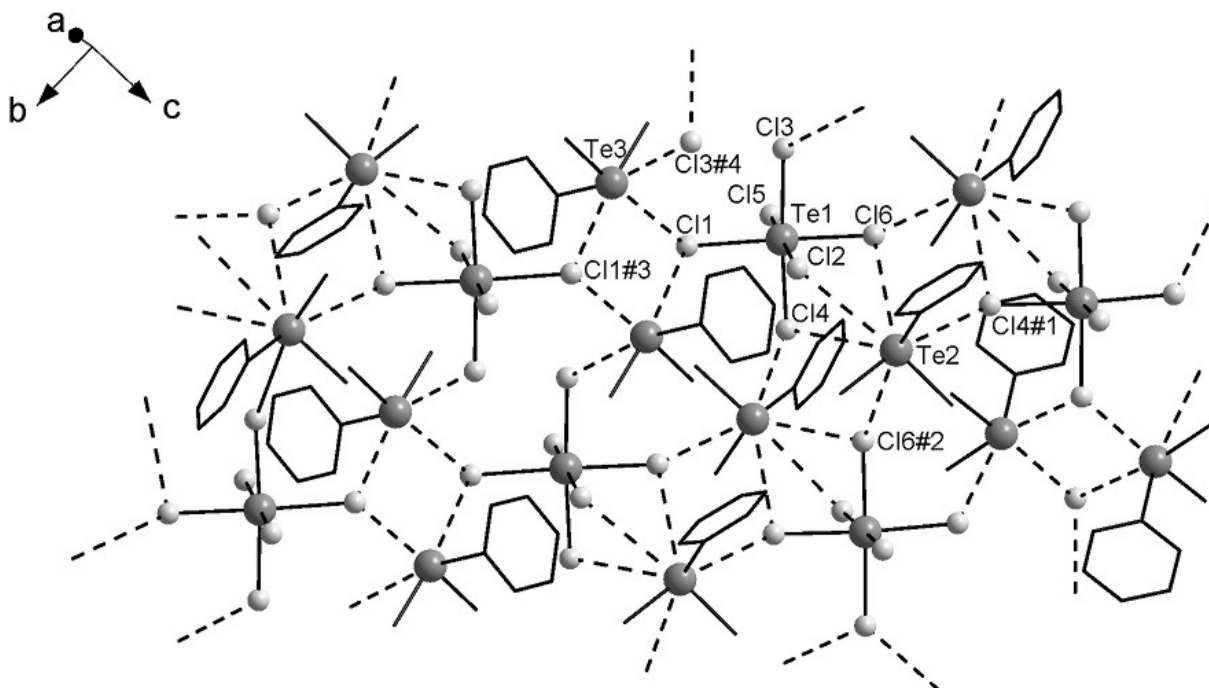


Figura 28– Projeção da estrutura de **7**, evidenciando as ligações secundárias Te...Cl. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= $0,5-x; -0,5+y; 0,5-z$; #2= $0,5-x; 0,5+y; 0,5-z$; #3= $1-x, 1-y, -z$; #4= $1-x, -y, -z$.

A tabela 9 traz as principais interações telúrio–cloro presentes na estrutura cristalina do composto **7**.

Tabela 9 – Comprimentos de ligação selecionados, em Å, para o complexo **7**. As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das colunas.

Te1—Cl1 = 2,601(2)	Te2...Cl4 = 3,731(2)	Te3...Cl1 = 3,484(1)
Te1—Cl2 = 2,515(2)	Te2...Cl6 = 3,675(2)	Te3...Cl1#3 = 3,747(2)
Te1—Cl3 = 2,571(1)	Te2...Cl4#1 = 3,418(1)	Te3...Cl3#4 = 3,621(2)
Te1—Cl4 = 2,510(1)	Te2...Cl6#2 = 3,521(1)	
Te1—Cl5 = 2,533(2)		
Te1—Cl6 = 2,496(1)		
#1= 0,5-x; -0,5+y; 0,5-z; #2= 0,5-x; 0,5+y; 0,5-z; #3= 1-x, 1-y, -z; #4= 1-x, -y, -z.		

A estrutura de **8** pode ser descrita da seguinte maneira: não ocorrem ligações secundárias do tipo ânion...ânion e nem bromo...bromo; as unidades aniônicas são intercaladas por pares de cátions, que as conectam através de ligações secundárias em ponte (Br1...Te2...Br1#2 e Br1...Te2#2...Br1#2; #2= 1-x; -y; -z), que se estendem ao longo do eixo cristalográfico **a**, formando uma cadeia polimérica. Estas cadeias são unidas pelas ligações secundárias formadas pelos átomos Te2#3...Br3 e Te2#4...Br3#1 (#1= -x+2; -y; -z; #3= 1,5-x; -0,5+y; 0,5-z; #4= 0,5+x; 0,5-y; -0,5+z), na direção perpendicular ao eixo **a**, o que produz uma estrutura lamelar (Figura 29).

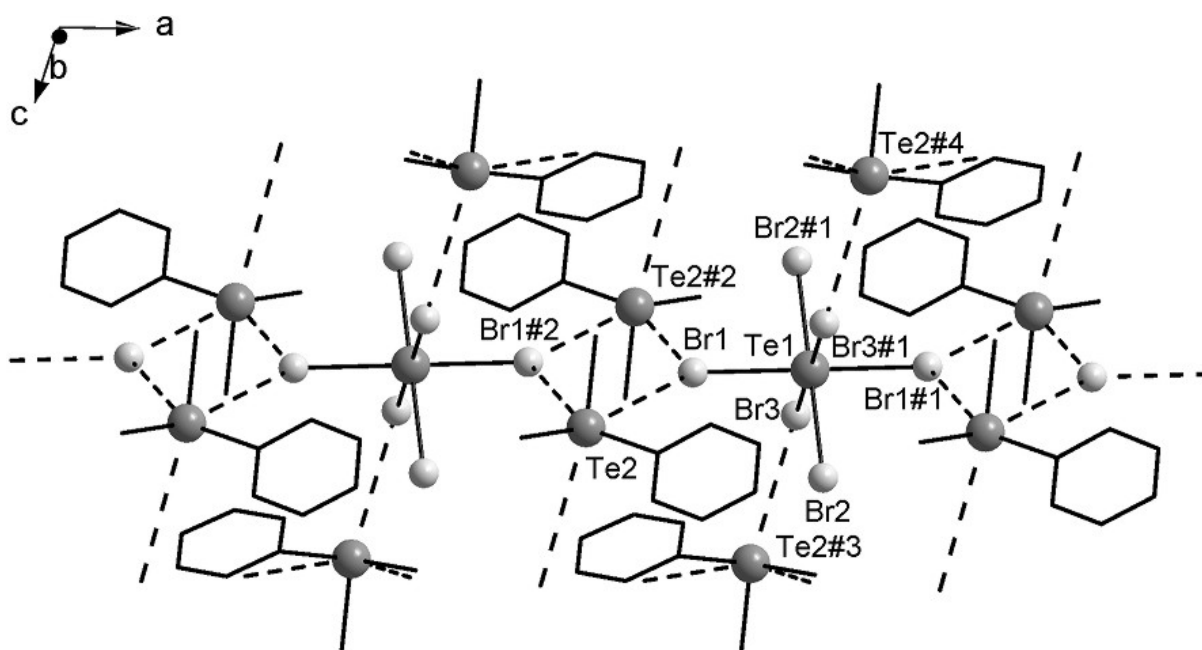


Figura 29 – Projeção para a estrutura cristalina do complexo **8**, evidenciando as ligações secundárias. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1= -x+2; -y; -z; #2= 1-x; -y; -z; #3= 1,5-x; -0,5+y; 0,5-z; #4= 0,5+x; 0,5-y; -0,5+z.

A Tabela 11 traz as principais interações Te-Br da estrutura de **8**.

Tabela 10 – Comprimentos de ligação selecionados, em Å, para o complexo **8**. As operações de simetria utilizadas são descritas abaixo das colunas.

Te1—Br1 = 2,704(0)	Te2...Br1 = 3,731(2)
Te1—Br2 = 2,697(2)	Te2...Br1#2 = 3,729(1)
Te1—Br3 = 2,717(0)	Te2#3...Br3 = 3,754(0)
Te1—Br1#1 = 2,704(0)	Te2#4...Br3#1 = 3,754(0)
Te1—Br2#2 = 2,697(2)	
Te1—Br3#3 = 2,717(0)	

#1= -x+2; -y; -z; #2= 1-x; -y; -z; #3= 1,5-x; -0,5+y; 0,5-z; #4= 0,5+x; 0,5-y; -0,5+z.

Apesar da unidade assimétrica de **9** ser diferente da apresentada pelo complexo análogo de cloro, $[\text{Ph}_3\text{Te}]_2[\text{TeCl}_6]$, cuja estrutura foi discutida na revisão bibliográfica, o modo com o qual se formam as ligações secundárias é essencialmente o mesmo, pois as ligações secundárias deixam o ânion confinado no espaço entre dois cátions, sem a ocorrência de interações estendidas ao longo de uma direção. Outro aspecto interessante da estrutura de **9** é o fato de que os íons que compõem a unidade assimétrica não interagem entre si: cada um é responsável pela formação de unidades $\{[\text{Ph}_3\text{Te}] \cdots [\text{TeBr}_6] \cdots [\text{Ph}_3\text{Te}]\}$ independentes. A Figura 30 traz uma projeção das unidades $\{[\text{Ph}_3\text{Te}] \cdots [\text{TeBr}_6] \cdots [\text{Ph}_3\text{Te}]\}$ formadas. Como todos os átomos de bromo são equivalentes por simetria, as ligações formadas também o são, com os valores de 2,717 Å, para as ligações Te1-Br1, e de 3,714 Å para as ligações secundárias Te2...Br1.

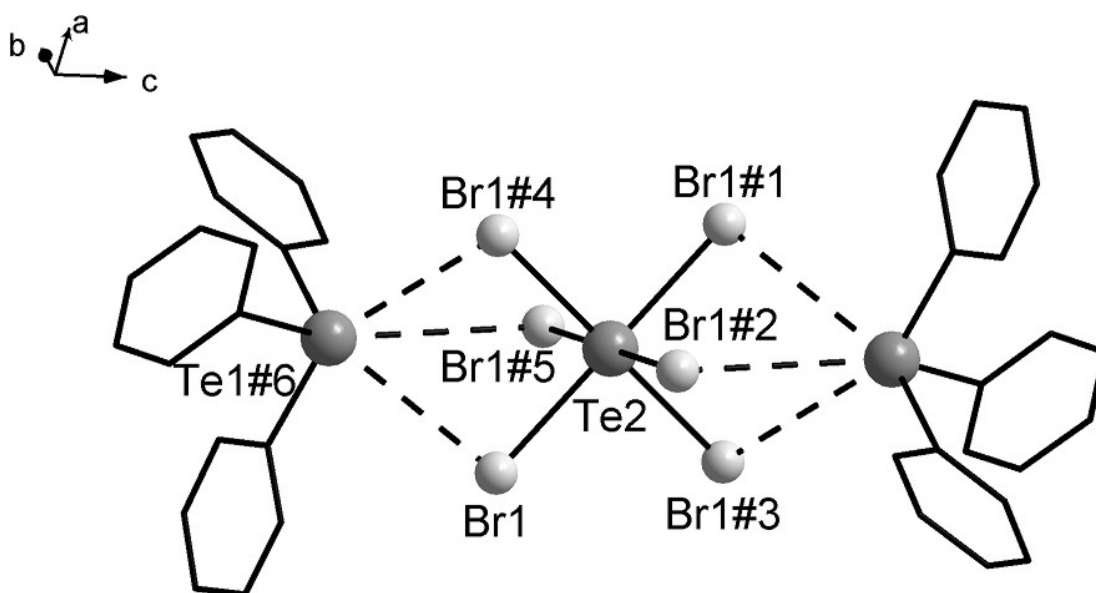


Figura 30 – Projeção da estrutura cristalina do composto **9**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1= -x,-y,-z; #2= x-y,x,-z; #3 y,-x+y,-z; #4 -y,x-y,z; #5 -x+y,-x,z; #6= x, y, -1+z.

3.4 Discussão dos espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{125}Te para os compostos **1**, **2** e **3**

As amostras de **1**, **2** e **3** foram dissolvidas em uma mistura 9:1 de acetona- d_6 e DMSO- d_6 . Os espectros são de maneira geral similares. Para RMN de ^1H , apresentam o seguinte padrão: um sinal singlete, atribuído aos grupamentos metilas, na região de deslocamento químico próximo a 2,5 ppm, que aparece acompanhado da banda “satélite”, característica do acoplamento entre ^1H e ^{125}Te , e sinais multiplete na região de 7,2 a 8,8 ppm, atribuído aos hidrogênios aromáticos dos anéis fenilas. A integração dos sinais leva a uma relação de 3:5 (6:10 no total) entre o sinal atribuído às metilas e os sinais atribuídos aos anéis aromáticos, o que é concordante com a fórmula unitária dos complexos $[\text{PhMe}_2\text{Te}][\text{PhTeX}_4]$.

Na literatura, não são descritos estudos de RMN de ^{125}Te para os sais complexos contendo telúrio catiônico e aniônico simultaneamente. Smith *et al*⁴⁶ obtiveram uma série de espectros de várias espécies de telúrio, de fórmulas gerais R_2Te , $(\text{RTe})_2$, RTeX_3 , R_2TeX_2 e R_3TeX , obtidos a partir de soluções em DMSO- d_6 ou CD_2Cl_2 . Estes valores foram utilizados como parâmetro de comparação para nossos espectros.

Os espectros de RMN de ^{125}Te obtidos em solução mostram dois picos para cada composto. O pico situado na região de menor frequência, ao redor de δ 580 ppm, é atribuído às espécies catiônicas $[\text{PhMe}_2\text{Te}]^+$, e este valor é concordante com o valor encontrado para o composto $[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{I}$ ($\delta = 550$ ppm em DMSO- d_6 puro).

O pico encontrado na região de maior frequência foi, então, atribuído às espécies aniônicas $[\text{PhTeX}_4]^-$. Apesar de não existirem valores comparativos na literatura, pois não são encontrados espectros de RMN de ^{125}Te para este tipo de ânion, os deslocamentos químicos encontrados (1234,81 ppm para **1**, 1203,87 ppm para **2** e 951,08 ppm para **3**) são próximos ao exibido pelo composto $\text{CH}_2(\text{TeCl}_3)_2$, o que é bastante razoável, devido à semelhança de ambiente químico do átomo de telúrio entre este composto e as espécies do tipo $[\text{RTeX}_4]^-$ e, também, segue a ordem empírica de capacidade de desblindagem $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, que é decorrente das diferentes eletronegatividades dos halogênios.⁴⁶

Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras 31 a 36.

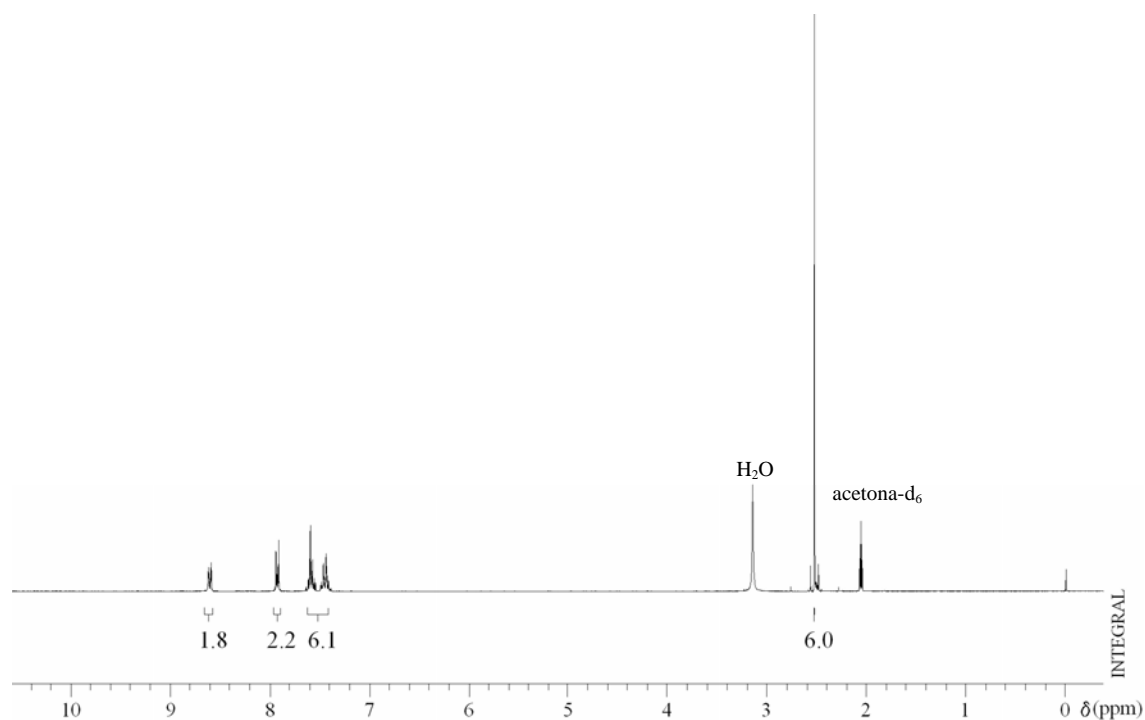


Figura 31 – Espectro de RMN de ¹H obtido para o composto **1**, em solução 9:1 de acetona-d₆ e DMSO-d₆, utilizando TMS como referência.

