

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

Ana Júlia Zimmermann Londero

**ESTUDO SOBRE A VERSATILIDADE DO CARÁTER METÁLICO
DO ELEMENTO TELÚRIO CONTIDO EM SISTEMAS
MOLECULARES**

Santa Maria, RS
2019

ANA JÚLIA ZIMMERMANN LONDERO

**ESTUDO SOBRE A VERSATILIDADE DO CARÁTER METÁLICO DO ELEMENTO
TELÚRIO CONTIDO EM SISTEMAS MOLECULARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, nível Mestrado, da Universidade Federal de Santa Maria, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Química Inorgânica. Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang Co-orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner

Santa Maria/ RS
2019

Londero, Ana Júlia Zimmermann

Estudo sobre a versatilidade do caráter metálico do elemento telúrio contido em sistemas moleculares / Ana Júlia Zimmermann Londero.- 2019.

102 p.; 30 cm

Orientador: Ernesto Schulz Lang

Coorientador: Manfredo Hörner

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2019

1. Haletos de Ariltelúrio 2. Ligações não covalentes
3. QTAIM 4. Caráter metálico I. Lang, Ernesto Schulz II.
Hörner, Manfredo III. Título.

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

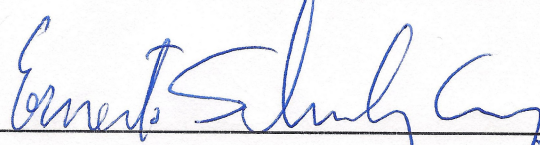
**ESTUDO SOBRE A VERSATILIDADE DO CARÁTER METÁLICO DO ELEMENTO TELÚRIO CONTIDO
EM SISTEMAS MOLECULARES**

Elaborada por

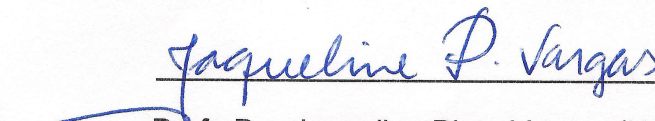
Ana Júlia Zimmermann Londero

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

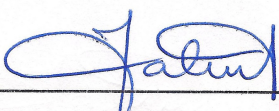
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang (Orientador)



Profª. Drª. Jaqueline Pinto Vargas (Unipampa)



Profª. Drª. Fátima Squizani (UFSM)

Santa Maria, 26 de julho de 2019

AOS MEUS PAIS FÁTIMA E GELSON
POR TODO AMOR E APOIO INCONDICIONAIS,
SEM VOCÊS AO MEU LADO, NADA SERIA POSSÍVEL!
A MEU NAMORADO, EVANDRO

Agradecimentos

Agradeço imensamente aos meus pais, por me apoiarem em todos os momentos, pelo amor incondicional e pelos abraços e mensagens de força e coragem. Quero agradecer ao meu namorado Evandro pelo companheirismo, carinho e apoio durante todos esses anos. Também agradeço:

- Ao meu orientador, Ernesto Schulz Lang por me acolher em seu laboratório, pelas orientações e discussões que enriqueceram meu aprendizado nestes dois anos;

- Aos professores que se disponibilizaram a avaliar este trabalho: Fátima Squizani, Jaqueline Pinto Vargas, Bárbara Tirloni, Juliano Vicenti. Aos professores que me ajudaram durante esta caminhada, Sailer, Roberta e Manfredo;

- Aos colegas e amigos do LMI: Marcielli, Nathália, Vinícius, Jéssica, Cássia, Camila, Felipe, Arthur, Bruno, Giovanny, Andressa, Rodrigo, Candida e Thomaz;

- Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Química, Ademir, por toda paciência e disponibilidade por resolver os trâmites burocráticos;

- Aos órgãos de fomento, CAPES e CNPq, pelos recursos financeiros para execução deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e análise estrutural detalhada de uma série de novos sais complexos de haletos de organotelúrio com ênfase em explorar a versatilidade do caráter metálico do átomo de telúrio, o qual exerce diferentes funções, podendo atuar como cátion telurônio ou ânion telurato. Além disso, alguns dos compostos sintetizados tratam-se de sais complexos de valência mista, com espécies de Te^{II} e Te^{IV} , como é o caso dos compostos $[\text{MesTe}^{\text{II}}(\text{tu})]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]^-$ (1), $[\text{MesTe}^{\text{II}}(\text{tu})]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$ (2), $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{tu})_2]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$ (4), onde Ph= fenil, Mes= mesitil e tu= tioureia. O composto $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{tu})\text{I}$ (3) foi tratado com um excesso de tetraiodeto de estanho e tioureia para a geração dos compostos inéditos 4 e $[\text{I}(\text{tu})_2]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$ (5). O composto inédito $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{S}_2\text{CN}(\text{Et}_2)\text{I}]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$ (6), representa o primeiro sal complexo de ariltelúrio utilizando o ligante ditiocarbamato. Utilizaram-se ligantes auxiliares contendo o átomo de enxofre para a estabilização dos fragmentos catiônicos. A metodologia sintética empregada foi o sistema *one pot* de reação para a obtenção de todos compostos presentes neste trabalho. A fim de compreender melhor a natureza das interações em volta da esfera de coordenação dos átomos de telúrio e a tendência dos ânions teluratos se auto organizarem, foram realizados cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT) e subsequente análise topológica da distribuição da densidade eletrônica baseada na teoria quântica dos átomos em moléculas (QTAIM) com o auxílio do experimento de raios X para os compostos 1 ao 5. Além disso, técnicas espectroscópicas corroboraram para a elucidação de características moleculares.

Palavras-chaves: Haletos de ariltelúrio. Caráter metálico. Ligações não covalentes. Difração de raios X. QTAIM.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and detailed structural analysis of a series of new complex salts of organotellurium halides with an emphasis on exploring the versatility of the metallic character of the tellurium atom, which exerts different functions, being able to act as cation teluronium or telurate anion. In addition, some of the compounds synthesized are complex salts valence mixed with Te^{II} and Te^{IV} species, such as the compounds $[\text{MesTe}^{\text{II}}(\text{tu})]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_4]^-$ (1), $[\text{MesTe}^{\text{II}}(\text{tu})]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$ (2), $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{tu})_2]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$ (4), where Ph = phenyl, Mes = mesityl and tu = thiourea. The compound $\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{tu})\text{I}$ (3) was treated with an excess of tin tetraiodide and thiourea to generate the inedited compounds 4 and $[\text{I}(\text{tu})_2]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$ (5). The inedited compound $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{S}_2\text{CN}(\text{Et}_2)\text{I}]^+[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$ (6), represents the first complex salt of aryltellurium using the dithiocarbamate ligand. Auxiliary binders containing the sulfur atom were used for the stabilization of the cationic fragments. The synthetic methodology employed was the one-pot reaction system to obtain all compounds present in this work. In order to better understand the nature of the interactions involved in the sphere of coordination of the tellurium atoms and the tendency of the telurate anions to self-assembly, calculations of the theory of the functional density (DFT) and subsequent topological analysis of the distribution of the electronic density based on the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) with the aid of the X-ray experiment for compounds 1 to 5. Besides that, spectroscopic techniques corroborated for the elucidation of molecular characteristics.

Keywords: Aryltellurium halides. Metallic character. Non-covalent bonds. X-ray diffraction. QTAIM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Representação de alguns compostos de telúrio em diferentes estados de oxidações	13
Figura 2	- Representação das espécies genéricas $R\text{Te}^{\text{II}}(\text{L})\text{X}$, $[\text{RTe}^{\text{IV}}\text{X}_4]^-$, $[\text{TeX}_6]^{2-}$	15
Figura 3	- Raios covalentes (r_{cov}) e de van der Waals (r_{vdw}) em Å, para alguns elementos da família dos calcogênios	16
Figura 4	- Representação da estrutura molecular do tetrâmero $(\text{PhTe})_4$	21
Figura 5	- Estabilização dos haletos de ariltelurenila	21
Figura 6	- Estrutura Molecular do composto $\text{PhTe}(\text{tu})\text{Cl}$	22
Figura 7	- Compostos de telúrio(II), $\text{RTe}(\text{L})\text{X}$, estabilizado por bases de Lewis	23
Figura 8	- (a) Estrutura molecular monomérica do composto $\text{PhTe}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$; (b) Associação dimérica do composto $\text{PhTe}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ através de interações $\text{Te}\cdots\text{I}$	24
Figura 9	- Representação estrutural do arranjo molecular para o átomo de telúrio no ânion telurato	25
Figura 10	- Projeção da unidade assimétrica do composto $\{(\text{PyH})[\text{PhTe}_4]\}_2$	26
Figura 11	- Projeção das cadeias supramoleculares unidimensionais do fragmento $[\text{PhTe}_4]^-$ do composto $\{(\text{PyH})[\text{PhTe}_4]\}_2$	27
Figura 12	- Estrutura molecular do composto $\text{PhTe}(\text{tu})_2\text{Cl}$	28
Figura 13	- Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{MeOPhTe}(\text{etu})][\text{MeOPhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]$	30
Figura 14	- Associação dimérica dos ânions $[\text{MeOPhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$ e sua formação polimérica ao longo do eixo cristalográfico b, com ênfase nas interações de ligações secundárias em linhas tracejadas.	31
Figura 15	- (a) Estrutura molecular do complexo $[5\text{-Br-2-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_3\text{Te}(\text{etu})]^+ [4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{TeBr}_4]^-$ com ênfase nas interações de ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(3)$ com distância de 3.2900(7) Å e (b) Estrutura molecular e arranjo dimérico do complexo destacando as interações de ligações secundárias em linhas tracejadas	32
Figura 16	- (a) Representação simplificada dos orbitais das interações de ligações secundárias. (b) Orientações preferenciais das ligações secundárias em torno do átomo de telúrio	33
Figura 17	- Estruturas do SO_2 (1), SeO_2 (2) e $\alpha\text{-TeO}_2$ (3)	34
Figura 18	- Representação das interações de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Te}$ em tricalcogenioferroceno	34
Figura 19	- Projeção da estrutura molecular do composto 1, $[\text{MesTe}(\text{tu})]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$, através de elipsóides térmicas com nível de linha probabilidade de 50%. A linha cinza tracejada representa a interação de ligação secundária $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2)$	41
Figura 20	- Projeção da estrutura molecular do composto 2, $[\text{MesTe}(\text{tu})]^+[\text{PhTeI}_4]^-$, através de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%	42

Figura 21	- Interações de ligações secundárias do composto 2, [MesTe(tu)] ⁺ [PhTeI ₄] ⁻	43
Figura 22	- Projeção do arranjo supramolecular formado por interações não covalentes Te(2) ...I(1') de de 3.6882(4)Å e I(4)...I(2'') de 3,6989(4)Å entre os fragmentos [PhTeI ₄] ⁻ ao longo do eixo cristalográfico b	44
Figura 23	- Projeção da estrutura molecular do composto 3, [PhTe(tu)I], através de elipsoides térmicas com nível de probabilidade de 50%	47
Figura 24	- (a) Representação 3D das isosuperfícies NCI do gradiente de densidade reduzido (b) Representação 2D do plano Te-I, do gradiente de densidade reduzida para o composto 3	48
Figura 25	- Projeção do composto 3, enfatizando as interações não covalentes	49
Figura 26	- Representação da superfície de Hirshfeld do composto 3, evidenciando fortes ligações de hidrogênios representadas pela coloração vermelha	50
Figura 27	- Projeção da estrutura molecular do composto 4, [PhTe(tu ₂)] ⁺ [PhTeI ₄] ⁻ , através de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%	51
Figura 28	- Múltiplas interações de ligações secundarias evidenciadas no composto 4	52
Figura 29	- (a) Representação 3D das isosuperfícies NCI do gradiente de densidade reduzido (b) Representação 2D do plano Te-I, do gradiente de densidade reduzida para o composto 4	53
Figura 30	- Projeção do arranjo supramolecular formado por interações não covalentes Te(2)...I(4') de de 3.7069(1) Å e I(1)...I(3'') de 3.6532(1) Å entre os fragmentos [PhTeI ₄] ⁻ ao longo do eixo cristalográfico a	54
Figura 31	- (a) Representação 3D das isosuperfícies NCI do gradiente de densidade reduzido (b) Representação 2D do plano I-Te-I...I, do gradiente de densidade reduzida	55
Figura 32	- Espectro de massas de alta resolução evidenciando a mistura dos compostos 4 e 5	56
Figura 33	- Projeção da estrutura molecular do composto 5, [I(tu) ₂] ⁺ [PhTeI ₄] ⁻ através de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%	57
Figura 34	- Projeção da estrutura dimérica enfatizando as interações de ligações secundárias Te(1) ...I(3') de 3.7241(1)Å e I(2)...I(4'') de 3.7475(1)Å entre os fragmentos [PhTeI ₄] ⁻ ao longo do eixo cristalográfico a do composto 5	58
Figura 35	- Projeção da estrutura molecular do composto 6, [PhTeS ₂ CN(Et ₂)I][PhTeI ₄], através de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%	60
Figura 36	- Representação da superfície de Hirshfeld do composto 6, evidenciando fortes ligações de halogênios representadas pela coloração vermelha	61

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	- Reação de hidrólise dos trialeto de ariltelúrio	18
Esquema 2	- Reação de hidrólise e posterior condensação dos trialeto de feniltelúrio para a geração de organoteluroxanos	19
Esquema 3	- Reação de desproporcionamento do monoaleto de ariltelúrio	20
Esquema 4	- Rota sintética para o composto $\text{PhTe}[\text{S}_2\text{CN}(\text{Et}_2)]_2$	22
Esquema 5	- Rota sintética utilizada para a obtenção dos ânions teluratos	25
Esquema 6	- Reação de hidrólise dos sais de $[\text{ArTeX}_4]^-$	26
Esquema 7	- Rota sintética para a obtenção do composto $\text{PhTe}(\text{tu})_2\text{Cl}$	28
Esquema 8	- Reação de desproporcionamento do monoiodeto de mesitol	29
Esquema 9	- Rotas sintéticas empregadas para a obtenção dos sais complexos de organiltelúrio de valência mista	30
Esquema 10	- Metodologia sintética empregada para a obtenção dos compostos 1 e 2	39
Esquema 11	- Metodologia sintética empregada para a obtenção dos compostos 3, 4 e 5	40
Esquema 12	- Metodologia empregada para a obtenção dos compostos 3, 4 e 5	46
Esquema 13	- Rota sintética utilizada para o composto 6	59
Esquema 14	- Rota sintética utilizada para a preparação do $(\text{PhTe})_2$	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Eletronegatividade e energias de ionização dos calcogênios	13
Tabela 2	- Energia de ligações homonucleares e heteronucleares envolvendo os átomos de calcogênios	14
Tabela 3	- Resumo das características das interações atômicas	37
Tabela 4	- Comprimentos, distâncias e energias de interação selecionados, em Å, para o composto 1	42
Tabela 5	- Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 2	45
Tabela 6	- Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 3	49
Tabela 7	- Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 4	52
Tabela 8	- Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 5	57
Tabela 9	- Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 4	60
Tabela 10	- Bandas FT-IR na região do estiramento N-H para os compostos 1,2,3,4 e 5	62
Tabela 11	- Bandas FT-IR na região dos estiramentos C-H	62
Tabela 12	- Principais bandas de absorção observadas no espectro de infravermelho dos compostos na região de 1700-600 cm ⁻¹	63
Tabela 13	- Bandas de FT-IV e FT-Raman previamente selecionadas na região de 600 a 30 cm ⁻¹	64
Tabela 14	- Rota sintética utilizada para a preparação do (PhTe) ₂	73
Tabela 15	- Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os compostos 3, 4, 5 e 6.	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

I.V.	espectroscopia no infravermelho
P.F.	ponto de fusão
mmol	milimol
(m/z)	razão massa/carga
RMN	ressonância magnética nuclear
ν_s	estiramento simétrico
ν_{as}	estiramento assimétrico
δ	deformação
δ_{fp}	deformação fora do plano
DFT	Teoria da Densidade Funcional
QTAIM	Toria Quântica dos Átomos em Moléculas
IES-EM	Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray
tu	tioureia
etu	etilenotioureia
cp	ânion ciclopentadienila

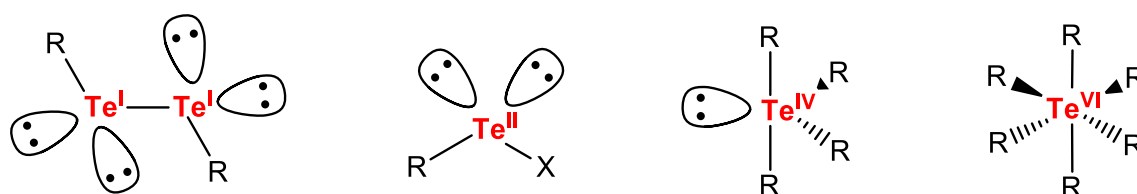
SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	17
2.1.	OBJETIVO GERAL	17
2.2.	OBJETIVO ESPECÍFICOS	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1.	QUÍMICA DOS HALETOS DE ARILTELÚRIO (R ^{IV} Te ^{IV} X ₃)	18
3.1.1.	Haletos de organitелúrio estabilizado por bases de Lewis	22
3.1.2.	Geração de espécies iônicas	24
3.1.3.	Haletos de Organitелurenil com estados de oxidação mistos	28
3.2.	INTERAÇÕES DE LIGAÇÕES SECUNDÁRIAS	32
3.2.1.	Natureza das Interações Químicas - Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)	32
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	DISCUSSÃO DOS COMPOSTOS 1 E 2	38
4.2	DISCUSSÃO DOS COMPOSTOS 3, 4 E 5	46
4.3	DISCUSSÃO DO COMPOSTO 6	59
4.4	DISCUSSÃO DOS ESPECTROS DE FT-IR E FT-RAMAN	61
4.4.1	Região de 4000-1700 cm⁻¹	61
4.4.2	Região de 1700-600 cm⁻¹	63
4.4.3	Região de 600-30 cm⁻¹	63
4.5	DISCUSSÃO DOS ESPECTROS DE RMN DE ¹²⁵ Te PARA OS COMPOSTOS 1, 2, 3 E 4	65
5.	CONSIDERAÇÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	66
6.	PARTE EXPERIMENTAL	67
6.1.	MATERIAL E MÉTODOS	67
6.1.1.	Aspectos Gerais	67
6.1.2.	Análise elementar	67
6.1.3.	Espectroscopia de infravermelho	67
6.1.4.	Espectroscopia Raman	67
6.1.5.	Ponto de fusão	68
6.1.6.	Espectrometria de massas de ionização por eletrospray (IES-EM)	68
6.1.7.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	68
6.1.8.	Difração de Raios X em monocristal	69
6.1.9.	DFT e QTAIM	69
6.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	70
6.2.1.	Síntese dos Materiais de Partida	70
6.2.2.	Síntese do composto [MesTe(tu)][PhTeBr₄] (1)	71
6.2.3.	Síntese do composto [MesTe(tu)][PhTel₄] (2)	71
6.2.4.	Síntese do composto PhTe(tu)I (3)	72
6.2.5.	Síntese dos compostos [PhTe(tu)₂][PhTel₄] (4) e [(tu)₂][PhTel₄] (5)	72
6.2.6.	Síntese do composto [PhTeS₂CN(Et₂)] [PhTel₄] (6)	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
	ANEXO A: ESPECTROS DE FT-RAMAN	79
	ANEXO B: ESPECTRO DE FT-INFRAVERMELHO	85
	ANEXO C: ESPECTRO DE RMN ¹²⁵Te	95
	ANEXO D: ESPECTRO DE MASSAS	99

1. INTRODUÇÃO

O telúrio é o integrante mais pesado e não radioativo da família dos calcogênios. Mudanças dramáticas ocorrem neste grupo à temperatura de 25°C: o oxigênio é um gás, o polônio um metal; já os elementos enxofre, selênio e telúrio são todos sólidos que demonstram um aumento do caráter metálico com crescimento do número atômico ao longo do grupo (IBERS, 2009). O telúrio pode adotar estados de oxidação que variam de -II a +VI e número de coordenação de 2 a 8, no qual produz uma variedade de composições estruturais como pode ser visto na **Figura 1**, a seguir (HAIDUC et al, 1994).

Figura 1 – Representação de alguns compostos de telúrio em diferentes estados de oxidações.



R= Substituinte orgânico; X= Halogênio

Fonte: Elaborado pela autora.

O telúrio, com baixos estados de oxidação, associa-se a átomos macios, como o enxofre. Com altos estados de oxidação, esse opta por doadores considerados duros, como o oxigênio e o flúor (HAIDUC et al, 1994). Os estados de oxidação elevados são mais estáveis para o selênio e especialmente para o telúrio, devido às suas baixas energias de ionização como mostrado na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Eletronegatividade e energias de ionização dos calcogênios.

Calcogênio	Eletronegatividade de Pauling	Energia de Ionização (kJ/mol)
O	3,5	1314
S	2,5	1000
Se	2,4	941
Te	2,1	869

Fonte: Petraghani, N. *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press, Londres, Inglaterra **1994**.

Como consequência, selênio e telúrio formam tetracloreto sólidos estáveis ECl_4 ($E = Se, Te$), enquanto SCl_4 é termicamente instável (CHIVERS, LAITINEN, 2015). Por conseguinte, o telúrio possui uma maior quantidade de compostos com altos estados de oxidação, como pode ser ilustrado pela existência de compostos organotelúrio estáveis ao ar, R_6Te ($R = Ph, 4-CF_3C_6H_4, 4-BrC_6H_4$) (MIYASATO et al, 2004; MINOURA et al, 1996) e os ânions relacionados $[Ar_5Te]^-$ (MINOURA et al, 2001), bem como Me_6Te , para onde não há análogos de calcogênios mais leves.

As energias de ligação simples, homonucleares e heteronucleares, envolvendo telúrio, são significativamente menores do que aquelas envolvendo seus congêneres de enxofre ou selênio, como exemplificado pela **Tabela 2** (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Essa tendência contribui para a maior labilidade e fotosensibilidade química dos compostos de telúrio, causando reações de desproporcionamento, gerando telúrio elementar quando aquecidos ou expostos à luz (COMASSETO, BARRIENTOS-ASTIGARRAGA, 2000). Essas características demonstraram-se proveitosas na química orgânica preparativa, pois exploraram a facilidade da ruptura da ligação C-Te de modo a permitir a troca do grupo funcional ou mesmo o aumento da cadeia carbônica (PETRAGNANI, 2007).

Tabela 2 – Energia de ligações homonucleares e heteronucleares envolvendo os átomos de calcogênios.

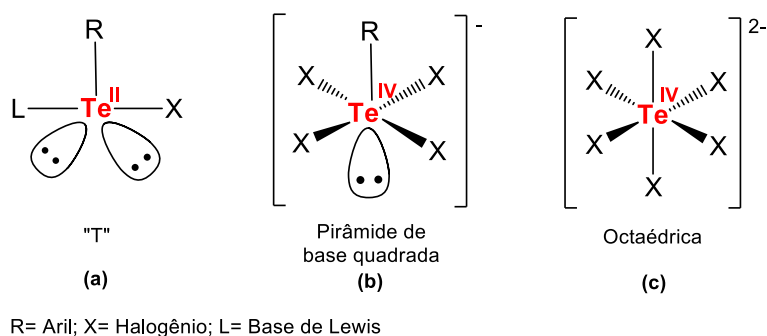
Ligação	Energia (kJ mol ⁻¹)	Ligação	Energia (kJ mol ⁻¹)	Ligação	Energia (kJ mol ⁻¹)
S–S	266	H–S	366	C–S	272
Se–Se	192	H–Se	276	C–Se	234
Te–Te	149	H–Te	238	C–Te	200

Fonte: C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Ltd., 4th edn, 2012.

Um fator que deve ser destacado é a presença de pares de elétrons isolados no átomo de telúrio. Esses podem ser estereoquimicamente ativos ou não e assim influenciar na geometria de coordenação. Em estados de oxidação e números de coordenação mais baixos, os pares de elétrons isolados geralmente são estereoquimicamente ativos (HAIDUC et al, 1994), como é o caso dos compostos derivados de telúrio(II) **(a)** que possuem dois pares de elétrons isolados estereoquimicamente ativos. Estes se localizam abaixo do plano de coordenação,

conforme a **Figura 2**. Enquanto que subsequentes complexos de telúrio(IV) **(b)**, o par de elétrons isolados é estereoquimicamente ativo para números de coordenação inferiores a seis (SUDHA, SINGH, 1994). Exemplos clássicos de inércia estereoquímica são os sais complexos de telúrio(IV) $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ **(c)** (SANTOS et al 2007) com elevado estado de oxidação e número de coordenação; seus pares de elétrons são inativos e não influenciam na geometria de coordenação. Para um melhor entendimento, a inatividade estereoquímica pode ser compreendida quando os pares de elétrons isolados não ocupam um vértice no poliedro de coordenação (HAIDUC et al, 1994) (TIEKINKA, ZUKERMAN-SCHPECTORA, 2010).

Figura 2 - Representação das espécies genéricas $\text{RTe}^{\text{II}}(\text{L})\text{X}$, $[\text{RTe}^{\text{IV}}\text{X}_4]^-$, $[\text{TeX}_6]^{2-}$.







Fonte: Elaborado pela autora.

Desta forma, compostos de telúrio com estados de oxidação II e IV, em virtude da presença de pares de elétrons isolados, e também a orbitais 5d vazios, fornecem sítios propícios para os mais diversos tipos de interações, podendo atuar tanto como doadores como receptores de elétrons (SUBHA, SINGH, 1994), (GREENWOOD, EARNSHAW, 1998). Nesse sentido, a química dos halogenetos de organocalcogênio ganha destaque e é de considerável interesse atual, pois são referidas como a "química das interações de ligações secundárias". A ligação nesses compostos foge da descrição simples e de conceitos como hipervalência, ligação multicêntrica e interações de transferência de carga. As interações de ligações secundárias surgiram para o entendimento das características estruturais e químicas dos compostos em estudo (FAORO et al, 2009; ALCOCK, 1972; KREBS, 1990).

A propensão de que o telúrio esteja envolvido em interações de ligação secundárias é maior do que aquelas de selênio e enxofre, devido à diminuição da diferença de energia entre os orbitais $\sigma(E - X)$ e $\sigma^*(E - X)$ e interações mais fortes de $n^2(X) \rightarrow \sigma^*(E - X)$ formadas pela maior polarizabilidade dos calcogênios mais pesados (**Figura 3**). Além disso, a eletronegatividade de Pauling para o telúrio é de 2,1 sendo menor que a do selênio, de 2,4, ou enxofre, de 2,5 (PETRAGNANI, 1994). Conseqüentemente, as ligações $E - X$ (onde X é mais eletronegativo que o calcogênio) são mais polarizáveis para E é igual a Te levando a interações de ligações secundárias mais fortes, tanto intermoleculares quanto intramoleculares, em compostos de telúrio (CHIVERS, LAITINEN, 2015).

Figura 3 – Raios covalentes (r_{cov}) e de van der Waals (r_{vdw}) em Å, para alguns elementos da família dos calcogênios.

Oxigênio	Enxofre	Selênio	Telúrio
			
r_{cov} 0,73 r_{vdW} 1,40	r_{cov} 1,03 r_{vdW} 1,85	r_{cov} 1,17 r_{vdW} 2,00	r_{cov} 1,35 r_{vdW} 2,20

Adaptado pela autora de <<<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/9f/Atomic_%26_ionic_radii.svg/551px-Atomic_%26_ionic_radii.svg.png>>> Acessado em 05/02/19 às 9:43h. E Catherine E. Housecroft e Alan G. Sharpe, Química inorgânica – 4. ed. – Rio de Janeiro LTC, 2013.

Neste contexto, devido às características peculiares do átomo de telúrio, e sua capacidade de acomodar cargas negativas e positivas, o estudo de seu caráter metálico permite um melhor entendimento de características nucleofílicas e eletrofílicas. As reações entre halogênios e diteluretos de diarila para a formação de sais complexos de telúrio de valência mista na qual o átomo de telúrio comporta-se como ânion ou cátion, bem como a utilização do tetraiodeto de estanho para a geração de espécies iônicas inéditas, nos possibilita um estudo dessas particularidades.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente estudo visa um maior aprofundamento sobre a química dos compostos organotelúrio e compreensão da química estrutural de seus derivados ao avaliar de forma sistemática a existência de interações calcogênio-halogênio e halogênio-halogênio.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de compreender as particularidades do átomo de telúrio e explorar seu caráter metálico, possuímos como objetivos principais os itens abaixo listados.

2.2.1. Realizar a síntese e caracterização de compostos contendo o elemento telúrio, nos quais o átomo de calcogênio exibe diferentes funções, exibindo-se na forma de cátion telurônio ou ânion telurato;

2.2.2. Utilizar ligantes auxiliares contendo o elemento enxofre visando a estabilização de fragmentos orgânicos catiônicos;

2.2.3. Analisar e caracterizar estruturalmente os compostos utilizando a difração de raios X em monocristal com a finalidade de revelar características estruturais como, por exemplo, ângulos e distâncias de ligação, bem como o ambiente de coordenação;

2.2.4. Utilizar espectroscopia Raman, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectrometria de massas e espectroscopia de ressonância magnética nuclear em estudos complementares para corroborar com os dados estruturais obtidos;

2.2.5. Realizar o estudo dos haletos de ariltelúrio pela teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM), fundamentada na análise topológica da densidade eletrônica dos sistemas moleculares para a investigação da natureza das ligações químicas intra e intermoleculares, e contribuições energéticas das ligações.

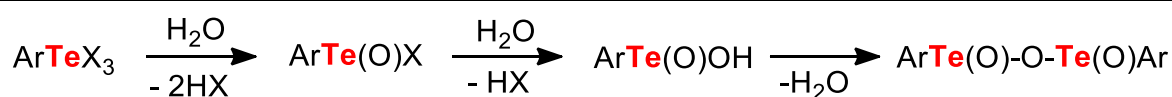
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O principal objetivo das reações dos diarilditeluretos (PhTe)₂ com iodo é a preparação de compostos de Te^{II} e Te^{IV}, bem como os iodetos de ariltelúrio com estados de oxidação mistos. São característicos dos haletos de ariltelúrio, composições e configurações incomuns devido às possíveis combinações de interações calcogênio-halogênio ou halogênio-halogênio, Te...X e X...X levando à formação de estruturas supramoleculares excepcionais (FAORO et al, 2009; LANG, LEDESMA, ABRAM, 2004).

3.1. QUÍMICA DOS HALETOS DE ARILTELÚRIO (RTe^{II}X E RTe^{IV}X₃)

Os trialetos de ariltelúrio são preparados a partir de reações de diteluretos de difenila com o equivalente estequiométrico do halogênio que se deseja obter. Estes compostos são sensíveis à água e podem ser convertidos em vários produtos em diferentes fases de hidrólise. Oxohalídeos, ácidos ariltelurínicos e anidridos de ariltelúria são conhecidos há muito tempo como produtos da hidrólise parcial. A facilidade de hidrólise segue a ordem ArTeCl₃>ArTeBr₃>ArTel₃. No entanto, os tricloreto e tribrometos de ariltelúrio são convertidos em oxohalídeos, por simples tratamento com água fria, conforme o **Esquema 1**.

Esquema 1 - Reação de hidrólise dos trialetos de ariltelúrio.

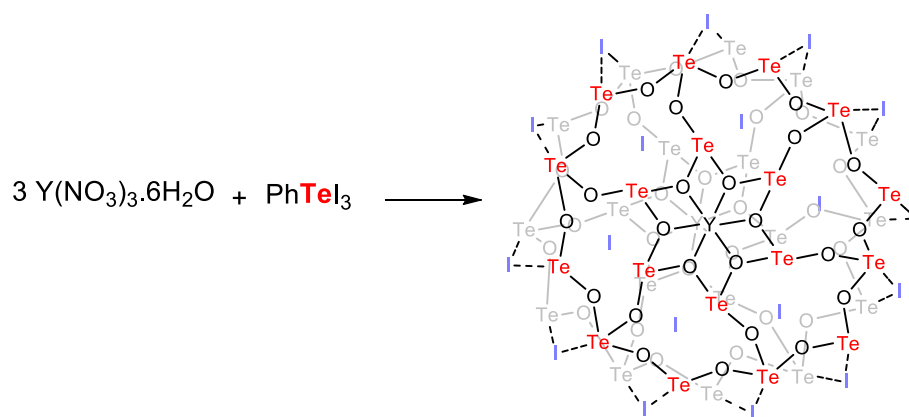


Fonte: Petragnani, N., Stefani, H., *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press, Londres, 2007.

Os triiodetos são pouco afetados sob estas condições, devido à baixa diferença de eletronegatividade e a semelhança dos raios covalentes, o que assegura uma maior sobreposição entre os orbitais atômicos dos átomos de telúrio e iodo quando comparados com os demais halogênios. No tratamento com água fervente resultam em misturas ou produtos indefinidos na maioria dos casos (PETRAGNANI, STEFANI, 2007).

A reação de hidrólise e posterior condensação do $R\text{TeX}_3$ gera espécies conhecidas como os organoteluroxanos, conforme representado no **Esquema 2**. Este possui duas grandes unidades de $\text{Te}_{18}\text{O}_{24}$, formadas por interações $\text{Te}\cdots\text{X}$ que auxiliam na construção do *cluster* macromolecular. O íon ítrio (III) foi empregado como *template* na constituição destas estruturas, uma vez que não é possível sua criação na falta deste íon. A cavidade interna deste composto é preenchida por ânions nitritos e triiodetos, e moléculas de solvente, sugerindo uma potencial aplicação na química *host-guest* (FONSECA, 2017).