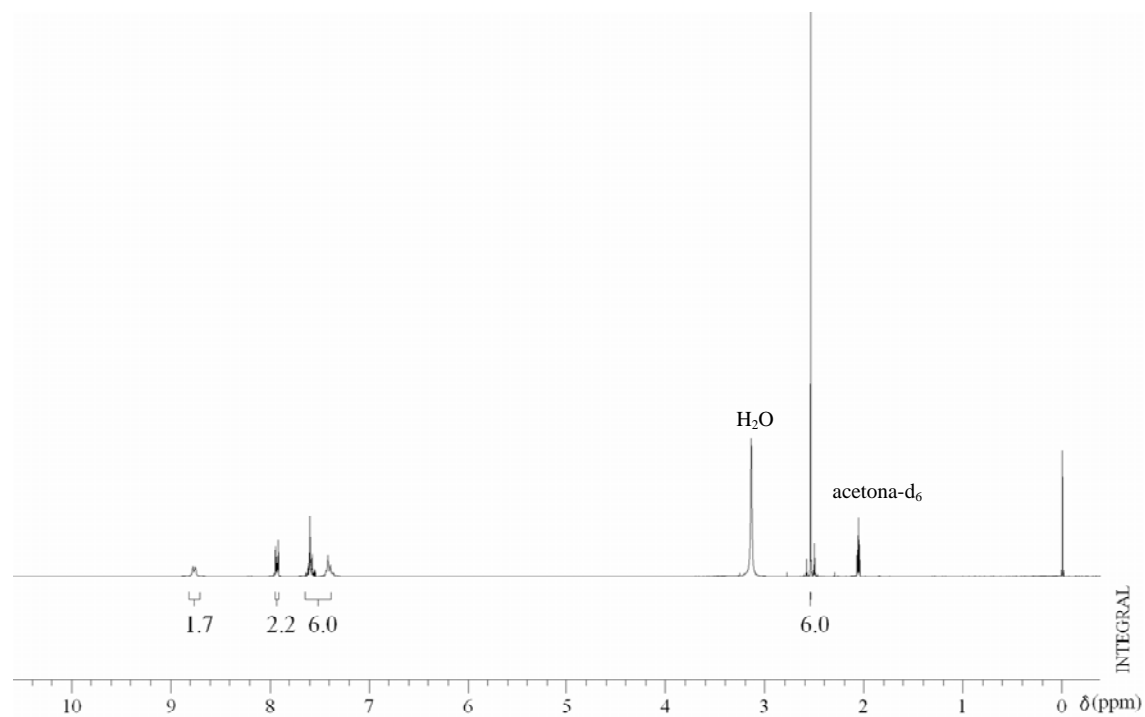


Figura 32 – Espectro de RMN de ¹H obtido para o composto **2**, em solução 9:1 de acetona-d₆ e DMSO-d₆, utilizando TMS como referência.

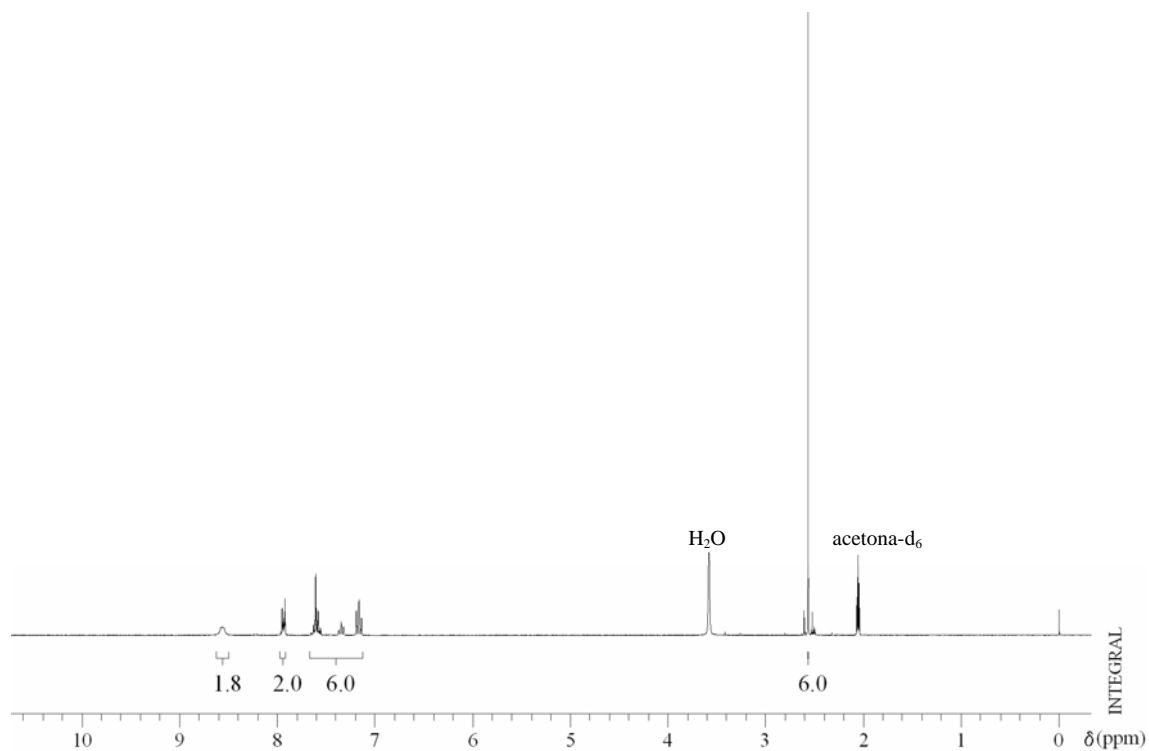


Figura 33 – Espectro de RMN de ^1H obtido para o composto **3**, em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO-d_6 , utilizando TMS como referência.

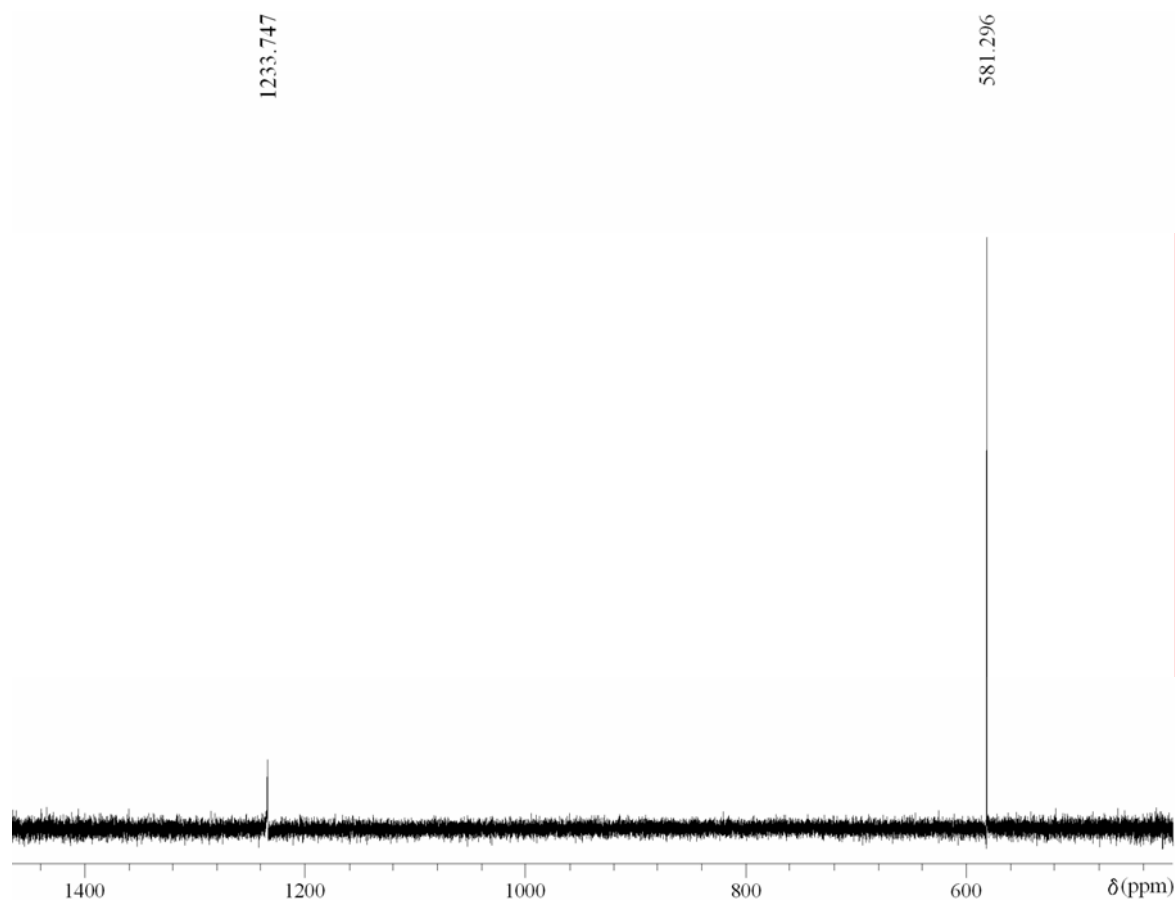


Figura 34 – Espectro de RMN de ^{125}Te obtido para o composto **1**, em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO-d_6 , utilizando $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ como referência interna, e Ph_2Te_2 como referência externa.

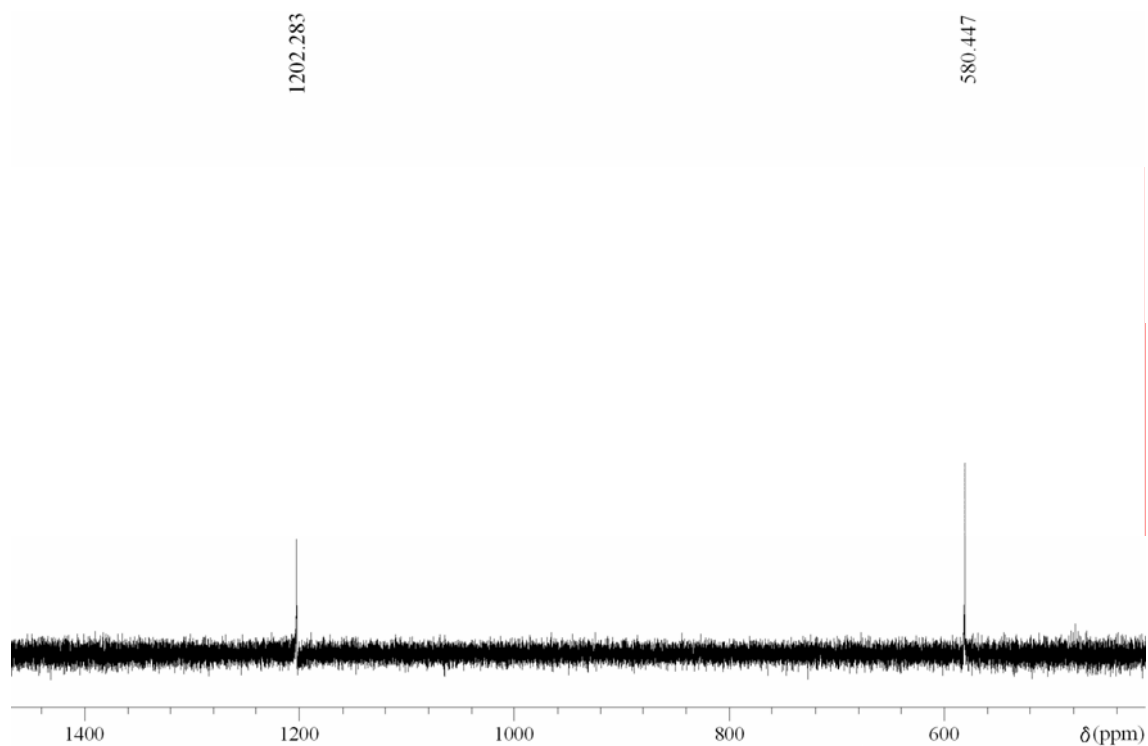


Figura 35 – Espectro de RMN de ^{125}Te obtido para o composto **2**, em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO-d_6 , utilizando $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ como referência interna, e Ph_2Te_2 como referência externa.

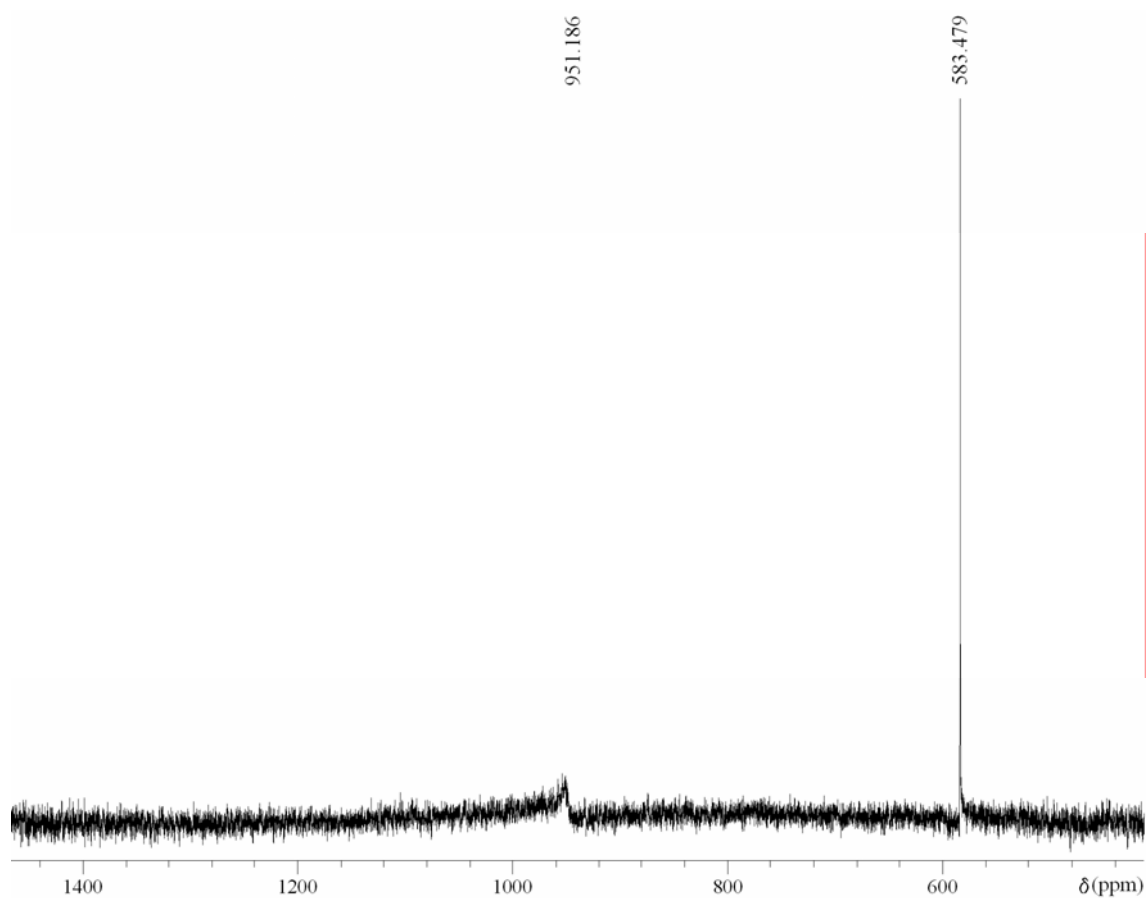


Figura 36 – Espectro de RMN de ^{125}Te obtido para o composto **3**, em solução 9:1 de acetona- d_6 e DMSO-d_6 , utilizando $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ como referência interna, e Ph_2Te_2 como referência externa.

CAPÍTULO 4
PARTE EXPERIMENTAL

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Aspectos gerais

Todos os solventes e reagentes líquidos empregados foram tratados para remoção de umidade pelas técnicas usuais e destilados no momento do uso.⁴⁷ Telúrio elementar em pó (Aldrich) foi seco em estufa por 12 horas antes do uso. Magnésio metálico em raspas (Aldrich) foi ativado com solução diluída de HCl (5%), lavado com etanol e seco sob alto vácuo por 2 h. Iodo (Vetec) foi purificado por sublimação. Iodeto de metila (Aldrich), tricloreto de alumínio (Riedel-de Raën), nitrato de prata (Vetec), cloreto de potássio (Vetec), brometo de potássio (Vetec) e iodeto de potássio (Vetec) foram utilizados sem tratamento prévio. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera inerte de nitrogênio, e os procedimentos de recristalização foram realizados em atmosfera normal ambiente.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Análise elementar

A análise elementar (C, H) dos compostos **1-9** foi realizada em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*) pertencente à Universidade de São Paulo – SP. Os dados referentes às análises elementares realizadas seguem nas seções 4.3.2.1 e 4.3.2.2, juntamente com as características físicas de cada composto.

4.2.2 Pontos de fusão

Os pontos de fusão (p. f.) dos compostos foram determinados em tréplica em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPEF-301, do Laboratório de Materiais Inorgânicos (UFSM), e não estão corrigidos. Os dados referentes aos pontos de fusão determinados seguem nas seções 4.3.2.1 e 4.3.2.2, juntamente com as características físicas de cada composto.

4.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{125}Te

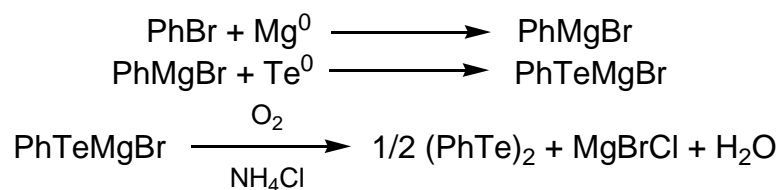
Os dados espectrais de RMN dos compostos **1**, **2** e **3** foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 7,05 T, com frequências de 300,07 MHz, para RMN de ^1H , e de 94,74 MHz para RMN de ^{125}Te , pertencente à Universidade de Brasília (UnB). As amostras foram dissolvidas em uma mistura 9:1 de acetona- d_6 e DMSO- d_6 , respectivamente. As amostras foram preparadas em tubos para RMN de 5 mm, à temperatura de 300 K. Para RMN de ^1H , os deslocamentos químicos são relativos ao $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ como referência interna. Para ^{125}Te , a referência tomada foi $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$. Um capilar contendo Ph_2Te_2 dissolvido em CDCl_3 (δ 450 ppm) foi utilizado como referência externa. Por convenção, o deslocamento químico é positivo quando a ressonância ocorre em frequência mais elevada do que a referência.

4.2.4 Espectroscopia por difração de raios-X

A coleta dos dados de difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD, usando radiação de $\text{Mo K}\alpha$ (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. As estruturas de **1-9** foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97⁴⁰. Os refinamentos foram feitos com o pacote de programas SHELXL-97⁴¹ através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND⁴² e ORTEP⁴³. As Tabelas 11, 12 e 13 reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos complexos **1-3**, **4-6** e **7-9**, respectivamente. O Anexo 1 reúne as tabelas complementares aos dados de difração de raios-X para todos os complexos.

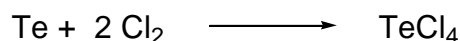
4.3 Procedimentos experimentais

4.3.1 Síntese dos reagentes de partida

4.3.1.1 Síntese do ditelureto de difenila — $(\text{PhTe})_2$ ¹⁵

A um balão contendo 2,37 g (0,098 mol) de magnésio ativado em THF, adicionou-se, vagarosamente, 15,34 g (10,30 mL; 0,098 mol) de bromobenzeno previamente destilado, sob atmosfera de nitrogênio. Adicionou-se alguns cristais de iodo elementar e forneceu-se aquecimento até se dar o início da reação. Após o consumo do magnésio (a solução foi gradualmente tornando-se acinzentada), adicionou-se 12,47 g (0,098 mol) de telúrio elementar em porções. Após a adição total do telúrio, agitou-se a mistura por mais 30 min. Posteriormente, deixou-se o sistema agitando em atmosfera normal para oxidação. Em seguida, adicionou-se solução de NH_4Cl saturada para neutralização. Extraiu-se a mistura com éter etílico e o removeu-se o solvente através de rotaevaporação. Recristalizou-se o material através da adição de hexano. Os cristais vermelhos de ditelureto de difenila obtidos foram secos sob vácuo.

Rendimento: 75% (30,09 g; 73,5 mmol)

4.3.1.2 Síntese do tetracloreto de telúrio — TeCl_4 ¹⁵

Para a síntese do TeCl_4 foi utilizado um reator conforme o esquema da Figura 37. Adicionou-se ao sistema 100 g de telúrio elementar (784 mmol) previamente seco e conectou-se uma entrada para cloro gasoso, previamente seco por borbulhamento em ácido sulfúrico concentrado. O sistema foi aquecido pela chama de um bico de Bunsen. Gradualmente, o telúrio sólido foi convertido a um líquido de cor escura, que se tornou de coloração âmbar após o consumo de todo o sólido. A mistura reacional foi destilada sob fluxo de Cl_2 e forte aquecimento para as ampolas, onde o produto se solidificou. As ampolas foram destacadas do restante do aparelho por fusão do vidro.

Rendimento: 92,40% (194,24 g; 721 mmol)

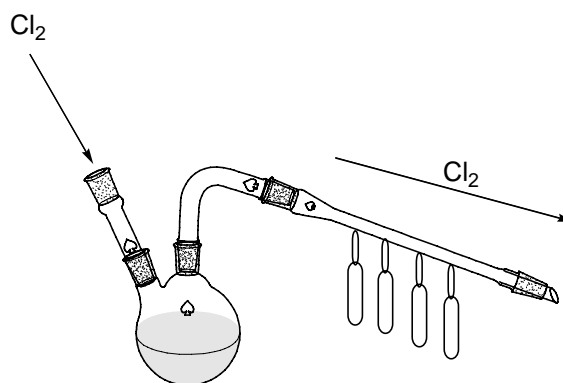
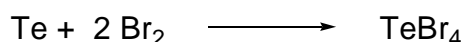


Figura 37– Esquema ilustrando o aparato experimental utilizado para a preparação do TeCl_4 .

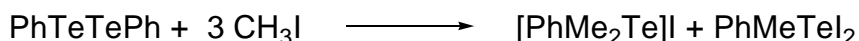
4.3.1.3 Síntese do tetrabrometo de telúrio — TeBr_4



Adicionou-se 2,50 mL de bromo líquido (7,80 g; 49 mmol) em uma ampola de vidro, e resfriou-se o sistema à temperatura de $-70\text{ }^\circ\text{C}$ (mistura gelo seco e etanol), até a solidificação total do bromo. Em seguida, adicionou-se 3 g de telúrio elementar (23,5 mmol) e selou-se a ampola sob alto vácuo. Levou-se a ampola à temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Após esta etapa, resfriou-se a ampola a $-70\text{ }^\circ\text{C}$, conectou-se a uma entrada de alto-vácuo e deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente para remoção do excesso de bromo, resultando como produto um sólido amarelo-alaranjado.

Rendimento: 98% (7,36 g; 16 mmol)

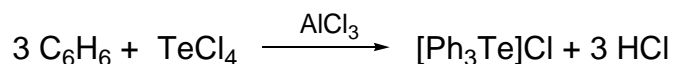
4.3.1.4 Síntese do iodeto de dimetilfeniltelurônio — $[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{I}$ ³⁹



A um balão, com sistema de agitação magnética e mantido sob atmosfera de nitrogênio, munido de condensador de refluxo, adicionou-se 1,977 g de $(\text{PhTe})_2$ (4,83 mmol). Em seguida, adicionou-se 15 mL de iodeto de metila (34,2 g; 240 mmol) e manteve-se o sistema a temperatura de refluxo por 2 h. Aos poucos, a solução originalmente de coloração vermelha escura tornou-se mais clara e observou-se a precipitação de um sólido amarelo. O sólido foi coletado por filtração, lavado com tolueno quente (3 vezes com 30 mL) e seco sob alto vácuo.

Rendimento: 97,40% (1,702 g; 4,71 mmol)

4.3.1.5 Síntese do cloreto de trifeniltelurônio — $[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{Cl}$ ³²



A um balão de três bocas, munido de uma entrada para fluxo de N_2 , condensador de refluxo e sistema de agitação magnética, foram adicionados 6,610 g de TeCl_4 , 9,860 g de AlCl_3 e 150 mL de benzeno anidro. O sistema foi conectado por meio de mangueiras a um frasco contendo 165 mL de solução padrão de NaOH 0,4473 M com indicador misto de verde de bromocresol e vermelho de metila (3:1), para o acompanhamento da evolução de HCl gasoso (Figura 38). O sistema foi mantido à temperatura de refluxo por três horas, de modo a ocorrer a mudança de coloração da solução indicadora de azul para vermelho, correspondente à liberação de três equivalentes de HCl . Em seguida, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente, e adicionou-se lentamente 200 g de gelo moído. O produto bruto foi coletado por filtração, na forma de um sólido escuro. O sólido foi lavado com água fervente, fornecendo uma solução incolor (3 vezes de 100 mL). A solução foi submetida a aquecimento para redução do volume pela metade. Em seguida, levou-se a solução à geladeira, ocorrendo cristalização imediata do produto na forma de um sólido incolor.

Rendimento: 74,92% (7,250 g; 18,4 mmol)

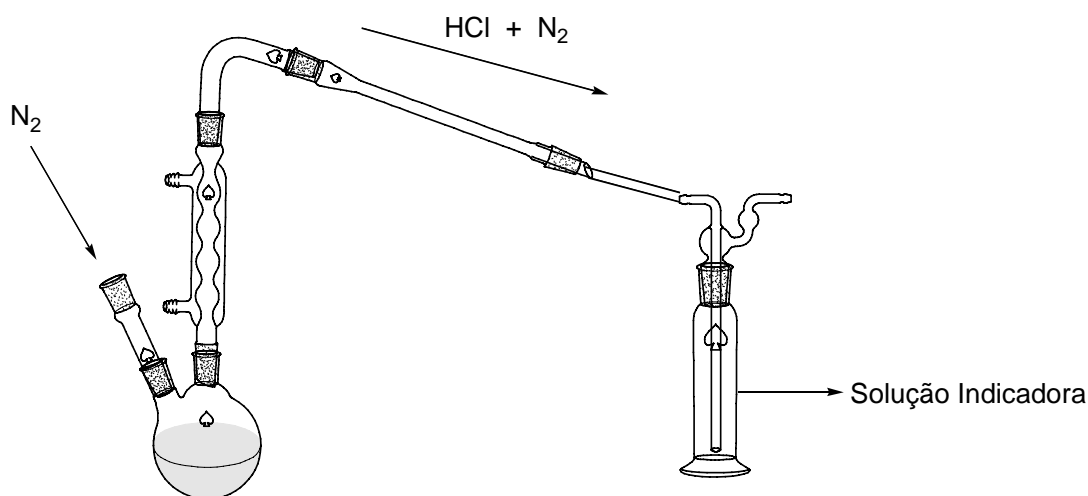
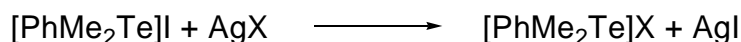


Figura 38 – Esquema ilustrando o aparato experimental utilizado para o preparo do $[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{Cl}$.

4.3.1.6 Procedimento geral para a síntese do cloreto e do brometo de dimetilfeniltelurônio — $[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

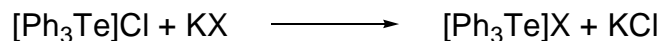


A uma solução de 5,00 mmol de $[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{I}$ em 50 mL de metanol aquecido à temperatura de ebulição, adiciona-se 5,10 mmol do haleto de prata (AgX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) de interesse (reagente em excesso), recentemente preparado. Ocorreu a imediata precipitação do iodeto de prata (sólido amarelado), que foi separado por filtração. A solução resultante foi rotaevaporada, fornecendo os produtos na forma de sólido esbranquiçado.

$[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{Cl}$: Rendimento = 96,2% (1,30 g; 4,81 mmol)

$[\text{PhMe}_2\text{Te}]\text{Br}$: Rendimento = 93,0% (1,46 g; 4,65 mmol)

4.3.1.7 Procedimento geral para a síntese do brometo e do iodeto de trifeniltelurônio — $[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)

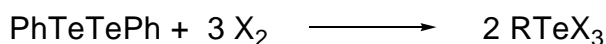


A uma solução de 5,00 mmol de $[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{Cl}$ em 25 mL de água fervente, adicionou-se 5,10 mmol do haleto de potássio (KX , $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) de interesse (reagente em excesso). Ocorreu a imediata precipitação do produto, que foi coletado por filtração. A solução mãe ainda forneceu monocristais do produto mediante resfriamento com banho de gelo.

$[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{Br}$: Rendimento = 81,0% (1,78 g; 4,05 mmol)

$[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{I}$: Rendimento = 89,5% (2,16 g; 4,48 mmol)

4.3.1.8 Procedimento geral para a síntese dos trialetos de feniltelúrio(IV) — PhTeX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)¹⁵



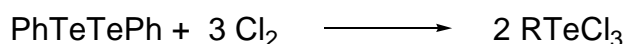
A uma solução de 5,00 mmol de Ph_2Te_2 , ditelureto de difenila, em 20 mL de tolueno, resfriado a 0 °C, são adicionados 15,10 mmol de X_2 , halogênio molecular, dissolvido em 20 mL de tolueno, gota-a-gota. A precipitação dos produtos ocorreu

imediatamente. Após agitação por 30 min, o produto sólido é recolhido por filtração a vácuo.

PhTeBr₃: Rendimento = 97,0% (4,31 g; 9,70 mmol)

PhTeI₃: Rendimento = 93,5% (5,47 g; 9,35 mmol)

4.3.1.9 Síntese do tricloreto de feniltelúrio(IV) — *PhTeCl₃*¹⁵

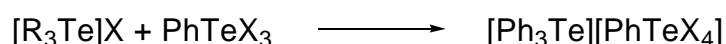


A uma solução de 2,047 g de *Ph₂Te₂* (5,00 mmol), ditelureto de difenila, em 20 mL de clorofórmio, resfriado a 0 °C, adiciona-se um excesso de gás cloro, *Cl₂*, por meio de um borbulhador. Com a saturação da solução, ocorreu a precipitação do produto. Após um período de 40 min, o produto sólido foi recolhido por filtração a vácuo, e recristalizado de metanol.

Rendimento: 98,0% (3,05 g; 9,8 mmol)

4.3.2 Síntese dos produtos de interesse

4.3.2.1 Procedimento geral para a preparação dos tetra-halofenilteluratos de triorganiltelurônio (complexos **1–6**) — $[\text{R}_3\text{Te}][\text{PhTeX}_4]$ (R= Ph, Me; X= Cl, Br, I)



A uma solução de 1,50 mmol de *PhTeX₃*, trialeto de feniltelúrio(IV), em 20 mL de metanol, resfriado a 0 °C, são adicionados 1,50 mmol de $[\text{R}_3\text{Te}]\text{X}$, haleto de triorganiltelúrio(IV), dissolvido em 20 mL de metanol, gota-a-gota. A precipitação dos produtos ocorreu imediatamente. Após agitação por 30 min, o produto sólido é recolhido por filtração a vácuo e recristalizado de solução saturada em acetonitrila.

$[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{Te}][(\text{C}_6\text{H}_5)\text{TeCl}_4]$ (**1**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração levemente amarelada; $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{Te}_2$ (581,30 g · mol⁻¹). Rendimento: 90%, baseado no $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{TeCl}_3$ utilizado; p. f.: 158 - 159 °C; Análise elementar: experimental (%): C= 29,01; H= 3,25; teórico (%): C= 28,92; H= 2,78.

$[(C_6H_5)(CH_3)_2Te][(C_6H_5)TeBr_4]$ (**2**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração vermelho-alaranjada; $C_{14}H_{16}Br_4Te_2$ ($759,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rendimento: 94%, baseado no $(C_6H_5)TeBr_3$ utilizado; p. f.: 125 - 126 °C; Análise elementar: experimental (%): C= 21,74; H= 2,85; teórico (%): C= 22,15; H= 2,13.

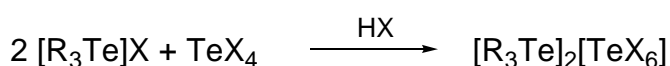
$[(C_6H_5)(CH_3)_2Te][(C_6H_5)TeI_4]$ (**3**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração preta; $C_{14}H_{16}I_4Te_2$ ($947,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rendimento: 85%, baseado no $(C_6H_5)TeI_3$ utilizado; p. f.: 119 - 120 °C (dec.); Análise elementar: experimental (%): C= 17,36; H= 2,22; teórico (%): C= 17,75; H= 1,71.

$[(C_6H_5)_3Te][(C_6H_5)TeCl_4]$ (**4**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina e incolor; $C_{24}H_{20}Te_2Cl_4$ ($705,40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rendimento: 92%, baseado no $(C_6H_5)TeCl_3$ utilizado; p. f.: 158 - 159 °C; Análise elementar: experimental (%): C, 41,04; H, 2,83; teórico (%): C= 40,86; H= 2,86.

$[(C_6H_5)_3Te][(C_6H_5)TeBr_4]$ (**5**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração alaranjada; $C_{24}H_{20}Te_2Br_4$ ($883,24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rendimento: 94% baseado no $(C_6H_5)TeBr_3$ utilizado; p. f.: 125 - 126 °C; Análise elementar: experimental (%): C, 32,95; H, 2,21; calculado (%): C= 32,63; H= 2,29.

$[(C_6H_5)_3Te][(C_6H_5)TeI_4]$ (**6**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração preta; $C_{24}H_{20}Te_2I_4$ ($1071,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rendimento: 96% baseado no $(C_6H_5)TeI_3$ utilizado; p. f.: 119 - 120 °C; Análise elementar: experimental (%): C, 27,24; H, 2,46; calculado (%): C= 26,91; H= 1,89.

4.3.2.2. Procedimento geral para a preparação dos hexa-haloteluratos de triorganitelerônio (complexos **7–9**) — $[R_3Te]_2[TeX_6]$ (R= Ph, Me; X= Cl, Br)



A uma solução de 1,50 mmol de TeX_4 , haleto de telúrio(IV), em 15 mL de ácido “haloídrico” concentrado, são adicionados 3,00 mmol de $[R_3Te]X$, haleto de triorganitelerônio, sólido. A precipitação dos produtos ocorreu imediatamente. Após agitação por 30 min, o produto sólido é recolhido por filtração a vácuo e recristalizado de solução saturada em acetonitrila.

$[(C_6H_5)(CH_3)_2Te]_2[TeCl_6]$ (**7**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração amarelada intensa; $C_{16}H_{22}Te_3Cl_6$ ($809,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rendimento: 87% baseado no $TeCl_4$ utilizado; p. f.: 106-107 °C; Análise elementar: experimental (%): C= 23,69; H= 2,90; calculado (%): C= 23,73; H= 2,74.

$[(C_6H_5)(CH_3)_2Te]_2[TeBr_6]$ (**8**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração vermelho-alaranjada; $C_{16}H_{22}Te_3Br_6$ ($1076,60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rendimento: 89% baseado no $TeBr_4$ utilizado; p. f.: 104-105 °C;; Análise elementar: experimental (%): C= 17,93; H= 2,43; calculado (%): C= 17,85; H= 2,10.

$[(C_6H_5)_3Te]_2[TeBr_6]$ (**9**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração alaranjada; $C_{36}H_{30}Te_3Br_6$ ($1324,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rendimento: 93% baseado no $TeBr_4$ utilizado; p. f.: 223-225 °C;; Análise elementar: experimental (%): C= 35,95; H= 2,89; calculado (%): C= 32,63; H= 2,28.

Tabela 11 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos **1-3**.

	1	2	3
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₄ Te ₂	C ₁₄ H ₁₆ Br ₄ Te ₂	C ₁₄ H ₁₆ I ₄ Te ₂
Massa molar	581,27	759,11	947,07
Temperatura(K)	295(2)	295(2)	295(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	12,2002(2)	12,5780(4)	9,6060(4)
b (Å)	9,1126(2)	9,3793(4)	9,5067(4)
c (Å)	16,8918(3)	17,3082(6)	23,3779(9)
β (°)	92,7170(10)	91,934(2)	91,567(2)
Volume (Å ³)	1875,84(6)	2040,73(13)	2134,10(15)
Z, densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,058	4; 2,471	4; 2,948
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	3,668	10,681	8,511
<i>F</i> (000)	1088	1376	1664
Tamanho do cristal (mm)	0,304×0,175×0,136	0,596×0,071×0,054	0,300×0,223×0,202
Região de varredura angular θ (°)	1,67 à 30,53	1,62 à 30,26	3,02 à 30,13
Região de varredura dos índices	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Número de reflexos coletados	26979	19724	24945
Número de reflexos independentes	5721	6055	6282
Integralidade da medida	99.8%	99.3%	99.7%
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Dados/restrições/parâmetros	5721/0/181	6055/0/181	6282/0/181
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1.238	1.017	1.074
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0193, <i>wR</i> ₂ =0.0607	<i>R</i> ₁ =0.0406, <i>wR</i> ₂ =0.1131	<i>R</i> ₁ =0.0340, <i>wR</i> ₂ =0.0806
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ =0.0256, <i>wR</i> ₂ =0.0756	<i>R</i> ₁ =0.0666, <i>wR</i> ₂ =0.1280	<i>R</i> ₁ =0.0493, <i>wR</i> ₂ =0.0857
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0.963 e -0.884	1.444 e -1.309	1.392 e -1.284

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

Tabela 12 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos 4-6.