Esquema 2 - Reação de hidrólise e posterior condensação dos trialeto de feniltelúrio para a geração de organoteluroxanos.



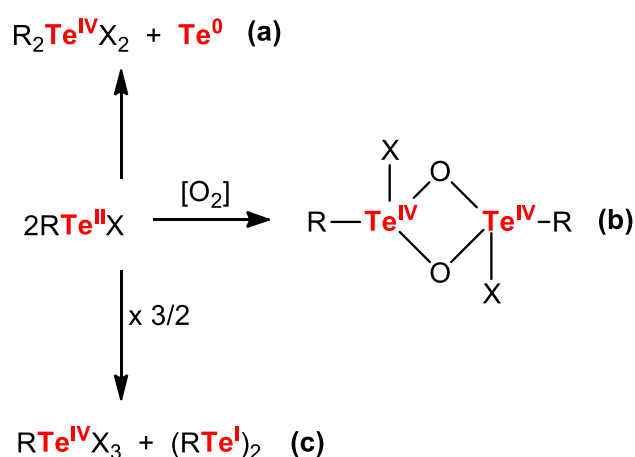
Fonte: Fonseca, R. J., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2017.

Ao contrário dos análogos selênio e enxofre, os derivados de monoaleto de ariltelúrio $R\text{TeX}$ ($X = \text{halogênio, OCOMe, SCN, N}_3$) são compostos sensíveis, relativamente instáveis e de alta reatividade que se decompõem prontamente em temperatura ambiente, no estado sólido ou em solução. A estabilidade dos compostos $R\text{Te}^{\text{II}}\text{X}$ está relacionada com a semelhança da eletronegatividade de Pauling dos átomos que participam da ligação $\text{Te}(2.1)\text{-X}$, aumentando na sequência $X = \text{Cl}(3.0) < \text{Br}(2.8) < \text{I}(2.5)$ e também com a energia dos orbitais envolvidos (PETRAGNANI, 1994). Dessa forma, os derivados com cloro e bromo se decompõem totalmente a temperatura ambiente em 24h, enquanto os subsequentes com iodo no estado sólido podem ser armazenados sem decomposição por algumas semanas (SCHULZ, KLAR, 1975).

O mecanismo global da decomposição dos $R\text{TeX}$ envolve o desproporcionamento e a formação de dialetos de diorganitelúrio(IV) e telúrio

elementar conforme o **Esquema 3a**. Quando o RTeX é exposto ao oxigênio do ar atmosférico pode ocorrer a formação de pontes de oxigênio entre espécies de Te^{IV} (**Esquema 3b**). Além disso, o monoaleto de ariltelúrio também pode formar uma mistura do RTeX_3 com o $(\text{RTe})_2$ correspondente, de acordo com o **Esquema 3c**. A formação de quantidades consideráveis de RTeX_3 pode ser evitada pelo uso de solventes não polares, dos quais os compostos de RTeX prontamente precipitam (SASAMORI, SUGAMATA, TOKITOH, 2011; SHULZ, KLAR, 1975).

Esquema 3 - Reação de desproporcionamento do monoaleto de ariltelúrio.



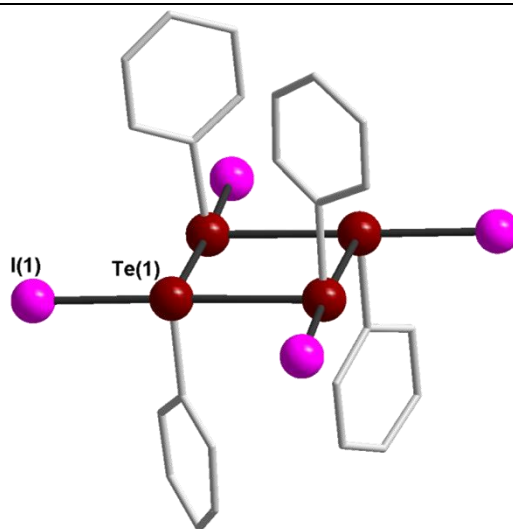
Adaptado de; Schulz P., Klar G., *Z. Naturforsch.*, **1975**, 30 b, 40; Sasamori T., Sugamata K., Tokiyoh N., *Heteroatom Chemistry*, **2011**, Vol 22, ¾.

Tal instabilidade é predominantemente de natureza cinética, induzida pela relativa facilidade de eliminação do átomo de telúrio e pela dissociação da ligação calcogênio – halogênio por solventes. Grupamentos volumosos auxiliam na estabilização de monoaletos de ariltelúrio, pois impedem estericamente o ataque de reagentes à ligação Te-X , contribuindo para a manutenção do estado de oxidação dos centros de telúrio(II) (SADEKOV, MINKIN, 1995).

Lang e colaboradores (1999) obtiveram o $(\text{PhTeI})_4$ utilizando tolueno como solvente e temperatura entre 0 e 5°C. A estrutura é composta por quatro unidades de PhTeI , conectadas por quatro interações de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Te}$ com distâncias entre 3,153 (5) e 3,181 (5) Å. Os átomos de iodo são situados no mesmo plano do anel Te_4 , com as ligações Te-C perpendiculares a este plano, de acordo com a **Figura 4** a seguir. Os autores relataram reações de desproporcionamento ao

recristalizar o produto em tolueno quente, o que gerou R_2TeX_2 e telúrio elementar de acordo com o **Esquema 3a** descrito anteriormente.

Figura 4 – Representação da estrutura molecular do tetrâmero $(PhTeI)_4$.

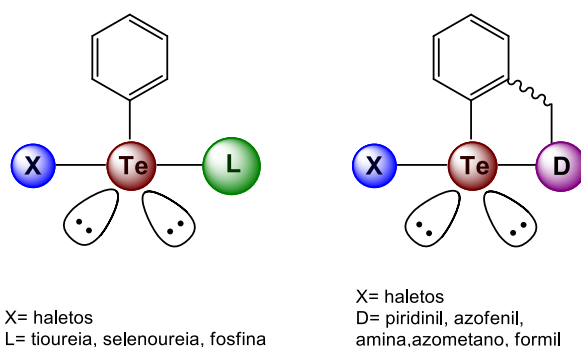


Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.1. Haletos de aritelúrio estabilizado por bases de Lewis

Os haletos de aritelúrio são compostos reativos que podem ser estabilizados por complexação com ligantes como, por exemplo, tioureias, selenoureias ou fosfinas, resultando em complexos neutros de telúrio(II) com número de coordenação igual a três (VIKANE O., HAUGE S., 1988; RUDD et al, 2013) ou ainda pela quelação com grupos doadores já incorporados na molécula (ENGMAN et al, 2004; MAJEED et al, 1997), como pode ser visto na **Figura 5**.

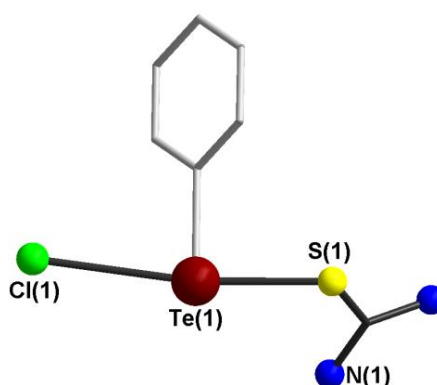
Figura 5 - Estabilização dos haletos de aritelurenila.



Fonte: Adaptação de Lang E.S. et al.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1401-1404;

Em 1966, surgiu o primeiro exemplo de compostos de telúrio(II) estabilizados por tioureias simples, RTe(L)X , sintetizados por Olav Foss e Steinar Husebye, conforme representado na **Figura 6**. Como esperado para estes compostos, o telúrio(II) apresenta uma geometria em forma de T, com três ligantes coordenados e dois pares de elétrons isolados. Os autores relatam que, para obtenção destes compostos, dirigiu-se a síntese partindo do PhTeX_3 com um excesso de tioureia e não do PhTeX , pois eles duvidavam da estabilidade deste composto (FOSS, HUSEBYE, 1966).

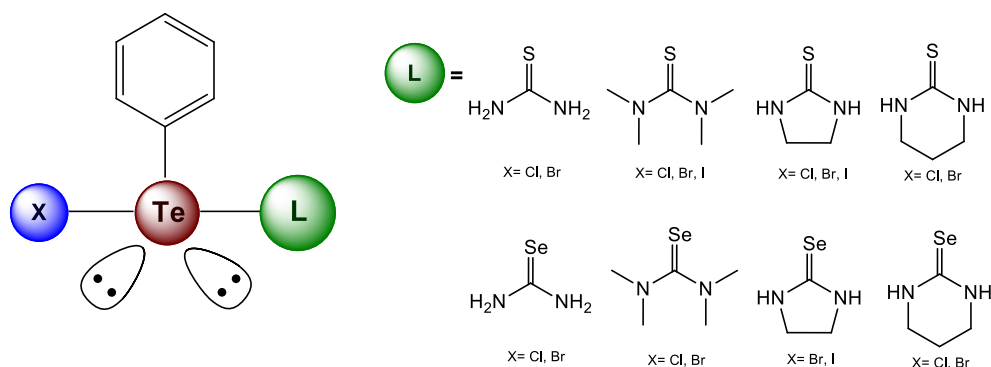
Figura 6 - Estrutura Molecular do composto PhTe(tu)Cl .



Fonte: Elaborado pela autora.

Ligantes contendo um sítio doador de enxofre, mais especificamente derivados de tioureia, foram amplamente investigados e, devido a suas características aliadas com as distintas habilidades de ligação do átomo de telúrio, proporcionaram uma rica química estrutural como pode ser vista nos compostos $[\text{PhTe(etu)Br}_3]$ e $[\text{PhTe(tu)}_2\text{Cl}]$ (CASAGRANDE et al, 2006; FOSS O., HAUGE S., 1959). As sínteses dos haletos de organotelúrio estabilizados por bases de Lewis macias conhecidos até o momento, foram estudados por Vikane O., Hauge S e Lang et al. (1988) Na **Figura 7** é demonstrado um esquema geral dos exemplos obtidos.

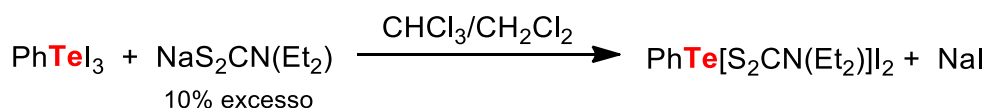
Figura 7 - Compostos de telúrio(II), $R\text{Te}(\text{L})\text{X}$, estabilizado por bases de Lewis.



Fonte: Elaborado pela autora.

Ligantes bidentados contendo sítios doadores de enxofre, tal como os compostos ditiocarbâmicos são conhecidos por sua versatilidade em estabilizar vários estados de oxidação e geometrias de coordenação. Possuem sua estrutura influenciada pela capacidade de coordenação do ligante e fortes distorções que são observadas em comparação com os ligantes monodentados de enxofre (HEARD, 2005). Além disso, os centros de Te^{IV} podem atuar como agentes redutores quando em contato com bases de Lewis, como os ligantes 1,1-ditiolados, oxidando prontamente os ligantes S_2CNEt_2 para pontes de enxofre $\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{SC}(\text{S})\text{NEt}_2$. Sob essas circunstâncias, os únicos compostos de 1,1-ditiol que foram caracterizados com telúrio(IV) são aqueles que contêm ligantes ditiocarbâmicos conhecidos por sua capacidade de estabilizar estados de oxidação elevados (HAIDUC, 2004). O composto $\text{PhTe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ é um exemplo desta classe. Sua rota sintética é demonstrada no **Esquema 4**.

Esquema 4 - Rota sintética para o composto $\text{PhTe}[\text{S}_2\text{CN}(\text{Et}_2)]_2$.

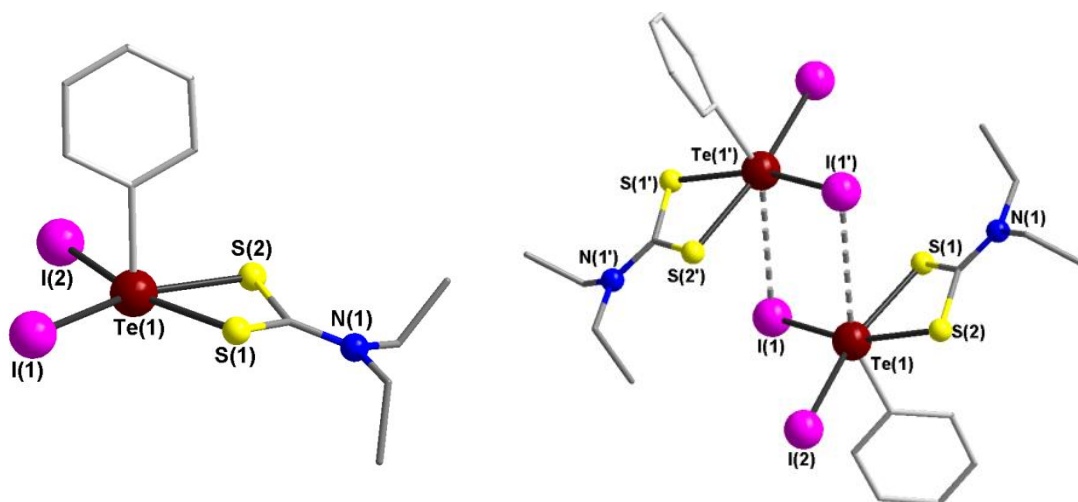


Fonte: Husebye S. et al.; *Acta Crystallogr Sect C Cryst Struct Commun.* **1995**; 51(9): 1870-1875.

Este compreende três moléculas independentes em sua unidade assimétrica: duas das moléculas existem como monômeros, a terceira molécula independente associa-se de forma dimérica a outra através das interações de ligação secundária $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(1')$ com distâncias 3,9 Å, estando dentro da faixa permitida para esses

átomos, de acordo com a **Figura 8**. As outras duas moléculas também se associam de forma dimérica. Porém, a distância de interação mais curta $\text{Te}\cdots\text{I}$ é 4,19 Å. Então estes fragmentos são mais corretamente atribuídos como monômeros (HUSEBYE et al, 1995; TIEKINK, ZUKERMAN-SCHECTOR, 2010).

Figura 8 - (a) Estrutura molecular monomérica do composto $\text{PhTe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{I}_2$; (b) Associação dimérica do composto $\text{PhTe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{I}_2$ através de interações $\text{Te}\cdots\text{I}$.

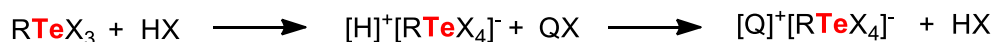
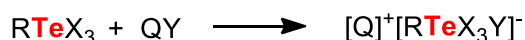


Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.2. Geração de espécies iônicas

Os trialeto de ariltelúrio podem ser estabilizados mediante a formação de espécies aniônicas na geração de ânions teluratos $[\text{RTeX}_4]^-$ (LANG et al, 2003). Esses geralmente são sintetizados a partir de RTeX_3 com o respectivo haleto iônico desejável, de acordo com a primeira etapa do **Esquema 5**. Também podem ser obtidos por adição de uma solução ácida e, posteriormente, a adição do sal de haleto necessário, conforme a segunda etapa.

Esquema 5 - Rota sintética utilizada para a obtenção dos ânions teluratos.

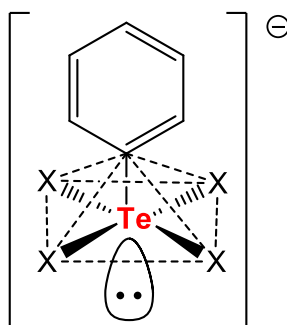


R= Aril; Q= Sais de amônio, fosfônio ou piridônio; X= halogênio;

Fonte: Elaborado pela autora.

A espécie $[\text{PhTeX}_4]^-$ é prevista pela teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência. Comumente possui a geometria molecular de pirâmide de base quadrada com o grupamento orgânico na posição apical. Também apresenta um par de elétrons isolados ocupando a face basal que repele os átomos de halogênios vizinhos. Geralmente estes arranjos moleculares refletem uma geometria octaédrica no entorno do átomo de telúrio, conforme a **Figura 9** (CHADHA et al, 1984).

Figura 9 - Representação estrutural do arranjo molecular para o átomo de telúrio no ânion telurato.

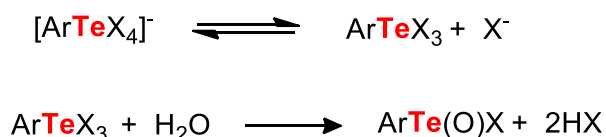


Fonte: Elaborado pela autora.

Nesta classe de compostos observa-se um par de elétrons isolado estereoquimicamente ativo, ou seja, o par eletrônico que participa da hibridização do centro Te^{IV} , desta forma, ocupa uma posição estereoquímica efetiva e bem determinada. Devido ao par de elétrons isolados usufruir a sexta posição de coordenação, este fornece um sítio ideal para que ocorra interações de ligação secundária do tipo $\text{Te}\cdots\text{X}$ entre moléculas adjacentes. Conseqüentemente, afeta o ambiente e a geometria geral ao redor do centro de telúrio e, em sua maioria, completa o que conhecemos por esfera de coordenação secundária do átomo de

Te^{IV} (CASAGRANDE, 2007). Os sais de tetrahaloarilteluratos são bastante solúveis em água, embora não sejam estáveis, pois, após 20h ocorre à formação de oxohalídeos, conforme o **Esquema 6** (THAVORNYUTIKAN, MCWHINNIE, 1973).

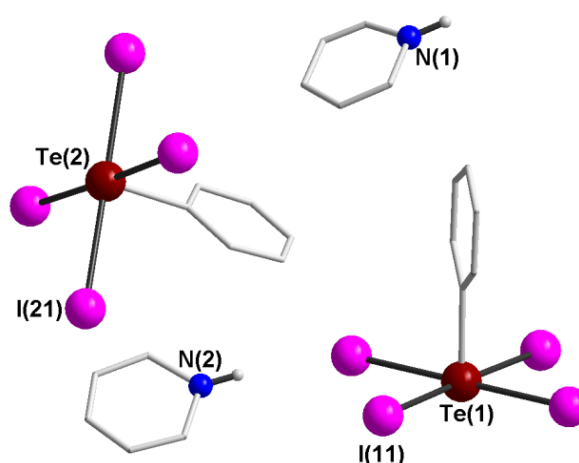
Esquema 6 - Reação de hidrólise dos sais de [ArTeX₄]⁻.



Fonte: Thavornyutikarn P., McWhinnie W.R. *J Organomet Chem.* **1973**; 50(1):135-143.

Em 2011, Faoro e colaboradores obtiveram o composto {(PyH)[PhTel₄]}₂ que apresenta dois fragmentos aniônicos na unidade assimétrica, no qual o ânion telurato [RTeX₄]⁻ está estabilizando um cátion piridônio, (C₅H₆N)⁺, conforme a **Figura 10**. O átomo de telúrio encontra-se no estado de oxidação quatro, apresentando uma geometria de coordenação primária de pirâmide de base quadrada com o grupamento orgânico fenil em posição *trans* ao par de elétrons livres. A rota sintética utilizada ocorre conforme a primeira etapa do **Esquema 6** descrito anteriormente.

Figura 10 - Projeção da unidade assimétrica do composto {(PyH)[PhTel₄]}₂.

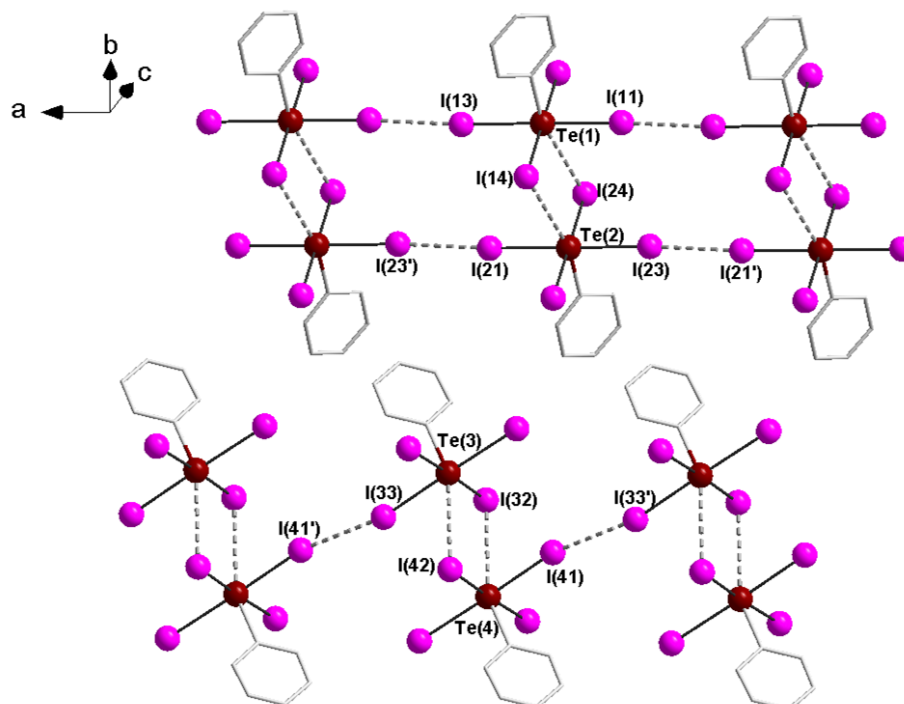


Fonte: Elaborado pela autora

Ao longo do eixo cristalográfico *a*, os autores relatam que se observa a formação de duas cadeias poliméricas unidimensionais geradas por pseudo-dímeros

aniônicos associados por interações de ligações secundárias com distâncias $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(24)$ de 3,836(17) Å e $\text{Te}(3)\cdots\text{I}(42)$ de 3,956(17) Å. Esses dímeros estão conectados entre si através de interações de ligação secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$ com comprimentos de 3,595(17) Å e $\text{I}(23)\cdots\text{I}(21')$ 3,594(17) Å, correspondendo à **Figura 11**.

Figura 11 - Projeção das cadeias supramoleculares unidimensionais do fragmento $[\text{PhTeI}_4]^-$ do composto $\{(\text{PyH})[\text{PhTeI}_4]\}_2$,



Fonte: Elaborado pela autora.

Espécies catiônicas também podem ser geradas a partir de RTeX_3 , como reportado por Olav Foss e Sverre Hauge (1959) na síntese do primeiro exemplar de um cátion telurônio estabilizado por duas tioureias simples com o cloreto de contra íon $[\text{PhTe}(\text{tu})_2]\text{Cl}$. A rota sintética empregada para a obtenção desta espécie está baseada na reação de um equivalente de tricloreto de ariltelúrio com um excesso de tioureia gerando o complexo aniônico de Te^{II} , de acordo com o **Esquema 7**.

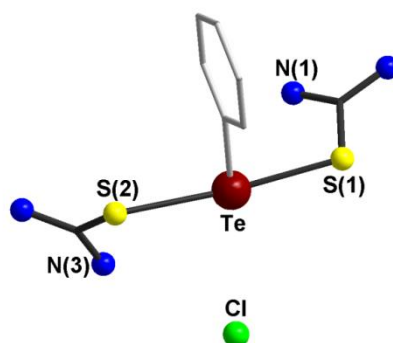
Esquema 7 - Rota sintética para a obtenção do composto $\text{PhTe}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}$.



Fonte: Foss O.; Hauge S.; *Acta Chem Scand.* **1959**; 13: 2155 - 2156.

A determinação estrutural por difração de raios X mostrou que o átomo de telúrio encontra-se tricoordenado, ligado a um átomo de carbono proveniente do grupamento fenil e dois átomos de enxofre oriundos de duas tioureias, gerando uma geometria em forma de T, conforme a **Figura 12**. O íon cloreto encontra-se a uma distância de 3,60 Å, estando abaixo da soma dos raios de van der Waals e um ângulo de 163° com a ligação Te-C, quase linear. Contudo, os autores não relatam a presença de interações não covalentes (FOSS, HAUGE, 1959; FOSS, MAROY, 1966).

Figura 12 - Estrutura molecular do composto $\text{PhTe}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.3. Haletos de aritelúrio com estados de oxidação mistos

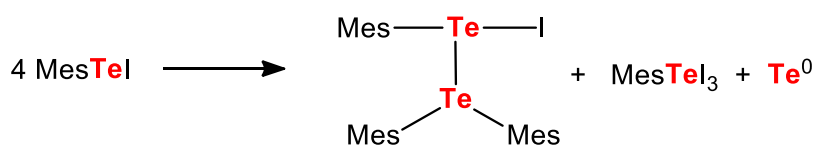
As diversas possibilidades de interações entre cátions telurônio e ânions telurato tem sido um assunto muito interessante na pesquisa segundo du Mont e colaboradores (2007). Os sais de telurônio-telurato tem um importante papel na síntese supramolecular, pois estes podem interagir mutuamente de forma não covalente, reunindo-se para formar agregados de um ou mais componentes, para gerar entidades maiores, as supermoléculas (STEED et al, 2012). Os sais complexos de valência mista são compostos por dois fragmentos iônicos: uma

porção com carga parcial positiva, com o centro de Te^{II} , o cátion telurônio; e uma unidade com carga parcial negativa com o centro de Te^{IV} , o ânion telurato.

Segundo Santos e colaboradores (2007), as fortes conexões entre telurônio-telurato devido às interações $\text{Te}\cdots\text{X}$ (X = halogênio) evidenciam as características eletrofílicas e nucleofílicas das partes catiônicas e aniônicas, demonstrando assim que os íons interagem entre si. Do ponto de vista supramolecular, não só a capacidade tectônica dos ânions $[\text{TeX}_6]^{-2}$ e $[\text{RTeX}_4]^-$ devem ser consideradas. O cátion telurônio também é capaz de atuar como "bloco de construção", com uma tendência mais relevante do que o esperado. Uma característica interessante dos ânions $[\text{RTeX}_4]^-$ é a sua tendência de ser estabilizado por cátions complexos de Se^{II} e Te^{II} para formar sais complexos de valência mista (LANG et al, 2005, 2006).

Moléculas com estados de oxidação mistos são muito raras e de difícil obtenção devido à alta instabilidade dos intermediários sintéticos como os monoaleto de ariltelúrio e, como consequência, poucos exemplos foram relatados até o momento na literatura (CASAGRANDE et al, 2011). Muitos relatos de reações de desproporcionamento já foram constatados, como é o caso de várias tentativas de recristalização do MesTel em atmosfera inerte, na qual sempre é obtido o $\text{Mes}(\text{I})\text{Te}(\text{TeMes}_2)$, MesTel_3 e telúrio elementar de acordo com a equação representada no **Esquema 8** (LEDESMA et al, 2004). Os autores relatam que a presença dos grupamentos metilas e efeitos eletrônicos impedem a formação de um tetrâmero estável, diferente do que acontece com o tetrâmero $(\text{PhTel})_4$ (LANG et al 1999).

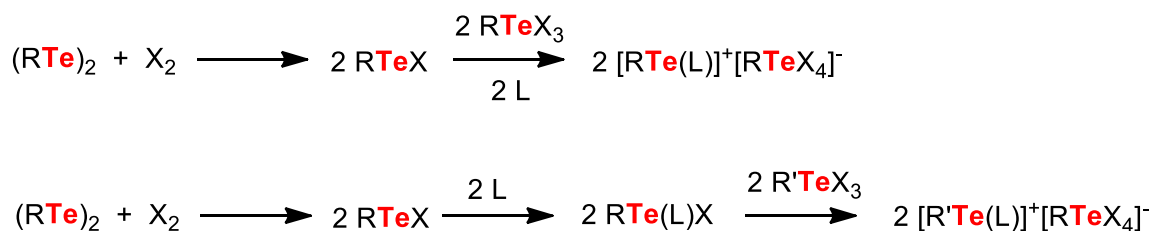
Esquema 8 - Reação de desproporcionamento do monoiodeto de mesitil.



Fonte: Ledesma G.N. et al.; *Inorg Chem Commun.* **2004**; 7(4): 478-480.

Frente aos obstáculos enfrentados, os primeiros exemplos de compostos envolvendo haletos de organitelúrio com valência mista, foram sintetizados e caracterizados por Lang e colaboradores (2006). As rotas sintéticas comumente utilizadas seguem a primeira etapa demonstrada no **Esquema 9**.

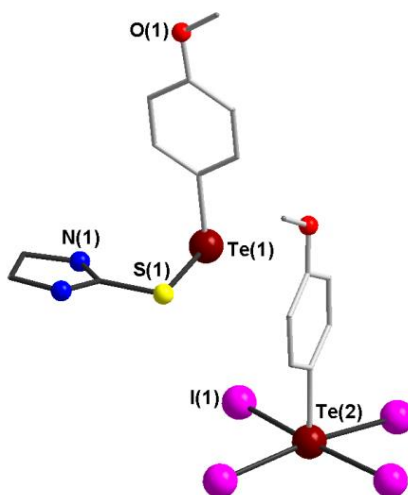
Esquema 9 - Rotas sintéticas empregadas para a obtenção dos sais complexos de organitелúrio de valência mista.



Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a esfera de coordenação do composto $[\text{MeOPhTe}^{\text{II}}(\text{etu})]^+ [\text{MeOPhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]^-$, este contém centros de telúrio com valência mista Te^{II} e Te^{IV} presentes na mesma molécula, conforme representado na **Figura 13**. Na porção catiônica, o átomo de Te^{II} está ligado a um átomo de enxofre proveniente da etilenotiureia e um carbono advindo do grupamento orgânico, apresentando uma geometria de coordenação angular. (CASAGRANDE et al, 2006). A rota sintética utilizada segue a primeira etapa do **Esquema 9**.

Figura 13 – Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{MeOPhTe}(\text{etu})][\text{MeOPhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]$.

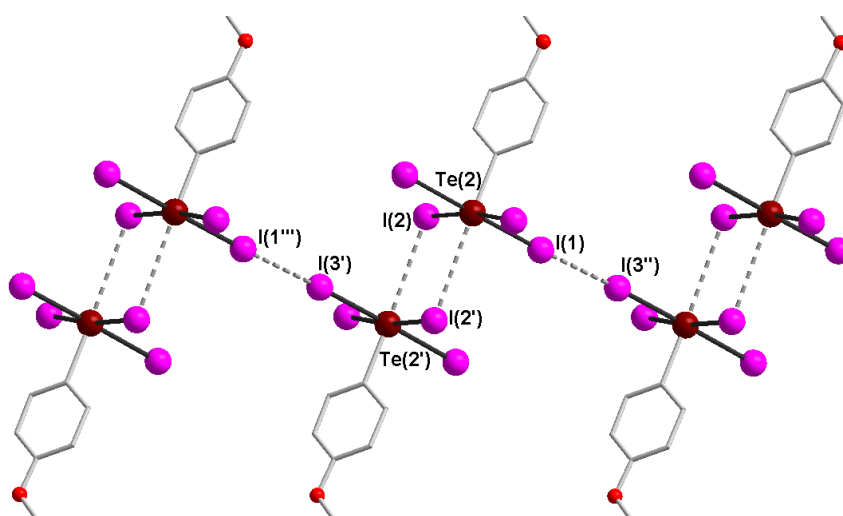


Fonte: Elaborada pela autora.

A parte aniônica apresenta um centro de Te^{IV} $[\text{R}'\text{TeI}_4]^-$ com geometria de coordenação primária de pirâmide de base quadrada. Essas unidades associam-se em dímeros através de interações de ligações secundárias $\text{Te}(2)\cdots\text{I}(2')$ com distâncias de $3,7800(4)\text{Å}$ e ângulo C-Te-I de $169,73^\circ$, e $\text{I}(1)\cdots\text{I}(3'')$ de $3,6661(4)\text{Å}$,

coerentes com os parâmetros requeridos. Ao completar a esfera de coordenação secundária do átomo de Te^{IV} , este estabelece uma geometria octaédrica distorcida, formando uma estrutura supramolecular ao longo do eixo cristalográfico b , conforme a **Figura 14** (CASAGRANDE et al, 2006).