	4	5	6
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₄ Te ₂	C ₂₄ H ₂₀ Br ₄ Te ₂	C ₂₄ H ₂₀ I ₄ Te ₂
Massa molar	705,40	883,24	1071,20
Temperatura(K)	295(2)	295(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$	Triclínico, $P\bar{1}$	Monoclínico, $P2_1/c$
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	9,0986(3)	9,2156(2)	11,9225(2)
b (Å)	11,1814(3)	11,3434(2)	13,7885(2)
c (Å)	13,4233(5)	13,7079(6)	18,3355(3)
α (°)	70,3530(10)	71,3140(10)	90,0000(0)
β (°)	87,3380(10)	86,8210(10)	106,7590(10)
γ (°)	78,0460(10)	77,8220(10)	90,0000(0)
Volume (Å ³)	1257,83(7)	1326,78(5)	2886,21(8)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 1,862	2; 2,211	4; 2,465
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	2,754	8,232	6,310
$F(000)$	672	816	1920
Tamanho do cristal (mm)	0,360×0,130×0,120	0,210×0,150×0,110	0,210×0,140×0,050
Região de varredura angular θ (°)	1,61 à 30,55	2,66 à 30,57	1,78 à 31,37
Região de varredura dos índices	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 13 -16 ≤ k ≤ 16 -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 17 -20 ≤ k ≤ 20 -26 ≤ l ≤ 26
Número de reflexos coletados	34954	43702	41124
Número de reflexos independentes	7678	8108	9494
Integralidade da medida	99,6%	99,5%	99,8%
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Dados/restrições/parâmetros	7678/0/271	8108/0/272	9494/0/267
Goodness-of-fit em F^2	0,994	1,048	2,573
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0,0208,$ $wR_2=0,0654$	$R_1=0,0266,$ $wR_2=0,0600$	$R_1=0,0408,$ $wR_2=0,0848$
Índices R (todos os dados)*	$R_1=0,0310,$ $wR_2=0,0820$	$R_1=0,0420,$ $wR_2=0,0643$	$R_1=0,0638,$ $wR_2=0,1750$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,432 e -0,759	0,955 e -1,049	4,681 e -1,629

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

Tabela 13 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos **7-9**.

	7	8	9
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₆ Te ₃	C ₁₆ H ₂₂ Br ₆ Te ₃	C ₃₆ H ₃₀ Br ₆ Te ₃
Massa molar	809,84	1076,60	1324,86
Temperatura(K)	293(2)	293(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico; $P2_1/n$	Monoclínico; $P2_1/n$	Trigonal; $R\bar{3}$
Dimensões da cela unitária			
a (Å)	16,4146(5)	9,1355(3)	14,5719(10)
b (Å)	8,5127(2)	11,9744(4)	14,5719(10)
c (Å)	18,8996(6)	12,3706(4)	16,4163(16)
α (°)	90,0000(0)	90,0000(0)	90,0000(0)
β (°)	106,6540(10)	107,421(2)	90,0000(0)
γ (°)	90,0000(0)	90,0000(0)	120,0000(0)
Volume (Å ³)	2530,11(13)	1291,17(7)	3018,8(4)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,126	2; 2,769	3; 2,186
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	4,070	12,652	8,140
$F(000)$	1504	968	1836
Tamanho do cristal (mm)	0,230×0,200×0,090	0,120×0,090×0,070	0,460×0,310×0,140
Região de varredura angular θ (°)	1,45 à 30,65	2,89 à 30,50	2,04 à 30,38
Região de varredura dos índices	$-23 \leq h \leq 23$ $-10 \leq k \leq 12$ $-27 \leq l \leq 26$	$-13 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 16$	$-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 19$ $-23 \leq l \leq 17$
Número de reflexos coletados	32409	15267	11166
Número de reflexos independentes	7758	3933	2026
Integralidade da medida	99,1%	99,7%	99,3 %
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Dados/restrições/parâmetros	7758/0/228	3933/0/117	2026/0/69
Goodness-of-fit em F^2	0,995	1,036	0,926
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0278$; $wR_2 = 0,0827$	$R_1 = 0,0140$; $wR_2 = 0,0302$	$R_1 = 0,0342$; $wR_2 = 0,0779$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0545$; $wR_2 = 0,1067$	$R_1 = 0,0167$; $wR_2 = 0,0308$	$R_1 = 0,0735$; $wR_2 = 0,1224$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,700 e -0,961	0,549 e -0,466	-1,020 e 1,115

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

CAPÍTULO 5
CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no decorrer da execução deste trabalho, podemos concluir que:

1- A análise estrutural, pelo método da difração de raios-X em monocristal, dos nove complexos de telúrio(IV) sintetizados foi conduzida de maneira satisfatória.

2- Cátions triorganiltelurônio são capazes de interagir *via* ligações secundárias com diferentes espécies de telúrio(IV) aniônico.

3- As ligações secundárias formadas pelas interações ânion-ânion e cátion-ânion são as principais responsáveis pelas modificações estruturais observadas, de tal modo que a natureza química do átomo de halogênio ligado ao telúrio é o fator que determina o arranjo estrutural.

4- Os complexos de fórmulas análogas podem apresentar diferentes modos de interação no estado sólido.

5- A dimerização dos ânions $[\text{PhTeX}_4]^-$, no estado sólido, é favorecida pelo aumento do volume do cátion triorganiltelurônio, e os derivados de iodo apresentam uma maior tendência em formar a estrutura dimérica.

6- Os complexos que contêm os cátions de menor volume, $[\text{PhMe}_2\text{Te}]^+$, formam redes de interações mais complexas do que os demais, que contêm $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$.

7- A espectroscopia de RMN de ^{125}Te permite identificar com boa resolução os átomos de telúrio(IV) presentes nas estruturas de complexos que possuem átomos de telúrio(IV) com polaridade distinta.

Deve-se salientar que parte do trabalho desenvolvido nesta dissertação de mestrado conduziu à publicação de um artigo, cuja cópia é encontrada no Anexo 2, e os resultados restantes serão utilizados para a publicação de mais um artigo, ainda em fase de redação.

CAPÍTULO 6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, 4ª ed., Edgard Blucher, São Paulo, **1997**.
2. Irgolic, K. J.; *Methods of Organic Chemistry – Houben-Weyl: Organotellurium Compounds*, 4ª ed, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Alemanha, v. E12b, **1990**.
3. Lang, E. S.; Editorial. In: *Livro de Resumos do I Encontro Sobre Selênio e Telúrio*, Bento Gonçalves – RS, **2006**.
4. Basmadjian, G. P. et al, *J. Label. Comp. Radiopharmaceuticals*, 1979, 16, 33; Bube, R. H.; *An.Rev. Mat. Science*, **1990**, 20, 19.
5. Patai, S., Rappoport, Z.; *The Chemistry of Selenium and Tellurium compounds*, vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester, Reino Unido, **1986**.
6. Alcock, N. W., Harrison, W. D.; *Acta. Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1982**, 38, 2677.
7. Knobler, C., McCullough, J. D.; *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 612.
8. Bird, P. H., Kumar, V., Pant, B. C., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2487.
9. Einstein, F. W., Jones, T., *Acta. Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1982**, 38, 617.
10. Chada, R. K., Drake, J. E.; *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 299, 331.
11. Zhang, J., Saito, S, Koizumi, T., *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 5423.
12. Miyasato, M., Minoura, M., Akiba, K., *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2001**, 40, 2674.
13. Lentz, D., Szwak, M., *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2005**, 44, 5079.
14. Fraga, S., Karwoski, J., Saxena, K. M. S., *Handbook of Atomic Data*, Elsevier, Amsterdam, Países Baixos, **1976**.
15. Petragnani, N., *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press, Londres Inglaterra, **1994**.
16. Cotton, F. A., Murillo, C. A., Bochmann, M.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., John Wiley and Sons, Nova Iorque, EUA, **1999**.
17. Alcock, N. W., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1972**, 15, 1.
18. Wynne, K. J.; Person, P. S. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2735.

19. Boyle, P. D.; Godfrey, S. M.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Sheffield, J. M. *Chem. Commun.* **1999**, 2159.
20. Boyle, P. D.; Cross, W. I.; Godfrey, S. M.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R.G.; Sarwar, S.; Sheffield, J. M. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1866; *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 1796.
21. Haiduc, I.; Zukerman-Schpector, J. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **2001**, *171*, 73 e referências citadas.
22. Chauhan, A. K. S.; Kumar, A.; Anamika; Srivastava, R. C.; Butcher, R. J.; Beckmann, J.; Duthie, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1350.
23. Lang, E. S.; Ledesma, G. N.; Abram, U. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2092.
24. Lang, E. S.; Fernandes Jr., R. M.; Peppe, C.; Burrow, R. A.; Vázquez-López, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 215.
25. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Fernandes Jr., R. M.; Vázquez-López, E. M. *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 869.
26. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Fernandes Jr., R. M.; Vázquez-López, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 717.
27. Alcock, N.W., Harrison, W. D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 869.
28. Petraghani, N.; Catellanos, L. T.; Wynne, K. J., Maxwell, W. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 293.
29. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Ledesma, G. N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1524.
30. Simard, S.; Su, D.; Wuest, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
31. Zhou, Z.-L.; Huang, Y.-Z.; Tang, Y.; *Organometallics*, **1994**, *13*, 1575.
32. Günther, W. H. H., Nepywoda, J., Chu, J. Y. C., *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 79.
33. Oilunkaniemi, R., Pietikäinen, J., Laitinen, R. S., Ahlgrén, M., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 50.
34. Reid, G.; Hill, N. J.; Levason, W. e Ward, A. J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 186.
35. Srivastava, P. C.; Schmidt, H.-G.; Roesky, H. W.; *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 695.
36. Chitsaz, S.; Neumuller, B; Dehnicke, K.; *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1999**, *54*, 1092.

37. Einstein, F.; Trotter, J.; Williston, C. S.; *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 2018.
38. Narhi, S. M.; Oilunkaniemi, R., Laitinen, R. S., Ahlgren, M., *Acta. Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online.*, **2004**, 60, o798.
39. Berry, F. J.; Kustan, E. H.; Roshani, M.; Smith, B. C. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, 115.
40. Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
41. Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade of Göttingen, Alemanha, **1997**.
42. Branderburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 1028. "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System".
43. Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30. "ORTEP 3: Program for Ellipsoid of Crystal Structures".
44. Hammond, C.; *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2^a ed., Oxford Science Publications, Oxford, EUA, **2001**.
45. Hann, T.; *International Tables for Crystallography Vol. A: Space Group Symmetry*, 2^a ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel publishing, Dordrecht, Países Baixos, **1987**.
46. McFarlane, W.; Berry, F. J.; Smith, B. C. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 139.
47. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1988**.

ANEXO 1
TABELAS COMPLEMENTARES

ANEXO 1. TABELAS COMPLEMENTARES

Tabela A1 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo 1.

	x	y	z	$U(eq)$
Te(1)	3622(1)	6818(1)	2437(1)	30(1)
Te(2)	3158(1)	2645(1)	4156(1)	40(1)
Cl(1)	3988(1)	7432(1)	1004(1)	49(1)
Cl(2)	2007(1)	5309(1)	1967(1)	56(1)
Cl(3)	3175(1)	6391(1)	3871(1)	49(1)
Cl(4)	5202(1)	8436(1)	2905(1)	50(1)
C(11)	2581(2)	8700(2)	2457(1)	30(1)
C(16)	1561(2)	8571(3)	2777(2)	42(1)
C(12)	2943(2)	10025(3)	2169(2)	38(1)
C(14)	1242(3)	11129(4)	2497(2)	52(1)
C(13)	2267(3)	11246(3)	2183(2)	48(1)
C(15)	890(2)	9806(4)	2791(2)	51(1)
C(27)	3841(3)	3474(4)	5236(2)	57(1)
C(28)	3415(3)	408(4)	4437(2)	69(1)
C(21)	1505(2)	2732(3)	4477(2)	43(1)
C(26)	793(3)	3647(4)	4052(2)	50(1)
C(22)	1139(4)	1888(5)	5090(2)	75(1)
C(25)	-297(3)	3695(5)	4236(2)	64(1)
C(24)	-676(3)	2858(6)	4820(3)	76(1)
C(23)	32(4)	1948(6)	5249(3)	96(2)

^a $U(eq)$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabela A.2 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 1.

Te(1)–C(11)	2,135(2)
Te(1)–Cl(2)	2,5003(7)
Te(1)–Cl(4)	2,5239(7)
Te(1)–Cl(3)	2,5378(7)
Te(1)–Cl(1)	2,5441(7)
Te(2)–C(27)	2,109(3)
Te(2)–C(21)	2,114(3)
Te(2)–C(28)	2,113(3)
C(11)–C(12)	1,382(3)
C(11)–C(16)	1,386(3)
C(16)–C(15)	1,392(4)
C(12)–C(13)	1,386(4)
C(14)–C(15)	1,380(5)
C(14)–C(13)	1,385(5)
C(21)–C(26)	1,381(4)
C(21)–C(22)	1,381(4)
C(26)–C(25)	1,380(5)
C(22)–C(23)	1,391(6)
C(25)–C(24)	1,347(6)
C(24)–C(23)	1,378(7)

Tabela A.3 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 1.

C(11)-Te(1)-Cl(2)	89,24(6)
C(11)-Te(1)-Cl(4)	88,39(6)
Cl(2)-Te(1)-Cl(4)	177,61(2)
C(11)-Te(1)-Cl(3)	87,33(6)
Cl(2)-Te(1)-Cl(3)	90,99(3)
Cl(4)-Te(1)-Cl(3)	89,21(3)
C(11)-Te(1)-Cl(1)	88,27(6)
Cl(2)-Te(1)-Cl(1)	89,43(3)
Cl(4)-Te(1)-Cl(1)	90,18(3)
Cl(3)-Te(1)-Cl(1)	175,57(2)
C(27)-Te(2)-C(21)	96,19(13)
C(27)-Te(2)-C(28)	95,90(15)
C(21)-Te(2)-C(28)	96,43(14)
C(12)-C(11)-C(16)	121,4(2)
C(12)-C(11)-Te(1)	119,73(17)
C(16)-C(11)-Te(1)	118,91(17)
C(11)-C(16)-C(15)	118,5(3)
C(11)-C(12)-C(13)	119,6(2)
C(15)-C(14)-C(13)	120,4(2)
C(12)-C(13)-C(14)	119,6(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120,5(3)
C(26)-C(21)-C(22)	120,5(3)
C(26)-C(21)-Te(2)	118,3(2)
C(22)-C(21)-Te(2)	121,2(3)
C(21)-C(26)-C(25)	119,4(3)
C(21)-C(22)-C(23)	118,3(4)
C(24)-C(25)-C(26)	121,0(4)
C(25)-C(24)-C(23)	119,8(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120,8(4)

Tabela A.4 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **1**. Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te(1)	25(1)	23(1)	42(1)	1(1)	3(1)	1(1)
Te(2)	44(1)	43(1)	34(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
Cl(1)	53(1)	54(1)	43(1)	2(1)	14(1)	6(1)
Cl(2)	40(1)	40(1)	88(1)	-12(1)	-3(1)	-9(1)
Cl(3)	55(1)	45(1)	48(1)	14(1)	6(1)	2(1)
Cl(4)	32(1)	43(1)	73(1)	7(1)	-7(1)	-8(1)
C(11)	28(1)	26(1)	37(1)	0(1)	1(1)	5(1)
C(16)	30(1)	44(1)	52(1)	5(1)	4(1)	4(1)
C(12)	39(1)	30(1)	45(1)	2(1)	1(1)	2(1)
C(14)	55(2)	45(2)	55(2)	-7(1)	-8(1)	26(1)
C(13)	56(2)	30(1)	55(2)	1(1)	-8(1)	10(1)
C(15)	36(1)	63(2)	55(2)	-3(1)	7(1)	20(1)
C(27)	61(2)	68(2)	42(1)	-12(1)	-9(1)	-3(2)
C(28)	75(2)	43(2)	89(3)	-4(2)	4(2)	9(2)
C(21)	45(2)	48(1)	35(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(26)	52(2)	55(2)	43(1)	3(1)	3(1)	2(1)
C(22)	72(2)	90(3)	63(2)	32(2)	18(2)	9(2)
C(25)	48(2)	81(2)	62(2)	-6(2)	-2(1)	9(2)
C(24)	50(2)	104(3)	76(3)	-13(2)	19(2)	-5(2)
C(23)	80(3)	119(4)	92(3)	35(3)	41(3)	-4(3)

Tabela A.5 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(\text{eq})^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo **2**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Te(1)	3602(1)	6888(1)	2421(1)	30(1)
Te(2)	3081(1)	2615(1)	4180(1)	46(1)
Br(1)	4000(1)	7520(1)	922(1)	49(1)
Br(2)	1954(1)	5250(1)	1918(1)	55(1)
Br(3)	3193(1)	6383(1)	3931(1)	50(1)
Br(4)	5258(1)	8516(1)	2900(1)	51(1)
C(11)	2564(4)	8700(6)	2463(3)	35(1)
C(16)	1574(5)	8535(7)	2782(4)	47(1)
C(12)	2898(5)	10005(6)	2199(3)	41(1)
C(14)	1232(7)	11003(8)	2544(4)	66(2)
C(13)	2220(6)	11146(7)	2235(4)	57(2)
C(15)	919(5)	9721(8)	2824(4)	62(2)
C(27)	3672(7)	3332(10)	5260(4)	69(2)
C(28)	3270(8)	421(7)	4428(6)	79(2)
C(21)	1437(6)	2719(7)	4454(4)	53(2)
C(26)	802(6)	3620(8)	4027(4)	56(2)
C(22)	1055(8)	1941(12)	5047(5)	89(3)
C(25)	-268(6)	3689(10)	4199(5)	72(2)
C(24)	-665(8)	2895(12)	4769(6)	86(3)
C(23)	-32(10)	2037(14)	5181(7)	117(4)

^a $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabela A.6 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **2**.