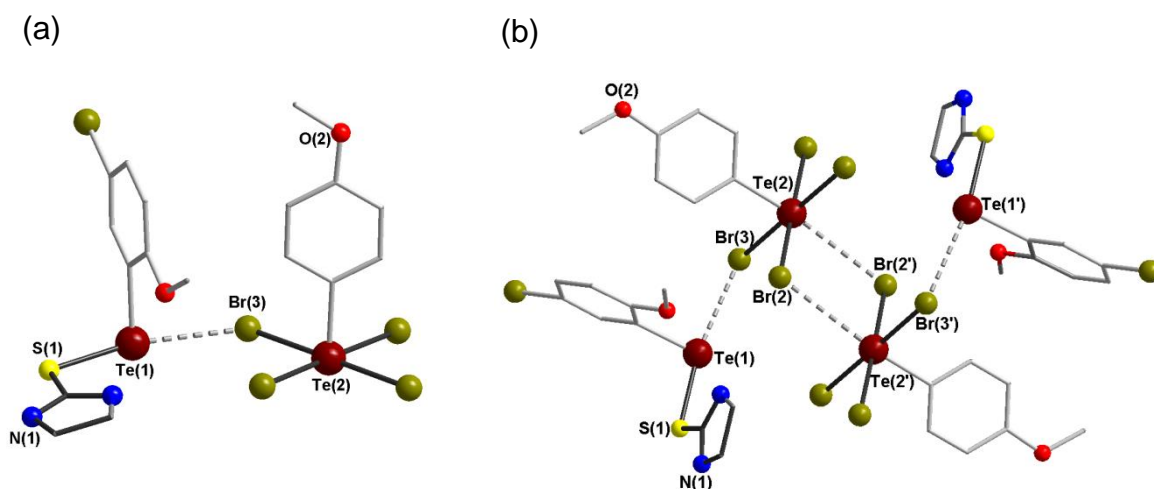
Figura 14 - Associação dimérica dos ânions $[\text{MeOPhTe}^{\text{VI}}\text{I}_4]^-$ e sua formação polimérica ao longo do eixo cristalográfico b , com ênfase nas interações de ligações secundárias em linhas tracejadas. Foram omitidos os hidrogênios e a porção catiônica.



Fonte: Elaborada pela autora.

Em 2011, Casagrande e colaboradores sintetizaram o primeiro exemplar assimétrico da família dos halogenetos de aritelúrio. O sal complexo apresenta estados de oxidação mistos na mesma molécula, e segue a rota sintética descrita na segunda etapa do **Esquema 9**. A estrutura consiste em uma porção catiônica $[\text{5-Br-2-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_3\text{Te}(\text{etu})]^+$ contendo um átomo de Te^{II} e uma porção aniônica $[\text{4-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{TeBr}_4]^-$ contendo um átomo de Te^{IV} , conforme a **Figura 15 (a)**. Estes fragmentos se conectam através de interações de ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(3)$ com distância de 3,29(7) Å estando abaixo da soma dos raios de van der Waals. A **Figura 15 (b)** apresenta a formação de um arranjo dimérico associado por interações de ligações secundárias $\text{Te}(2)\cdots\text{Br}(2')$ com distâncias de 3,60(6) Å.

Figura 15 - (a) Estrutura molecular do complexo $[5\text{-Br-2-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_3\text{Te(etu)}]^+[4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{TeBr}_4]^-$ com ênfase nas interações de ligações secundárias $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(3)$ com distância de $3.2900(7)$ Å e **(b)** Estrutura molecular e arranjo dimérico do complexo destacando as interações de ligações secundárias em linhas tracejadas.



Fonte: Elaborada pela autora.

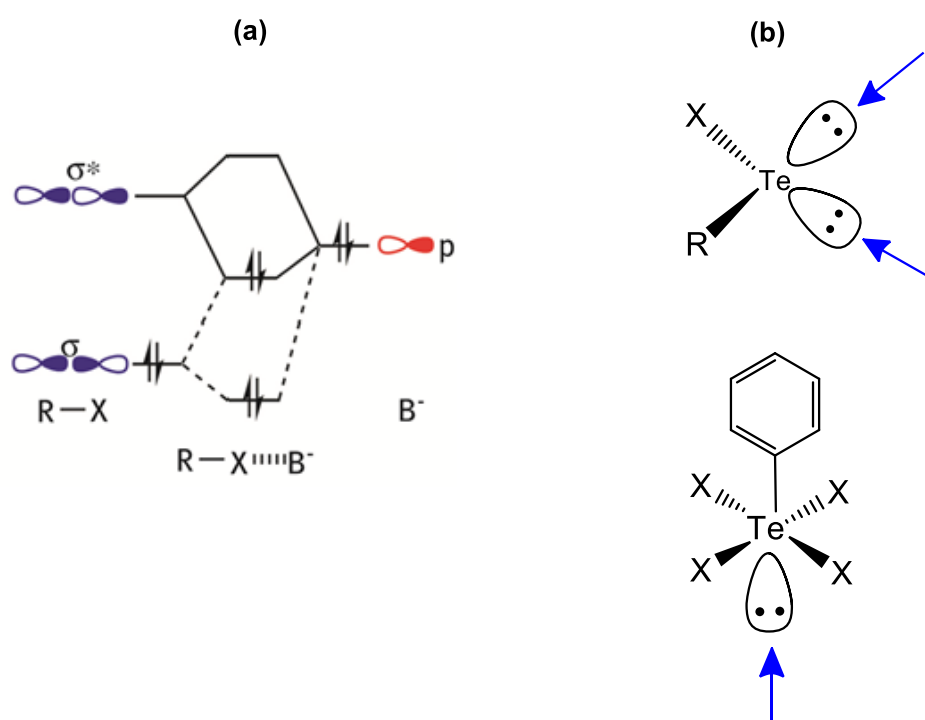
3.2. INTERAÇÕES DE LIGAÇÕES SECUNDÁRIAS

O conceito de uma ligação secundária, relatado por Alcock em meados de 1970, descreve interações que resultam em contatos interatômicos maiores que as ligações simples covalentes, porém menores que a soma dos raios de van der Waals. Em sua compreensão mais simples, pode ser considerado como uma interação não covalente ácido-base de Lewis, no qual o ácido é um centro metálico e a base um átomo doador, como o enxofre, por exemplo.

Sua concepção foi baseada em dados cristalográficos e é uma consequência de uma interação não covalente, na qual o par elétrons não ligantes de um átomo doador (D) interage com o orbital σ^* anti-ligante de uma ligação covalente do átomo pesado (E) com um átomo mais eletronegativo (X), $n^2(\text{D}) \rightarrow \sigma^*(\text{E} - \text{X})$, levando a um arranjo de $3c - 4e^-$ com caráter colinear (**Figura 16a**). Todos os tipos de interações como as forças eletrostáticas e de dispersão precisam ser consideradas para a descrição completa das interações de ligações secundárias. Em diferentes contextos, essas interações foram chamadas de interações coordenativas ácido-base de Lewis, ligações de halogênio (σ -hole), *soft-soft*, *closed-shell*, não-ligante, não-covalente, interações fracamente ligadas ou transferência de carga (CHIVERS, LAITINEN, 2015; DEVILLANOVA, 2007).

Conforme a polarizabilidade dos átomos aumenta na família dos calcogênios, a diferença de energia entre os orbitais $\sigma(E - X)$ e $\sigma^*(E - X)$ diminui. Isso fornece interações mais fortes para telúrio em comparação com os átomos de selênio e enxofre. Assim surge o interesse sobre os sais complexos de ariltelúrio, no qual o átomo de telúrio atua como centro de interações de ligações secundárias, pois nos estados de oxidação II e IV, este possui posições disponíveis para a formação de interações que incentivam a quelação e a formação de síntons supramoleculares (**Figura 16b**). Conseqüentemente, a influência dessas interações pode explicar as estruturas e as propriedades dos compostos de telúrio nas quais diferem de seus congêneres (CHIVERS, LAITINEN, 2015; GREENWOOD, EARNSHAW, 1998).

Figura 16 - (a) Representação simplificada dos orbitais das interações de ligações secundárias. **(b)** Orientações preferenciais das ligações secundárias em torno do átomo de telúrio.

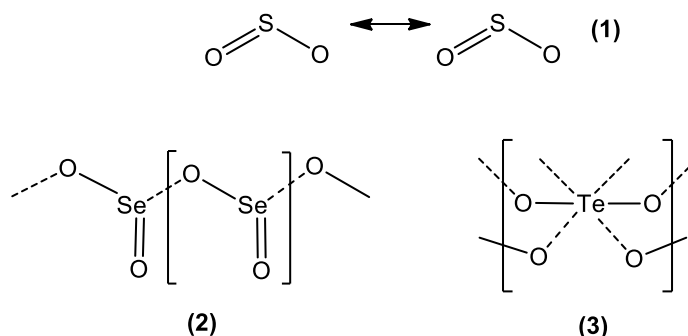


Fonte: Adaptação de Tiekink E.R.T.; Zukerman-Schpector J., *Coord Chem Rev.* **2010**; 254(1-2):46-76.

A expansão do ambiente de ligação do telúrio como resultado das interações de ligações secundárias é bem ilustrada pela estrutura do estado sólido do dióxido de telúrio, conforme pode ser visto na **Figura 17**. Em contraste com a estrutura monomérica do dióxido de enxofre gasoso e as cadeias poliméricas formadas por dióxido de selênio sólido, o dióxido de telúrio é composto de uma rede tridimensional

com telúrio em um ambiente octaédrico distorcido com dois contatos de ligações secundárias próximos Te...O (CHIVERS, LAITINEN, 2015).

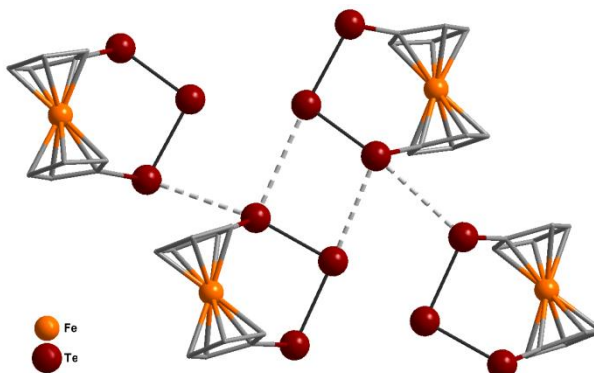
Figura 17 - Estruturas do SO₂ (1), SeO₂ (2) e α-TeO₂ (3).



Fonte: Adaptação de Chivers T.; Laitinen R.S.; *Chem Soc Rev.* **2015**; 44 (7): 1725-1739.

A rede tridimensional do composto [Fe(CpTe)₂Te] está sendo estabilizada por interações de ligações secundárias pela doação de um par de elétrons isolados do orbital p, de um telúrio terminal da cadeia Te₃, para o orbital sigma antiligante da ligação telúrio-telúrio, $n(5p\text{Te})^2 \rightarrow \sigma^*(\text{Te-Te})$, conforme **Figura 18**. Um ótimo exemplo de como o telúrio pode atuar como um ácido e uma base de Lewis, com características nucleofílicas e eletrofílicas. Estudos de DFT apontam que a natureza dessas interações é fortalecida por forças eletrostáticas atrativas entre os átomos de calcogênio (LAITINEN et al, 2016).

Figura 18 - Representação das interações de ligações secundárias Te...Te em tricalcogenioferroceno.



Fonte: Adaptado pela autora de Laitinen R.S.; et al, *CrystEngComm.* **2016**; 18(24): 4538-4545.

Embora a força real de uma interação não possa ser estabelecida com precisão apenas a partir de dados estruturais, as distâncias interatômicas podem ser usadas como um indicador semiquantitativo de sua força relativa. Quando as interações de ligações secundárias abrangerem distâncias próximas à soma dos raios de van der Waals, estas seriam estabilizadas principalmente por forças de dispersão, enquanto as interações mais curtas também teriam importantes componentes covalentes e eletrostáticos contribuindo para sua estabilidade. Os fundamentos deste modelo derivado de observações empíricas têm sido validados por métodos modernos da mecânica quântica, mas uma descrição completa requer a inclusão de contribuições orbitais, eletrostáticas e de dispersão. (COZZOLINO et al, 2005, 2011; BLEIHOLDER et al, 2006).

A habilidade dos ânions teluratos em agregarem-se pelos mais diversos tipos de interações, já é reconhecida há alguns anos. Existe a ocorrência de formação de monômeros, dímeros e até mesmo cadeias pseudo-poliméricas formadoras de redes tridimensionais (LANG et al, 2005, 2006). A maior parte das conexões dos sais complexos de ariltelúrio encontra-se próximo a um limiar de caráter iônico/covalente e apresenta propriedades de supramoléculas devido às ligações/interações interiônicas razoavelmente fortes dos tipos $NH\cdots X$, $Te\cdots X$ ou $X\cdots X$ (LANG et al, 2005). No entanto, não há informações sobre a natureza dessas interações e se estas possuem contribuições de componentes eletrostáticas ou covalentes. Por meio de cálculos da teoria da densidade funcional, será possível o estudo da natureza das interações não covalentes que levam à formação de arranjos supramoleculares tridimensionais dos ânions $[PhTeI_4]^-$.

3.2.1. Natureza das Interações Químicas - Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) foi desenvolvida por Richard F.W. Bader e colaboradores em 1972, como um modelo quântico para o estudo da natureza das ligações químicas, sendo eficiente na caracterização de interações intra e intermoleculares. Aqui serão abordados brevemente alguns conceitos de química teórica para uma interpretação dos dados obtidos.

Segundo os conceitos de QTAIM, as propriedades observáveis de um sistema químico estão contidas em sua densidade eletrônica molecular (ρ). Esta é

quantificada através do vetor gradiente de densidade eletrônica ($\nabla\rho$), condição básica para se determinar a topologia molecular. A partir de uma sequência de vetores gradientes $\nabla\rho$, são obtidas todas as trajetórias ou linhas de contorno da densidade eletrônica. Na prática, as trajetórias de $\nabla\rho$ são bem definidas por um ponto específico no espaço denominado de atrator, mais comumente conhecido como átomo (BADER, 1991).

Conforme as trajetórias do gradiente da densidade eletrônica se moldam para descrever um sistema químico, estas se originam em um ponto localizado entre dois atratores, os chamados pontos críticos de ligação (BCP - *Bond Critical Point*). Quando duas trajetórias de $\nabla\rho$ direcionadas aos núcleos são formadas a partir de um único BCP, admite-se que estes dois núcleos formam uma ligação química. A localização dos BCP é descrita em termos dos valores (λ_1, λ_2 e λ_3) obtidos a partir do Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$) (OLIVEIRA et al, 2010).

A partir do sinal do Laplaciano ($\nabla^2\rho$), pode-se descrever a concentração de densidade eletrônica em uma determinada zona de ligação com predominância da energia potencial ($V(r)$) ou energia cinética ($G(r)$). Valores negativos do Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho < 0$) demonstram que a densidade eletrônica está concentrada entre os átomos e indicam um caráter covalente predominante. Já os valores positivos do Laplaciano ($\nabla^2\rho > 0$) indicam um aumento da densidade eletrônica sobre os átomos, predominando o caráter iônico característico de interações intermoleculares e ligações iônicas (BADER, 1991).

A natureza das interações também pode ser determinada pela densidade de energia no ponto crítico de ligação, $H(r)$ [$H(r) = G(r) + V(r)$]. Desta maneira, podemos classificar as ligações ou interações como covalentes: $\nabla^2\rho < 0$ e $H(r) < 0$, parcialmente covalentes, $\nabla^2\rho < 0$ ou $\nabla^2\rho > 0$ e $H(r) < 0$, e interações não covalentes $\nabla^2\rho > 0$ e $H(r) > 0$ (BADER, 1991). A **Tabela 3** apresenta um resumo esquemático dos tipos de ligação.

Tabela 3 - Resumo das características das interações atômicas.

Tipo de interação	$\rho(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$	$H(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$	Exemplo	Energia
Ligações Covalentes	Grande	$\ll 0 (-)$	$\ll 0 (-)$	Ligações C-C	$150 < \text{kJ mol}^{-1}$
Interações Intermediárias	Grande	$(-) \text{ ou } (+)$	$< 0 (-)$	Ligações de Calcogênio e Halogênio	$10\text{-}50 \text{ kJ mol}^{-1}$
Interações não covalentes	Pequeno	$\gg 0 (+)$	$> 0 (+)$	Interações de van der Waals	$< 5 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\rho(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$ = Densidade eletrônica no ponto crítico
 $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$ = Laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico
 $H(\mathbf{r}_{\text{bcp}})$ = Energia da densidade eletrônica total no ponto crítico

Adaptado de: Macchi, P.; Sironi, A. (2003). *J. Coordination Chemistry Reviews*, 383-412.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à repleta química dos compostos de telúrio com diversos estados de oxidação, coordenação e composições químicas influenciadas pelos pares de elétrons isolados estereoquimicamente ativos, é possível uma grande pluralidade nas geometrias que serão descritas no decorrer deste trabalho. Essa diversidade estrutural também pode ser influenciada pela natureza dos ligantes monodentados ou bidentados e pela presença de apenas um ou vários tipos de ligantes na esfera de coordenação primária do telúrio. A discussão das estruturas cristalinas será com ênfase nas interações calcogênio-halogênio e halogênio-halogênio na formação de estruturas supramoleculares.

Devido à química dos haletos de ariltelúrio se tornar mais interessante e atrativa, novas rotas experimentais foram implementadas neste trabalho com a finalidade de inovar na síntese desses derivados. Foi alcançado o objetivo ao utilizar o tetraiodeto de estanho, que atuou como agente oxidante brando, oxidando um centro de Te^{II} para Te^{IV} no composto **4**. A seguir é representado o **Esquema 10** geral dos seis compostos inéditos obtidos.

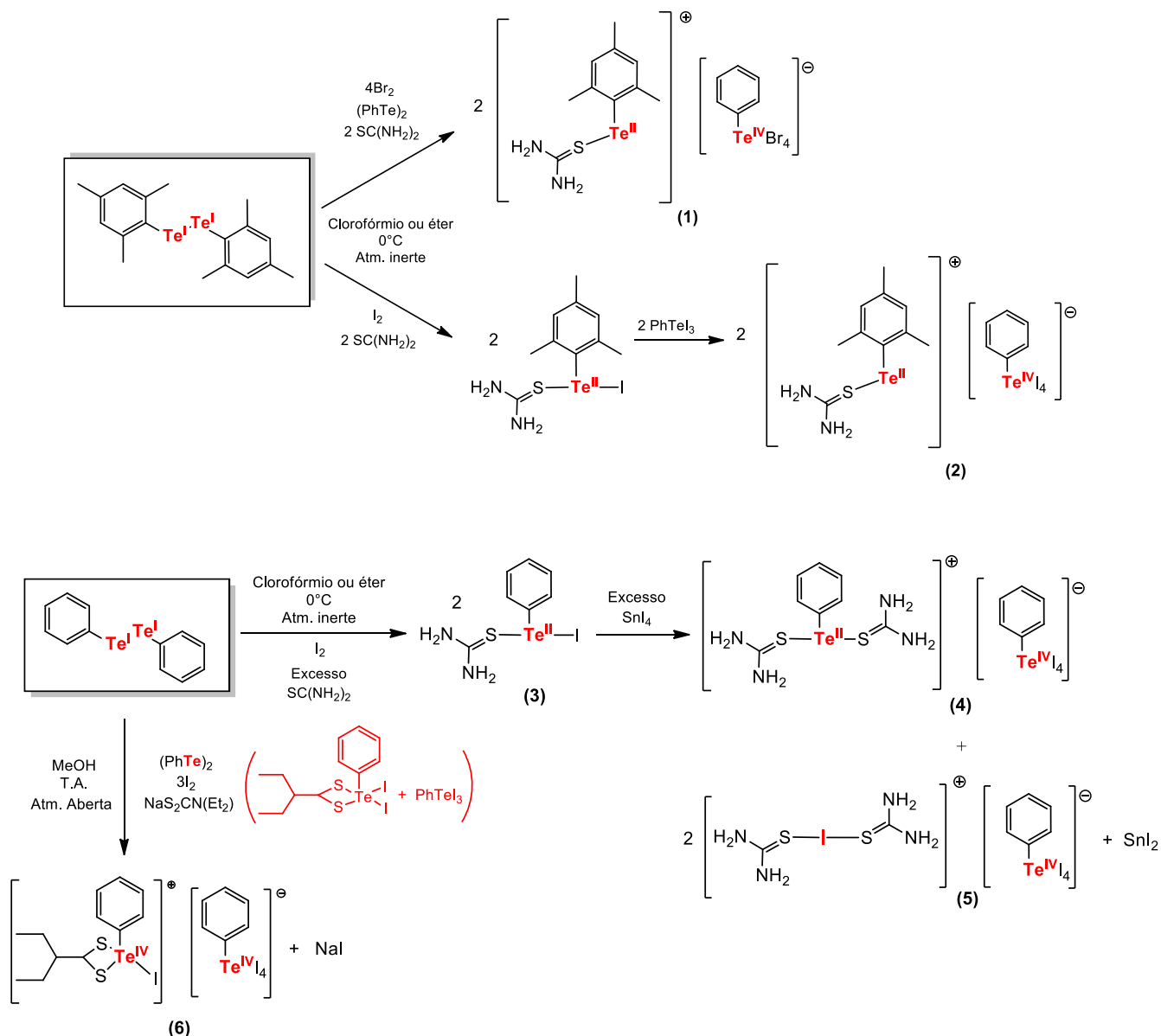
4.1. DISCUSSÃO DOS COMPOSTOS 1 E 2

O **Esquema 11** resume a metodologia sintética aplicada na obtenção dos compostos 1 e 2, que de maneira geral seguem uma metodologia “*one-pot reaction*”, onde os intermediários não são isolados, mas sim gerados *in situ* no decorrer da reação. O composto 1 foi sintetizado explorando este procedimento, no qual os intermediários, $\text{MesTe}^{\text{II}}(\text{tu})\text{Br}$ e $\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{Br}_3$, foram produzidos. Pode-se destacar que, possivelmente, o impedimento estérico do anel aromático nas posições 2 e 4, dificultam a formação de espécies $[\text{MesTeX}_4]^-$, podendo ser confirmado pela não existência de exemplares deste ânion na literatura. Desta forma, o fragmento com o grupamento mesitila possui um centro de Te^{II} considerado um ácido de Lewis macio ideal para bases de Lewis macias como a tioureia.

A primeira etapa da síntese do composto 2, envolve uma inserção oxidativa de halogênio à ligação calcogênio–calcogênio do ditelureto de dimesitila e formação de um intermediário de Te^{II} . Após, realiza-se a complexação deste intermediário pela tioureia que atua como uma base de Lewis, levando à formação de espécies de

calcogênios tricoordenadas, $\text{MesTe}(\text{tu})\text{I}$. A seguir, adiciona-se uma espécie eletrofílica de $\text{Te}(\text{IV})$, como PhTeI_3 , a fim de capturar o átomo de halogênio presente no intermediário, $\text{MesTe}(\text{tu})\text{I}$, formando os ânions tetraaloteluratos $[\text{RTeX}_4]^-$.

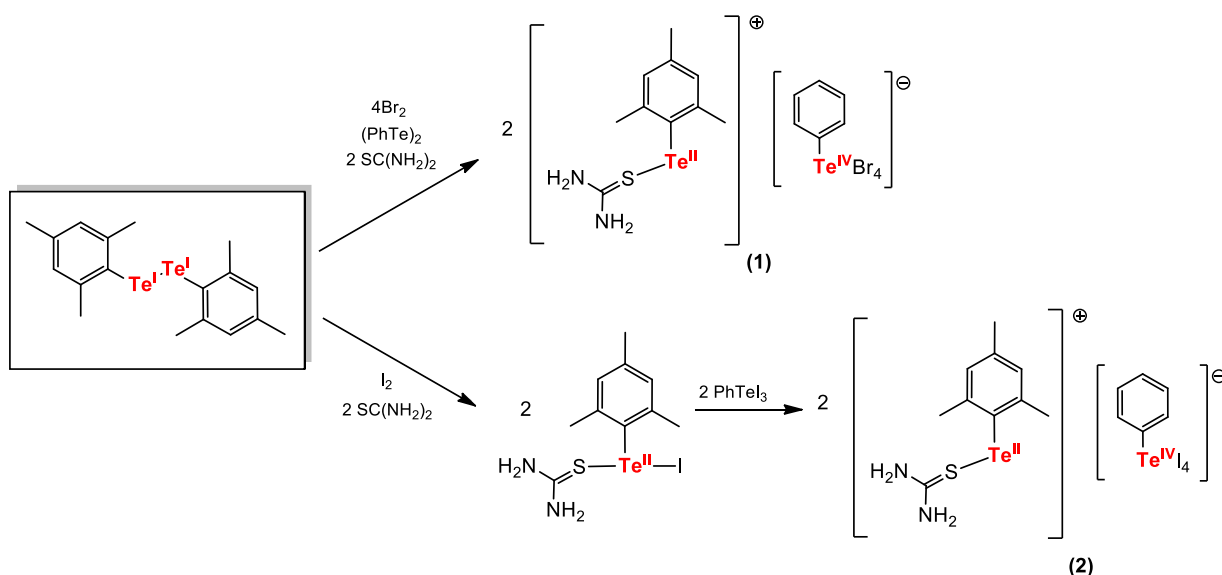
Esquema 10 – Metodologia sintética empregada para a obtenção dos compostos 1 e 2.



A investigação da natureza das interações intramoleculares e intermoleculares foram realizadas por cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT) e subsequente análise topológica da distribuição da densidade eletrônica

baseada na teoria quântica dos átomos em moléculas (QTAIM) que foram realizadas com o experimento de raios X.

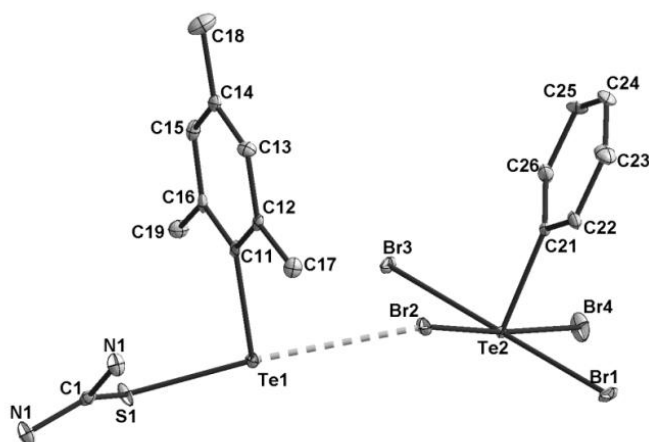
Esquema 11 - Metodologia sintética empregada para a obtenção dos compostos 3, 4 e 5.



Fonte: Elaborado pela autora.

A unidade molecular do composto 1, [MesTe(tu)][PhTeBr₄], está representada na **Figura 19**. Após dois dias, cristais foram obtidos em forma de blocos vermelhos escuros, aptos para a difração de raios X em monocristal. O composto iônico cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico com grupo espacial *P*2₁2₁2₁ (N^o 18 – *International Tables for Crystallography*). O complexo é um sal de valência mista no qual coexistem átomos de telúrio em dois estados de oxidação diferentes na mesma molécula. O átomo de calcogênio presente nos fragmentos exibe diferentes funções: na porção parcial positiva, este se apresenta como um cátion telurônio [MesTe^{II}(tu)]⁺; na porção parcial negativa, encontra-se como um ânion telurato [PhTeBr₄]⁻. Esta proposta estrutural também está em concordância com os resultados da espectrometria de massas de alta resolução que apresentou os valores de *m/z* = 325,0019 (100%) – (calculado 325,0013) para o fragmento [MesTe(tu)]⁺ e *m/z* = 524,6151 (100%) – (calculado 524,6151) para o fragmento [PhTeBr₄]⁻.

Figura 19 - Projeção da estrutura molecular do composto 1, $[\text{MesTe}(\text{tu})]^+[\text{PhTeBr}_4]^-$, através de elipsóides térmicas com nível de linha probabilidade de 50%. A linha cinza tracejada representa a interação de ligação secundária $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2)$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Avaliando a esfera de coordenação para o átomo de Te^{II} , observa-se que esse possui uma geometria de coordenação primária angular em decorrência da ligação com um carbono advindo do grupamento mesetila e uma ligação com um átomo de enxofre oriundo da tioureia. Porém, em consideração à interação $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2)$, este apresenta uma geometria de coordenação secundária em forma de “T”. O centro de Te^{IV} do fragmento aniônico compreende uma geometria de pirâmide de base quadrada formada pela ligação com quatro átomos de bromo e um carbono proveniente do grupamento fenil.

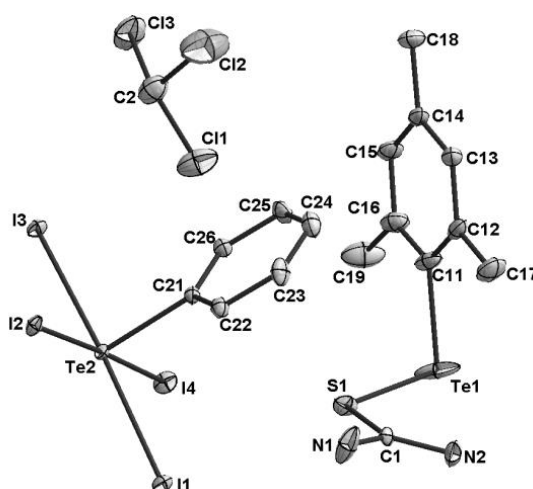
A interação $\text{Te}(1)\cdots\text{Br}(2)$, observado anteriormente na **Figura 19**, com distância de $3,2519(1)\text{Å}$ e ângulo $\text{S}(1)\text{-Te}(1)\text{-Br}(2)$ de $176,029(1)^\circ$, demonstra a existência de uma conexão direcional. A soma dos raios de van der Waals para estes átomos se encontra bem abaixo dos valores máximos permitidos ($r_{\text{vdw}}\text{Te-Br } 4,15\text{Å}$). A energia de interação equivale a $-12,2665\text{ kJ/mol}$, o que sugere um caráter doador-receptor de densidade eletrônica insinuando uma pequena contribuição covalente. Distâncias, energias e ângulos de interação são encontrados na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Comprimentos, distâncias e energias de interação selecionados, em Å, para o composto 1.

Contato	Distância de ligação Å	Energia (kJ/mol)	Contato	Distância de ligação Å	Ângulo (°)	Energia (kJ/mol)
Te1-S1	2,4427(14)	-65,2596	S1-Te1...Br2	3,2519(6)	176,029(1)	-12,2652
Te1-C11	2,1337(48)	-98,2892				
Te2-C21	2,1305(50)	-100,6213				
Te2-Br1	2,6433(6)	-42,2824				
Te2-Br2	2,7971(6)	-34,9472				
Te2-Br3	2,7245(6)	-36,9149				
Te2-Br4	2,5852(7)	-54,0013				

Fonte: Elaborado pela autora.

O composto 2, [MesTe(tu)][PhTel₄].CHCl₃, está representado na **Figura 20**. Após dois dias, cristais vermelhos escuros foram obtidos em forma de blocos qualificados para a análise de difração de raios X em monocristal. O composto cristaliza no sistema triclinico com o grupo espacial *P*1 (Nº 2 – *International Tables for Crystallography*) e possui uma molécula de clorofórmio como solvato de cristalização. Neste composto, observa-se a existência de dois estados de oxidação para os átomos de telúrio: o fragmento catiônico [MesTe(tu)]⁺ possui um centro de Te^{II}; já a porção aniônica, [PhTel₄]⁻, apresenta um centro de Te^{IV}. Esta proposta estrutural também está em concordância com os resultados da espectrometria de massas de alta resolução que apresentou os valores de *m/z* = 325,0023 (100%) – (calculado 325,0013) para o fragmento [MesTe(tu)]⁺ e *m/z* = 714,5589 (100%) – (calculado 714,5637) para o fragmento [PhTel₄]⁻.

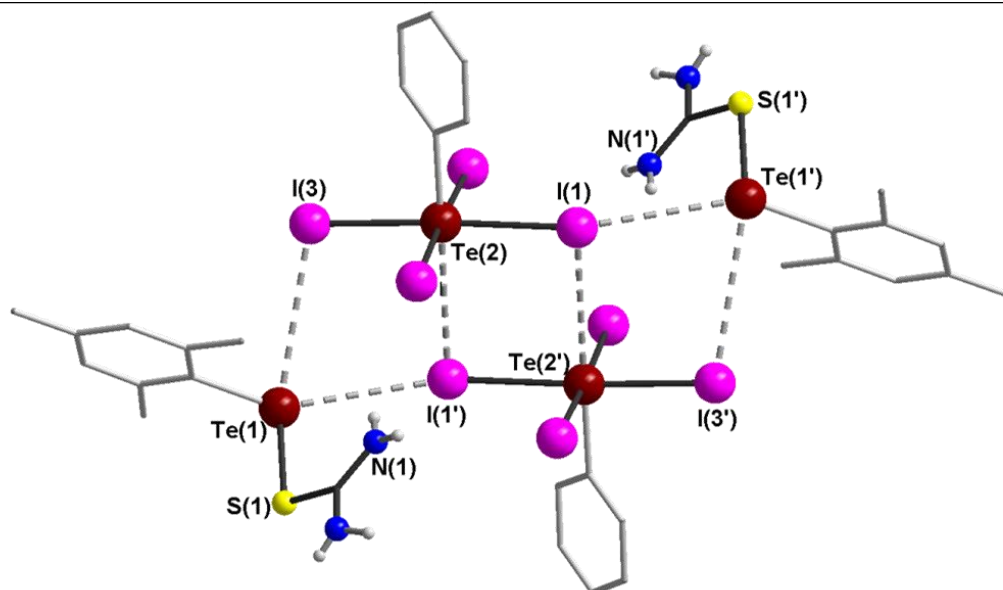
Figura 20 - Projeção da estrutura molecular do composto 2, [MesTe(tu)]⁺[PhTel₄]⁻, através de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%.

Fonte: Elaborado pela autora.

A geometria de coordenação primária para o átomo de Te^{II} do fragmento catiônico é angular, pois está ligado a um carbono do grupamento mesetila e um enxofre proveniente da tioureia. Para o átomo de Te^{IV} , do ânion telurato, a geometria é de pirâmide de base quadrada, formada pela ligação de quatro átomos de bromo e um carbono proveniente do grupamento fenila.