Te(1)-C(11)	2,145(5)
Te(1)-Br(4)	2,6905(6)
Te(1)-Br(2)	2,7001(7)
Te(1)-Br(3)	2,7214(7)
Te(1)-Br(1)	2,7240(7)
Te(2)-C(27)	2,099(6)
Te(2)-C(28)	2,115(7)
Te(2)-C(21)	2,139(7)
C(11)-C(12)	1,377(8)
C(11)-C(16)	1,388(8)
C(16)-C(15)	1,387(9)
C(12)-C(13)	1,371(9)
C(14)-C(13)	1,376(11)
C(14)-C(15)	1,359(11)
C(21)-C(26)	1,364(10)
C(21)-C(22)	1,361(10)
C(26)-C(25)	1,389(11)
C(22)-C(23)	1,397(14)
C(25)-C(24)	1,345(12)
C(24)-C(23)	1,324(15)

Tabela A.7 – Ângulos de ligação (°) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **2**.

C(11)-Te(1)-Br(4)	90,31(14)
C(11)-Te(1)-Br(2)	90,03(14)
Br(4)-Te(1)-Br(2)	179,04(3)
C(11)-Te(1)-Br(3)	88,31(15)
Br(4)-Te(1)-Br(3)	88,43(2)
Br(2)-Te(1)-Br(3)	92,48(2)
C(11)-Te(1)-Br(1)	89,52(15)
Br(4)-Te(1)-Br(1)	90,25(2)
Br(2)-Te(1)-Br(1)	88,85(2)
Br(3)-Te(1)-Br(1)	177,45(2)
C(27)-Te(2)-C(28)	95,6(4)
C(27)-Te(2)-C(21)	96,0(3)
C(28)-Te(2)-C(21)	95,9(3)
C(12)-C(11)-C(16)	121,2(5)
C(12)-C(11)-Te(1)	120,0(4)
C(16)-C(11)-Te(1)	118,7(4)
C(15)-C(16)-C(11)	118,3(6)
C(11)-C(12)-C(13)	118,8(6)
C(13)-C(14)-C(15)	120,1(6)
C(14)-C(13)-C(12)	120,8(7)
C(14)-C(15)-C(16)	120,7(7)
C(26)-C(21)-C(22)	121,7(7)
C(26)-C(21)-Te(2)	117,5(5)
C(22)-C(21)-Te(2)	120,8(6)
C(21)-C(26)-C(25)	117,8(7)
C(21)-C(22)-C(23)	117,6(9)
C(24)-C(25)-C(26)	121,2(8)
C(23)-C(24)-C(25)	120,0(9)
C(24)-C(23)-C(22)	121,6(9)

Tabela A.8 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **2**. Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te(1)	26(1)	27(1)	36(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
Te(2)	52(1)	50(1)	35(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
Br(1)	54(1)	59(1)	34(1)	5(1)	8(1)	4(1)
Br(2)	37(1)	45(1)	82(1)	-9(1)	-9(1)	-10(1)
Br(3)	63(1)	48(1)	39(1)	10(1)	4(1)	0(1)
Br(4)	35(1)	46(1)	70(1)	7(1)	-14(1)	-12(1)
C(11)	26(2)	36(3)	42(3)	-3(2)	-8(2)	6(2)
C(16)	36(3)	52(3)	53(4)	3(3)	-1(3)	8(3)
C(12)	43(3)	32(3)	49(3)	2(2)	-3(2)	6(2)
C(14)	72(5)	59(4)	66(5)	-8(3)	-11(4)	34(4)
C(13)	73(5)	36(3)	61(4)	-1(3)	-17(4)	12(3)
C(15)	39(3)	83(5)	63(4)	-5(4)	0(3)	21(4)
C(27)	71(5)	92(6)	43(4)	-21(4)	-13(3)	1(4)
C(28)	95(7)	39(4)	101(6)	-2(4)	-3(5)	12(4)
C(21)	54(4)	59(4)	44(4)	1(3)	3(3)	-3(3)
C(26)	54(4)	62(4)	50(4)	5(3)	-8(3)	-1(3)
C(22)	72(6)	120(8)	75(6)	48(5)	16(5)	8(5)
C(25)	52(4)	88(6)	75(5)	-7(4)	-13(4)	15(4)
C(24)	63(5)	128(9)	67(6)	-11(5)	15(4)	-11(6)
C(23)	88(8)	142(10)	124(10)	52(8)	42(7)	-18(8)

Tabela A.9 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo **3**.

	x	y	z	$U(eq)$
Te(1)	3505(1)	5143(1)	851(1)	27(1)
I(2)	6580(1)	5459(1)	747(1)	37(1)
I(1)	3140(1)	8240(1)	764(1)	42(1)
Te(2)	7182(1)	9517(1)	703(1)	41(1)
I(4)	530(1)	4739(1)	869(1)	48(1)
I(3)	3943(1)	2107(1)	917(1)	44(1)
C(27)	8137(7)	11526(6)	819(3)	50(2)
C(28)	8909(6)	8594(7)	316(3)	51(2)
C(21)	7655(7)	8928(6)	1560(2)	45(1)
C(22)	6845(9)	9522(7)	1977(3)	64(2)
C(26)	8763(8)	8073(7)	1708(3)	58(2)
C(25)	9069(10)	7831(8)	2278(4)	74(2)
C(11)	3628(5)	5341(5)	1770(2)	32(1)
C(16)	4514(6)	6307(6)	2017(2)	38(1)
C(12)	2790(7)	4504(7)	2092(2)	47(1)
C(15)	4530(7)	6464(7)	2614(2)	46(1)
C(13)	2812(8)	4684(8)	2685(3)	60(2)
C(14)	3674(7)	5659(8)	2934(2)	53(2)
C(23)	7206(11)	9256(9)	2550(3)	76(2)
C(24)	8306(10)	8406(8)	2698(3)	73(2)

^a $U(eq)$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabela A.10 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **3**.

Te(1)-C(11)	2,158(5)
Te(1)-I(4)	2,8845(5)
Te(1)-I(3)	2,9204(5)
Te(1)-I(1)	2,9713(5)
Te(1)-I(2)	2,9858(5)
Te(2)-C(28)	2,103(6)
Te(2)-C(21)	2,118(6)
Te(2)-C(27)	2,133(6)
C(21)-C(26)	1,375(9)
C(21)-C(22)	1,383(9)
C(22)-C(23)	1,397(10)
C(26)-C(25)	1,378(10)
C(25)-C(24)	1,356(12)
C(11)-C(16)	1,368(7)
C(11)-C(12)	1,372(7)
C(16)-C(15)	1,403(7)
C(12)-C(13)	1,395(8)
C(15)-C(14)	1,364(9)
C(13)-C(14)	1,363(10)
C(23)-C(24)	1,368(12)

Tabela A.11 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **3**.

C(11)-Te(1)-I(4)	91,40(14)
C(11)-Te(1)-I(3)	91,67(13)
I(4)-Te(1)-I(3)	90,528(14)
C(11)-Te(1)-I(1)	89,14(13)
I(4)-Te(1)-I(1)	91,033(14)
I(3)-Te(1)-I(1)	178,226(16)
C(11)-Te(1)-I(2)	92,56(14)
I(4)-Te(1)-I(2)	175,756(15)
I(3)-Te(1)-I(2)	87,834(13)
I(1)-Te(1)-I(2)	90,551(13)
C(28)-Te(2)-C(21)	98,4(3)
C(28)-Te(2)-C(27)	95,0(3)
C(21)-Te(2)-C(27)	92,1(2)
C(26)-C(21)-C(22)	120,7(6)
C(26)-C(21)-Te(2)	122,5(5)
C(22)-C(21)-Te(2)	116,6(5)
C(21)-C(22)-C(23)	118,1(8)
C(21)-C(26)-C(25)	119,0(7)
C(24)-C(25)-C(26)	121,9(8)
C(16)-C(11)-C(12)	121,7(5)
C(16)-C(11)-Te(1)	119,6(4)
C(12)-C(11)-Te(1)	118,6(4)
C(11)-C(16)-C(15)	118,7(5)
C(11)-C(12)-C(13)	118,7(6)
C(14)-C(15)-C(16)	119,8(6)
C(14)-C(13)-C(12)	120,1(6)
C(15)-C(14)-C(13)	121,0(5)
C(24)-C(23)-C(22)	121,3(8)
C(25)-C(24)-C(23)	119,0(7)

Tabela A.12 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **3**. Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te(1)	31(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
I(2)	33(1)	42(1)	38(1)	-1(1)	9(1)	-5(1)
I(1)	53(1)	31(1)	41(1)	2(1)	3(1)	1(1)
Te(2)	35(1)	52(1)	37(1)	-6(1)	4(1)	-3(1)
I(4)	32(1)	52(1)	60(1)	-3(1)	1(1)	-3(1)
I(3)	52(1)	28(1)	52(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
C(27)	65(4)	41(3)	45(3)	1(3)	-3(3)	6(3)
C(28)	47(3)	53(4)	55(4)	-3(3)	21(3)	-4(3)
C(21)	58(4)	41(3)	37(3)	-1(2)	4(3)	-13(3)
C(22)	97(6)	52(4)	44(4)	-7(3)	24(4)	-4(4)
C(26)	70(5)	52(4)	52(4)	1(3)	-2(3)	-7(3)
C(25)	93(6)	55(4)	71(5)	13(4)	-22(5)	-13(4)
C(11)	38(3)	37(3)	23(2)	3(2)	7(2)	3(2)
C(16)	43(3)	41(3)	31(2)	-5(2)	6(2)	-3(2)
C(12)	49(3)	63(4)	29(3)	4(2)	9(2)	-13(3)
C(15)	55(4)	48(3)	36(3)	-9(2)	-3(3)	3(3)
C(13)	64(4)	82(5)	35(3)	7(3)	17(3)	-9(4)
C(14)	62(4)	72(4)	27(3)	-2(3)	12(3)	12(3)
C(23)	124(8)	61(5)	44(4)	-2(3)	16(4)	-19(5)
C(24)	117(7)	54(4)	47(4)	8(3)	-7(4)	-27(5)

Tabela A.13 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo **4**.

	x	y	z	$U(eq)$
Te(1)	1361(1)	3996(1)	3932(1)	35(1)
Te(2)	2499(1)	2445(1)	7637(1)	38(1)
Cl(3)	2337(1)	4967(1)	5169(1)	50(1)
Cl(1)	538(1)	3024(1)	2686(1)	57(1)
Cl(4)	1274(1)	1931(1)	5432(1)	61(1)
Cl(2)	1472(1)	6034(1)	2393(1)	62(1)
C(11)	3641(3)	3225(2)	3690(2)	40(1)
C(12)	4090(3)	1909(3)	3855(2)	52(1)
C(16)	4660(3)	4040(3)	3387(3)	56(1)
C(13)	5581(4)	1405(4)	3732(3)	69(1)
C(14)	6600(4)	2203(4)	3436(3)	75(1)
C(15)	6136(4)	3522(4)	3254(3)	71(1)
C(211)	4713(3)	1607(2)	7339(2)	38(1)
C(212)	5353(3)	340(3)	7912(2)	46(1)
C(216)	5475(3)	2349(3)	6537(2)	50(1)
C(214)	7542(3)	541(3)	6864(2)	53(1)
C(213)	6778(3)	-192(3)	7667(2)	51(1)
C(215)	6908(3)	1813(3)	6304(3)	58(1)
C(222)	2172(3)	250(3)	9713(2)	41(1)
C(221)	1949(3)	683(2)	8622(2)	38(1)
C(226)	1391(3)	-58(3)	8136(2)	50(1)
C(224)	1302(3)	-1670(3)	9818(2)	52(1)
C(223)	1838(3)	-937(3)	10307(2)	45(1)
C(225)	1074(4)	-1229(3)	8747(2)	58(1)
C(231)	3032(3)	3091(2)	8862(2)	40(1)
C(232)	1906(3)	3909(3)	9173(3)	58(1)
C(236)	4422(4)	2699(3)	9361(3)	63(1)
C(234)	3554(4)	3942(4)	10493(3)	68(1)
C(235)	4669(4)	3121(4)	10190(3)	73(1)
C(233)	2187(4)	4329(4)	9992(3)	76(1)

^a $U(eq)$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabela A.14 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **4**.

Te(1)-C(11)	2,130(2)
Te(1)-Cl(1)	2,4930(7)
Te(1)-Cl(4)	2,5146(7)
Te(1)-Cl(2)	2,5266(7)
Te(1)-Cl(3)	2,5443(7)
Te(2)-C(221)	2,115(2)
Te(2)-C(231)	2,115(3)
Te(2)-C(211)	2,119(2)
C(11)-C(12)	1,386(4)
C(11)-C(16)	1,386(4)
C(12)-C(13)	1,382(4)
C(16)-C(15)	1,378(4)
C(13)-C(14)	1,373(5)
C(14)-C(15)	1,387(5)
C(211)-C(212)	1,380(3)
C(211)-C(216)	1,377(4)
C(212)-C(213)	1,384(4)
C(216)-C(215)	1,387(4)
C(214)-C(215)	1,379(4)
C(214)-C(213)	1,374(4)
C(222)-C(221)	1,390(3)
C(222)-C(223)	1,387(4)
C(221)-C(226)	1,392(4)
C(226)-C(225)	1,373(4)
C(224)-C(225)	1,365(4)
C(224)-C(223)	1,378(4)
C(231)-C(232)	1,375(4)
C(231)-C(236)	1,376(4)
C(232)-C(233)	1,384(4)
C(236)-C(235)	1,389(4)
C(234)-C(235)	1,366(5)
C(234)-C(233)	1,359(5)

Tabela A.15 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **4**.

C(11)-Te(1)-Cl(1)	89,48(7)
C(11)-Te(1)-Cl(4)	89,37(7)
Cl(1)-Te(1)-Cl(4)	89,31(3)
C(11)-Te(1)-Cl(2)	89,70(7)
Cl(1)-Te(1)-Cl(2)	89,44(3)
Cl(4)-Te(1)-Cl(2)	178,45(3)
C(11)-Te(1)-Cl(3)	87,66(6)
Cl(1)-Te(1)-Cl(3)	177,06(2)
Cl(4)-Te(1)-Cl(3)	91,36(3)
Cl(2)-Te(1)-Cl(3)	89,85(3)
C(221)-Te(2)-C(231)	96,95(9)
C(221)-Te(2)-C(211)	95,55(9)
C(231)-Te(2)-C(211)	97,96(9)
C(12)-C(11)-C(16)	120,9(2)
C(12)-C(11)-Te(1)	119,41(19)
C(16)-C(11)-Te(1)	119,65(19)
C(11)-C(12)-C(13)	119,2(3)
C(15)-C(16)-C(11)	119,0(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120,3(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120,1(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120,5(3)
C(212)-C(211)-C(216)	121,1(2)
C(212)-C(211)-Te(2)	120,81(18)
C(216)-C(211)-Te(2)	118,10(18)
C(211)-C(212)-C(213)	119,3(3)
C(211)-C(216)-C(215)	119,3(3)
C(215)-C(214)-C(213)	120,6(3)
C(214)-C(213)-C(212)	120,0(3)
C(214)-C(215)-C(216)	119,7(3)
C(221)-C(222)-C(223)	118,8(2)
C(226)-C(221)-C(222)	120,6(2)
C(226)-C(221)-Te(2)	117,63(18)
C(222)-C(221)-Te(2)	121,78(19)
C(225)-C(226)-C(221)	119,2(2)
C(225)-C(224)-C(223)	120,5(3)
C(224)-C(223)-C(222)	120,3(2)
C(226)-C(225)-C(224)	120,7(3)
C(232)-C(231)-C(236)	120,0(3)
C(232)-C(231)-Te(2)	117,2(2)
C(236)-C(231)-Te(2)	122,8(2)
C(231)-C(232)-C(233)	119,4(3)
C(231)-C(236)-C(235)	119,5(3)
C(235)-C(234)-C(233)	119,6(3)
C(234)-C(235)-C(236)	120,5(3)
C(234)-C(233)-C(232)	121,0(3)

Tabela A.16 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **4**. Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te(1)	37(1)	37(1)	30(1)	-10(1)	0(1)	-5(1)
Te(2)	39(1)	38(1)	32(1)	-7(1)	-1(1)	-3(1)
Cl(3)	62(1)	45(1)	45(1)	-21(1)	-2(1)	-7(1)
Cl(1)	53(1)	67(1)	59(1)	-31(1)	-10(1)	-13(1)
Cl(4)	78(1)	56(1)	43(1)	-5(1)	9(1)	-21(1)
Cl(2)	76(1)	50(1)	48(1)	2(1)	-8(1)	-14(1)
C(11)	38(1)	50(1)	37(1)	-20(1)	2(1)	-9(1)
C(12)	44(1)	52(2)	63(2)	-28(1)	-1(1)	-5(1)
C(16)	51(2)	60(2)	65(2)	-30(2)	8(1)	-20(1)
C(13)	54(2)	71(2)	90(3)	-47(2)	-2(2)	6(2)
C(14)	40(2)	113(3)	91(3)	-66(2)	6(2)	-5(2)
C(15)	48(2)	104(3)	84(2)	-54(2)	19(2)	-33(2)
C(211)	39(1)	40(1)	38(1)	-16(1)	1(1)	-6(1)
C(212)	47(1)	44(1)	42(1)	-10(1)	5(1)	-5(1)
C(216)	50(2)	42(1)	54(2)	-9(1)	7(1)	-11(1)
C(214)	40(1)	63(2)	62(2)	-31(2)	7(1)	-7(1)
C(213)	49(2)	46(1)	57(2)	-21(1)	-2(1)	2(1)
C(215)	50(2)	61(2)	61(2)	-14(2)	15(1)	-18(1)
C(222)	40(1)	48(1)	33(1)	-13(1)	-2(1)	-8(1)
C(221)	37(1)	43(1)	32(1)	-10(1)	0(1)	-7(1)
C(226)	63(2)	60(2)	33(1)	-14(1)	0(1)	-26(1)
C(224)	52(2)	49(1)	50(2)	-8(1)	7(1)	-15(1)
C(223)	45(1)	48(1)	34(1)	-6(1)	0(1)	-8(1)
C(225)	71(2)	63(2)	50(2)	-24(1)	4(1)	-32(2)
C(231)	44(1)	37(1)	39(1)	-12(1)	2(1)	-6(1)
C(232)	44(1)	67(2)	67(2)	-34(2)	-4(1)	1(1)
C(236)	51(2)	68(2)	74(2)	-37(2)	-16(2)	7(1)
C(234)	76(2)	84(2)	64(2)	-46(2)	3(2)	-23(2)
C(235)	63(2)	83(2)	81(2)	-44(2)	-23(2)	0(2)
C(233)	61(2)	91(3)	93(3)	-63(2)	8(2)	-4(2)