Os fragmentos iônicos associam-se entre si através de interações originadas entre um átomo de telúrio e um átomo de iodo de um ânion adjacente, como pode ser visto na **Figura 21**. Essas interações secundárias possuem distâncias $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(1')$ de $3,8150(5)\text{\AA}$ e $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(3)$ de $4,0219(5)\text{\AA}$, e encontram-se abaixo da soma dos raios de van der Waals ($r_{\text{vdW}}\text{Te-I } 4,35\text{\AA}$). Porém, ao analisarmos as energias de interação, estas são baixas, com aproximadamente $-3,2108 \text{ kJ/mol}$. Assim, pode-se considerar que estas interações são de van der Waals, pois se encaixam na faixa de energia típica que é abaixo de 5 kJ/mol (LEHN, 1995).

Figura 21 - Interações de ligações secundárias do composto 2, $[\text{MesTe}(\text{tu})]^+[\text{PhTeI}_4]^-$.

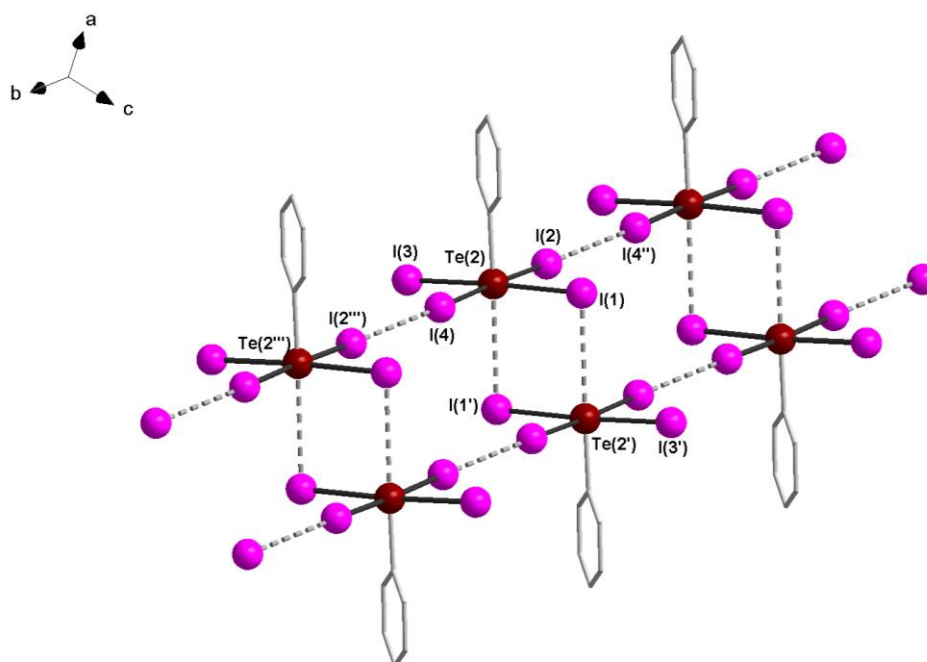


Fonte: Elaborado pela autora.

Os ânions teluratos podem ser tratados como subunidades $[\text{PhTeI}_4]^-$ que ligam cooperativamente via interações de ligações secundárias entre os átomos de telúrio e iodo, com distâncias entre $\text{Te}(2)\cdots\text{I}(1')$ e $\text{Te}(2')\cdots\text{I}(1)$ de $3,6882(4)\text{\AA}$ para formar um agregado mais estável. Uma vez que os componentes individuais dos agregados se reconhecem, eles direcionam a construção do composto supramolecular através de interações, $\text{I}(2)\cdots\text{I}(4'')$ de $3,6989(4)\text{\AA}$, levando à formação

de cadeias poliméricas altamente auto organizadas, as quais são estendidas ao longo do eixo cristalográfico *b*, como pode ser observado na **Figura 22**.

Figura 22 - Projeção do arranjo supramolecular formado por interações não covalentes Te(2)...I(1') de 3,6882(4)Å e I(4)...I(2'') de 3,6989(4)Å entre os fragmentos [PhTeI₄]⁻ ao longo do eixo cristalográfico *b*.



Fonte: Elaborado pela autora.

Essas ligações não covalentes podem ser consideradas como interações de van der Waals com um forte caráter de ligações de halogênio, pois apresentam o comportamento típico deste tipo de interação. As ligações de halogênio ocorrem devido a uma distribuição anisotrópica da densidade eletrônica ao longo da ligação telúrio-iodo, criando uma área de densidade eletrônica diminuída no átomo de iodo chamada σ -hole. Esta área com potencial eletrostático positivo tem capacidade de atrair nucleófilos, como átomos de iodo dos fragmentos vizinhos [PhTeI₄]⁻.

O σ -hole é cercado por um anel de potencial negativo que impede ativamente a aproximação de átomos aceitadores, levando à pronunciada natureza linear da ligação de halogênio. As energias de interação obtidas para os contatos telúrio-iodo e iodo-iodo que foram de -7,7690 kJ/mol e -6,4849 kJ/mol, podem ser consideradas como interações de van der Waals com caráter de ligação de halogênio devido às suas características. Na **Tabela 5**, pode-se observar as distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto 2.

Este comportamento irá se repetir para os compostos 4 e 5 que possuem o fragmento $[\text{PhTeI}_4]^-$. O composto 1 não apresentou essas estruturas pseudo poliméricas resultantes da auto-organização dos ânions $[\text{PhTeBr}_4]^-$, pois o átomo de bromo possui uma menor polarizabilidade quando comparado com o átomo de iodo.

Tabela 5 - Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 2.

Contato	Distância de ligação (Å)	Energia (kJ/mol)	Contato	Distância de ligação Å	Ângulo (°)	Energia (kJ/mol)
Te1-S1	2,3979(13)	-69,0905	C11-Te1...I1	3,8150(5)	151,499(134)	-3,2108
Te1-C11	2,1231(48)	-100,8557	C11-Te1...I3"	4,0219(5)	80,658(140)	-3,2108
Te2-C21	2,1462(3)	-96,5015	C21-Te2...I1'	3,6882(4)	178,366(101)	-7,7690
Te2-I1	2,9937(5)	-27,3900	Te2-I2...I4"	3,6989(4)	166,693(12)	-6,4849
Te2-I2	2,9957(4)	-27,3900				
Te2-I3	2,8775(5)	-28,8679				
Te2-I4	2,8752(4)	-27,9301				

Fonte: Elaborado pela autora.

Os parâmetros topológicos que foram obtidos envolvendo a esfera de coordenação dos átomos de telúrio(II) e telúrio(IV) dos fragmentos iônicos, através de cálculos de DFT para os compostos 1 e 2, demonstram pontos críticos típicos de ligação com baixa densidade eletrônica, Laplaciano positivo e energia de densidade (H_{rbc}) negativa, característicos de interações não covalentes *closed-shell* entre os átomos pesados, de acordo com Macchi (2003). As ligações $\text{Te}^{\text{II}}\text{-S}$ e $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-X}$ podem ser classificadas como fortes ligações de calcogênio, com o caráter doador-receptor devido às suas altas energias de interação que sugerem uma contribuição parcial covalente na qual evidenciam a dualidade na natureza dessas interações que apresentam contribuições eletrostáticas e covalentes.

Esses tipos de parâmetros topológicos caracterizam o comportamento metálico dos metais de transição. Desta forma, os haletos de ariltelúrio, no qual o átomo de telúrio exibe funções diferenciadas de cátion e ânion, os átomos centrais de telúrio demonstram ser ácidos de Lewis, apresentando um comportamento metálico muito pronunciado. Pode-se, assim, explicar estruturas e propriedades dos compostos de telúrio nas quais diferem de seus congêneres mais leves (MACCHI, 2003).

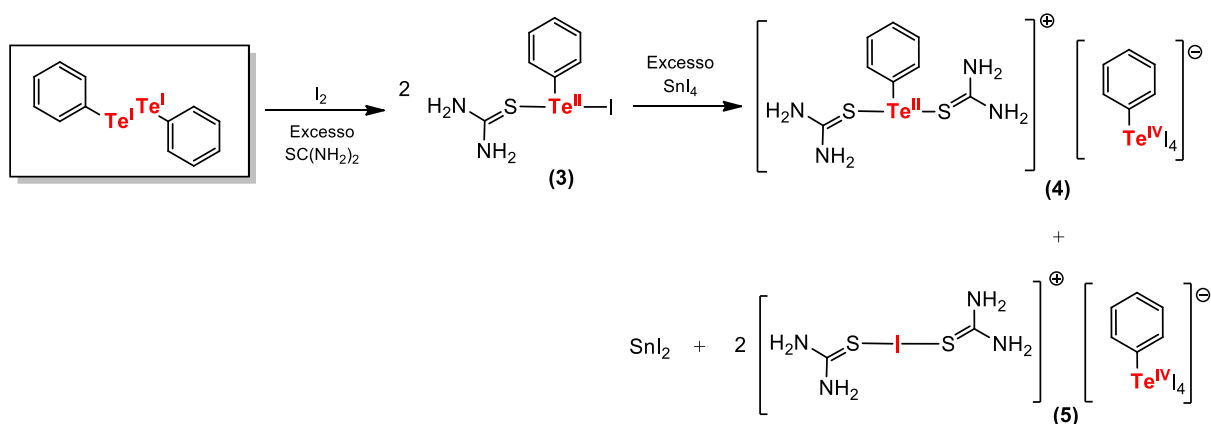
4.2. DISCUSSÃO DOS COMPOSTOS 3, 4 E 5

A síntese do composto 3 envolve uma inserção oxidativa de halogênio, a ligação calcogênio–calcogênio do ditelureto de difenila, e a formação de um intermediário de Te(II). Após, realiza-se a complexação deste intermediário pela tioureia que, como uma base de Lewis, leva à formação de espécies de calcogênios tricoordenadas, PhTe(tu)I. A obtenção do composto 3 foi de suma importância para a geração dos compostos 4 e 5.

Para a obtenção do composto 4, foi utilizado um excesso de tetraiodeto de estanho. Este atuou como agente de oxidação brando, oxidando um centro de Te^{II} → Te^{IV} do intermediário [PhTe^{II}(tu)I], levando à formação de ânions teluratos que formaram um composto de valência mista, [PhTe^{II}(tu)₂][PhTe^{IV}I₄]. Devido aos excessos de tioureia e SnI₄ no meio, também foi caracterizado o composto 5, no qual observa-se uma espécie rara de cátion iodônio que foi estabilizado por um ânion telurato, [I^I(tu)₂][PhTe^{IV}I₄].

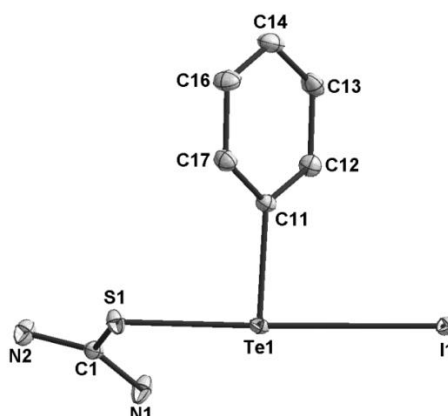
A investigação da natureza das interações intramoleculares e intermoleculares foram realizadas por cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT) e subsequente análise topológica da distribuição da densidade eletrônica baseada na teoria quântica dos átomos em moléculas (QTAIM) que foram realizadas com o experimento de raios X para os compostos 3 e 4.

Esquema 12 - Metodologia empregada para a obtenção dos compostos 3, 4 e 5.



O composto 3, [PhTe(tu)I], foi sintetizado de acordo com o **Esquema 12**. Após um dia foram obtidos cristais laranja em forma de blocos, aptos para a análise de difração de raios X em monocristal. O sistema cristalino desta substância é triclinico e o grupo espacial é $P2_1/n$ (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*). Esta síntese foi realizada em atmosfera inerte, utilizando éter como solvente e, surpreendentemente, não foram observadas reações de desproporcionamento, apesar de o intermediário PhTel ser formado. Na **Figura 23** pode-se observar a projeção da unidade assimétrica do composto 3, [PhTe(tu)I], representado por elipsoides térmicos com nível de probabilidade de 50%. Esta estrutura também está em concordância com os resultados da espectrometria de massas de alta resolução que apresentou os valores de $m/z = 282,9550$ (100%) – (calculado 282,95) para o fragmento [PhTe(tu)]⁺.

Figura 23 - Projeção da estrutura molecular do composto 3, [PhTe(tu)I], através de elipsoides térmicas com nível de probabilidade de 50%.



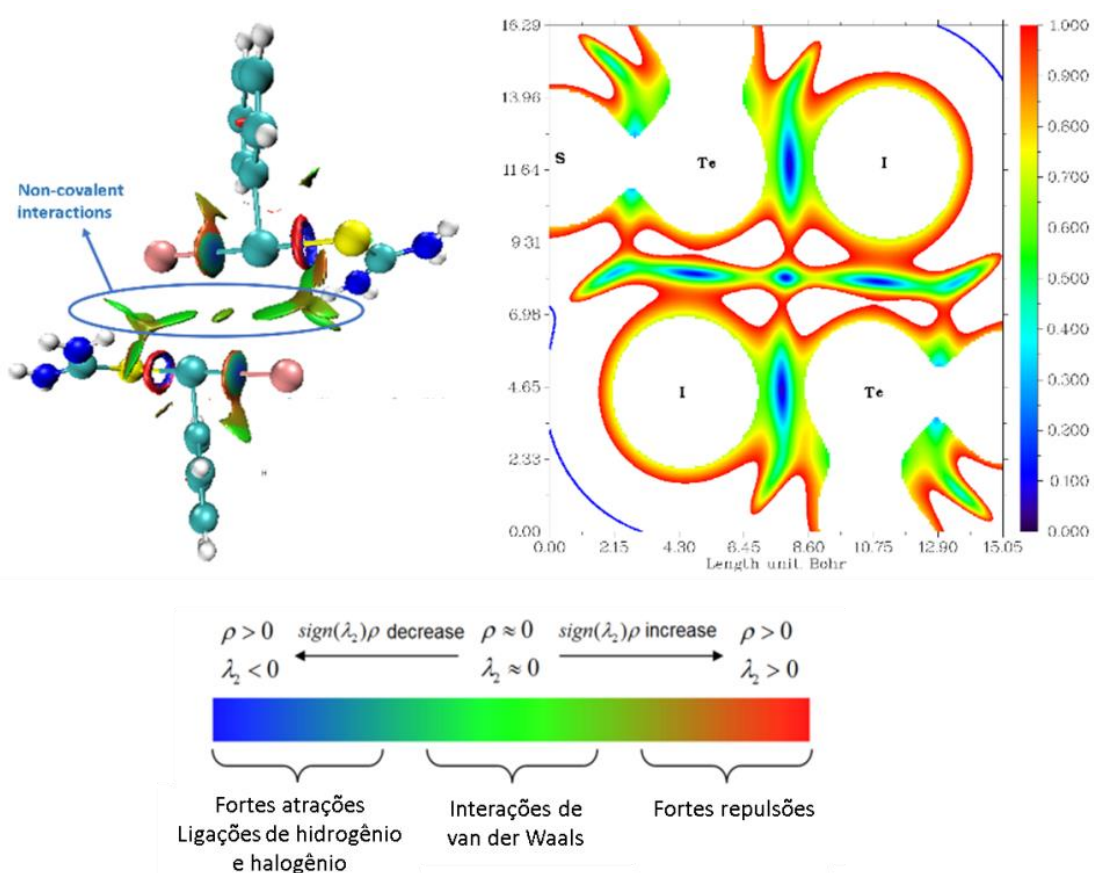
Fonte: Elaborado pela autora.

Esse complexo neutro apresenta um centro de Te^{II} estabilizado por um ligante que atua como uma base de Lewis. O átomo de telúrio apresenta-se tricoordenado, com dois pares de elétrons isolados. Esse está ligado a um átomo de iodo, um enxofre proveniente da tioureia e um átomo de carbono oriundo do grupamento orgânico gerando uma geometria em forma de “T”.

Devido à presença de interações não-covalentes no sistema em estudo, foi realizada a análise de interação não covalente (NCI) que se baseia na densidade eletrônica (ρ). As regiões de interação de Van der Waals sempre têm densidade

eletrônica pequena, enquanto as regiões que correspondem a uma forte interação atrativa como, por exemplo, ligações de hidrogênio, halogênio e calcogênio, sempre têm uma densidade eletrônica relativamente grande. Para um melhor entendimento, adotou-se um sistema de barras de cores para identificar onde a interação ocorre (gráfico 3D) e de que tipo é sua natureza (gráfico 2D), conforme a **Figura 24**.

Figura 24 - (a) Representação 3D das isosuperfícies NCI do gradiente de densidade reduzido (b) Representação 2D do plano Te-I, do gradiente de densidade reduzida para o composto 3.



As três ligações ao redor do átomo de telúrio foram analisadas e caracterizadas por Laplacianos positivos nos pontos críticos de ligação. Esses valores de Laplacianos demonstram um caráter eletrostático das ligações e denotam o comportamento metálico do átomo de telúrio(II), pois este se comporta como um ácido de Lewis. As ligações Te^{II}-C e Te^{II}-S pela análise das energias de interação demonstram apresentar uma contribuição parcial covalente. Enquanto isso, as ligações C-C no anel aromático demonstram ser tipicamente covalentes por

demonstrarem valores de Laplaciano negativos. A ligação $\text{Te}^{\text{II}}\text{-I}$ possui uma baixa energia de interação, o que sugere uma contribuição eletrostática predominante, com um pequeno caráter covalente. A **Tabela 6** contempla alguns parâmetros de distâncias, ângulos e energias de interação.

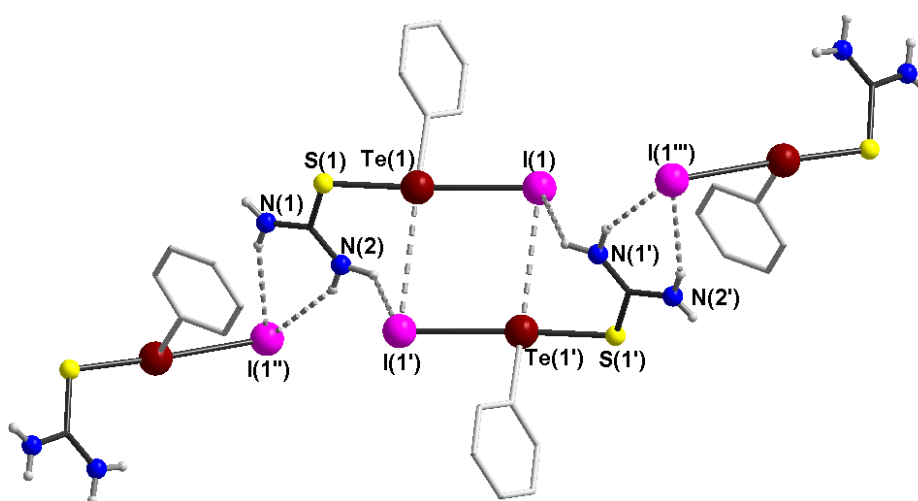
Tabela 6 - Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 3.

Contato	Distâncias de ligação	Energia (kJ/mol)	Contato	Distâncias de ligação	Ângulo (°)	Energia (kJ/mol)
Te-C	2,1289(0)	-168,8075				
Te1-S1	2,4914(1)	-17,2872	C11-Te1...I1'	3,9132(1)	166,386(1)	-4,8943
Te1-I1	3,2415(1)	-85,4232				

Fonte: Elaborado pela autora.

O composto 3 forma uma espécie de pseudo dímero, através de interações telúrio-iodo com distância e ângulo de ligação de 3,9132(3)Å e 166,39(5)°, respectivamente. Além disso, essa interação apresentou uma energia de ligação de -4,8943 kJ/mol e densidade eletrônica e laplaciano positivos nos pontos críticos de ligação, o que caracterizam essas interações como forças de van der Waals. A **Figura 25** corrobora os dados encontrados, demonstrando os contatos telúrio-iodo na coloração verde, que representam as forças de van der Waals.

Figura 25 - Projeção do composto 3, enfatizando as interações não covalentes.



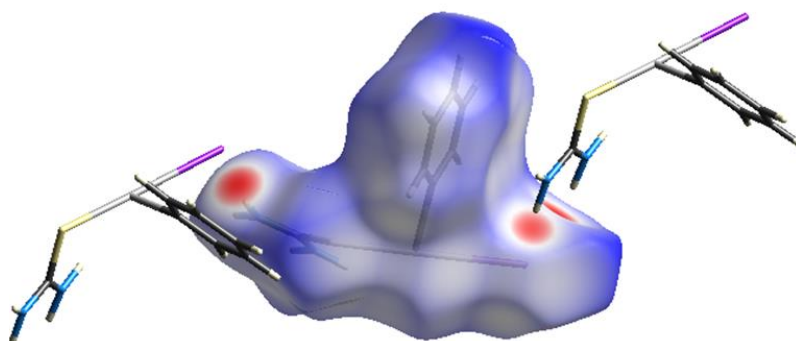
Fonte: Elaborado pela autora.

Os cálculos de DFT apontam que a estrutura cristalina é estabilizada por ligações de hidrogênio não clássicas entre os hidrogênios das aminas e o iodo de

moléculas vizinhas, bem como apontam os valores da densidade e do laplaciano no ponto crítico de ligação, característicos para esse tipo de interação. Essas ligações possuem uma força moderada com receptor bifurcado, analisando distâncias de ligação e ângulos que são de N(2)-H...I(1'') de 2,8929 (333) Å 158,420 (2963)° e N(1)-H...I(1'') de 2,8225 (302) Å e 153,278 (2541)°, respectivamente.

A análise de interações entre fragmentos moleculares em um cristal e sua vizinhança também pode ser analisada pela superfície de Hirshfeld. A representação gráfica está baseada na partição da densidade eletrônica e é definida uma função matemática para cada molécula constituinte do cristal, permitindo informações das interações entre vizinhos em um cristal. As interações são identificadas por variações na coloração sendo distâncias curtas representadas pela coloração vermelha, como se pode observar as fortes ligações de hidrogênio não clássicas encontradas para o composto 3, conforme a **Figura 26**.

Figura 26 - Representação da superfície de Hirshfeld do composto 3, evidenciando fortes ligações de hidrogênios representadas pela coloração vermelha.

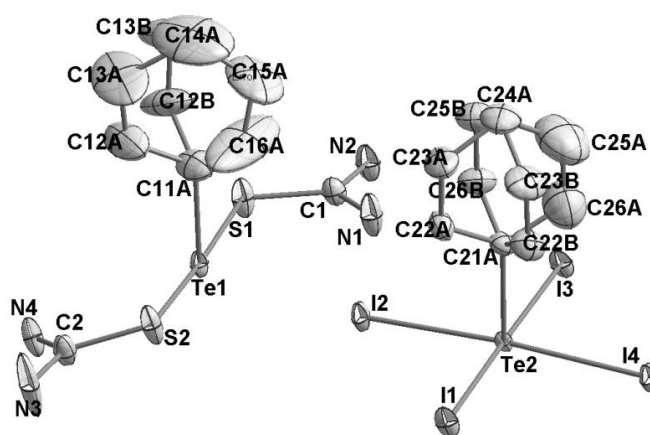


Fonte: Elaborado pela autora.

O composto 4 foi sintetizado explorando o procedimento *one-pot*, de acordo com o **Esquema 12**. Após um dia, cristais foram obtidos em forma de blocos vermelhos, aptos para a difração de raios X em monocristal. O sistema cristalino desta substância é monoclinico e o grupo espacial é *P1* (Nº 2 – *International Tables for Crystallography*). Pode-se destacar a preferência dos ligantes tioureia pelo centro de Te^{II}, os quais comportam-se como base e ácido de Lewis macios, respectivamente. Esse composto é um sal complexo de aritelúrio de valência mista, como pode ser observado na **Figura 27**, constituído de uma parte catiônica com o

centro de Te^{II} e um fragmento aniônico com o centro de Te^{IV} . O cátion telurônio é tricoordenado e está ligado a dois enxofres provenientes da tioureia e um carbono proveniente do grupamento orgânico, fornecendo uma geometria em forma de “T”. O ânion telurato possui uma geometria de pirâmide de base quadrada e se encontra ligado a quatro iodios e um carbono advindo do grupamento orgânico.

Figura 27 - Projeção da estrutura molecular do composto 4, $[\text{PhTe}(\text{tu}_2)][\text{PhTeI}_4]$, através de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%.



Fonte: Elaborado pela autora.

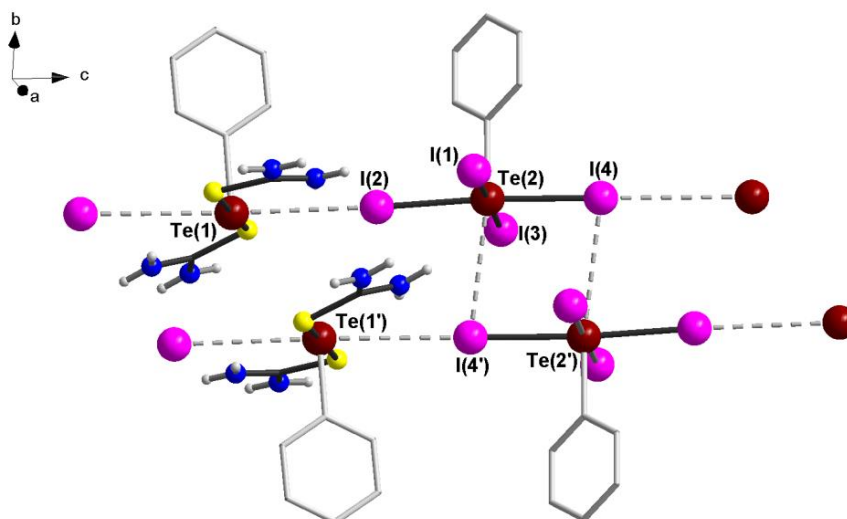
Os parâmetros topológicos que foram obtidos envolvendo a esfera de coordenação dos átomos de telúrio(II) e telúrio(IV) dos fragmentos iônicos, através de cálculos teóricos, demonstram pontos críticos de ligação típicos, com baixa densidade eletrônica, Laplaciano positivo e energia de densidade negativa ($H_{\text{rbc}}^{\text{rbc}}$), característicos de interações não covalentes *closed-shell* entre os átomos com massa atômica grande. Esses tipos de parâmetros topológicos caracterizam o comportamento tipicamente metálico dos átomos de telúrio, pois estes se comportam como ácidos de Lewis. As ligações Te-C apresentam uma contribuição covalente parcial devido às suas altas energias de interação, acima de -96 kJ/mol. As ligações telúrio-enxofre e telúrio-iodo apresentaram ser típicas ligações calcogênio de dualidade na natureza da interação, apresentando contribuições covalentes e eletrostáticas. A **Tabela 7** apresenta distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 4.

Tabela 7 - Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 4.

Contato	Distâncias de ligação	Energia (kJ/mol)	Contato	Distâncias de ligação	Ângulo (°)	Energia (kJ/mol)
Te1-C11	2,0811(1)	-109,6564	C21-Te2...I4'	3,7069(1)	172,200(2)	-7,5253
Te1-S1	2,6270(1)	-44,6898	Te2-I2...Te1	3,8441(1)	164,290(1)	-6,4782
Te1-S2	2,6800(1)	-39,3768	Te2-I3...I1'''	3,6532(1)	157,285(1)	-7,3603
Te2-C21	2,1458(1)	-96,1121				
Te2-I1	2,9190(1)	-32,4979				
Te2-I2	2,8943(1)	-49,6177				
Te2-I3	2,9392(1)	-32,1546				
Te2-I4	2,9584(1)	-29,1987				

Fonte: Elaborado pela autora.

A estrutura apresenta desordem nas fenilas e, assim foi escolhido arbitrariamente a posição fixa de uma fenila para melhor ilustração nas imagens. Este composto é o primeiro de sua classe e evidencia interações não covalentes, Te(1)...I(2) e I(1)...I(3'') com distâncias de 3,8441(1) e 3,6532(1) Å, energias de ligação de -6,4782 e -7,3603 Kcal/mol, entre o cátion telurônio e o ânion telurato, ao longo do eixo cristalográfico *c*, como demonstrado na **Figura 28** e **Figura 30**.

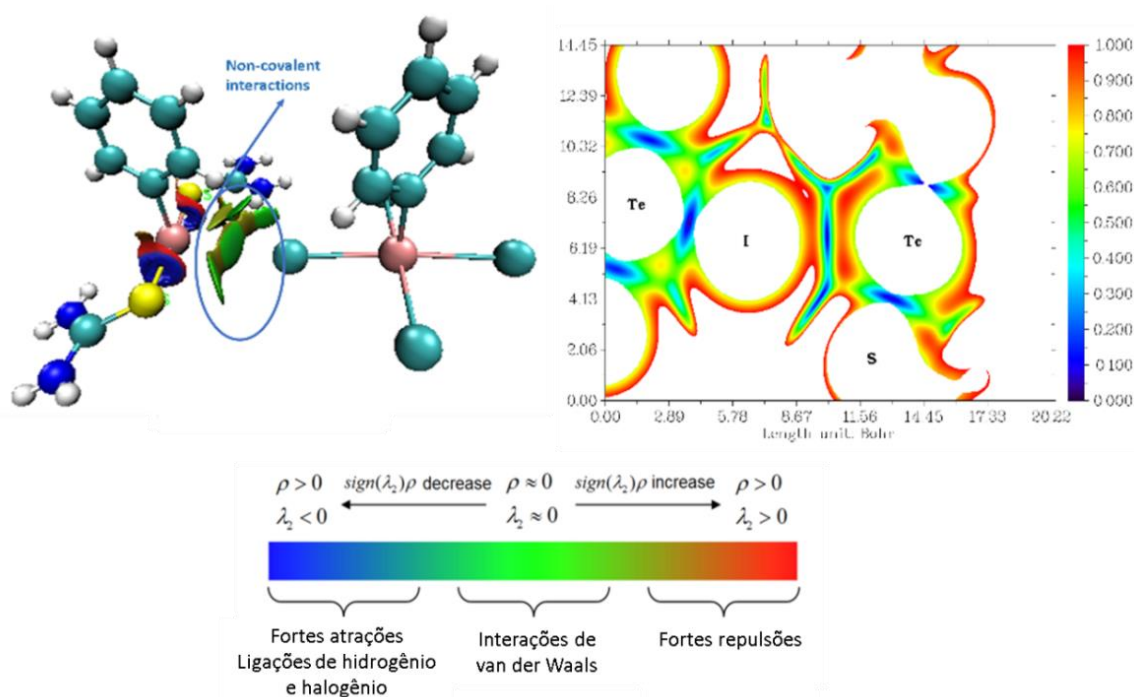
Figura 28 - Múltiplas interações de ligações secundárias evidenciadas no composto 4.

Fonte: Elaborado pela autora.

A análise de interação não covalente (NCI) também foi realizada para o composto 4, e corrobora a elucidação da natureza das interações entre cátions e ânions. Como pode ser observado na **Figura 29**, as interações Te(1)...I(2) são de

natureza eletrostática e podem ser caracterizadas como interações de van der Waals com caráter de ligações de halogênio conforme seu mapa NCI do gradiente de densidade reduzido 2D, que mostra a coloração azul para a interação Te...I, com energia de interação de -6,4782 kJ/mol.

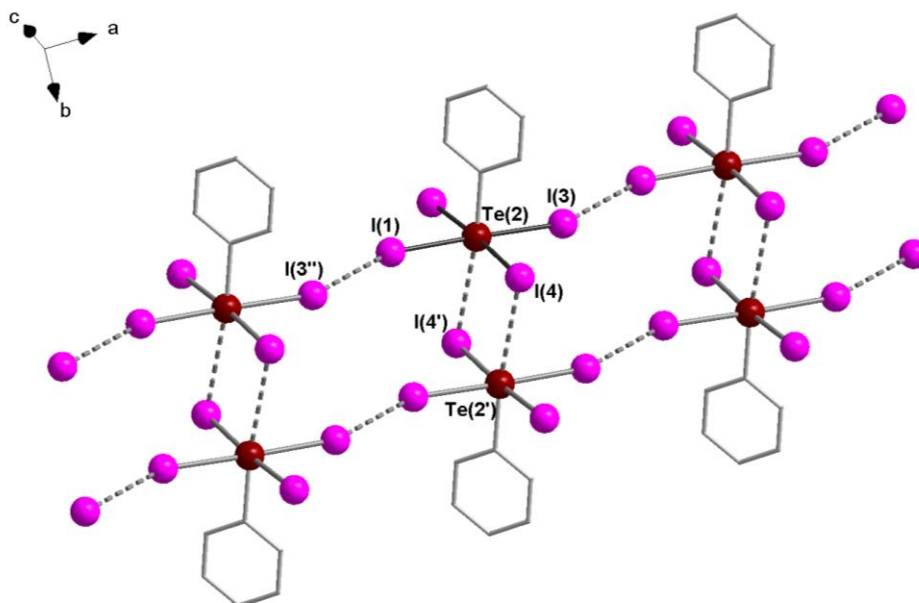
Figura 29: (a) Representação 3D das isosuperfícies NCI do gradiente de densidade reduzido (b) Representação 2D do plano Te-I, do gradiente de densidade reduzida para o composto 4.