Tabela A.17 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo **5**.

	x	y	z	$U(eq)$
Br(1)	7414(1)	5016(1)	5238(1)	47(1)
Br(2)	6177(1)	1884(1)	5460(1)	61(1)
Br(3)	5432(1)	3056(1)	2618(1)	56(1)
Br(4)	6512(1)	6149(1)	2372(1)	61(1)
C(11)	8650(3)	3204(3)	3677(2)	41(1)
C(12)	9054(4)	1905(3)	3835(3)	55(1)
C(13)	10526(4)	1382(4)	3707(4)	75(1)
C(14)	11547(4)	2143(5)	3410(4)	80(1)
C(15)	11128(4)	3421(5)	3241(4)	76(1)
C(16)	9677(3)	3972(3)	3377(3)	58(1)
C(211)	3014(3)	9286(3)	1361(2)	38(1)
C(212)	2799(3)	9697(3)	309(2)	45(1)
C(213)	3134(3)	10847(3)	-273(2)	49(1)
C(214)	3678(4)	11568(3)	192(3)	55(1)
C(215)	3907(5)	11148(4)	1234(3)	67(1)
C(216)	3574(4)	10011(3)	1821(2)	58(1)
C(221)	262(3)	8434(3)	2625(2)	40(1)
C(222)	-489(4)	7743(3)	3429(3)	57(1)
C(223)	-1905(4)	8301(3)	3659(3)	64(1)
C(224)	-2528(4)	9518(3)	3097(3)	55(1)
C(225)	-1772(4)	10199(3)	2302(3)	53(1)
C(226)	-379(3)	9666(3)	2055(2)	49(1)
C(231)	1932(3)	6924(3)	1141(2)	44(1)
C(232)	3036(4)	6118(3)	818(3)	64(1)
C(233)	2778(5)	5705(4)	15(4)	80(1)
C(234)	1429(5)	6055(4)	-451(4)	78(1)
C(235)	320(5)	6850(4)	-132(4)	84(1)
C(236)	553(4)	7283(4)	669(4)	72(1)
Te(1)	6397(1)	4008(1)	3934(1)	33(1)
Te(2)	2446(1)	7580(1)	2329(1)	40(1)

^a $U(eq)$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabela A.18 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **5**.

Br(1)-Te(1)	2,7065(3)
Br(2)-Te(1)	2,6746(3)
Br(3)-Te(1)	2,6542(4)
Br(4)-Te(1)	2,6920(3)
C(11)-C(16)	1,378(4)
C(11)-C(12)	1,389(4)
C(11)-Te(1)	2,143(3)
C(12)-C(13)	1,386(5)
C(13)-C(14)	1,368(6)
C(14)-C(15)	1,364(6)
C(15)-C(16)	1,381(5)
C(211)-C(216)	1,374(4)
C(211)-C(212)	1,378(4)
C(211)-Te(2)	2,117(3)
C(212)-C(213)	1,381(4)
C(213)-C(214)	1,367(5)
C(214)-C(215)	1,366(5)
C(215)-C(216)	1,372(5)
C(221)-C(222)	1,378(4)
C(221)-C(226)	1,384(4)
C(221)-Te(2)	2,120(3)
C(222)-C(223)	1,391(5)
C(223)-C(224)	1,365(5)
C(224)-C(225)	1,369(5)
C(225)-C(226)	1,373(4)
C(231)-C(232)	1,373(4)
C(231)-C(236)	1,380(5)
C(231)-Te(2)	2,107(3)
C(232)-C(233)	1,376(5)
C(233)-C(234)	1,351(6)
C(234)-C(235)	1,365(6)
C(235)-C(236)	1,381(6)

Tabela A.19 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo 5.

C(16)-C(11)-C(12)	121,1(3)
C(16)-C(11)-Te(1)	119,9(2)
C(12)-C(11)-Te(1)	119,1(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118,8(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120,2(4)
C(15)-C(14)-C(13)	120,3(3)
C(14)-C(15)-C(16)	121,1(4)
C(11)-C(16)-C(15)	118,5(3)
C(216)-C(211)-C(212)	119,9(3)
C(216)-C(211)-Te(2)	117,6(2)
C(212)-C(211)-Te(2)	122,4(2)
C(211)-C(212)-C(213)	119,4(3)
C(214)-C(213)-C(212)	120,3(3)
C(215)-C(214)-C(213)	120,1(3)
C(214)-C(215)-C(216)	120,3(3)
C(215)-C(216)-C(211)	120,0(3)
C(222)-C(221)-C(226)	120,6(3)
C(222)-C(221)-Te(2)	118,1(2)
C(226)-C(221)-Te(2)	121,3(2)
C(221)-C(222)-C(223)	119,0(3)
C(224)-C(223)-C(222)	120,1(3)
C(223)-C(224)-C(225)	120,5(3)
C(224)-C(225)-C(226)	120,5(3)
C(225)-C(226)-C(221)	119,3(3)
C(232)-C(231)-C(236)	119,0(3)
C(232)-C(231)-Te(2)	117,9(2)
C(236)-C(231)-Te(2)	123,1(2)
C(231)-C(232)-C(233)	120,2(3)
C(234)-C(233)-C(232)	121,0(4)
C(233)-C(234)-C(235)	119,3(4)
C(234)-C(235)-C(236)	120,9(4)
C(231)-C(236)-C(235)	119,6(3)
C(11)-Te(1)-Br(3)	90,68(8)
C(11)-Te(1)-Br(2)	90,71(8)
Br(3)-Te(1)-Br(2)	89,240(13)
C(11)-Te(1)-Br(4)	90,95(8)
Br(3)-Te(1)-Br(4)	89,200(13)
Br(2)-Te(1)-Br(4)	177,733(13)
C(11)-Te(1)-Br(1)	88,74(8)
Br(3)-Te(1)-Br(1)	178,596(12)
Br(2)-Te(1)-Br(1)	92,046(12)
Br(4)-Te(1)-Br(1)	89,531(12)
C(231)-Te(2)-C(211)	96,56(11)
C(231)-Te(2)-C(221)	98,25(11)
C(211)-Te(2)-C(221)	95,53(10)

Tabela A.20 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **5**. Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br(1)	56(1)	44(1)	44(1)	-19(1)	-2(1)	-7(1)
Br(2)	75(1)	54(1)	45(1)	-1(1)	7(1)	-18(1)
Br(3)	50(1)	65(1)	61(1)	-30(1)	-11(1)	-11(1)
Br(4)	73(1)	51(1)	49(1)	4(1)	-6(1)	-17(1)
C(11)	35(1)	51(2)	43(2)	-24(1)	1(1)	-6(1)
C(12)	45(2)	55(2)	70(2)	-33(2)	1(2)	-3(1)
C(13)	52(2)	79(3)	107(3)	-59(3)	0(2)	6(2)
C(14)	37(2)	118(3)	111(4)	-78(3)	9(2)	-4(2)
C(15)	43(2)	113(3)	103(3)	-71(3)	23(2)	-31(2)
C(16)	42(2)	69(2)	77(2)	-39(2)	13(2)	-19(2)
C(211)	38(1)	41(1)	32(1)	-7(1)	1(1)	-8(1)
C(212)	45(2)	48(2)	38(2)	-11(1)	-1(1)	-10(1)
C(213)	47(2)	54(2)	33(2)	0(1)	0(1)	-8(1)
C(214)	59(2)	50(2)	52(2)	-3(2)	7(2)	-20(2)
C(215)	94(3)	67(2)	51(2)	-20(2)	4(2)	-44(2)
C(216)	80(2)	67(2)	32(2)	-10(1)	0(2)	-37(2)
C(221)	39(1)	40(1)	41(2)	-15(1)	1(1)	-8(1)
C(222)	51(2)	45(2)	66(2)	-7(2)	12(2)	-10(1)
C(223)	49(2)	59(2)	74(3)	-9(2)	21(2)	-16(2)
C(224)	44(2)	58(2)	66(2)	-27(2)	6(2)	-6(1)
C(225)	53(2)	43(2)	57(2)	-16(1)	0(2)	4(1)
C(226)	51(2)	45(2)	45(2)	-10(1)	5(1)	-5(1)
C(231)	44(2)	39(1)	47(2)	-11(1)	0(1)	-6(1)
C(232)	48(2)	71(2)	72(2)	-34(2)	-2(2)	5(2)
C(233)	67(2)	97(3)	89(3)	-62(3)	1(2)	3(2)
C(234)	84(3)	87(3)	80(3)	-50(2)	2(2)	-23(2)
C(235)	63(2)	98(3)	107(4)	-60(3)	-26(2)	0(2)
C(236)	55(2)	78(2)	93(3)	-52(2)	-17(2)	10(2)
Te(1)	32(1)	36(1)	30(1)	-9(1)	1(1)	-4(1)
Te(2)	38(1)	39(1)	35(1)	-6(1)	1(1)	-5(1)

Tabela A.21 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo **6**.

	x	y	z	$U(eq)$
C(231)	-3363(4)	4356(3)	-2862(3)	42(1)
C(11)	-368(4)	1850(3)	407(3)	42(1)
C(211)	-5045(4)	5127(3)	-1888(3)	42(1)
C(221)	-4186(4)	6506(3)	-2976(2)	38(1)
C(222)	-3553(4)	6771(4)	-3454(3)	50(1)
C(226)	-5276(4)	6906(4)	-3036(3)	52(1)
C(212)	-5172(5)	5440(4)	-1209(3)	56(1)
C(232)	-2504(5)	3665(4)	-2588(4)	58(1)
C(216)	-5925(5)	4635(4)	-2391(3)	62(2)
C(12)	-1227(5)	1524(4)	-215(3)	56(1)
C(236)	-4083(5)	4320(4)	-3595(3)	61(1)
C(16)	-29(5)	1320(4)	1078(4)	61(1)
C(224)	-5119(5)	7810(4)	-4109(3)	62(2)
C(225)	-5726(5)	7559(4)	-3613(3)	63(2)
C(223)	-4028(5)	7435(4)	-4029(3)	60(1)
C(214)	-7100(5)	4816(5)	-1553(4)	73(2)
C(213)	-6206(6)	5285(4)	-1044(4)	71(2)
C(15)	-571(6)	416(4)	1100(5)	76(2)
C(215)	-6956(6)	4474(5)	-2208(4)	79(2)
C(13)	-1758(6)	633(4)	-179(5)	80(2)
C(235)	-3937(6)	3570(5)	-4069(4)	77(2)
C(234)	-3073(6)	2881(5)	-3791(5)	81(2)
C(233)	-2389(6)	2922(5)	-3060(5)	81(2)
C(14)	-1416(6)	92(4)	471(5)	82(2)
Te(1)	500(1)	3202(1)	344(1)	32(1)
Te(2)	-3452(1)	5489(1)	-2109(1)	36(1)
I(3)	-1722(1)	4253(1)	-238(1)	42(1)
I(1)	2806(1)	2277(1)	920(1)	49(1)
I(4)	555(1)	2791(1)	-1184(1)	52(1)
I(2)	436(1)	3733(1)	1921(1)	54(1)

^a $U(eq)$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabela A.22 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **6**.

C(231)-C(236)	1,371(7)
C(231)-C(232)	1,384(7)
C(231)-Te(2)	2,107(4)
C(11)-C(12)	1,371(7)
C(11)-C(16)	1,387(7)
C(11)-Te(1)	2,151(4)
C(211)-C(216)	1,361(7)
C(211)-C(212)	1,368(7)
C(211)-Te(2)	2,113(4)
C(221)-C(222)	1,362(7)
C(221)-C(226)	1,387(6)
C(221)-Te(2)	2,111(4)
C(222)-C(223)	1,388(7)
C(226)-C(225)	1,375(7)
C(212)-C(213)	1,368(7)
C(232)-C(233)	1,373(8)
C(216)-C(215)	1,382(8)
C(12)-C(13)	1,392(7)
C(236)-C(235)	1,394(8)
C(16)-C(15)	1,410(8)
C(224)-C(225)	1,360(8)
C(224)-C(223)	1,369(8)
C(214)-C(215)	1,346(10)
C(214)-C(213)	1,361(9)
C(15)-C(14)	1,369(10)
C(13)-C(14)	1,365(10)
C(235)-C(234)	1,386(10)
C(234)-C(233)	1,354(11)
Te(1)-I(4)	2,8767(4)
Te(1)-I(1)	2,9373(4)
Te(1)-I(3)	2,9374(4)
Te(1)-I(2)	3,0058(4)

Tabela A.23 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **6**.

C(236)-C(231)-C(232)	121,3(5)
C(236)-C(231)-Te(2)	122,3(4)
C(232)-C(231)-Te(2)	116,4(4)
C(12)-C(11)-C(16)	121,4(5)
C(12)-C(11)-Te(1)	119,7(4)
C(16)-C(11)-Te(1)	118,9(4)
C(216)-C(211)-C(212)	120,5(5)
C(216)-C(211)-Te(2)	123,2(4)
C(212)-C(211)-Te(2)	116,2(4)
C(222)-C(221)-C(226)	121,6(4)
C(222)-C(221)-Te(2)	118,4(3)
C(226)-C(221)-Te(2)	120,0(3)
C(221)-C(222)-C(223)	119,1(5)
C(225)-C(226)-C(221)	118,1(5)
C(211)-C(212)-C(213)	119,6(5)
C(233)-C(232)-C(231)	118,9(6)
C(211)-C(216)-C(215)	118,8(6)
C(11)-C(12)-C(13)	119,4(6)
C(231)-C(236)-C(235)	118,9(6)
C(11)-C(16)-C(15)	118,2(6)
C(225)-C(224)-C(223)	120,3(5)
C(224)-C(225)-C(226)	121,1(5)
C(224)-C(223)-C(222)	119,8(5)
C(215)-C(214)-C(213)	120,2(6)
C(214)-C(213)-C(212)	120,0(6)
C(14)-C(15)-C(16)	119,7(6)
C(214)-C(215)-C(216)	120,7(6)
C(14)-C(13)-C(12)	119,9(6)
C(234)-C(235)-C(236)	119,5(6)
C(233)-C(234)-C(235)	120,5(6)
C(234)-C(233)-C(232)	120,8(6)
C(13)-C(14)-C(15)	121,3(5)
C(11)-Te(1)-I(4)	91,63(13)
C(11)-Te(1)-I(1)	91,11(12)
I(4)-Te(1)-I(1)	89,054(12)
C(11)-Te(1)-I(3)	92,83(12)
I(4)-Te(1)-I(3)	90,846(11)
I(1)-Te(1)-I(3)	176,054(12)
C(11)-Te(1)-I(2)	90,76(13)
I(4)-Te(1)-I(2)	177,223(14)
I(1)-Te(1)-I(2)	92,313(12)
I(3)-Te(1)-I(2)	87,625(11)
C(231)-Te(2)-C(221)	95,00(18)
C(231)-Te(2)-C(211)	99,71(17)
C(221)-Te(2)-C(211)	95,79(17)

Tabela A.24 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **6**. Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(231)	39(2)	43(2)	49(3)	-7(2)	20(2)	-1(2)
C(11)	43(2)	32(2)	55(3)	6(2)	20(2)	0(2)
C(211)	41(2)	37(2)	50(3)	1(2)	18(2)	-2(2)
C(221)	38(2)	40(2)	33(2)	1(2)	7(2)	2(2)
C(222)	44(3)	63(3)	43(3)	7(2)	12(2)	3(2)
C(226)	42(2)	60(3)	53(3)	14(2)	15(2)	15(2)
C(212)	63(3)	54(3)	62(3)	-11(2)	36(3)	-11(2)
C(232)	52(3)	55(3)	73(4)	-3(3)	28(3)	11(2)
C(216)	50(3)	80(4)	57(3)	-9(3)	16(3)	-20(3)
C(12)	53(3)	49(3)	64(3)	-4(2)	14(3)	-15(2)
C(236)	61(3)	65(3)	57(3)	-16(3)	15(3)	-2(3)
C(16)	71(4)	47(3)	68(4)	14(3)	25(3)	-4(2)
C(224)	76(4)	49(3)	48(3)	10(2)	-1(3)	5(3)
C(225)	52(3)	62(3)	71(4)	11(3)	11(3)	18(3)
C(223)	64(3)	69(3)	49(3)	16(3)	20(3)	1(3)
C(214)	55(3)	69(4)	112(6)	-4(4)	48(4)	-7(3)
C(213)	79(4)	62(3)	96(5)	-17(3)	61(4)	-18(3)
C(15)	88(5)	50(3)	100(5)	27(3)	43(4)	0(3)
C(215)	56(4)	99(5)	83(5)	-11(4)	25(3)	-28(3)
C(13)	76(4)	52(3)	111(6)	-11(3)	25(4)	-27(3)
C(235)	74(4)	87(5)	74(4)	-36(4)	26(3)	-17(4)
C(234)	87(5)	65(4)	110(6)	-40(4)	57(4)	-10(3)
C(233)	76(4)	54(3)	121(6)	-13(4)	42(4)	17(3)
C(14)	87(5)	42(3)	133(7)	2(4)	55(5)	-18(3)
Te(1)	29(1)	31(1)	35(1)	0(1)	10(1)	-2(1)
Te(2)	32(1)	40(1)	35(1)	1(1)	9(1)	3(1)
I(3)	34(1)	42(1)	48(1)	1(1)	10(1)	2(1)
I(1)	38(1)	53(1)	53(1)	-3(1)	7(1)	7(1)
I(4)	52(1)	67(1)	40(1)	-1(1)	18(1)	5(1)
I(2)	47(1)	78(1)	40(1)	-11(1)	17(1)	-11(1)

Tabela A.25 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo **7**.

	x	y	z	$U(eq)$
Te (3)	4914(1)	3623(1)	-964(1)	46(1)
C (31)	4053(2)	5194(4)	-1664(2)	39(1)
C (36)	3748(3)	6465(4)	-1359(3)	48(1)
C (32)	3822(3)	5021(5)	-2424(2)	49(1)
C (37)	4261(3)	1547(5)	-1373(3)	63(1)
C (38)	5753(3)	3532(5)	-1614(3)	69(1)
C (34)	3009(3)	7357(6)	-2559(3)	59(1)
C (35)	3235(3)	7530(5)	-1805(3)	58(1)
C (33)	3301(3)	6101(6)	-2868(2)	58(1)
Te (1)	2983(1)	1392(1)	776(1)	34(1)
Te (2)	3798(1)	1351(1)	3303(1)	40(1)
Cl (4)	2574(1)	3406(1)	1583(1)	56(1)
Cl (6)	2650(1)	-673(1)	1589(1)	56(1)
Cl (1)	3370(1)	3592(1)	-27(1)	74(1)
Cl (2)	4449(1)	1581(1)	1666(1)	63(1)
Cl (3)	3490(1)	-776(2)	54(1)	65(1)
Cl (5)	1462(1)	1253(2)	-41(1)	82(1)
C (21)	4861(2)	-162(5)	3505(2)	43(1)
C (26)	4745(3)	-1725(5)	3660(3)	59(1)
C (22)	5663(3)	343(6)	3513(3)	64(1)
C (27)	4469(3)	3484(4)	3357(3)	63(1)
C (28)	3795(4)	1388(6)	4412(2)	72(2)
C (25)	5447(3)	-2718(5)	3837(2)	63(1)
C (24)	6236(3)	-2187(6)	3863(2)	58(1)
C (23)	6350(3)	-664(6)	3701(3)	71(1)

^a $U(eq)$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabela A.26 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **7**.