Fonte: Elaborado pela autora.

Da mesma forma que o composto 2, os ânions teluratos do composto 4 se comportam como blocos de construção, $[\text{PhTeI}_4]^-$, que ligam cooperativamente via interações de ligações secundárias entre os átomos de telúrio e iodo com distâncias entre Te(2)...I(4') de 3,7069(1) Å, e energia de ligação de - 7,5253 kJ/mol para formar um agregado mais estável. Uma vez que os componentes individuais dos agregados se reconhecem, estes direcionam a construção do composto supramolecular através de ligações de halogênios, I(3)...I(1'') de 3,6532(1) Å com energia de - 7,3603 Kcal/mol, levando à formação de cadeias poliméricas auto-organizadas as quais são estendidas ao longo do eixo cristalográfico a, como pode ser observado na **Figura 30**.

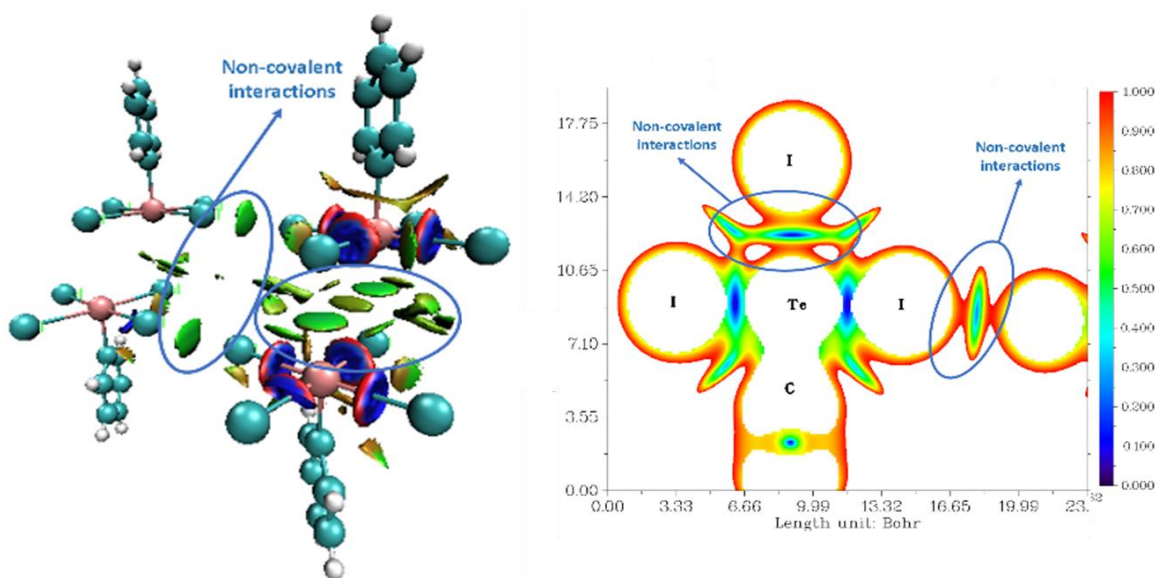
Figura 30: Projeção do arranjo supramolecular formado por interações não covalentes $\text{Te}(2)\cdots\text{I}(4')$ de 3,7069(1) Å e $\text{I}(1)\cdots\text{I}(3'')$ de 3,6532(1) Å entre os fragmentos $[\text{PhTeI}_4]^-$ ao longo do eixo cristalográfico *a*.



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise de interação não covalente (NCI), realizada para o fragmento do ânion telurato do composto 4, corrobora os dados obtidos em análise topológica da densidade eletrônica. A **Figura 31** exibe a natureza eletrostática das ligações envoltas no centro de telúrio(IV). Pelo gráfico de cores podemos classificar as ligação telúrio(IV)-iodo em azul, como fortes ligações de calcogênio com energias de interação que variam de -29 a -49 kJ/mol, demonstrando a existência de contribuições covalentes e eletrostáticas. As interações iodo⋯iodo são de natureza eletrostática, como sendo interações de van der Waals com caráter de ligações de halogênio e energias de interação de -7,3603 kJ/mol.

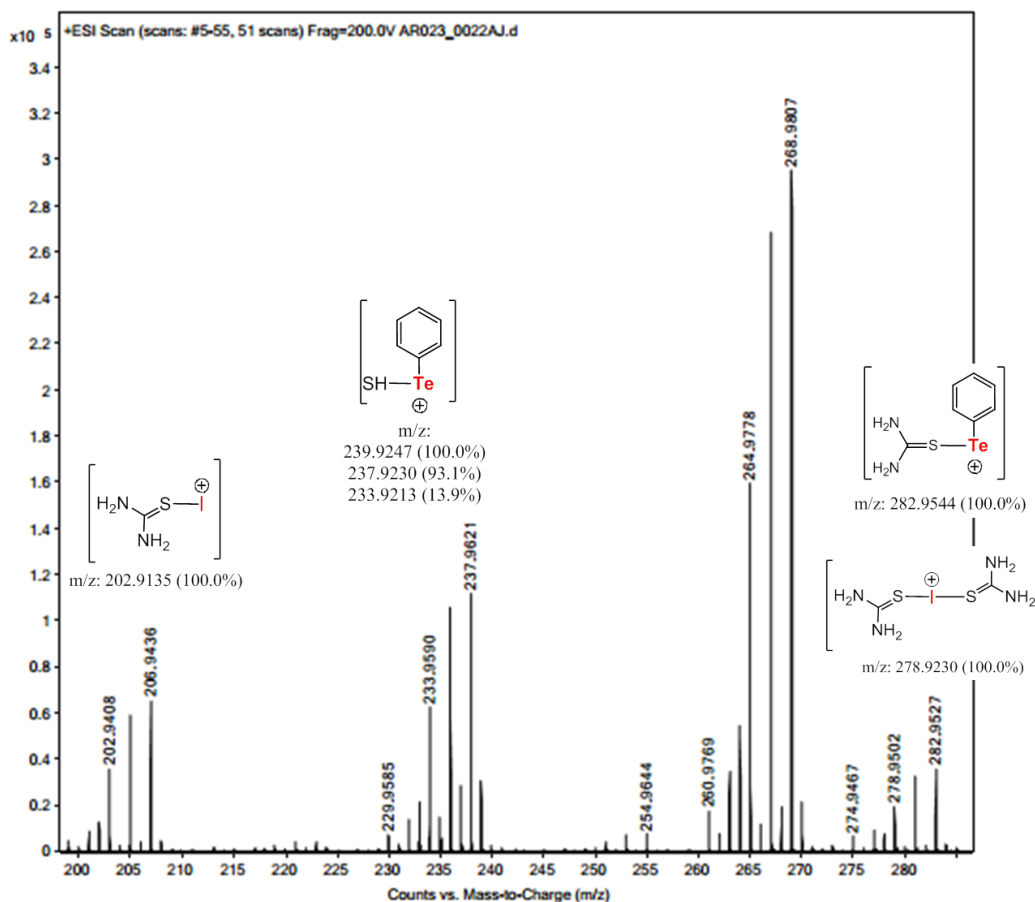
Figura 31 - (a) Representação 3D das isosuperfícies NCI do gradiente de densidade reduzido **(b)** Representação 2D do plano I-Te-I...I, do gradiente de densidade reduzida.



Fonte: Elaborada pela autora.

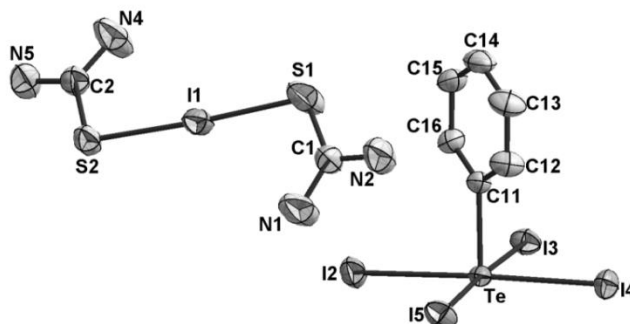
O composto 5 foi obtido como subproduto da reação para obtenção do composto 4, causado pelos excessos de tiourea e SnI_4 no meio. Observa-se que houve a formação de uma espécie rara de cátion iodônio que foi estabilizado por um ânion telurato, $[\text{I}(\text{tu})_2][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]$, sendo este o primeiro exemplo de sua classe. Essa mistura pode ser comprovada pelo espectro de massas de alta resolução, no qual conseguimos identificar uma série de fragmentos catiônicos importantes de ambos os complexos, conforme a **Figura 32**. Destaque para os fragmentos encontrados m/z 282,9527 $[\text{PhTe}(\text{tu})]^+$ referente à unidade catiônica do composto 4 e aos fragmentos da unidade catiônica do composto 5, m/z 278,9502 $[\text{I}(\text{tu})_2]^+$ e após a perda de uma molécula de tiourea em m/z 202,9436 $[\text{I}(\text{tu})]^+$.

Figura 32 - Espectro de massas de alta resolução evidenciando a mistura dos compostos 4 e 5.



O composto 5, $[\text{I}(\text{tu})_2][\text{PhTeI}_4]$, foi obtido após dois dias de lenta evaporação de solvente a partir da solução mãe, gerando cristais em forma de blocos vermelhos, aptos para a difração de raios X em monocristal. O complexo iônico 5, $[\text{I}(\text{tu})_2][\text{PhTeI}_4]$, cristaliza no sistema triclinico com o grupo espacial $P\bar{1}$ (Nº 2 – *International Tables for Crystallography*). Neste composto, o cátion iodônio é coordenado assimetricamente por dois ligantes tioureias (S(1)-I(1) 2,5912(1)Å e S(2)-I(1) 2,6415(1)Å) formando uma ligação quase linear de 177,027(2)° do fragmento S...I⁺...S, como pode ser observado na **Figura 33**. As distâncias e os ângulos de ligação são similares com os parâmetros estruturais dos compostos previamente reportados, nos quais as distâncias S-I variam entre 2,6 e 2,7 Å, e os ângulos entre 171° e 180° (KOSKINEN et al, 2014).

Figura 33 - Projeção da estrutura molecular do composto 5, $[I(tu)_2]^+[PhTeI_4]^-$ através de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%.



Fonte: Elaborado pela autora.

A formação dos íons I^- e I^+ são provenientes do SnI_4 que formam um complexo $[I^+(tu)_2]^+$. Normalmente esses complexos possuem um aumento no comprimento da ligação C=S, devido à grande capacidade doadora de elétrons da tiourea (HERBSTEIN; SCHWOTZER, 1984). Isso pode ser constatado nos comprimentos das ligações C1=S1 e C2=S2 de 1,6916(1)Å e 1,7212(1)Å, conforme a **Tabela 8**, que contempla distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 5.

Tabela 8 - Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 5.

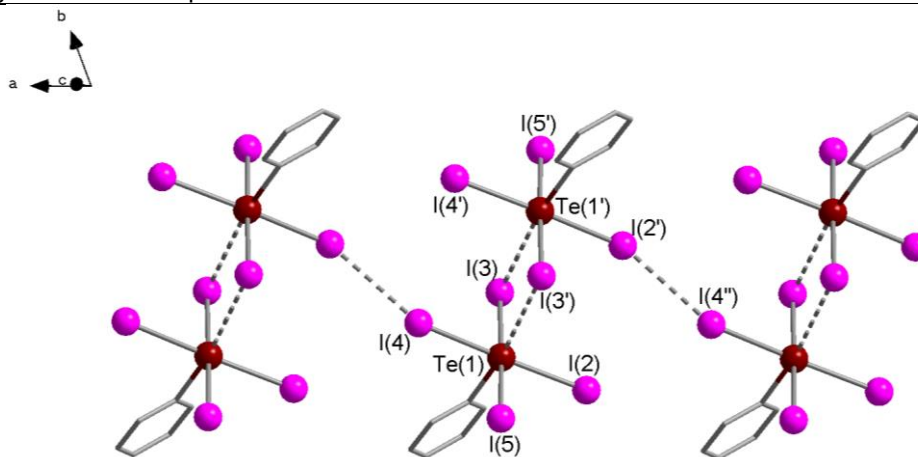
Contato	Distâncias de ligação	Energia (kJ/mol)	Contato	Distâncias de ligação	Ângulo (°)	Energia (kJ/mol)
I1-S1	2,5912(1)	-50,5738	C11-Te1...I(3')	3,7475(1)	147,008(1)	-7,1112
I1-S2	2,6415(1)	-47,3032	Te(1')-I(2')...I(4')	3,7241(1)	171,560(1)	-3,5968
Te1-C11	2,1487(1)	-95,8693				
Te1-I2	2,9573(1)	-31,5600				
Te1-I3	2,9435(1)	-32,4016				
Te1-I4	2,9289(1)	-32,9166				
Te1-I5	2,9257(1)	-33,5153				

Fonte: Elaborado pela autora.

A parte aniônica é formada por um átomo de telúrio central com o estado de oxidação IV, apresentando uma geometria de pirâmide de base quadrada. Ao considerar as interações de ligações secundárias para a geometria de coordenação secundária do ânion telurato, a geometria deste será octaédrica distorcida. Os fragmentos $[PhTeI_4]^-$ se conectam através de interações com comprimentos de ligações Te(1)...I(3') de 3,7241(1)Å e I(2)...I(4'') de 3,7475(1)Å, o qual é menor que a

soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos. Essas interações levam à formação de arranjos supramoleculares tridimensionais, formando cadeias pseudo-poliméricas as quais são estendidas ao longo do eixo cristalográfico *a*, conforme a **Figura 34**.

Figura 34 - Projeção da estrutura dimérica enfatizando as interações de ligações secundárias Te(1) ...I(3') de 3.7241(1)Å e I(2)...I(4'') de 3.7475(1)Å entre os fragmentos [PhTel₄]⁻ ao longo do eixo cristalográfico *a* do composto 5.



Fonte: Elaborado pela autora.

Já é conhecido que o ligante tioureia forma complexos de coordenação com a maioria dos metais de transição e o íon I⁺ se comporta de maneira similar aos cátions metálicos Ag⁺, Au⁺, Cu⁺ e Hg²⁺ (LIN; HOPE, 1971). Em 2014, Koskinen e colaboradores analisaram a força e a natureza das ligações de halogênio, em estado sólido, do composto [I(etu)₂]⁺, pelo método computacional da teoria quântica dos átomos em moléculas (QTAIM) (BADER, 1990). Os estudos computacionais indicaram que o contato S-I⁺ compreende uma dualidade da natureza dessa ligação, apresentando contribuições covalentes e eletrostáticas que se pode chamar de ligações de halogênio com natureza coordenativa. Isto é típico para ligações de halogênio fortes com grandes efeitos de transferência de carga.

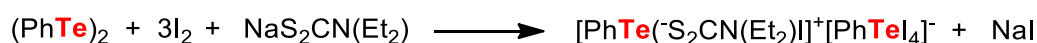
O mesmo comportamento foi observado para o composto 5, devido à similaridade estrutural com o fragmento catiônico, [I(tu)]⁺[PhTel₄]⁻. Os cálculos de DFT e QTAIM apontam que o átomo de iodo, S-I⁺-S, e o átomo de telúrio, [PhTel₄]⁻ são ácidos de Lewis e, assim, apresentam comportamento tipicamente metálico. As

ligações ao redor da esfera de coordenação desses átomos apresentam contribuições eletrostáticas e covalentes.

4.3. DISCUSSÃO DO COMPOSTO 6

A rica química estrutural dos compostos de telúrio com os ligantes 1,1-ditiolatos são devido à influência estereoquímica exercida pelos pares de elétrons solitários e a propensão do átomo de telúrio em aumentar seu número de coordenação formando interações de ligações secundárias Te...X. Todas essas características são refletidas no composto inédito 6, que representa o primeiro exemplo de sais complexos de ariltelúrio com ligante ditiocarbamato. Este composto foi sintetizado explorando o procedimento *one-pot* de acordo com o **Esquema 13**, no qual os intermediários, PhTeS₂CN(Et₂)I₂ e PhTel₃, foram gerados *in situ*. Após um dia, cristais em forma de blocos vermelhos escuros, aptos para a difração de raios X em monocristal foram obtidos. Esta substância cristaliza no grupo espacial *P2₁2₁2₁* (Nº 19 – *International Tables for Crystallography*) com o sistema cristalino ortorrômbico.

Esquema 13 - Rota sintética utilizada para o composto 6.

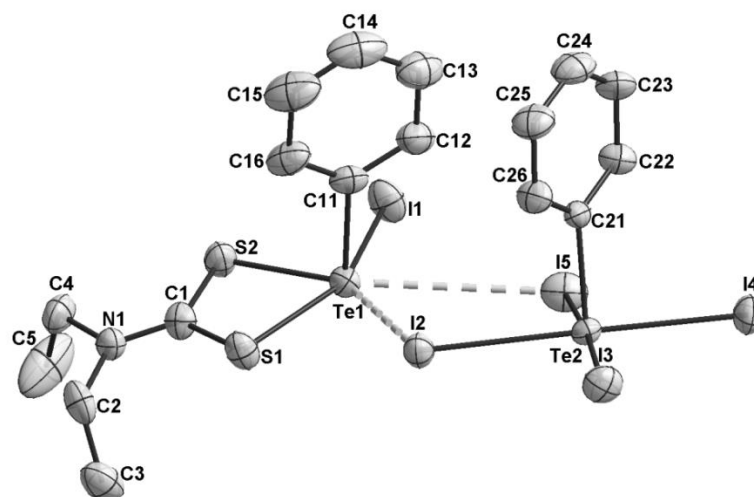


Fonte: Elaborado pela autora.

O composto iônico 6 contém uma parte catiônica inédita [PhTeS₂CN(Et₂)I]⁺ e uma porção aniônica [PhTel₄]⁻ na qual ambos os átomos de telúrio encontram-se no estado de oxidação IV, como pode ser observado na **Figura 35**. A geometria de coordenação primária do fragmento catiônico tem forma de gangorra, enquanto a geometria de coordenação secundária é baseada em um arranjo pseudo-pentagonal piramidal, no qual o grupo fenila e o par de elétrons isolados ocupam posições axiais ao plano pentagonal definido pelos ligantes ditiodietilcarbamato e um átomo de iodo, juntamente com as interações de ligações secundárias Te(1)...I(2) e Te(1)...I(5) com distâncias 3,8753(2) e 3,4506(1) Å, respectivamente. Não há a formação de arranjos supramoleculares tridimensionais por parte dos ânions telurolatos. Isso pode ter

como causa o aumento do volume estérico do ligante ditiocarbamato em comparação com o ligante tioureia.

Figura 35 - Projeção da estrutura molecular do composto 6, [PhTeS₂CN(Et₂)I][PhTeI₄], através de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%.



Fonte: Elaborado pela autora.

As duas distâncias de ligação C-S são ligeiramente diferentes, indicando deslocalização de cargas, como seria o esperado, C(1)-S(1) e C(1)-S(2) são de 1,7252(1) e 1,7517(1) Å, respectivamente. A ligação C-S mais curta significa que o átomo de enxofre está menos fortemente associado ao centro metálico, isso tem como consequência um aumento do comprimento da ligação telúrio-enxofre que está evidenciado pelas distâncias de ligação de S(1)-Te(1) e S(2)-Te(1) de 2,6042(1) e 2,4385(1) Å (HEARD, 2005), como pode ser observado na **Tabela 9**.

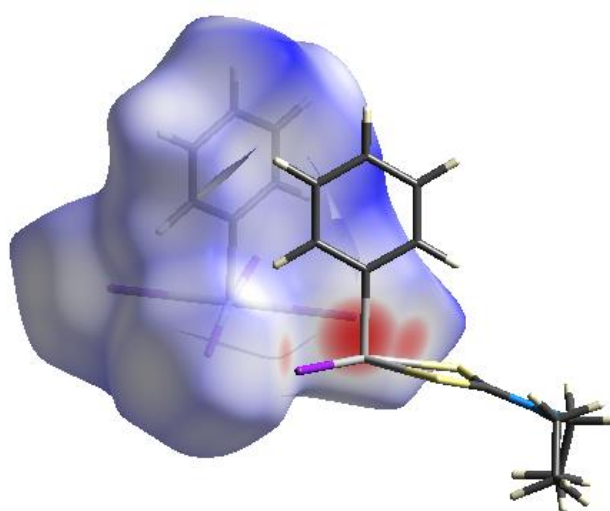
Tabela 9 - Distâncias, energias e ângulos de ligação selecionados para o composto 4.

Contato	Distâncias de ligação	Contato	Distâncias de ligação	Ângulo (°)
Te1-C11	2,1286(1)			
Te1-I1	2,8926(1)	Te2-I2...Te1	3,4506(1)	104,064(1)
Te1-S1	2,6042(1)	Te2-I5...Te1	3,8753(1)	96,146(1)
Te1-S2	2,4385(1)			
C1-S1	1,7252(1)			
C1-S2	1,7517(1)			
Te2-C21	2,1549(1)			
Te2-I2	2,9890(1)			
Te2-I3	2,9479(1)			
Te2-I4	2,8804(1)			
Te2-I5	2,9028(1)			

Fonte: Elaborado pela autora.

A **Figura 36** demonstra as fortes interações intramoleculares, representadas na coloração vermelha pela superfície de Hirshfeld, pela análise das interações Te(2)-I(2)⋯Te(1) e Te(2)-I(5)⋯Te(1) com distâncias de 3,4506 (1) e 3,8753(1) Å, e ângulos de 104,064(1) e 96,146(1)°. Podemos perceber o caráter não direcional dessas interações, no qual provoca uma investigação futura mais aprofundada dos orbitais que estão envolvidos nessas interações.

Figura 36 - Representação da superfície de Hirshfeld do composto 6, evidenciando fortes ligações de halogênios representadas pela coloração vermelha.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.4. DISCUSSÃO DOS ESPECTROS DE FT-IR E FT-RAMAN

4.4.1. Região de 4000-1700 cm⁻¹

As vibrações de estiramentos N-H, provenientes da tioureia, ocorrem entre 3500 e 3300 cm⁻¹. Aminas primárias geram duas bandas em aproximadamente 3400 e 3300 cm⁻¹. A banda em frequência mais alta no par se deve à vibração assimétrica, $\nu_{as}(N-H)$, enquanto a banda em frequência mais baixa resulta da vibração simétrica, $\nu_s(N-H)$. Porém, quando fortes ligações de hidrogênio estão presentes, o $\nu(N-H)$ é movido para uma frequência mais baixa, podendo ocorrer também um alargamento geral das bandas vibracionais (PAVIA et al, 2015).

Uma banda pode aparecer por volta de 3200 cm⁻¹ estando atribuída a uma harmônica da vibração do dobramento N-H e pode ser intensificada por uma

interação de ressonância de Fermi com o $\nu_s(\text{N-H})$. Além disso, o surgimento de bandas largas de baixa intensidade por volta de 3090 cm^{-1} , sugere evidências de osciladores N-H de ligações de hidrogênios. A tiourea livre apresenta três bandas de $\nu(\text{N-H})$ que aparecem em 3382 , 3278 e 3175 cm^{-1} . A **Tabela 10** contempla os principais estiramentos da região N-H (PAVIA et al, 2015; MORO et al, 2004).

Tabela 10 - Bandas FT-IR na região do estiramento N-H para os compostos 1,2,3,4 e 5;

Composto	1	2	3	4	5
$\nu_{as}(\text{N-H})$	3408	3359	3324	3355	3416
$\delta(\text{N-H})_{\text{Ressonância de Fermi}}$	3278	3263	3261	3260	3281
$\nu_s(\text{N-H})$	3192	3187	3161	3179	3101
$\nu(\text{N-H})_{\text{Ligação de hidrogênio}}$	-	3102	3105	3094	-

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ = deformação.
Fonte: Elaborado pela autora.

Os anéis aromáticos dos compostos apresentam várias bandas de absorção no espectro infravermelho, muitas das quais não têm valor diagnóstico. Os picos do estiramento C-H no carbono sp^2 , $\nu(\text{C-H})_{Ar}$, aparecem em valores maiores do que 3000 cm^{-1} . Posteriormente, duas bandas revelam-se na região entre 3000 e 2840 cm^{-1} equivalentes às bandas de absorção dos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupamentos metilas ligados ao anel, $\nu_{as}(\text{C-H})_{Alif}$ e $\nu_s(\text{C-H})_{Alif}$. Porém, ocasionalmente, essas bandas podem ser encobertas por estiramentos $\nu(\text{N-H})$ de alta intensidade, conforme ocorreu com o composto 3. A **Tabela 11** reúne as principais bandas na região dos estiramentos C-H (PAVIA et al, 2015).

Tabela 11 - Bandas FT-IR na região dos estiramentos C-H.

Composto	1	2	3	4	5	6
$\nu(\text{C-H})_{Ar}$	3052 3007	3069 3049 3012	-	3046 3008	3064 3042	3046
$\nu_{as}(\text{C-H})_{Alif}$	2968	2973	-	-	-	2991
$\nu_s(\text{C-H})_{Alif}$	2850	2848	-	-	-	2864

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico;
Fonte: Elaborado pela autora.

4.4.2. Região 1700-600 cm⁻¹

Em aminas primárias, a deformação N-H, $\delta(\text{N-H})$ aparece como uma banda de intensidade média para forte entre 1640 e 1560 cm⁻¹. O $\delta(\text{N-H})$ em compostos aromáticos frequentemente encobre as absorções C=C do anel que aparecem na faixa entre 1600 e 1400 cm⁻¹. A tioureia livre apresenta bandas de estiramentos C-N, $\nu(\text{C-N})$ em 1466 cm⁻¹ e estiramentos C-S, $\nu(\text{C-S})$, em 1079 cm⁻¹. Por vezes uma banda de deformação N-H fora do plano, $\delta(\text{N-H})_{\text{fp}}$, pode ser observada próximo a 800 cm⁻¹, causando o alargamento da região. Além disso, outras duas bandas surgem na região entre 900 e 690 cm⁻¹, as quais equivalem às bandas de deformação fora do plano do anel aromático, $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$. A **Tabela 12** reúne as principais bandas encontradas para estes sais complexos (PAVIA et al, 2015).

Tabela 12 - Principais bandas de absorção observadas no espectro de infravermelho dos compostos na região de 1700-600 cm⁻¹.

Composto	1	2	3	4	5	6
$\delta(\text{N-H})$	1628	1618	1623	1613	1603	-
	1610	1604	1608	1603		-
$\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$	1589	1569	1567	1568	1572	1570
	1452	1509	1521	1496	1500	1546
	1434	1452	1504	1430	1420	1459
	1414	1432	1421	1407		1451
		1406	1402			1432
$\nu(\text{C-N})$	1471	1469	1469	1469	1470	1469
$\nu(\text{C-S})$	1089	1089	1081	1086	1089	1081
$\delta(\text{C=C-H})_{\text{fp}}$	731	728	721	722	728	727
	679	675	682	675	678	674

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ = deformação.
Fonte: Elaborado pela autora.

4.4.3. Região de 600-30 cm⁻¹

Os modos vibracionais da ligação carbono-telúrio são observados em números de onda abaixo de 600 cm⁻¹. Os compostos obtidos apresentaram $\nu(\text{Te-C})$ na faixa entre 590 e 420 cm⁻¹, estando de acordo com compostos já descritos na literatura como, por exemplo, o composto TeMe_2 que apresentou o $\nu(\text{Te-C})$ em 526 cm⁻¹ (HAYWARD, HENDRA, 1969). Um trabalho sistemático realizado por Alía e colaboradores (1999) sobre complexos de telúrio(II) do tipo $\text{Te}(\text{tu})_2\text{X}_2$, empregando a espectroscopia FT-Raman, revela bandas de $\nu(\text{Te-S})$ na região de 232 cm⁻¹, e $\nu(\text{Te-}$

l) de 139 cm^{-1} (ALÍA et al, 1999). Os compostos obtidos apresentaram $\nu(\text{Te-S})$ na faixa de 241 a 230 cm^{-1} .

Outro composto com estiramentos análogos aos complexos inéditos é o TeMe_2I_2 que exibe duas bandas referentes ao estiramento telúrio-iodo para os espectros de infravermelho e Raman. O primeiro estiramento no espectro de infravermelho aparece em uma região com número de onda maior, referente ao $\nu(\text{Te-I})_{\text{as}}$, 144 cm^{-1} e o segundo $\nu(\text{Te-I})_{\text{s}}$ em 116 cm^{-1} . As mesmas bandas aparecem no espectro Raman em $\nu(\text{Te-I})_{\text{as}}$ 148 cm^{-1} e $\nu(\text{Te-I})_{\text{s}}$ 116 cm^{-1} . O estiramento assimétrico telúrio-bromo, $\nu(\text{Te-Br})_{\text{as}}$ revela-se na região de 159 cm^{-1} para o composto TeMe_2Br_2 (MCWHINNIE, PATEL, 1972). Na **Tabela 13** podemos observar alguns estiramentos encontrados para os compostos analisados.

Tabela 13 - Bandas de FT-IV e FT-Raman previamente selecionadas na região de 600 a 30 cm^{-1} .

Composto	1		2		3		4	5	6	
	I.V.	Raman	I.V.	Raman	I.V.	Raman	Raman	Raman	I.V.	Raman
$\nu(\text{C-Te})_{\text{ass}}$	540	554	537	-	532	-	563	-	545	-
$\nu(\text{C-Te})_{\text{s}}$	448	452	448	480	446	465	463	420	447	426
$\nu(\text{Te-S})$	234	233	235	241	238	237	235	-	239	230
$\nu(\text{I-S})$	-	-	-	-	-	-	-	218	-	-
$\delta(\text{S-Te-S})$	-	-	-	-	-	-	162	-	198	198
$\nu(\text{Te-X})_{\text{ass}}$	158	167	129	-	-	-	-	-	136	-
$\nu(\text{Te-X})_{\text{s}}$	114	107	111	112	115	93	102	107	109	115

Fonte: Elaborada pela autora.

Os compostos 4 e 5 foram analisados por microscopia Raman do cristal original da reação. O composto 4 exibiu bandas de $\nu(\text{Te-S})$ e $\delta(\text{S-Te-S})$ em 235 cm^{-1} e 162 cm^{-1} que caracterizaram o cátion telurônio. Para o composto 5, pode ser atribuído um estiramento iodo-enxofre, muito importante, que caracteriza o cátion iodônio, $\nu(\text{I-S})$ em 218 cm^{-1} (HENDRA, SADASIVAN, 1965). Para ambos os compostos pode ser observado $\nu(\text{C-Te})$ e $\nu(\text{Te-I})$ provenientes do ânion telurato $[\text{PhTeI}_4]^-$.

4.5. DISCUSSÃO DOS ESPECTROS DE RMN DE ^{125}Te PARA OS COMPOSTOS 1,2,3 E 4:

Na literatura não são descritos muitos estudos sobre RMN de ^{125}Te para os sais complexos contendo telúrio catiônico e aniônico, simultaneamente. Lang e colaboradores (2006) obtiveram um composto análogo, $[\text{MesTe}(\text{etu})]^+[\text{MesTeBr}_2]^-$, que pode ser utilizado como parâmetro de comparação. Este complexo apresentou dois sinais de RMN de ^{125}Te . Os autores sugerem que este composto apresenta algum tipo de equilíbrio dinâmico em solução, ocorrendo até uma possível formação de espécies de Te^{IV} devido ao sinal bastante desblindado em δ 1395,7 ppm. À medida que o outro sinal pode ser atribuído à espécie catiônica de Te^{II} que apresentou um sinal em δ 1032 ppm (LANG et al, 2006).

O espectro de RMN de ^{125}Te obtido em solução para o composto 1 também exibe dois picos. O sinal situado na região de menor frequência ao redor de δ 1188,15 ppm é atribuído ao $\text{Te}(\text{II})$ da espécie catiônica $[\text{MesTe}(\text{tu})]^+$, enquanto que o sinal em campo mais baixo, em δ 1490,86 ppm, pode estar relacionado a espécies de $\text{Te}(\text{IV})$ como revela o sinal muito desblindado.

O composto 2 apresenta diferente comportamento em solução. Este mostra um único sinal em δ 1122,87 ppm que pode estar vinculado ao fragmento $[\text{MesTe}(\text{tu})]^+$, pois quando o experimento é realizado para outro padrão comparativo $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhTeI}_4]$, nenhum sinal para o ^{125}Te é obtido. O mesmo ocorre para o composto 4, que apresenta um único sinal em δ 1126,85 ppm, o qual pode ser atribuído ao fragmento catiônico $[\text{PhTe}(\text{tu})_2]^+$. O composto 3 apresenta um único sinal em δ 833,80 ppm, que está de acordo com alguns exemplares já descritos na literatura como, por exemplo, $[\text{PhTe}(\text{etu})\text{I}(\text{etu})\text{TePh}][\text{PhTeI}_4]$ que apresenta um sinal em δ 864 ppm (LANG et al, 2005).

5. CONSIDERAÇÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Considerando os objetivos preliminarmente propostos e, analisando os resultados obtidos no decorrer deste trabalho, realizou-se a síntese e elucidação estrutural de seis compostos inéditos de haletos de ariltelúrio e pode-se concluir que:

- Foi possível efetuar a síntese de dois compostos inéditos com grupamentos orgânicos assimétricos no qual os átomos de telúrio exibem diferentes funções, como cátion e ânion, além de apresentar estados de oxidação mistos, de fórmula geral $[\text{MesTe}^{\text{II}}(\text{tu})][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{X}_4]$;

- A tentativa de inovar na síntese desses derivados ao utilizar tetraiodeto de estanho como agente de oxidação brando para a geração de novas espécies iônicas a partir do composto $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{tu})\text{I}]$ (3) permitiu o surgimento de dois novos compostos inéditos $[\text{PhTe}^{\text{II}}(\text{tu})_2][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]$ (4) e $[\text{I}(\text{tu})_2][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]$ (5), com destaque para a formação de uma rara espécie de cátion iodônio;

- O composto $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{S}_2\text{CNEt}_2][\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{I}_4]$ (6) é o primeiro sal complexo de uma nova classe de derivados de ariltelúrio com os ligantes ditiocarbamatos, com destaque para a formação da espécie catiônica inédita $[\text{PhTe}^{\text{IV}}\text{S}_2\text{CNEt}_2]^+$.

- Estudos de DFT e subsequentes estudos de análise topológicas da distribuição da densidade eletrônica no estado sólido em função das análises por difração de raios X para os compostos 1 a 5, indicaram o caráter metálico do átomo de telúrio e a dualidade da natureza das ligações de calcogênio, nas quais apresentam contribuições covalentes e eletrostáticas. Foi revelado, também, que as unidades $[\text{PhTeI}_4]^-$ se auto organizam através de interações não covalentes, com contribuições de forças de van der Waals com características de ligações de halogênios fracas;

Em razão dos resultados apresentados, as propostas de continuação estão relacionadas à: - melhoria das caracterizações dos compostos 4,5 e 6; – projetar uma rota sintética para isolar apenas o composto 5; - realizar estudos de DFT para o composto 6, a fim de investigar a natureza das interações, e também analisar a influência dos orbitais f no átomo de telúrio(IV) da porção catiônica.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. MATERIAL E MÉTODOS

6.1.1. Aspectos Gerais

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura (ARMAREGO; PERRIN, 1998). Os compostos sintetizados foram purificados adequadamente. A avaliação preliminar da pureza dos materiais de partida sintetizados foi realizada através da determinação do ponto de fusão, espectroscopia Raman ou espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Alguns dos experimentos foram conduzidos sob atmosfera protetora com gás inerte de argônio. Procedimentos de cristalização foram realizados sob condições normais.

6.1.2. Análise elementar

A análise elementar (C, H, N) dos compostos foi realizada em um analisador elementar Heraeus vario EL (Elementar Analysensysteme, GnbH), pertencente à Universidade Livre de Berlim (Freie Universität, Berlin).

6.1.3. Espectroscopia de infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho foram obtidos em um Microscópio FTIR, marca Bruker, modelo LUMOS, equipado com acessório para ATR de cristal de germânio e objetiva de 8x com uma janela espectral de 4000 a 600 cm^{-1} . O espectrômetro FTIR (modelo VERTEX 70 equipado com acessório para ATR de cristal de diamante, Bruker), foi utilizado para medidas na região de 600 a 30 cm^{-1} , pertencentes à Universidade Federal de Santa Maria.

6.1.4. Espectroscopia Raman

As medidas por espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker SENTERRA equipado com uma câmera CCD resfriada

termoeletricamente (Bruker / Andor, 1024x256 pixels), acoplada a microscópio Olympus (BX-51). Os espectros foram produzidos usando uma linha de laser de 785 nm (laser de diodo) e uma linha de laser de 532 nm (laser de diodo) que foram focados nas amostras por uma lente objetiva 50x Olympus (NA 0,75) ou por uma lente objetiva 20x Olympus (NA 0,40). As potências do laser foram mantidas em valores que evitavam a degradação das amostras. Em todos os casos, inspeções visuais das amostras e comparações de espectros obtidos com diferentes potências de laser foram realizadas para garantir que as amostras não fossem afetadas pela iluminação dos lasers. O aparelho está localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

6.1.5. Ponto de fusão

Os pontos de fusão dos compostos foram determinados em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPF-301 pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria.

6.1.6. Espectrometria de massas de ionização por eletrospray (IES-EM)

As análises de espectrometria de massas foram realizadas em um Equipamento Agilent 6210 ESITOF, no modo IES+ (ionização por eletrospray detecção de fragmentos catiônicos e aniônicos), pertencente à Universidade Livre de Berlim (Freie Universität, Berlin).

6.1.7. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os dados espectrais de ressonância magnética nuclear foram obtidos através de um espectrômetro Bruker Avance III 600 pertencente à Universidade Federal de Santa Maria utilizando tetrametilsilano e ditelureto de difenila como referências.

6.1.8. Difração de Raios X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais dos compostos 1 a 5 foram realizadas no difratômetro Bruker D8 Venture, radiação de Mo K α (0,71073Å), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). As estruturas foram resolvidas por métodos diretos com o programa SHELXS-2015 e os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas SHELXL-2015 por meio de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F2 com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides (SHELDRICK, 2008). 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 realizadas através do programa DIAMOND (BRANDEBURG, PUTZ, Crystal and Molecular Structure Visualization, versão 4.5.3).

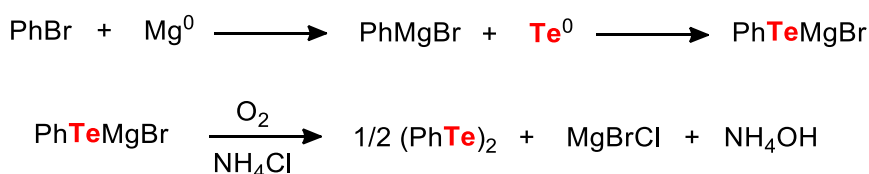
6.1.9. DFT e QTAIM

O cálculo da teoria do funcional da densidade (DFT) e a análise topológica subsequente da distribuição da densidade eletrônica baseada na teoria quântica do átomo em moléculas (QTAIM) foram realizadas nas geometrias experimentais de raios X de compostos 1 ao 5. O cálculo de ponto único foi realizado no nível de teoria da DFT usando o funcional wB97DX no pacote de programas Gaussian-09. A descrição da interação intermolecular realizada usando os conjuntos de bases LANL2DZ com potencial de núcleo efetivo (ECP) com átomos S, Te, I e Br. Análise QTAIM foi realizada usando o programa Multiwfn, incluindo a análise não covalente baseada no gradiente de densidade reduzida.

6.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.2.1. Síntese dos Materiais de Partida

Esquema 14 - Rota sintética utilizada para a preparação do (PhTe)₂.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em balão de 300 mL com três bocas, previamente flambado, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, foi adicionado magnésio ativado (1,45 g; 60mmol) em 100 mL de THF anidro, e uma ponta de espátula de cristais de iodo elementar. Em seguida, foi feita a adição lenta de bromobenzeno (9,42 g; 60 mmol) através de um funil de adição de líquidos com leve aquecimento para o início da reação. Após o consumo do magnésio (a solução foi gradualmente tornando-se acinzentada), telúrio elementar (7,65 g; 60 mmol) foi adicionado em porções através de um funil de adição de sólidos, mantendo-se o sistema em refluxo brando.

Após a adição total do telúrio, a mistura permaneceu sob agitação por mais 60 min, à temperatura ambiente. Posteriormente, o sistema foi submetido à agitação em sistema aberto para oxidação. Em seguida, foi realizada a neutralização da reação com solução saturada de NH₄Cl, conforme o **Esquema 14** acima. A mistura foi extraída com éter etílico e o solvente foi removido através de rotaevaporação, resultando um óleo de coloração vermelha escura. O material foi recristalizado através da adição de etanol resfriado e os cristais vermelhos de ditelureto de difenila obtidos foram secos sob alto-vácuo. Rendimento: 75% (8,60 g) baseado no bromobenzeno utilizado; Ponto de fusão: 63-65°C.

O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção do ditelureto de bis(2,4,6-trimetilbenzeno). Alternativamente, utilizou-se de brometo de 2,4,6-trimetilbenzeno e o rendimento obtido do (MesTe)₂ foi de 78% (11,6g); Ponto de fusão: 124-127°C.

6.2.2. Síntese do composto [MesTe(tu)][PhTeBr₄] (1).

A um balão de 50 mL com duas bocas, previamente flambado, sob atmosfera protetora de argônio, com uma solução contendo (MesTe)₂ (0,1 mmol; 0,049 g) em 15mL de éter anidro, resfriado com banho de gelo, foi adicionado bromo (0,4 mmol; 0,064g) e em seguida foi adicionado (PhTe)₂ (0,1 mmol; 0,040g) e, por fim, a tioureia (0,2 mmol; 0,015 g). Percebeu-se a mudança da coloração vermelha para marrom escuro e posterior precipitação do produto. O banho de gelo permanece durante as 3 horas de reação. O precipitado foi recristalizado em clorofórmio (50%) e éter (50%), obtendo-se cristais aptos para a difração de Raios X em monocristal.

Propriedades para o composto 1: Substância cristalina marrom escura; {[MesTe(tu)][PhTeBr₄]} (847,22 g mol⁻¹); Rendimento de 70% (0,058 g; 0,068 mmol) baseado no (PhTe)₂ utilizado. P.F.: 151°C. IV: $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$: 3408, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$: 3192, $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$: 3052, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$:2968, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$:2850, $\delta(\text{N-H})$: 1628, $\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$: 1452, $\nu(\text{C-N})$: 1471, $\nu(\text{C-S})$: 1089; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$: 731, 679, $\nu_{\text{as}}(\text{C-Te})$: 540, $\nu_{\text{s}}(\text{C-Te})$: 448, $\nu_{\text{as}}(\text{Te-Br})$: 158, $\nu_{\text{s}}(\text{Te-Br})$: 114. ESI⁺ MS (m/z): 325.0019 [MesTe(tu)]⁺; 526.6183 [PhTeBr₄]⁻. ¹²⁵Te RMN (600 MHz, DMSO-d₆) $\delta(\text{ppm})$: 1490,86; 1188,15.

6.2.3. Síntese do composto [MesTe(tu)][PhTel₄] (2).

A um balão de 50 mL com duas bocas, previamente flambado, sob atmosfera protetora de argônio, com uma solução contendo (MesTe)₂ (0,1 mmol; 0,049 g) em 15mL de clorofórmio anidro, resfriado com banho de gelo, foi adicionado I₂ (0,1 mmol; 0,025g) e observou-se o escurecimento da reação. Em seguida, foi adicionada a tioureia (0,2 mmol; 0,015 g), ocorrendo a mudança da coloração da solução para vermelha escura e, por fim, foi adicionado o PhTel₃ (0,2mmol; 0,117g), levando à formação do produto na forma de um precipitado marrom escuro. O banho de gelo permanece durante as 3 horas de reação. O precipitado foi recristalizado em clorofórmio (50%) e éter (50%), obtendo-se cristais aptos para a difração de raios X em monocristal.

Propriedades para o composto 2: Substância cristalina marrom escura; {[MesTe(tu)][PhTel₄]} (1035,22 g mol⁻¹); Rendimento de 77,3% (0,08 g; 0,0772 mmol) baseado no (PhTe)₂ utilizado. P.F.: 142°C. IV: $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$: 3359, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$: 3187, $\nu(\text{C-}$

H)_{Ar}: 3069, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$: 2973, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$: 2848, $\delta(\text{N-H})$: 1618, $\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$: 1509, $\nu(\text{C-N})$: 1469, $\nu(\text{C-S})$: 1089; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$: 728, 675, $\nu_{\text{as}}(\text{C-Te})$: 554, $\nu_{\text{s}}(\text{C-Te})$: 452, $\nu(\text{Te-S})$: 233, $\nu_{\text{as}}(\text{Te-I})$: 167, $\nu_{\text{s}}(\text{Te-I})$: 107. ESI⁺ MS (m/z): 325.0023 [MesTe(tu)]⁺, 714.5589 [PhTel₄]⁻. ¹²⁵Te RMN (600 MHz, DMSO-d₆) $\delta(\text{ppm})$: 1122,87. Análise elementar (amostra preparada em éter): Teórico - N: 2,71%; C: 18,56%; S: 3,10% H: 1,95%. Experimental - N: 2,68%; C: 18,32%; S: 3,03% H: 1,89%.

6.2.4. Síntese do composto PhTe(tu)I (3).

Em um balão de 50 mL contendo uma solução de (PhTe)₂ (0,1 mmol; 0,040 g) em 15 mL de éter, em atmosfera inerte, sob banho de gelo, foi adicionado I₂ (0,1 mmol; 0,025 g). Percebe-se que a solução vermelha se tornou marrom escuro e observou-se o aparecimento de um precipitado preto. Posteriormente, adicionou-se a tiourea (0,2 mmol; 0,015 g), o precipitado foi solubilizado e a solução tornou-se laranja. O banho de gelo permanece durante as 3 horas de reação. Após alguns minutos, observou-se a formação de um precipitado amarelo. Este precipitado foi recristalizado em uma mistura de acetona (70%) com éter (20%), no qual se obteve cristais laranjas aptos para a difração de raios X em monocristal.

Propriedades para o composto 3: Substância cristalina laranja; PhTe(tu)I (407,79 g mol⁻¹). Rendimento de 85% (0,067 g; 0,16 mmol) baseado no (PhTe)₂ utilizado. P.F.: 92°C. IV: $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$: 3324, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$: 3161, $\delta(\text{N-H})$: 1623, $\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$: 1521, $\nu(\text{C-N})$: 1469, $\nu(\text{C-S})$: 1081; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$: 721, 682, $\nu_{\text{as}}(\text{C-Te})$: 532, $\nu_{\text{s}}(\text{C-Te})$: 446, $\nu(\text{Te-S})$: 238, $\nu_{\text{s}}(\text{Te-I})$: 115. ESI⁺ MS (m/z): 282,9550 [PhTe(tu)]⁺. ¹²⁵Te RMN (600 MHz, Acetona-d₆) $\delta(\text{ppm})$: 833,80. Análise elementar: Teórico - N: 6,87%; C: 20,62%; S: 7,86 H: 2,22%. Experimental - N: 6,87%; C: 20,85%; S: 7,929 H: 2,256%.

6.2.5. Síntese dos compostos [PhTe(tu)₂][PhTel₄] (4) e [I(tu)₂][PhTel₄] (5).

Em um balão de 50 mL contendo uma solução de (PhTe)₂ (0,1 mmol; 0,040 g) em 10 mL de éter anidro, em atmosfera inerte sob banho de gelo, foi adicionado I₂ (0,1 mmol; 0,025 g). Percebeu-se que a solução vermelha se tornou marrom escuro e observou-se o aparecimento de um precipitado preto. Em seguida, adicionou-se tiourea em excesso (0,4 mmol; 0,030g), o precipitado solubilizou-se e a solução se

tornou laranja. Após esta etapa foi adicionado um excesso de SnI₄ (0,2 mmol; 0,125g) e então a solução mudou de coloração para vermelha, verificando-se o surgimento de um precipitado marrom escuro, o banho de gelo permaneceu durante as 3 horas de reação. Essa rota sintética levou à formação de dois produtos que geraram cristais vermelhos e foram caracterizados por difração de raios X em monocristal. Houve rendimento total da reação de 61% baseado no (PhTe)₂ utilizado, porém não foi possível identificar a porcentagem de cada produto na mistura.

Tabela 14 - Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os compostos 1 e 2.

Composto	1	2
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₀ Br ₄ N ₂ STe ₂	C ₁₆ H ₂₀ I ₄ N ₂ STe ₂ .CHCl ₃
Massa molar (g/mol)	847.24	1154.57
Temperatura (K)	293(2)	100(2)
Radiação, λ (Å)	Mo Kα; 0.71073	Mo Kα; 0.71073
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P1
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	8.3358(4)	9.4561(4)
b (Å)	12.6004(6)	9.5040(4)
c (Å)	21.8885(11)	17.3670(7)
α (°)	90°	82.5190(10)
β (°)	90°	75.6790(10)
γ (°)	90°	76.8450(10)
Volume (Å ³)	2299.05(19)	1468.07(11)
Z; Densidade calculada (mg/cm ³)	4; 2.445	2; 2.612
Coefficiente de Absorção linear (mm ⁻¹)	9.584	6.547
F(000)	1566	1040
Tamanho do cristal (mm)	0.504 x 0.204 x 0.178	0.228 x 0.194 x 0.121
Região de varredura angular θ (°)	2.465 a 30.576	2.428 a 30.590
Região de varredura dos índices	-11 ≤ h ≤ 9 -16 ≤ k ≤ 18 -31 ≤ l ≤ 31	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -24 ≤ l ≤ 24
Números de reflexos coletados	30241	39379
Números de reflexos independentes	7019 [R(int) = 0.0568]	9000 [R(int) = 0.0368]
Integralidade da pesquisa	99.9 %	99.9 %
Dados/ restrições/ parâmetros	7019/ 0/ 230	9000 / 0 / 281
Goodness-of-fit em F ²	1.032	1.027
Índices R finais [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0264 wR ₂ = 0.0594	R ₁ = 0.0245 wR ₂ = 0.0513
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0.0288 wR ₂ = 0.0601	R ₁ = 0.0335 wR ₂ = 0.0540
Parâmetro de estrutura absoluta	0.075(8)	
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1.227 e -1.304	0,851 e -1,181

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

Fonte: Elaborado pela autora.

Propriedade: Substância cristalina vermelha, estável; {[PhTe(tu)₂][PhTel₄]} (1069,26 g mol⁻¹). IV: $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$: 3355, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$: 3179, $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$: 3046, $\delta(\text{N-H})$: 1613, $\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$: 1568, $\nu(\text{C-N})$: 1469, $\nu(\text{C-S})$: 1086; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$: 722, 675, $\nu_{\text{as}}(\text{C-Te})$: 563, $\nu_{\text{s}}(\text{C-Te})$: 463, $\nu(\text{Te-S})$: 235, $\delta(\text{S-Te-S})$: 162, $\nu_{\text{s}}(\text{Te-I})$: 102. ESI⁺ MS (m/z): 281,95 [PhTe(tu)]⁺; 714,5624 [PhTel₄]⁻. ¹²⁵Te RMN (600 MHz, DMSO-d₆) $\delta(\text{ppm})$: 1126,85.

Propriedade: Substância cristalina vermelha, estável; {[I(tu)₂][PhTel₄]} (991,46 g mol⁻¹). IV: $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$: 3416, $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$: 3101, $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$: 3064, $\delta(\text{N-H})$: 1603, $\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$: 1572, $\nu(\text{C-N})$: 1470, $\nu(\text{C-S})$: 1089; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$: 728, 678, $\nu_{\text{s}}(\text{C-Te})$: 420, $\nu(\text{I-S})$: 218, $\nu_{\text{s}}(\text{Te-I})$: 107. ESI⁺ MS (m/z): 278,9505 [I(tu)₂]⁺; 202,9408 [I(tu)]⁺.

6.2.6. Síntese do composto [PhTeS₂CN(Et₂)I][PhTel₄] (6).

Em um balão de 50 mL contendo uma solução de (PhTe)₂ (0,1 mmol; 0,040 g) em 10 mL de metanol, em sistema aberto ao ar, foi adicionado I₂ (0,3 mmol; 0,076 g). Percebeu-se que a solução vermelha se tornou marrom escuro e então observou-se o aparecimento de um precipitado preto. Em seguida, dietilditiocarbamato de sódio trihidratado (0,05 mmol; 0,011 g) foi adicionado e então o precipitado solubilizou-se e a solução se tornou vermelha. Após alguns minutos, foi observado o aparecimento de um precipitado vermelho. Após um dia, a solução mãe apresentou cristais vermelhos escuros, aptos para a difração de raios X em monocristal.

Propriedade: Substância cristalina vermelha; {[PhTeS₂CN(Et₂)I][PhTel₄]} (1192,19 g mol⁻¹). Rendimento de 68% (0,081g; 0,067 mmol) baseado no (PhTe)₂ utilizado. P.F.: 149°C. IV: $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$: 3046; $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$: 2991; $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Alif}}$: 2864; $\nu(\text{C=C})_{\text{Ar}}$: 1570, $\nu(\text{C-N})$: 1469; $\nu(\text{C-S})$: 1081; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})$: 727, 674, $\nu_{\text{as}}(\text{C-Te})$: 545, $\nu_{\text{s}}(\text{C-Te})$: 447, $\nu(\text{Te-S})$: 239, $\delta(\text{S-Te-S})$: 198, $\nu_{\text{as}}(\text{Te-I})$: 136, $\nu_{\text{s}}(\text{Te-I})$: 109.

Tabela 15 - Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os compostos 3, 4, 5 e 6.

Composto	3	4	5	6
Fórmula empírica	C ₇ H ₉ IN ₂ STe	C ₁₄ H ₁₈ l ₄ N ₄ S ₂ Te ₂	C ₈ H ₁₃ l ₅ N ₄ S ₂ Te	C ₁₇ H ₂₀ l ₅ NS ₂ Te ₂
Massa molar (g/mol)	407.72	1069.26	991,44	1192.19
Temperatura (K)	120(2)	100(2)	296(2)	297(2)
Radiação, λ (Å)	Mo Kα; 0.71073	Mo Kα; 0.71073	Mo Kα; 0.71073	Mo Kα; 0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Ortorrômbico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P1	P1	P2 ₁ 2 ₁
Dimensões da cela unitária				
a (Å)	6.7354(2)	9.3382(3)	9.1675(3)	8.9778(5)
b (Å)	10.6942(4)	12.0132(5)	11.6928(4)	13.2857(7)
c (Å)	15.6336(5)	13.5701(5)	11.8817(4)	23.6654(11)
α (°)	90	83.2110(10)	66,6640(10)	90
β (°)	92.995(1)	71.3010(10)	75,5580(10)	90
γ (°)	90	73.9450(10)	71,5270(10)	90
Volume (Å ³)	1124.55(6)	1384.99(9)	1097,92(6)	2822.7(3)
Z; Densidade calculada (mg/cm ³)	4; 2.408	2; 2.559	2; 2,999	4; 2.805
Coefficiente de Absorção linear (mm ⁻¹)	5.530	6.723	8,571	7.689
F(000)	744	952	876	2120
Tamanho do cristal (mm)	0,132x0,170x0,20 4	0,146x0,234x0,28 4	0,504x0,204x0,178 4	0,035x0,068x0,148 4
Região de varredura angular θ (°)	3.231 a 30.552	2.430 a 30.549	2,199 a 30,554	2.305 a 30.601
Região de varredura dos índices	-7 ≤ h ≤ 9 -15 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 22	-13 ≤ h ≤ 13 -17 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 13 -16 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 19 -33 ≤ l ≤ 33
Números de reflexos coletados	15679	27360	37472	76779
Números de reflexos independentes	3439	8443	6700	8659
Integralidade da pesquisa	[R(int) = 0.0223]	[R(int) = 0.0232]	[R(int) = 0.0277]	[R(int) = 0.0692]
Dados/ restrições/ parâmetros	99.6 % 3439/ 0/ 125	99.5 % 8443/ 0/ 305	99.5% 6700/0/181	99.9 % 8659/ 0/ 246
Goodness-of-fit em F ²	1.052	1.189	1.029	1.008
Índices R finais [I>2σ (I)]	R ₁ = 0.0139 wR ₂ = 0.0284	R ₁ = 0.0283 wR ₂ = 0.0670	R ₁ = 0.0277 wR ₂ = 0.0624	R ₁ = 0.0138 wR ₂ = 0.0390
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0.0172 wR ₂ = 0.0291	R ₁ = 0.0348 wR ₂ = 0.0695	R ₁ = 0.0389 wR ₂ = 0.0670	R ₁ = 0.0636 wR ₂ = 0.0447
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0.473 e -0.545	2.627 e -1.685	1.851 e -1.371	0.672 e -0.812

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

Fonte: Elaborado pela autora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcock N.W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**; 15(C): 1-58.
- Alía, J.M. et al, *J. Mol. Struct.* **1999**; 508, 51–58.
- Bader, R. F. W.; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893.
- Beckmann, J. et al, *Angew Chemie.* **2007**;46 (43):8277-8280.
- Bleiholder C. et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**; 128: 2666-2674
- Brandenburg, K.; Putz, H.; “*Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization*”, – Crystal Impact GbR, Bonn/ Alemanha.
- Casagrande G.A. et al,; *Inorganica Chim Acta.* **2011**; 365 (1): 492-495.
- Casagrande G.A. et al,; *J Organomet Chem.* **2006**; 691(19):4006-4011.
- Casagrande G.A., *Tese de doutorado*, UFSM, **2007**.
- Chadha R. K. et al,; *Can. J. Chem.* **1984**, 62: 32-35.
- Chivers T.; Laitinen R.S.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**; 44 (7):1725-1739.
- Comasseto J. V.; Barrientos-Astigarraga R. E., *Aldrichimica. Acta*, **2000**, 33, 66.
- Cozzolino A.F. et al; *Coord. Chem. Rev.* **2011**; 255 (11-12).
- Detty M.R.; Logan M.E.; *Adv. Phys. Org. Chem.* **2004**; 39 (04):79-145.
- Devillanova, F. A.; *Perspectives N. Handbook of Chalcogen Chemistry*, **2007**.
- Du Mont W. W. et al,; *J Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2007**; 4 (32): 3483-3485.
- Engman L. et al., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* **2004**; 179: 285–292.
- F. H. Herbstein and W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2367.
- Faoro E. et al,; *Inorg. Chem.* **2009**; 48 (11):4607- 4609.
- Fonseca, R. J., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2017**.
- Foss O.; Hauge S.; *Acta Chem. Scand.* **1959**; 13: 2155 - 2156.
- Foss O.; Husebye S.; *Acta Chem. Scand.* **1966**; 20 (1):132-142.
- Foss O.; Maroy K.; *Acta Chem. Scand.* **1966**; 20 (1): 123-131.
- Greenwood N.N.; Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, 2^oed., Butterworth-Heinemann, Oxford, Boston, **1998**.
- Haiduc I.; *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 1, Elsevier Ltd., Oxford, UK, **2004**.
- Haiduc I.; King B.R.; Newton G. M.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 301-326
- Hauge S.; Vikane O., *Acta Chem. Scand A*, **1983**, 37, 723
- Hayward G. C., Hendra, P. J. *J. Chem. Soc.* **1969**, (A), 1760-1764.
- Heard P.J.; *Main Group Dithiocarbamate Complexes*, **2005**. Vol 53.

- Hendra, N. Sadasivan, *Spectrochim. Acta.* **1965**, 21, 1127.
- Hirva P. et al., *CrystEngComm.* **2014**;2.
- Housecroft C. E. and Sharpe A. G., *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Ltd., 4th ed, **2012**
- Housecroft C. E.; Sharpe A. G.; *Química inorgânica* – 4. ed. – Rio de Janeiro : LTC, **2013**
- Husebye S.; et al. *Cryst. Struct. Commun.* **1995**; 51(9): 1870-1875.
- Ibers J. *Nature Chemistry*, Vol 1, September **2009**.
- Koskinen L et al., *CrystEngComm.* **2014**;2.
- Krebs B., Ahlers F., *Developments in Chalcogen-Halide Chemistry*. Academic Presb, Germany, Vol 35; **1990**.
- Laitinen R.S.; *CrystEngComm.* **2016**; 18 (24):4538-4545.
- Laitinen R.S.; et al, *CrystEngComm.* **2016**; 18(24): 4538-4545.
- Laitinen R.S.; Oilunkaniemi R.; *Encycl Inorg Bioinorg Chem.* **2011**.
- Lang E. S., et al., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2092.
- Lang E. S., et al., *Anorg. Allg. Chem.* **2004**: 717-721.
- Lang E.S., et al.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1401-1404;
- Lang E.S., et al; *Zeitschrift fur Anorg und Allg Chemie.* **2003**; 629 (2):215-218.
- Lang E.S., et al.; *Eur J. Inorg. Chem.* **2006**: (5):958-964.
- Lang E.S., et al.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**: 1524-1527.
- Lang E.S.; et al.; *J. Organomet. Chem.* **2006**; 691(1-2): 59-64.
- Ledesma G.N. et al.; *Inorg Chem Commun.* **2004**; 7(4): 478-480.
- Majeed Z.; et al.; *J.Organomet. Chem.*, 539, **1997**, 257-262
- Macchi P, Sironi A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**; 239.
- McWhinnie W.R., Patel M.G. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1972**;(2):199-202.
- Minoura M, et al.; *Angew. Chem.* **1996**; 108 (22): 2827-2829.
- Minoura M, et al.; *Heteroat Chem.* **2001**; 12 (5): 380-384.
- Miyasato M. et al.; *Chem - A Eur J.* **2004**;
- Moro A.C. et al.; *Eclética Química.* **2004**; 29(1):57-61.
- Oliveira, B. G.; et al., *Química Nova.* **2010**; 33, 1155–1162.
- P. Schulz, G. Klar, *Z. Naturforsch.*, **1975**, 30 b, 40.
- Pauling, L.; *Cornell University Press*: Nova York, **1939**.
- Perrin, D.; Armarego, W. L., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^o ed., Pergamon

Press, Oxford, EUA, **1988**.

Petragnani, N. *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press, Londres, Inglaterra **1994**.

Petragnani, N., Stefani, H., *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press, Londres, **2007**.

Rudd M., et al, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem.* **2006**; 181 (9): 2023-2035.

Sadekov I.D.; Minkin V.I, *Russ. Chem. Rev.* **1995**; 64 (6):491-522.

Santos S.S.; Schulz L. E.; Manzoni de Oliveira G.; *J. Organomet Chem.* **2007**; 692 (14): 3081-3088.

Sasamori T., et al., *Heteroatom Chemistry.* **2011**; 52: 405 – 411.

Schulz P., Klar G., *Z. Naturforsch.* **1975**, 30 b, 40.

Schuyler A., U.S. *Geological Survey*, Mineral Commodity Summaries, January **2018**

Sheldrick, G. M. *Acta. Crystallogr. Sect. A:* **2008**, A64, 112.

Steed J.W. et al., *Definition and Emergence of Supramolecular.*; **2012**.

Sudha N.; Singh H.B., *Coord. Chem. Rev.* **1994**; 135-136(C):469-515.

Taylor P., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* **2014**; 37-41.

Thavornyutikarn P., McWhinnie W. R., *J. Organometal. Chem.*, **1973**, 50; 135-143.

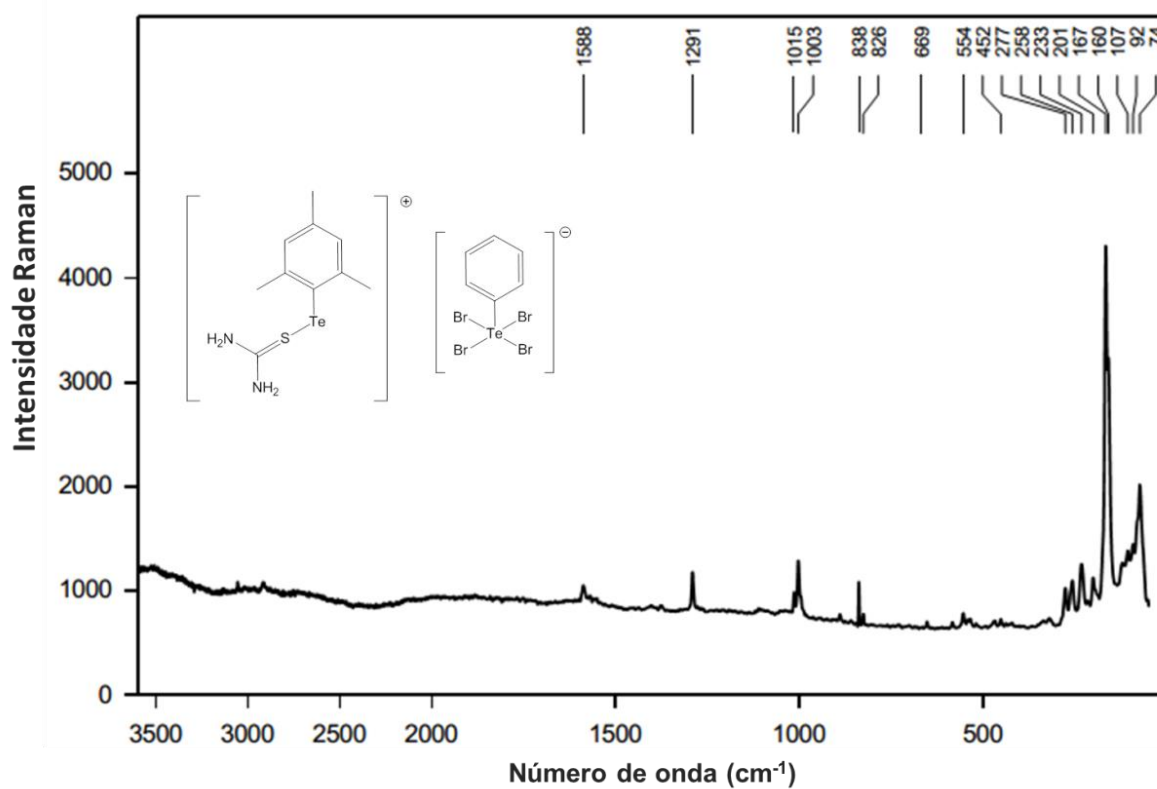
Tiekink E.R.T.; Zukerman-Schpector J., *Coord. Chem. Rev.* **2010**; 254(1-2):46-76.

Vikane O.; Hauge S., *Acta Chem. Scand A.* **1988**: 87-93.

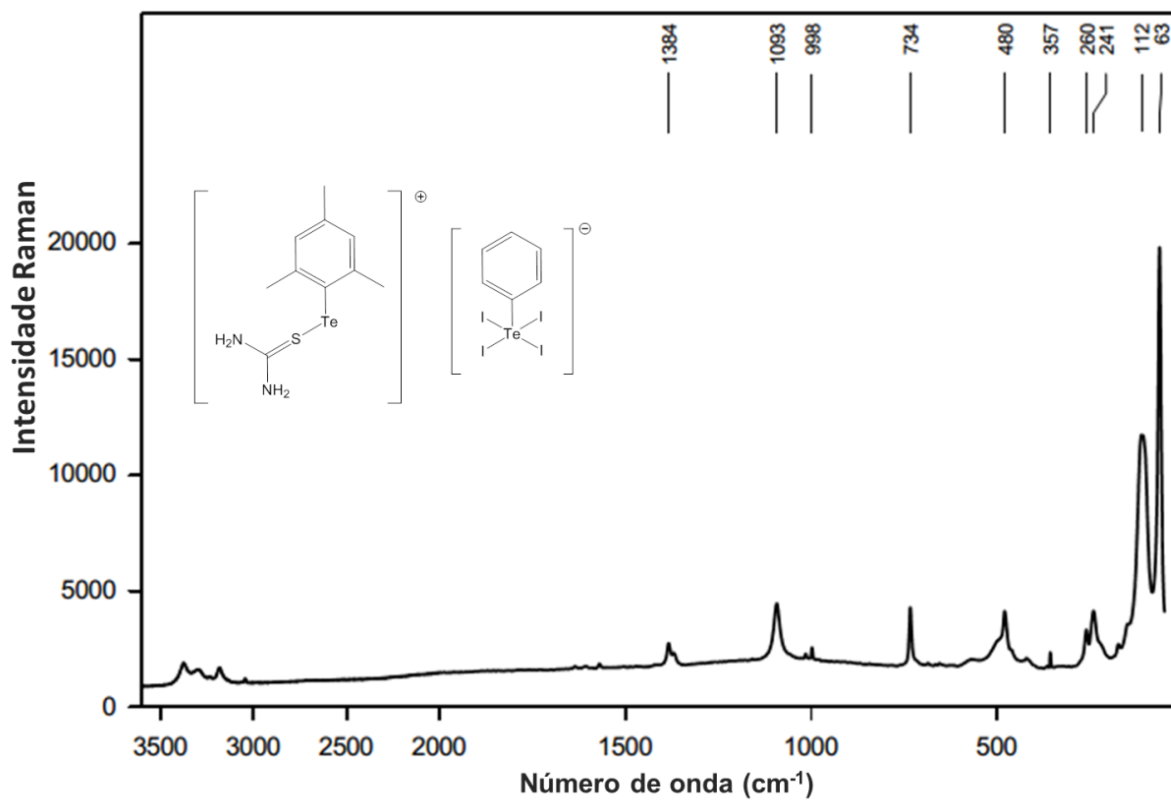
Wohler F.; Liebig A.; *Chem.* **1840**; 35, 111.

ANEXO A – ESPECTROS DE FT-RAMAN

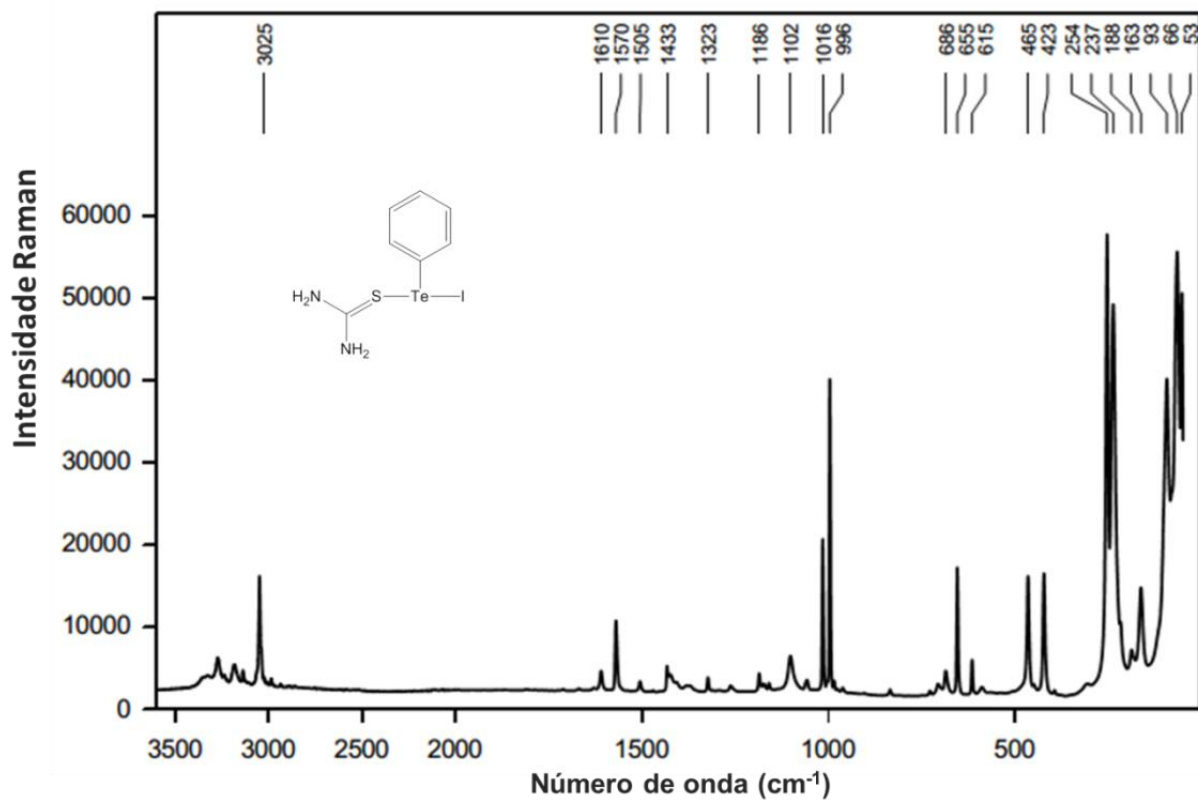
ANEXO A1 - ESPECTRO FT-RAMAN DO COMPOSTO 1, ELABORADO ATRAVÉS DO LASER 532NM COM 60 SEGUNDOS DE EXPOSIÇÃO, 5 MW DE POTÊNCIA E 3 COADIÇÕES.



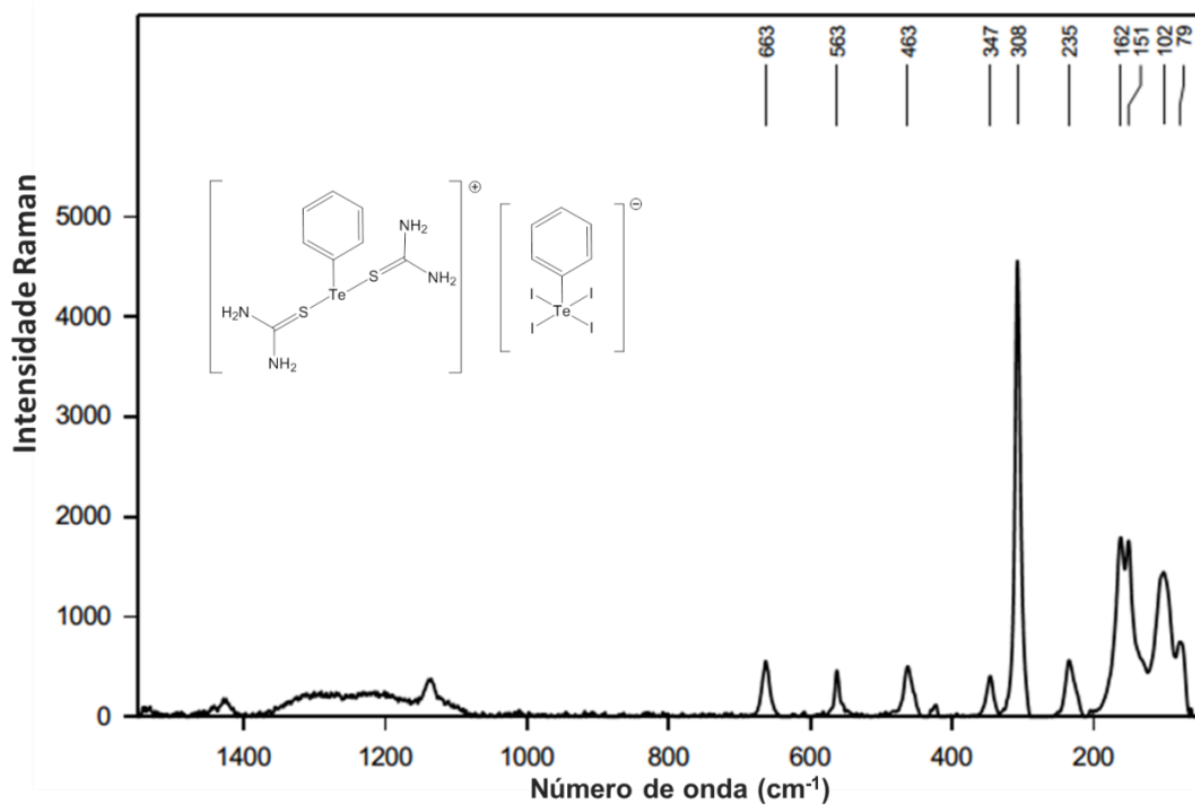
ANEXO A2: ESPECTRO RAMAN DO COMPOSTO 2, ELABORADO ATRAVÉS DO LASER 532NM COM 20 SEGUNDOS DE EXPOSIÇÃO, 5 MW DE POTÊNCIA E 3 COADIÇÕES



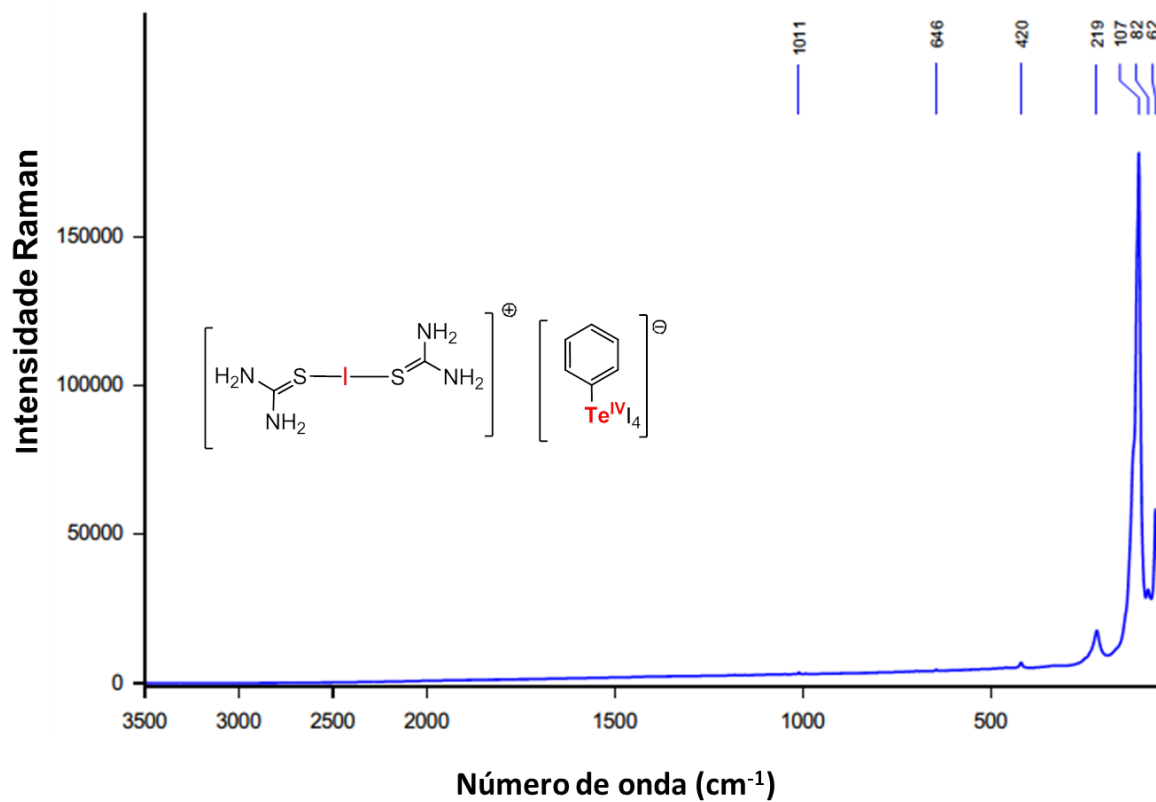
ANEXO A3: ESPECTRO RAMAN DO COMPOSTO 3, ELABORADO ATRAVÉS DO LASER 532NM COM 20 SEGUNDOS DE EXPOSIÇÃO, 5 MW DE POTÊNCIA E 3 COADIÇÕES



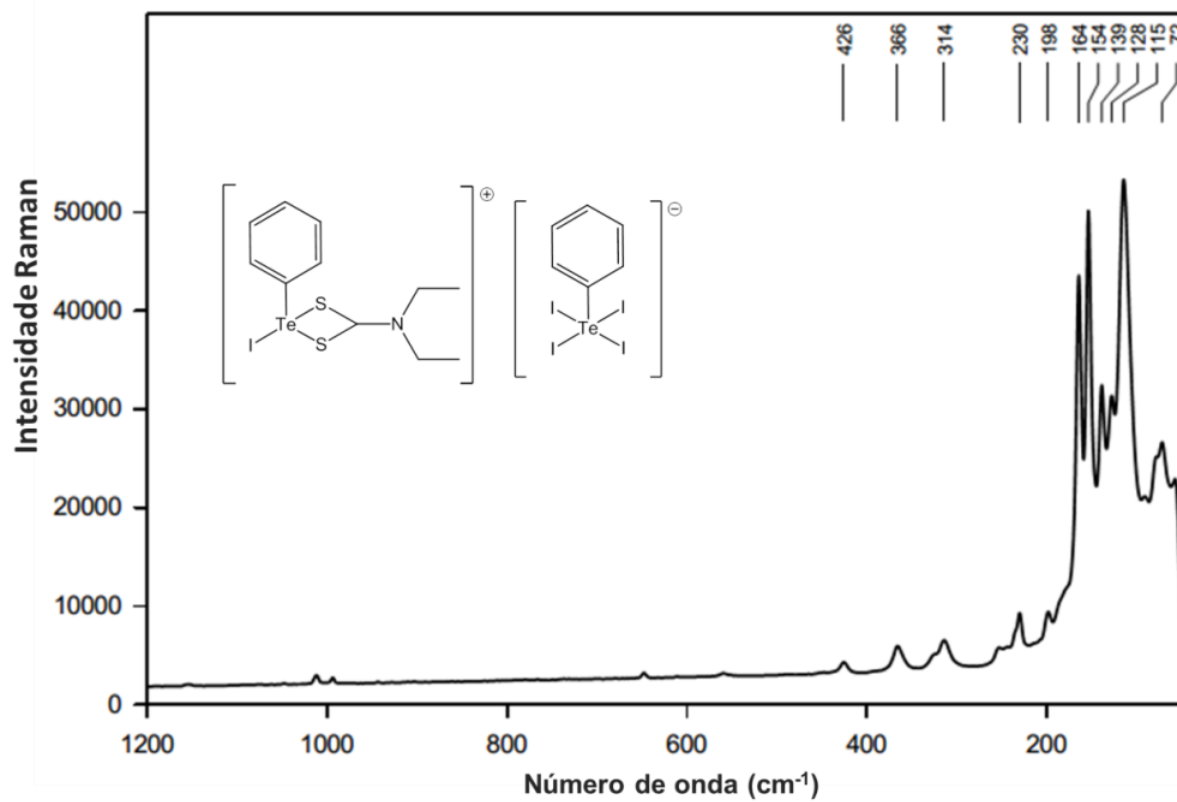
ANEXO A4: ESPECTRO RAMAN DO COMPOSTO 4, ELABORADO ATRAVÉS DO LASER 532NM COM 20 SEGUNDOS DE EXPOSIÇÃO, 5 MW DE POTÊNCIA E 3 COADIÇÕES



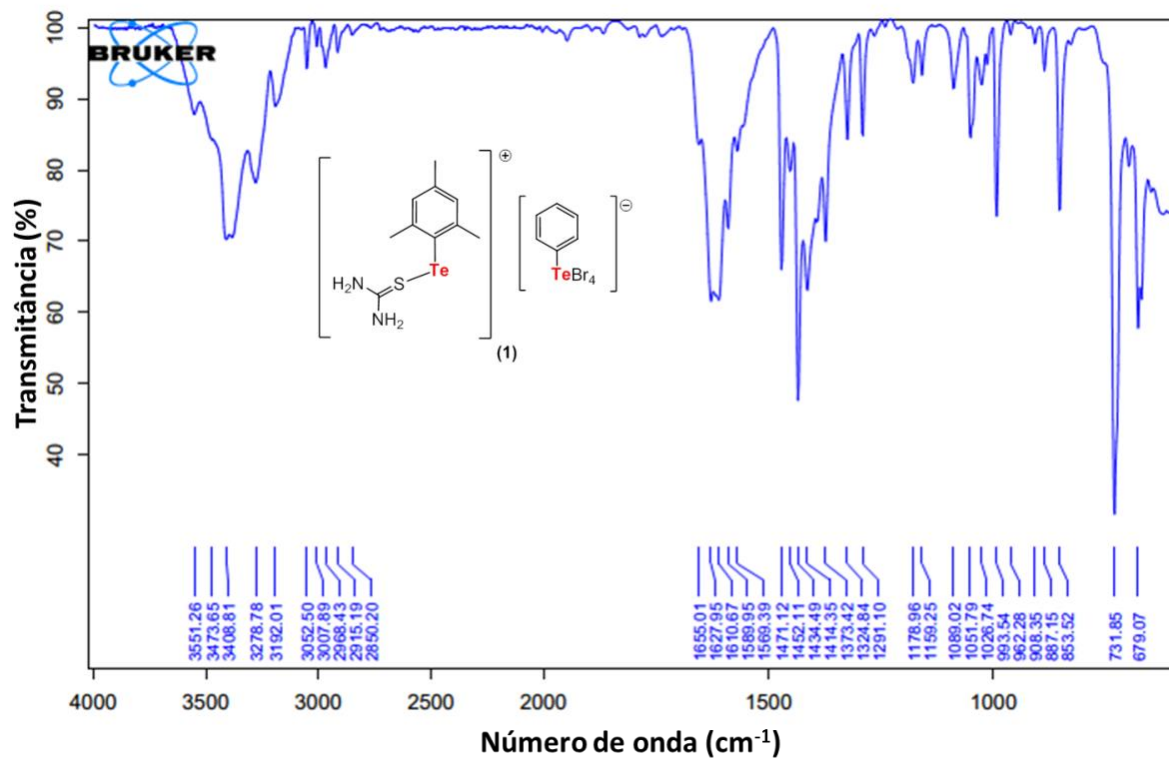
ANEXO A5: ESPECTRO RAMAN DO COMPOSTO 5, ELABORADO ATRAVÉS DO LASER 785NM COM 15 SEGUNDOS DE EXPOSIÇÃO, 1 MW DE POTÊNCIA E 3 COADIÇÕES

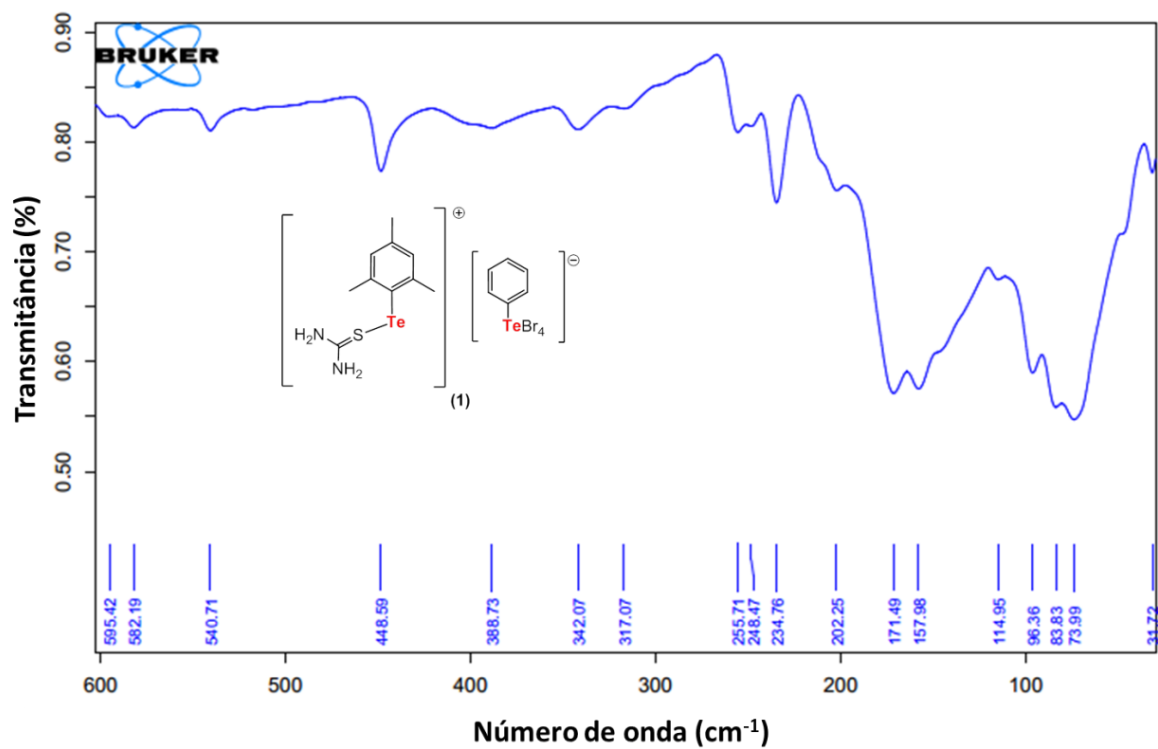


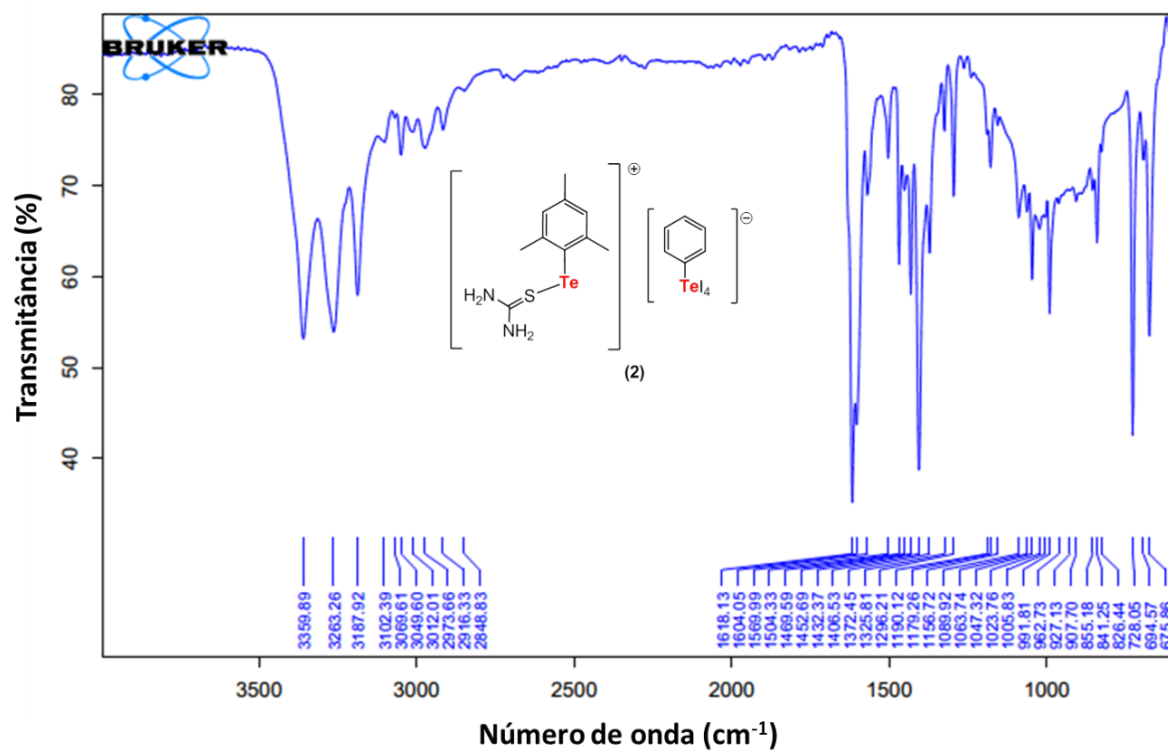
ANEXO A6: ESPECTRO RAMAN DO COMPOSTO 6, ELABORADO ATRAVÉS DO LASER 532NM COM 20 SEGUNDOS DE EXPOSIÇÃO, 5 MW DE POTÊNCIA E 3 COADIÇÕES

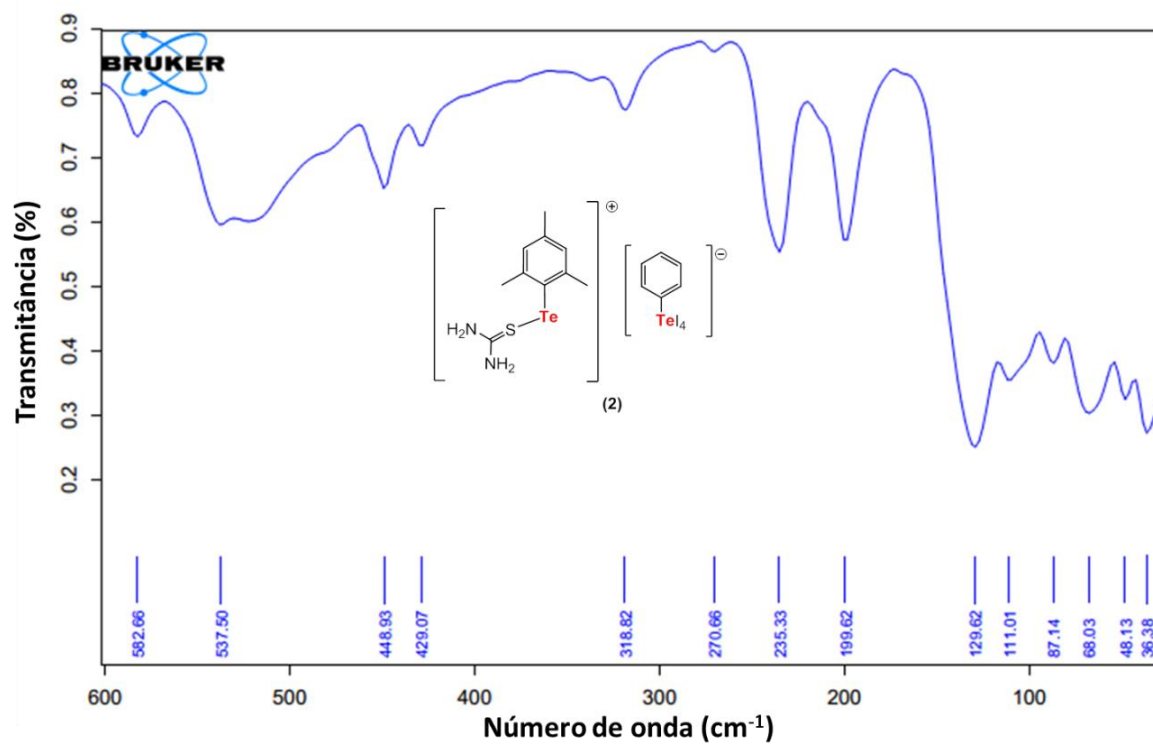


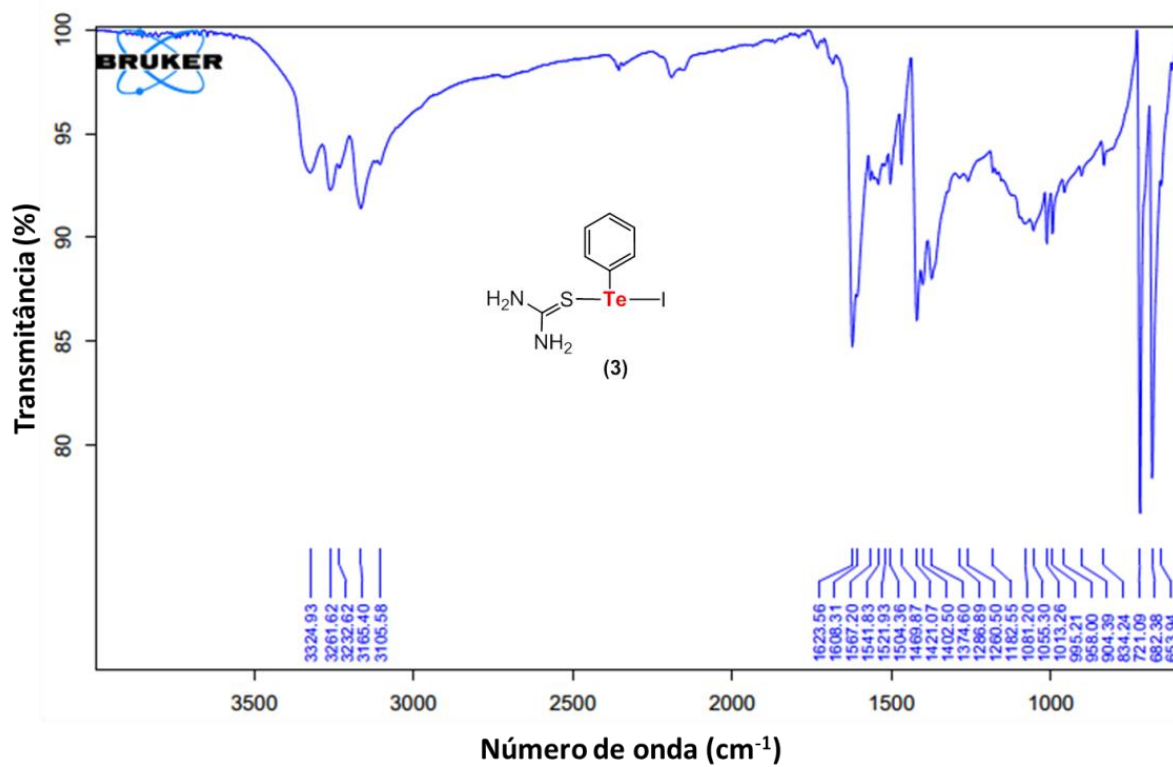
ANEXO B – ESPECTROS DE FT-INFRAVERMELHO

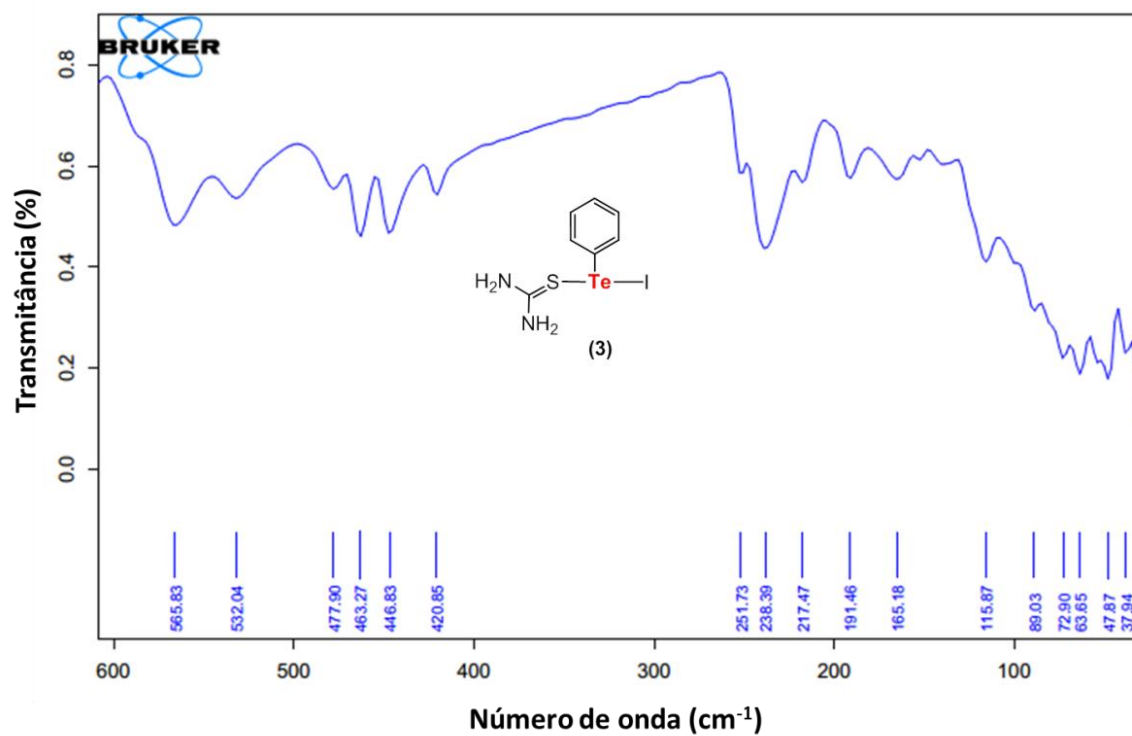
ANEXO B1: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 1, NA REGIÃO DE 4000-600 cm^{-1} .