Te(3)-C(38)	2,094(5)
Te(3)-C(37)	2,096(4)
Te(3)-C(31)	2,113(4)
C(31)-C(36)	1,385(5)
C(31)-C(32)	1,383(5)
C(36)-C(35)	1,355(6)
C(32)-C(33)	1,367(6)
C(34)-C(33)	1,370(7)
C(34)-C(35)	1,372(6)
Te(1)-Cl(6)	2,4958(10)
Te(1)-Cl(4)	2,5098(10)
Te(1)-Cl(2)	2,5147(11)
Te(1)-Cl(5)	2,5333(13)
Te(1)-Cl(3)	2,5714(11)
Te(1)-Cl(1)	2,6010(11)
Te(2)-C(28)	2,098(4)
Te(2)-C(27)	2,111(4)
Te(2)-C(21)	2,113(4)
C(21)-C(26)	1,387(6)
C(21)-C(22)	1,380(6)
C(26)-C(25)	1,390(6)
C(22)-C(23)	1,379(6)
C(25)-C(24)	1,359(6)
C(24)-C(23)	1,358(7)

Tabela A.27 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **7**.

C(38)-Te(3)-C(37)	96,0(2)
C(38)-Te(3)-C(31)	95,18(17)
C(37)-Te(3)-C(31)	97,08(16)
C(36)-C(31)-C(32)	119,4(4)
C(36)-C(31)-Te(3)	119,3(3)
C(32)-C(31)-Te(3)	121,2(3)
C(35)-C(36)-C(31)	119,9(4)
C(33)-C(32)-C(31)	120,2(4)
C(33)-C(34)-C(35)	120,1(4)
C(36)-C(35)-C(34)	120,6(4)
C(32)-C(33)-C(34)	119,8(4)
Cl(6)-Te(1)-Cl(4)	87,91(4)
Cl(6)-Te(1)-Cl(2)	88,26(4)
Cl(4)-Te(1)-Cl(2)	85,49(4)
Cl(6)-Te(1)-Cl(5)	89,50(5)
Cl(4)-Te(1)-Cl(5)	90,80(4)
Cl(2)-Te(1)-Cl(5)	175,74(5)
Cl(6)-Te(1)-Cl(3)	88,99(4)
Cl(4)-Te(1)-Cl(3)	174,93(4)
Cl(2)-Te(1)-Cl(3)	90,40(4)
Cl(5)-Te(1)-Cl(3)	93,18(5)
Cl(6)-Te(1)-Cl(1)	177,81(5)
Cl(4)-Te(1)-Cl(1)	90,87(4)
Cl(2)-Te(1)-Cl(1)	89,83(5)
Cl(5)-Te(1)-Cl(1)	92,34(5)
Cl(3)-Te(1)-Cl(1)	92,10(4)
C(28)-Te(2)-C(27)	95,1(2)
C(28)-Te(2)-C(21)	93,82(17)
C(27)-Te(2)-C(21)	97,11(16)
C(26)-C(21)-C(22)	119,0(4)
C(26)-C(21)-Te(2)	117,8(3)
C(22)-C(21)-Te(2)	123,2(3)
C(21)-C(26)-C(25)	118,6(4)
C(23)-C(22)-C(21)	121,0(4)
C(24)-C(25)-C(26)	121,5(5)
C(25)-C(24)-C(23)	120,1(4)
C(24)-C(23)-C(22)	119,8(5)

Tabela A.28 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **7**. Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te(3)	44(1)	47(1)	44(1)	-3(1)	10(1)	2(1)
C(31)	38(2)	36(2)	43(2)	-4(2)	12(2)	-3(2)
C(36)	54(3)	41(2)	52(2)	-7(2)	19(2)	0(2)
C(32)	51(2)	53(3)	45(2)	-10(2)	14(2)	0(2)
C(37)	59(3)	42(3)	87(4)	0(2)	21(3)	-2(2)
C(38)	56(3)	74(4)	84(4)	12(2)	32(3)	9(2)
C(34)	41(2)	66(3)	67(3)	17(2)	11(2)	-2(2)
C(35)	51(2)	52(3)	76(3)	0(2)	26(2)	7(2)
C(33)	58(3)	68(3)	44(2)	5(2)	8(2)	-6(2)
Te(1)	35(1)	35(1)	34(1)	-3(1)	11(1)	0(1)
Te(2)	41(1)	42(1)	35(1)	0(1)	5(1)	-4(1)
Cl(4)	53(1)	54(1)	65(1)	-15(1)	22(1)	10(1)
Cl(6)	67(1)	52(1)	56(1)	-1(1)	27(1)	-15(1)
Cl(1)	104(1)	57(1)	78(1)	16(1)	51(1)	4(1)
Cl(2)	35(1)	79(1)	71(1)	-16(1)	8(1)	-1(1)
Cl(3)	92(1)	57(1)	54(1)	-13(1)	33(1)	8(1)
Cl(5)	55(1)	104(1)	66(1)	-11(1)	-16(1)	3(1)
C(21)	48(2)	40(2)	38(2)	-1(2)	9(2)	1(2)
C(26)	52(3)	44(3)	71(3)	-10(2)	3(2)	-4(2)
C(22)	57(3)	57(3)	83(3)	13(2)	25(3)	-2(2)
C(27)	49(3)	37(2)	95(4)	-5(2)	7(3)	-7(2)
C(28)	95(4)	82(4)	40(2)	2(2)	20(3)	19(3)
C(25)	71(3)	39(2)	70(3)	-11(2)	4(2)	0(2)
C(24)	58(3)	65(3)	48(2)	-10(2)	10(2)	14(2)
C(23)	53(3)	76(4)	86(4)	7(3)	24(3)	7(3)

Tabela A.29 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo **8**.

	x	y	z	$U(eq)$
Te(1)	10000	0	0	11(1)
Te(2)	4722(1)	2518(1)	772(1)	15(1)
Br(1)	7078(1)	275(1)	39(1)	18(1)
Br(2)	11136(1)	1188(1)	1921(1)	20(1)
Br(3)	10148(1)	-1908(1)	1217(1)	17(1)
C(21)	6653(2)	3579(2)	1080(2)	18(1)
C(26)	6862(2)	4430(2)	1864(2)	23(1)
C(22)	7750(2)	3355(2)	542(2)	35(1)
C(25)	8208(3)	5054(2)	2126(2)	31(1)
C(24)	9316(2)	4828(2)	1609(2)	35(1)
C(23)	9079(3)	3993(2)	812(3)	46(1)
C(27)	3106(2)	3779(2)	773(2)	21(1)
C(28)	4213(2)	2473(2)	-1011(2)	22(1)

^a $U(eq)$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabela A.30 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **8**.

Te(1)-Br(2)#1	2,69716(19)
Te(1)-Br(2)	2,69716(19)
Te(1)-Br(1)#1	2,70403(18)
Te(1)-Br(1)	2,70403(18)
Te(1)-Br(3)	2,71716(18)
Te(1)-Br(3)#1	2,71716(18)
Te(2)-C(27)	2,1124(18)
Te(2)-C(21)	2,1141(17)
Te(2)-C(28)	2,1141(19)
C(21)-C(26)	1,380(3)
C(21)-C(22)	1,385(3)
C(26)-C(25)	1,392(3)
C(22)-C(23)	1,388(3)
C(25)-C(24)	1,376(3)
C(24)-C(23)	1,375(4)

Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1 $-x+2; -y; -z$.

Tabela A.31 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **8**.

Br (2) #1-Te (1)-Br (2)	180,0
Br (2) #1-Te (1)-Br (1) #1	92,373 (6)
Br (2)-Te (1)-Br (1) #1	87,627 (6)
Br (2) #1-Te (1)-Br (1)	87,627 (6)
Br (2)-Te (1)-Br (1)	92,373 (6)
Br (1) #1-Te (1)-Br (1)	180,000 (11)
Br (2) #1-Te (1)-Br (3)	89,253 (6)
Br (2)-Te (1)-Br (3)	90,747 (6)
Br (1) #1-Te (1)-Br (3)	91,244 (5)
Br (1)-Te (1)-Br (3)	88,756 (5)
Br (2) #1-Te (1)-Br (3) #1	90,747 (6)
Br (2)-Te (1)-Br (3) #1	89,253 (6)
Br (1) #1-Te (1)-Br (3) #1	88,756 (5)
Br (1)-Te (1)-Br (3) #1	91,244 (5)
Br (3)-Te (1)-Br (3) #1	180,000 (4)
C (27)-Te (2)-C (21)	96,66 (7)
C (27)-Te (2)-C (28)	94,78 (7)
C (21)-Te (2)-C (28)	96,56 (8)
C (26)-C (21)-C (22)	120,85 (17)
C (26)-C (21)-Te (2)	120,17 (13)
C (22)-C (21)-Te (2)	118,82 (14)
C (21)-C (26)-C (25)	119,10 (19)
C (21)-C (22)-C (23)	119,0 (2)
C (24)-C (25)-C (26)	120,5 (2)
C (23)-C (24)-C (25)	119,80 (19)
C (24)-C (23)-C (22)	120,7 (2)

Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: #1 $-x+2$; $-y$; $-z$.

Tabela A.32 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **8**. Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te (1)	12 (1)	10 (1)	12 (1)	0 (1)	5 (1)	0 (1)
Te (2)	13 (1)	12 (1)	18 (1)	2 (1)	2 (1)	-2 (1)
Br (1)	14 (1)	16 (1)	25 (1)	0 (1)	9 (1)	1 (1)
Br (2)	25 (1)	18 (1)	16 (1)	-5 (1)	6 (1)	-2 (1)
Br (3)	22 (1)	13 (1)	18 (1)	2 (1)	8 (1)	1 (1)
C (21)	12 (1)	14 (1)	26 (1)	5 (1)	3 (1)	-1 (1)
C (26)	32 (1)	24 (1)	15 (1)	1 (1)	8 (1)	-11 (1)
C (22)	22 (1)	16 (1)	74 (2)	-12 (1)	24 (1)	-3 (1)
C (25)	41 (1)	32 (1)	15 (1)	2 (1)	0 (1)	-20 (1)
C (24)	14 (1)	24 (1)	56 (2)	14 (1)	-4 (1)	-7 (1)
C (23)	19 (1)	21 (1)	106 (2)	-8 (1)	30 (1)	-1 (1)
C (27)	15 (1)	26 (1)	22 (1)	0 (1)	4 (1)	5 (1)
C (28)	24 (1)	22 (1)	21 (1)	-2 (1)	7 (1)	2 (1)

Tabela A.33 – Coordenadas atômicas (10^4) e parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides, $U(\text{eq})^a$ ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$), para o complexo **9**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Te(2)	0	0	0	32(1)
Te(1)	0	0	7204(1)	39(1)
Br(1)	-1742(1)	-849(1)	-973(1)	56(1)
C(4)	-2610(6)	-3181(5)	5791(4)	56(2)
C(5)	-1570(6)	-2729(5)	5570(4)	53(2)
C(6)	-801(5)	-1807(5)	5942(3)	48(2)
C(1)	-1115(4)	-1379(4)	6555(3)	41(1)
C(3)	-2916(6)	-2760(6)	6410(5)	64(2)
C(2)	-2165(5)	-1851(5)	6793(4)	53(2)

^a $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabela A.34 – Comprimentos de ligação (Å) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **9**.

Te(2)-Br(1)	2,7171(6)
Te(2)-Br(1)#1	2,7171(6)
Te(2)-Br(1)#2	2,7171(6)
Te(2)-Br(1)#3	2,7171(6)
Te(2)-Br(1)#4	2,7171(6)
Te(2)-Br(1)#5	2,7171(6)
Te(1)-C(1)	2,133(6)
Te(1)-C(1)#5	2,133(6)
Te(1)-C(1)#4	2,133(6)
C(4)-C(5)	1,365(10)
C(4)-C(3)	1,371(9)
C(5)-C(6)	1,389(9)
C(6)-C(1)	1,378(8)
C(1)-C(2)	1,382(8)
C(3)-C(2)	1,378(10)

Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1 -x,-y,-z; #2 x-y,x,-z; #3 y,-+y,-z; #4 -y,x-y,z; #5 -x+y,-x,z.

Tabela A.35 – Ângulos de ligação ($^{\circ}$) para os átomos não-hidrogenóides da unidade assimétrica do complexo **9**.

Br(1)-Te(2)-Br(1)#1	180,00(4)
Br(1)-Te(2)-Br(1)#2	91,028(19)
Br(1)#1-Te(2)-Br(1)#2	88,972(19)
Br(1)-Te(2)-Br(1)#3	91,028(19)
Br(1)#1-Te(2)-Br(1)#3	88,972(19)
Br(1)#2-Te(2)-Br(1)#3	88,972(19)
Br(1)-Te(2)-Br(1)#4	88,972(19)
Br(1)#1-Te(2)-Br(1)#4	91,028(19)
Br(1)#2-Te(2)-Br(1)#4	91,028(19)
Br(1)#3-Te(2)-Br(1)#4	180,00(3)
Br(1)-Te(2)-Br(1)#5	88,972(19)
Br(1)#1-Te(2)-Br(1)#5	91,028(19)
Br(1)#2-Te(2)-Br(1)#5	180,00(4)
Br(1)#3-Te(2)-Br(1)#5	91,028(19)
Br(1)#4-Te(2)-Br(1)#5	88,972(19)
C(1)-Te(1)-C(1)#5	97,2(2)
C(1)-Te(1)-C(1)#4	97,2(2)
C(1)#5-Te(1)-C(1)#4	97,2(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120,8(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120,9(6)
C(1)-C(6)-C(5)	118,0(6)
C(6)-C(1)-C(2)	121,1(6)

Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: #1 -x,-y,-z; #2 x-y,x,-z; #3 y,-+y,-z; #4 -y,x-y,z; #5 -x+y,-x,z.

Tabela A.36 – Parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos ($\text{Å}^2 \cdot 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **9**. Os parâmetros U_{ij} são dados pela expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te(2)	35(1)	35(1)	26(1)	0	0	17(1)
Te(1)	41(1)	41(1)	35(1)	0	0	20(1)
Br(1)	40(1)	77(1)	42(1)	0(1)	-5(1)	22(1)
C(4)	62(4)	40(3)	56(4)	0(3)	-7(3)	16(3)
C(5)	67(4)	48(4)	47(4)	-8(3)	0(3)	31(4)
C(6)	46(3)	49(4)	42(3)	-5(3)	2(3)	19(3)
C(1)	41(3)	37(3)	43(3)	1(2)	1(2)	19(3)
C(3)	46(4)	56(4)	78(5)	-3(4)	7(3)	16(3)
C(2)	45(4)	50(4)	60(4)	-7(3)	7(3)	20(3)

ANEXO 2
CÓPIA DO ARTIGO PUBLICADO

Synthesis and Crystal Structures of new Complex Salts Containing both Cationic and Anionic Tellurium(IV) Species: The Role of Secondary Bonds in the Arrangement of Tellurium Based Tectons

Sailer S. dos Santos, Ernesto S. Lang* and Robert A. Burrow

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

Neste trabalho divulgamos a síntese e a estrutura cristalina de uma série de três novos complexos de telúrio(IV), $[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2][\text{TeX}_4(\text{C}_6\text{H}_5)]$, X = Cl (1), Br (2) ou I (3). Nesses complexos, as ligações secundárias promovem diferentes arranjos estruturais, mostrando o caráter tectônico das espécies de telúrio. Em 1 e 2, a interação $\text{Te}\cdots\text{X}$ promove um arranjo polimérico na forma de "zig-zag" para os ânions tetra-halofeniltelurato(IV). Em 3, as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ induzem um arranjo diferenciado para os ânions, que estão organizados de forma antiparalela.

We report herein the synthesis and the crystal structures of three new tellurium(IV) complexes, $[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2][\text{TeX}_4(\text{C}_6\text{H}_5)]$, X = Cl (1), Br (2), I (3). In these complexes, the secondary bonds promote different structural arrangements due to the tectonic character of the tellurium species. In 1 and 2, the $\text{Te}\cdots\text{X}$ interactions create a polymeric "zig-zag" chain of the tetrahalo-phenyltellurate(IV) anions. In 3, the secondary $\text{Te}\cdots\text{I}$ bonds induce a different arrangement for the anions that are organized in a pseudo-dimeric antiparallel fashion.

Keywords: organotellurium halides, tectonic tetrahalo-organyltellurates, secondary bonding

Introduction

Several classes of organytellurium halide compounds are known, including species of general formula TeX_3R , TeX_2R_2 and TeXR_3 (R=alkyl, aryl; X=Cl, Br, I). The solid state structures of the tellurium(IV) compounds are themselves very interesting owing to the occurrence of secondary tellurium-halogen bonds ($\text{Te}\cdots\text{X}$),¹ which create exceptional supramolecular structures, leading to the formation of polymeric chains, dimeric structures, or monomers with fairly strong intermolecular interactions.²⁻⁶ We have been interested for some time in the synthesis and crystal structures of TeX_3R compounds and their derivatives, such as the $[\text{TeX}_4\text{R}]^-$ anions. These halogenated tellurates may be considered tectons (any species whose interactions are dominated by particular associative forces that induce the self-assembly of an organized network with specific architectural or functional features⁷) where the different packing arrangements in the crystal lattice of $[\text{TeX}_4\text{R}]^-$ salts are determined by the secondary bonds which complete the octahedral coordination

at tellurium. We have already observed this tendency in a great number of examples with cations of alkali metals or pyridonium and ammonium derivatives.⁸⁻¹¹ We now report the synthesis and crystal structures of $[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2][\text{TeX}_4(\text{C}_6\text{H}_5)]$, X = Cl (1), Br (2) and I (3), complexes in which organytellurium(IV) ion is found in both anionic and cationic species.

Experimental

All reactions were conducted under nitrogen, but recrystallizations of the complexes were done in air. Methanol was dried with Mg/I_2 and acetonitrile with CaH_2 , and both were distilled prior to use.¹² The compound iododimethylphenyltellurium(IV) was prepared according to Reid's procedure;¹³ the analogous chloride and bromide derivatives were prepared by ion exchange with the appropriate silver halide in hot methanol. Trihalophenyltellurium(IV) compounds were prepared following literature procedures.¹⁴ Melting points were recorded in a Microquímica equipment and are uncorrected. Elemental analyses (C, H) were

*e-mail: eslang@quimica.ufsm.br

performed at the Microanalytical Laboratory of the Chemistry Institute – University of São Paulo.

¹H and ¹²⁵Te NMR

The NMR spectral data were obtained in a Varian Mercury Plus 7.05 T spectrometer with 300.07 MHz (¹H) and 94.74 MHz (¹²⁵Te). The samples were dissolved in a 9:1 mixture of acetone-*d*₆ and DMSO-*d*₆, respectively. The solutions were measured in NMR tubes of 5 mm, at 300 K. The ¹H NMR chemical shifts are relative to Si(CH₃)₄ as internal reference. The ¹²⁵Te NMR spectra were taken with reference to Te(CH₃)₂. A capillary containing Te₂(C₆H₅)₂ dissolved in CDCl₃ (δ 450) was used as external reference. By convention, the chemical shift is positive when the resonance occurs at higher frequency than that of the reference.

General procedure for the preparation of dimethylphenyltellurium(IV) tetrahalophenyltellurates(IV) (general formula [Te(C₆H₅)(CH₃)₂][TeX₄(C₆H₅)])

To a solution of 1.3 mmol of TeX₃(C₆H₅), trihalophenyltellurium(IV), in 20 mL of methanol cooled to 0 °C, 1.3 mmol of TeX(C₆H₅)(CH₃)₂, halodimethylphenyltellurium(IV), dissolved in 20 mL of methanol were added dropwise. Precipitation of the desired products occurs immediately. After stirring for 30 min, the powdered products were collected by filtration and recrystallized from acetonitrile.

[Te(C₆H₅)(CH₃)₂][TeCl₄(C₆H₅)] (**1**). Properties: air stable, yellow crystalline substance; C₁₄H₁₆Te₂Cl₄ (581.30 g mol⁻¹). Yield: 90% based on TeCl₃(C₆H₅); mp: 158 - 159 °C; C and H Elemental Analysis: Found (%): C, 29.01; H, 3.25; Calc. (%): C, 28.92; H, 2.78. ¹H NMR (ppm): δ 2.53 (s, Me), 7.44-8.63 (m, aryl); ¹²⁵Te NMR (ppm): δ 581.88 (cation), 1234.81 (anion).

[Te(C₆H₅)(CH₃)₂][TeBr₄(C₆H₅)] (**2**). Properties: air stable, orange-reddish crystalline substance; C₁₄H₁₆Te₂Br₄ (759.10 g mol⁻¹). Yield: 94% based on TeBr₃(C₆H₅); mp: 125 - 126 °C; C and H Elemental Analysis: Found (%): C, 21.74; H, 2.85; Calc. (%): C, 22.15; H, 2.13. ¹H NMR (ppm): δ 2.54 (s, Me), 7.39-8.77 (m, aryl); ¹²⁵Te NMR (ppm): δ 581.04 (cation), 1203.87 (anion).

[Te(C₆H₅)(CH₃)₂][Te(C₆H₅)I₄] (**3**). Properties: air stable, black crystalline substance; C₁₄H₁₆Te₂I₄ (947.10 g mol⁻¹). Yield: 85% based on TeI₃(C₆H₅); mp: 119 - 120 °C; C and H Elemental Analysis: Found (%): C, 17.36; H, 2.22;

Calc. (%): C, 17.75; H, 1.71. ¹H NMR (ppm): δ 2.51 (s, Me), 7.14-8.58 (m, aryl); ¹²⁵Te NMR (ppm): δ 584.02 (cation), 951.08 (anion).

Crystallography

X-ray data were collected on a Bruker X8 APEX II diffractometer using Mo Kα radiation (0.71073 Å). The crystallographic structures of **1**, **2** and **3** were solved by direct methods (SHELXS-97).¹⁵ Refinements were carried out with the SHELXL-97 package.¹⁶ All refinements were made by full-matrix least-squares on *F*² with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions.

Results and Discussion

The new tellurium(IV) complexes were obtained in good yields by the reactions of methanolic solutions of the halodimethylphenyltellurium(IV) with the appropriate trihalophenyltellurium(IV) to afford microcrystalline solids. In order to examine the occurrence and extent of Te...X secondary bonds, and the effect of these interactions on the environment at tellurium atoms, crystallographic analyses were carried out on single crystals of the products obtained from the slow evaporation of acetonitrile solutions. Crystal data and details of the data collection are given in Table 1. Solution NMR spectra confirm the ionic nature of the product.

The solution ¹²⁵Te NMR spectra show two peaks for each compound. The low frequency peak, around δ 580, is attributed to the cationic [Te(C₆H₅)(CH₃)₂]⁺ species, which corresponds well to the value found for [Te(C₆H₅)(CH₃)₂][I] (δ 550 in DMSO).¹⁷ The lower field peak, attributed to the anionic [TeX₄Ph]⁻ species, show chemical shifts at δ 1234.81, 1203.87 and 951.08 for **1**, **2** and **3** respectively. The chlorine atom, being the most electronegative of the halides, deshields best the tellurium atom.¹⁷

The crystal structures of **1**, **2** and **3** confirm that the compounds are essentially ionic. Within the crystals, the packing is determined by Te...X secondary bonds between anion-anion and cation-anion pairs. The primary coordination geometries of the tellurium cations, as well as the tellurate anions, are similar in all structures. The geometry of the tellurium cation is trigonal pyramidal while the tellurate anion is square-pyramidal. When the two Te...X secondary bonds are considered, the tellurium cation has a distorted square pyramidal geometry with the phenyl group in the apical position. The resulting geometry is very similar to that of an equivalent tellurate anion. When the secondary

Table 1. Crystallographic data of the new complexes synthesized

	1	2	3
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₄ Te ₂	C ₁₄ H ₁₆ Br ₄ Te ₂	C ₁₄ H ₁₆ I ₄ Te ₂
Formula weight	581.27	759.11	947.07
T/(K)	295(2)	295(2)	295(2)
Radiation, λ(Å)	Mo Kα, 0.71073	Mo Kα, 0.71073	Mo Kα, 0.71073
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c	Monoclinic, P2 ₁ /c	Monoclinic, P2 ₁ /c
Unit cell dimensions			
a/(Å)	12.2002(2)	12.5780(4)	9.6060(4)
b/(Å)	9.1126(2)	9.3793(4)	9.5067(4)
c/(Å)	16.8918(3)	17.3082(6)	23.3779(9)
β/(°)	92.7170(10)	91.934(2)	91.567(2)
V(Å ³)	1875.84(6)	2040.73(13)	2134.10(15)
Z, calculated density/(g cm ⁻³)	4, 2.058	4, 2.471	4, 2.948
Absorption coefficient/(mm ⁻¹)	3.668	10.681	8.511
F(000)	1088	1376	1664
Crystal size/(mm)	0.304×0.175×0.136	0.0596×0.054×0.054	0.25×0.22×0.20
θ range/(°)	1.67 to 30.53	1.62 to 30.26	3.02 to 30.13
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17 -12 ≤ k ≤ 13 -24 ≤ l ≤ 24	-17 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 24	-10 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 11 -29 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	26979	19724	24945
Reflections unique	5721	6055	6282
Completeness	99.8%	99.3%	99.7%
Refinement method	Full matrixLeast squares on F ²	Full matrixLeast squares on F ²	Full matrixLeast squares on F ²
Absorption correction	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Data/restraints/parameters	5721/0/181	6055/0/181	6282/0/181
Goodness-of-fit on F ²	1.235	1.021	1.086
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ =0.0193, wR ₂ =0.0607	R ₁ =0.0405, wR ₂ =0.1129	R ₁ =0.0340, wR ₂ =0.0777
R indices (all data)*	R ₁ =0.0256, wR ₂ =0.0756	R ₁ =0.0665, wR ₂ =0.1277	R ₁ =0.0492, wR ₂ =0.0824
Largest difference peak and hole/(e Å ⁻³)	0.963 and -0.884	1.444 and -1.309	1.392 and -1.284

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

bonds are considered for the tellurate anion, the resulting geometry is a distorted octahedron, with the secondary bond in the *trans* position to the phenyl group, forming a structure similar to an equivalent tellurate dianion. Table 2 shows selected primary and secondary bonding distances within the compounds.

The structures of **1** and **2** are isotopic. In these structures, there are two sets of secondary bonds: one with anion-anion interactions and another with cation-anion

interactions. The first set of secondary bonds is formed by non-reciprocal Te1...X4' interactions between the tellurium atoms and the halogen atoms of the tellurate anions to create a polymeric "zig-zag" chain parallel to the *b* crystallographic axis (see Figure 1). In **1**, the Te1...Cl4' distance is 3.4600(1) Å, around 0.350 Å less than the sum of the van der Waals radii; in **2**, the Te1...Br4' distance is 3.5257(1) Å, around 0.384 Å less than the sum of the van der Waals radii. The second set of secondary

Table 2. Selected bond lengths. The covalent bonds are represented by — and the secondary bonds by Symmetry operations are depicted under the respective columns

1	2	3
Te1—C1 = 2.135(2)	Te1—C1 = 2.145(5)	Te1—C7 = 2.158(5)
Te1—C11 = 2.5442(7)	Te1—Br1 = 2.7239(7)	Te1—I1 = 2.9712(5)
Te1—C12 = 2.5003(7)	Te1—Br2 = 2.7001(7)	Te1—I2 = 2.9859(5)
Te1—C13 = 2.5377(7)	Te1—Br3 = 2.7211(7)	Te1—I3 = 2.9204(5)
Te1—C14 = 2.5240(7)	Te1—Br4 = 2.6906(7)	Te1—I4 = 2.8845(5)
Te1...Cl4' = 3.4600(1)	Te1...Br4' = 3.5257(1)	Te1...I2' = 3.7766(1)
Te2—C7 = 2.107(3)	Te2—C7 = 2.099(6)	Te2—C1 = 2.133(6)
Te2—C8 = 2.114(3)	Te2—C8 = 2.112(7)	Te2—C2 = 2.103(6)
Te2—C9 = 2.113(3)	Te2—C9 = 2.138(7)	Te2—C3 = 2.118(6)
Te2...Cl1' = 3.5105(1)	Te2...Br1' = 3.6786(1)	Te2...I2 = 3.9018(2)
Te2...Cl3 = 3.4477(1)	Te2...Br3 = 3.5619(1)	Te1...I3'' = 4.0096(1)

$$^{\prime} = 1-x; -0.5+y; 0.5-z.$$

$$^{\prime} = 1-x; -0.5+y; 0.5-z.$$

$$^{\prime} = 1-x, 1-y, -z; ^{\prime\prime} = x, 1+y, z.$$

bonds are created by $\text{Te2}\cdots\text{X1}'$ and $\text{Te2}\cdots\text{X3}$ interactions between the tellurium cations and tellurate anions. The tellurium cations are arranged along the polymeric tellurate anionic chain.

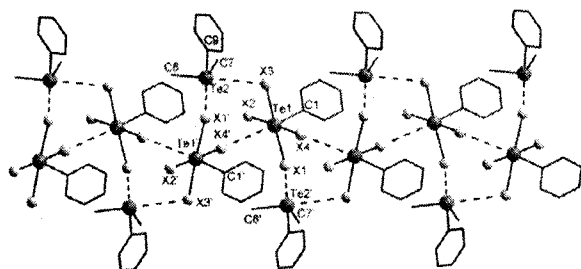


Figure 1. General representation for the structures of **1** and **2**, emphasizing the zig-zag architecture along the *b* axis promoted by the secondary bonds $\text{Te}\cdots\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Symmetry operations to generate equivalent atoms: $' = 1-x; -0.5+y; 0.5-z$.

The structure of **3** is different from those of **1** and **2**. The strong reciprocal $\text{Te}\cdots\text{I}$ secondary interactions between the tellurate anions in **3** form tellurate dimers. These are united by secondary bonding to the tellurium cations made up from $\text{Te1}\cdots\text{I2}'$ and $\text{Te1}'\cdots\text{I2}$ interactions to form a polymeric chain in the direction of the crystallographic *b* axis (Figure 2). Additional interactions between the iodide atoms of the tellurate anions, $\text{I1}\cdots\text{I3}$ (3.771(1) Å) and $\text{I2}\cdots\text{I4}$ (3.859(1) Å), create a lamellar structure perpendicular to the crystallographic *c* axis. The tellurate dimers form a square net into which the tellurium cations pack. Small spaces between the dimers form perpendicular tunnels along the crystallographic *a* and *b* axes.

The secondary bonding $\text{Te}\cdots\text{X}$ exhibited by **1**, **2** and **3** in the solid state allow these compounds to be viewed as a supramolecular assembly of tellurium cations and tellurate anions. These three new structures with different architectures confirm the tectonic character of the tellurium

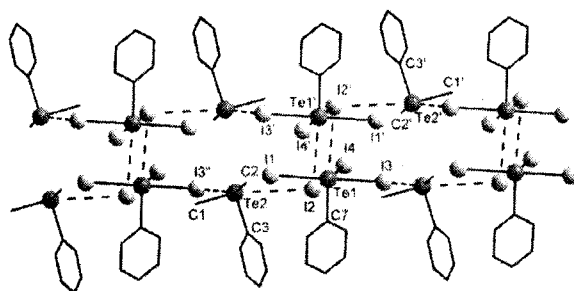


Figure 2. Representation of the structure of **3**, emphasizing the dimeric antiparallel architecture to the anions, promoted by the secondary bonds $\text{Te}\cdots\text{I}$. Symmetry operations to generate equivalent atoms: $' = 1-x, 1-y, -z$; $'' = x, 1+y, z$.

and tellurate ions in which the secondary bonds play a fundamental role in the architecture of the crystal structures.

Supplementary Information

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC nos. CSD 610462, 610463 and 610464 for compounds **1**, **2** and **3**. Further details of the crystal structures investigations are available free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Proton and Tellurium NMR spectra of compounds are available free of charge at <http://jbcns.sbg.org.br>, as a PDF file.

Acknowledgments

The authors thank Professor S. S. Lemos (UnB) for access to the NMR Varian Mercury Plus spectrometer. The authors gratefully acknowledge financial support from CNPq, CAPES e FAPERGS *via* PRONEX and a scholarship from CNPq (S.S.S.).

References

- Alcock, N. W.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1.
- Wynne, K. J.; Person, P. S.; *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2735.
- Boyle, P. D.; Godfrey, S. M.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Sheffield, J. M.; *Chem. Commun.* **1999**, 2159.
- Boyle, P. D.; Cross, W. I.; Godfrey, S. M.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R.G.; Sarwar, S.; Sheffield, J. M.; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1866; *ibid.* **2000**, *39*, 1796.
- Haiduc, I.; Zukerman-Schpector, J.; *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2001**, *171*, 73 and references cited therein.
- Chauhan, A. K. S.; Kumar, A.; Anamika; Srivastava, R. C.; Butcher, R. J.; Beckmann, J.; Duthie, A.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1350.
- Simard, S.; Su, D.; Wuest, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- Lang, E. S.; Ledesma, G. N.; Abram, U.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2092.
- Lang, E. S.; Fernandes Jr., R. M.; Peppe, C.; Burrow, R. A.; Vázquez-López, E. M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 215.
- Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Fernandes Jr., R. M.; Vázquez-López, E. M.; *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 869.
- Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Fernandes Jr., R. M.; Vázquez-López, E. M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 717.
- Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press: Oxford, p. 65, 1988.

13. Reid, G.; Hill, N. J.; Levason, W.; Ward, A. J.: *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 186.
14. Petragani, N.: *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press: London, p. 65, 1994.
15. Sheldrick, G. M.: *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, 1997.
16. Sheldrick, G. M.: *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
17. McFarlane, W.; Berry, F. J.; Smith, B. C.: *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 139.

Received: June 12, 2006

Published on the web: December 1, 2006