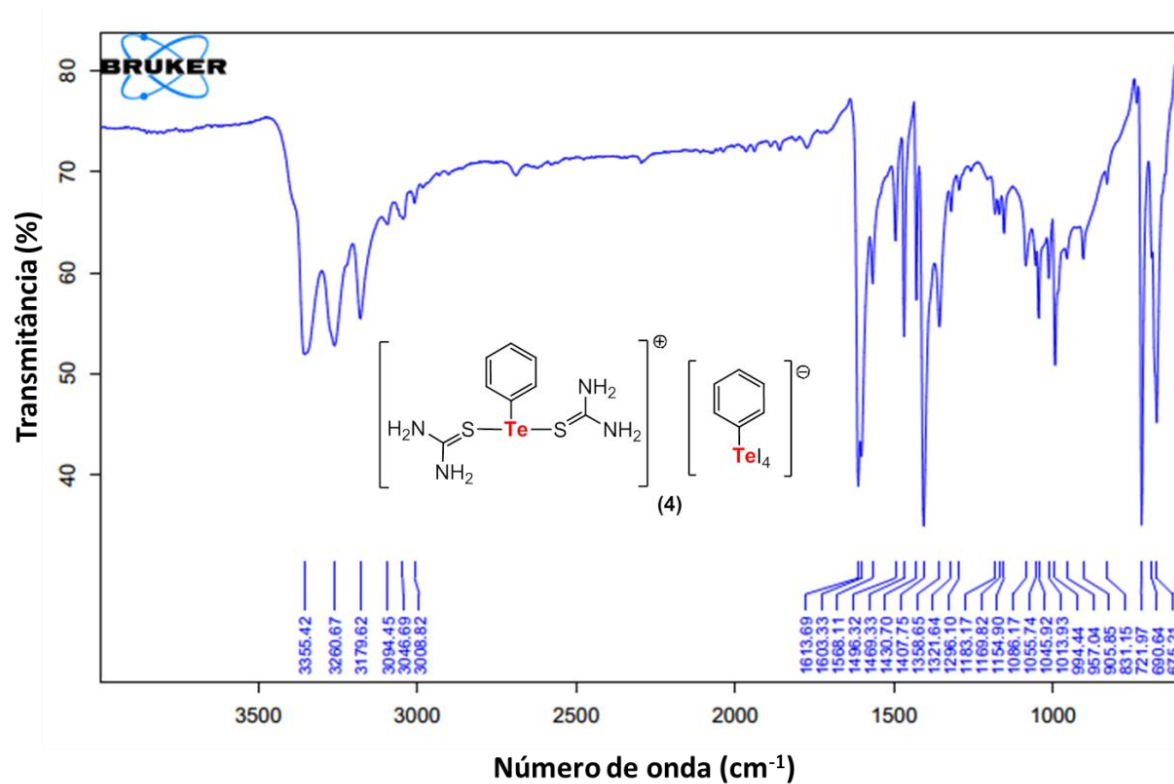
ANEXO B2: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 1, NA REGIÃO DE 600-30 cm^{-1} .

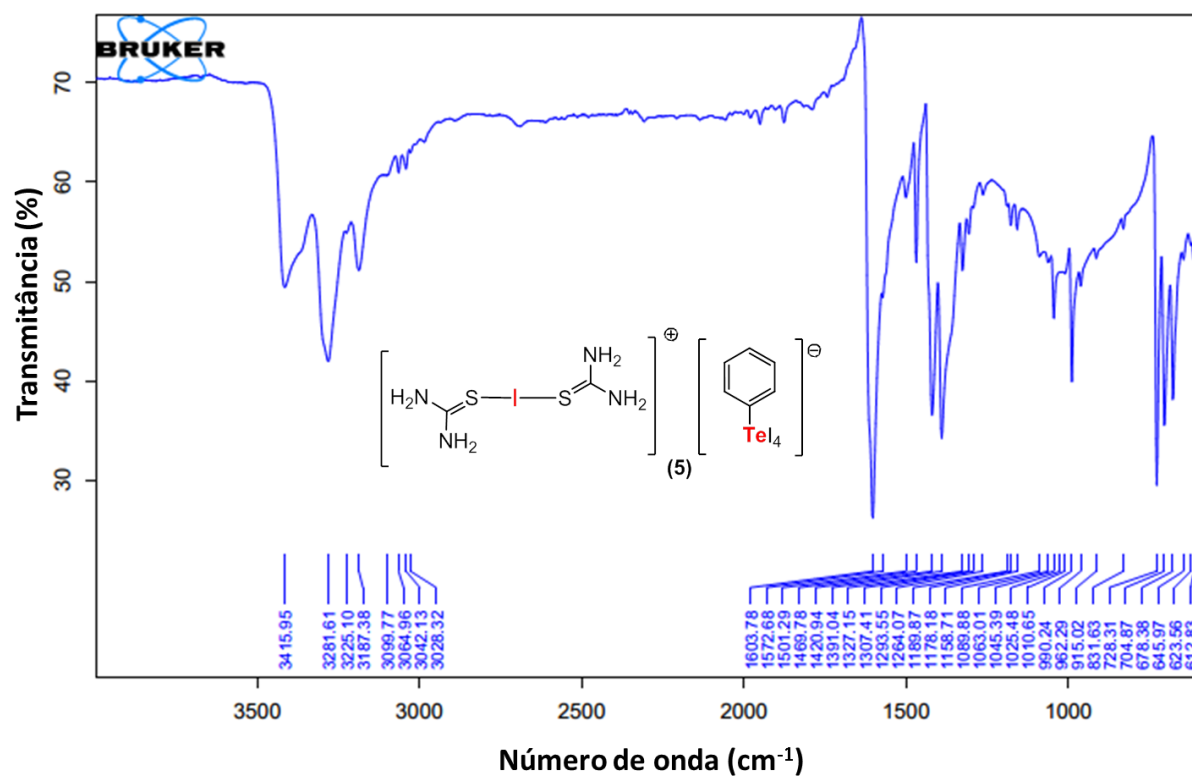
ANEXO B3: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 2, NA REGIÃO DE 4000-600 cm^{-1} .

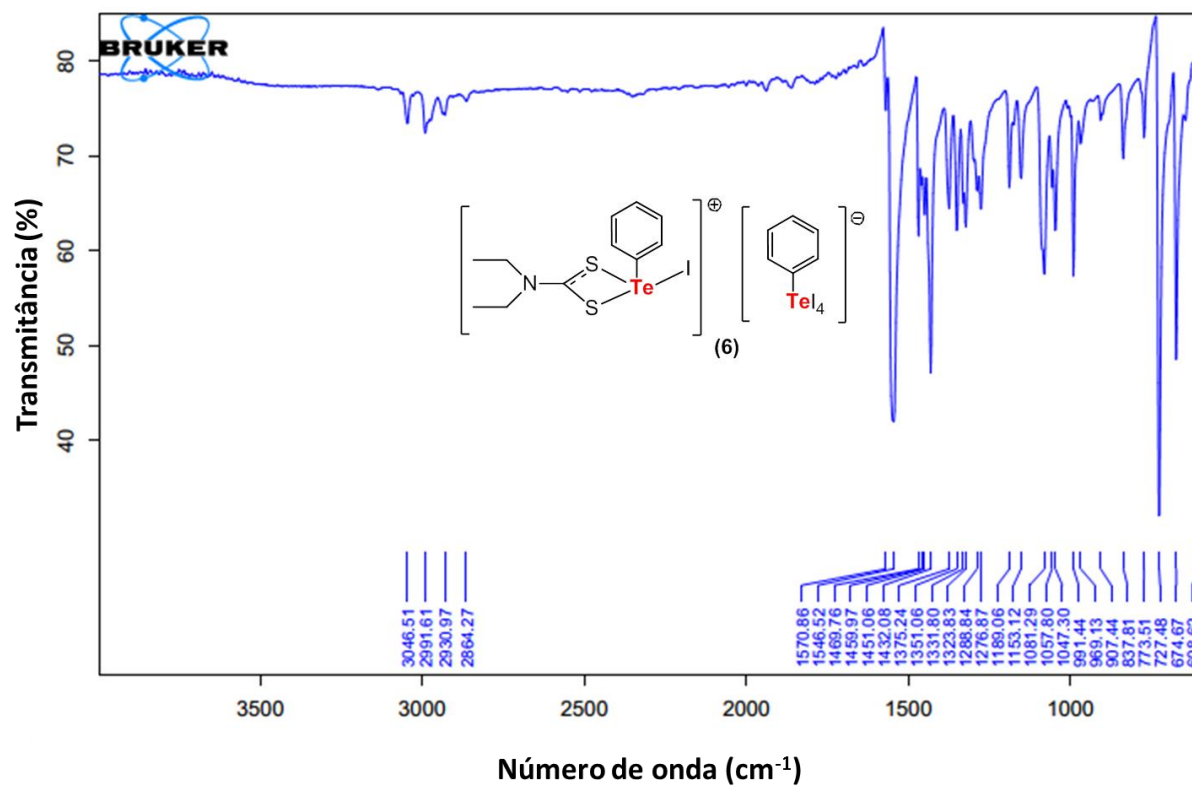
ANEXO B4: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 2, NA REGIÃO DE 600-30 cm^{-1} .

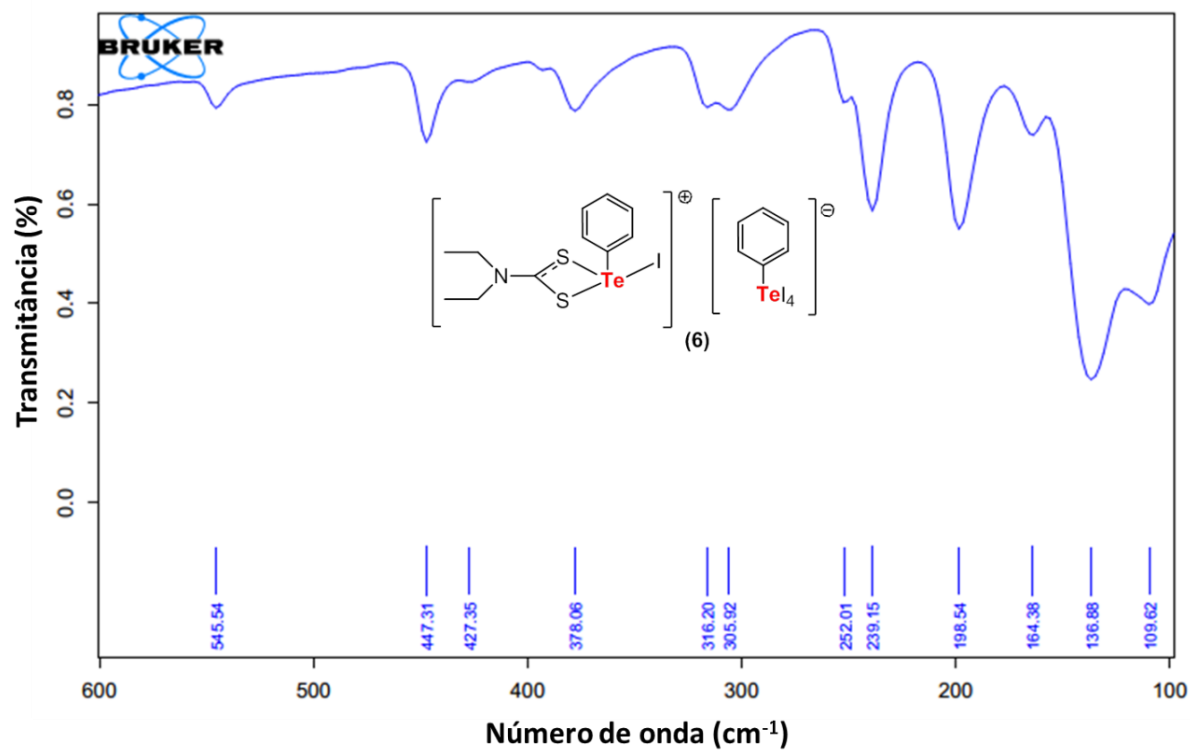
ANEXO B4: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 3, NA REGIÃO DE 4000-600 cm^{-1} .

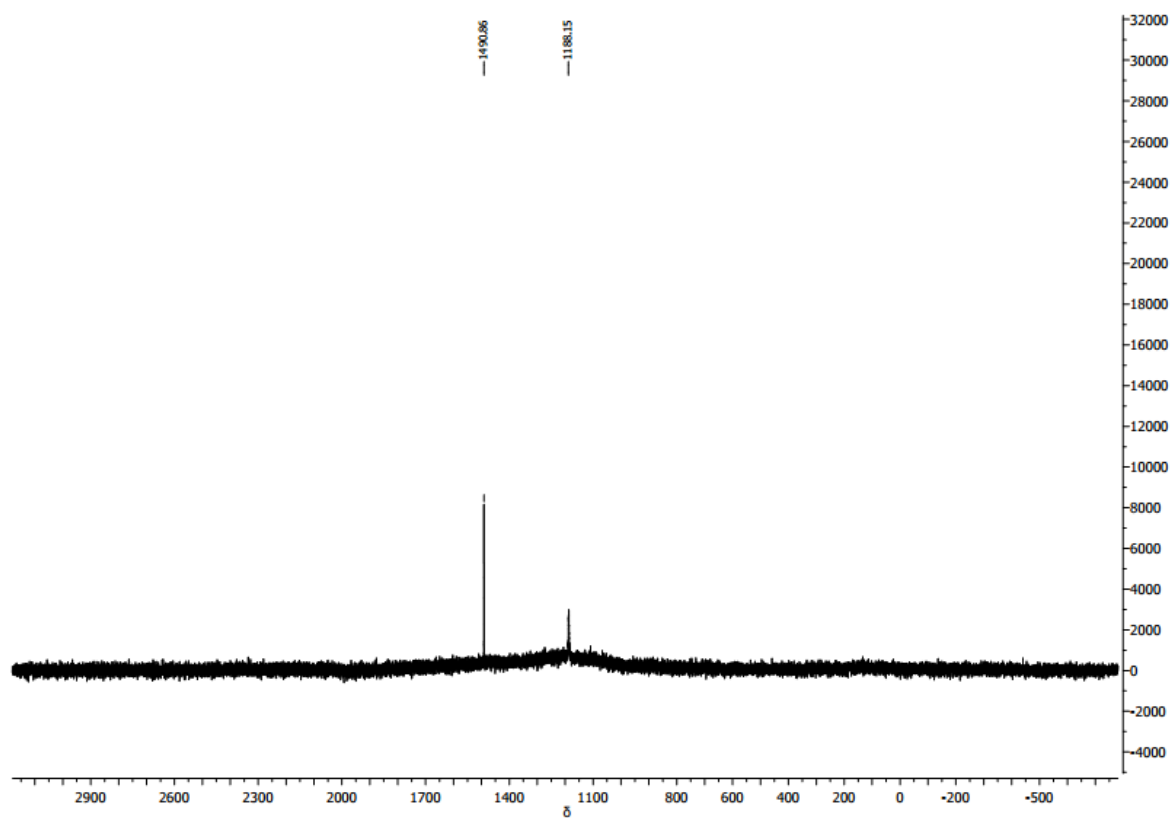
ANEXO B5: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 3, NA REGIÃO DE 600-30 cm^{-1} .

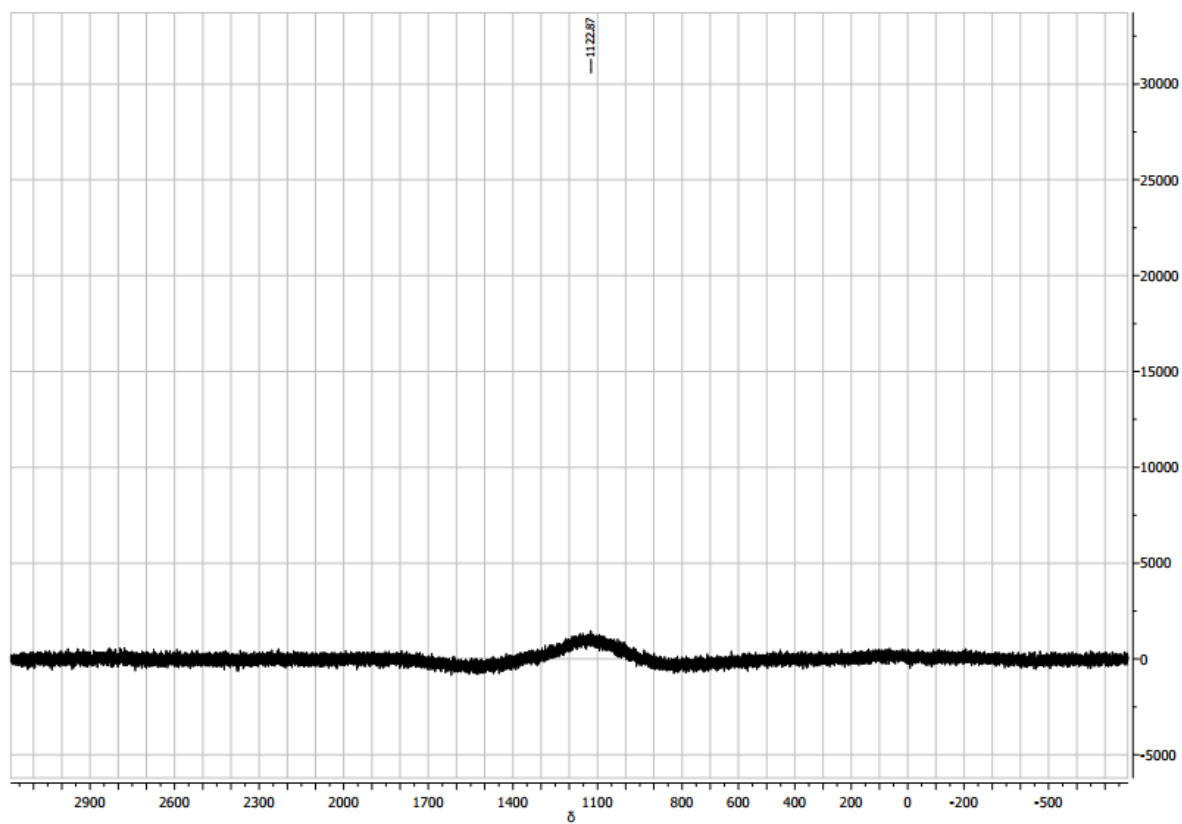
ANEXO B6: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 4, NA REGIÃO DE 4000-600 cm^{-1} .

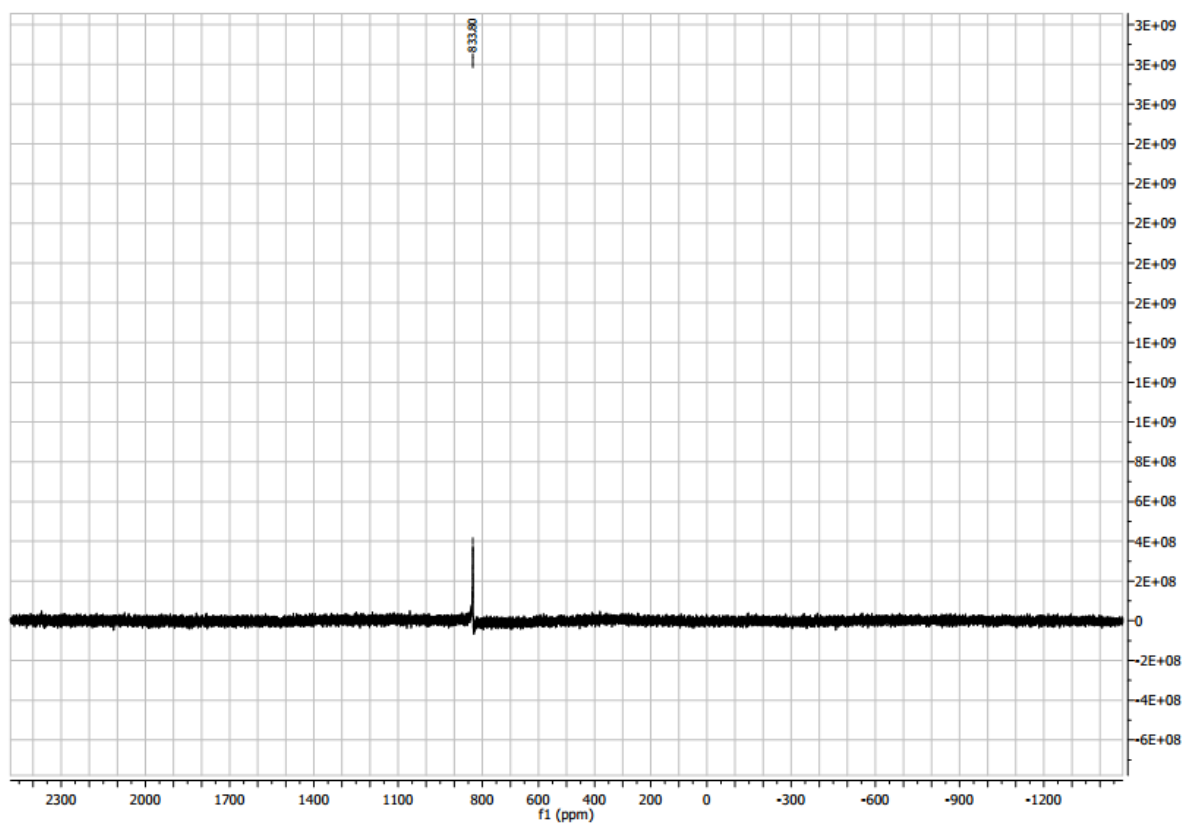
ANEXO B7: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 5, NA REGIÃO DE 4000-600 cm^{-1} .

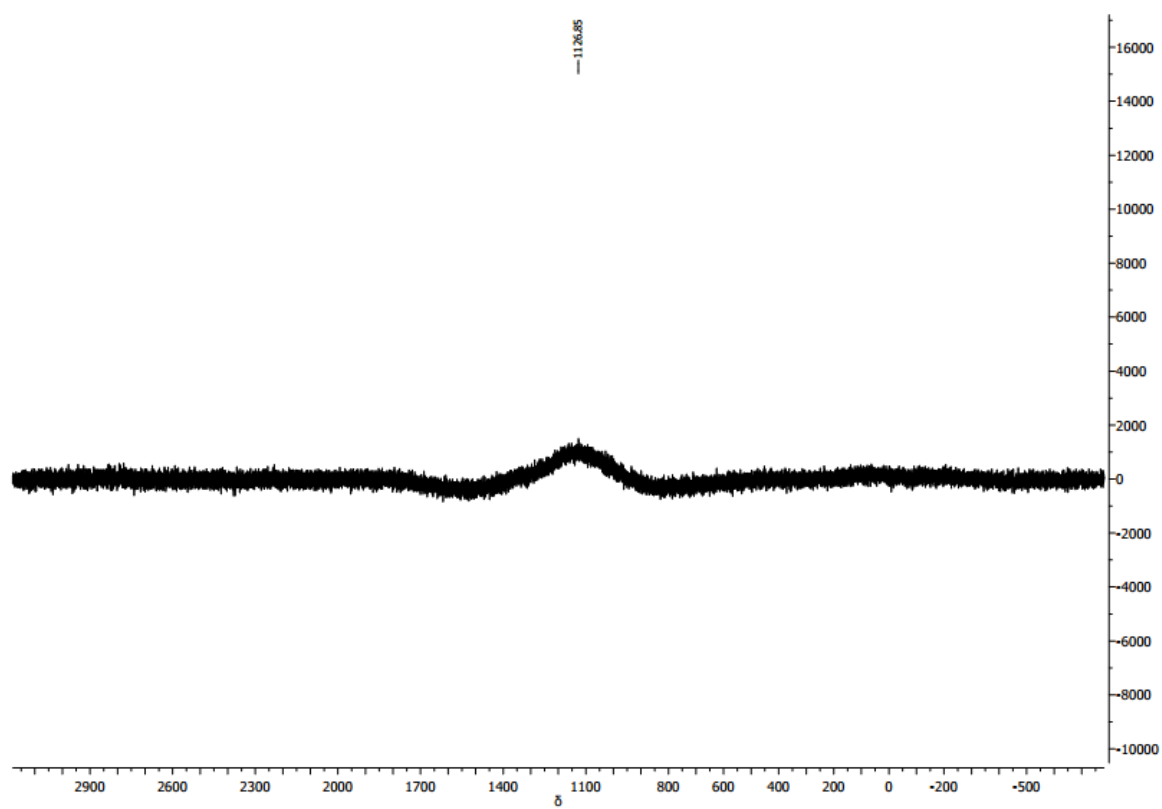
ANEXO B8: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 6, NA REGIÃO DE 4000-600 cm^{-1} .

ANEXO B9: ESPECTRO FT-IV DO COMPOSTO 6, NA REGIÃO DE 600-30 cm^{-1} .

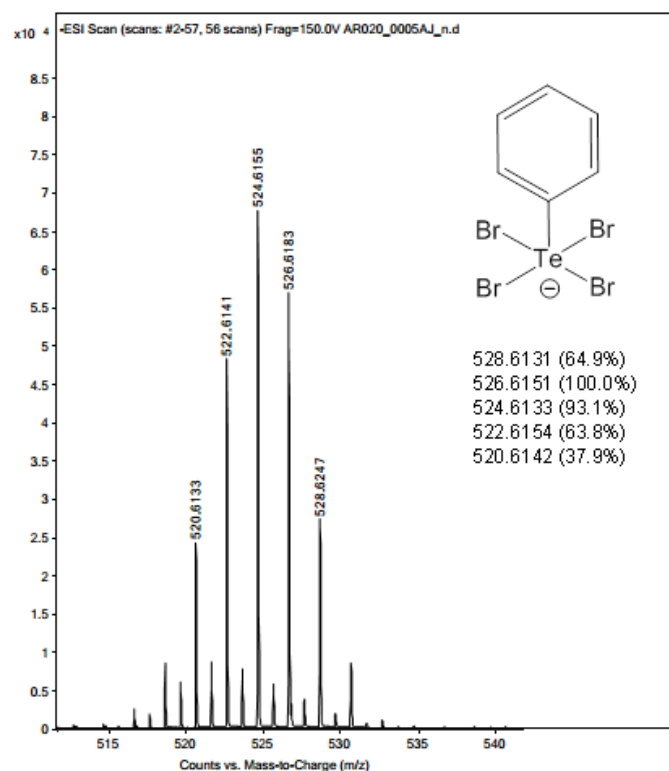
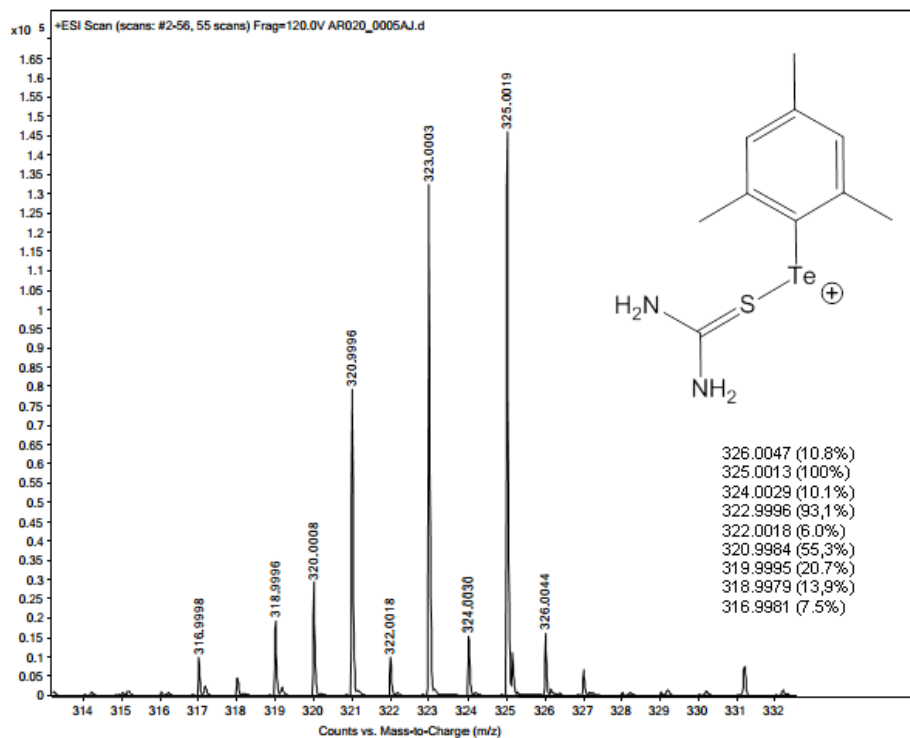
ANEXO C: ESPECTROS DE RMN DE ^{125}Te **ANEXO C1: ESPECTRO DE RMN DE ^{125}Te PARA O COMPOSTO 1**

ANEXO C2: ESPECTRO DE RMN DE ^{125}Te PARA O COMPOSTO 2

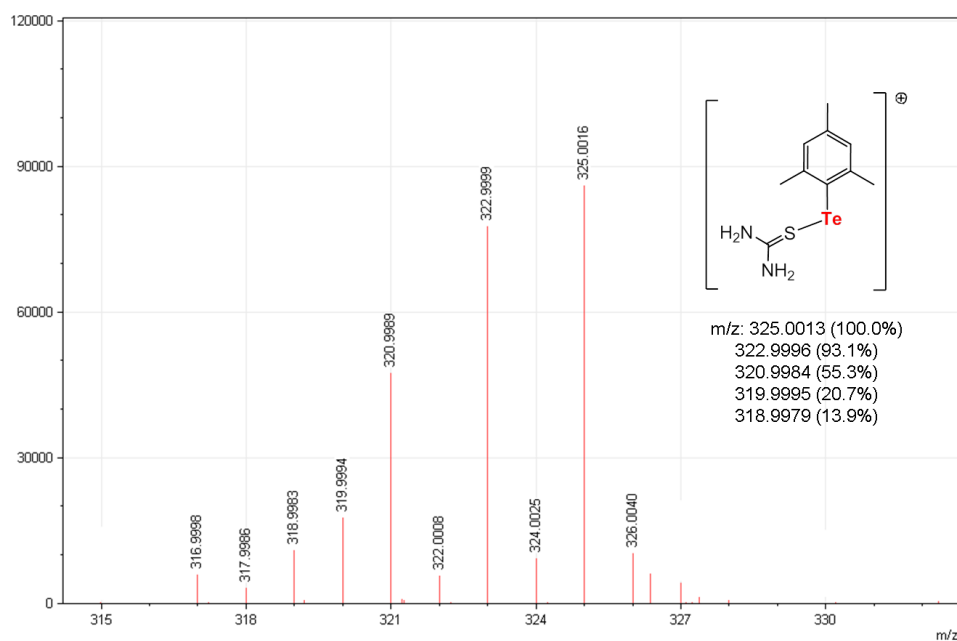
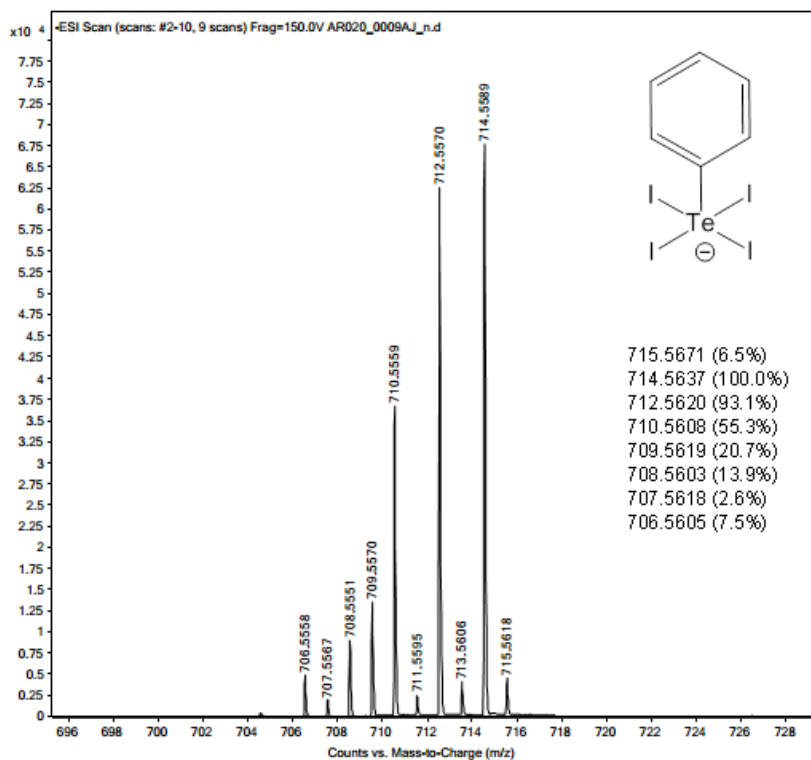
ANEXO C3: ESPECTRO DE RMN DE ^{125}Te PARA O COMPOSTO 3

ANEXO C4: ESPECTRO DE RMN DE ^{125}Te PARA O COMPOSTO 4

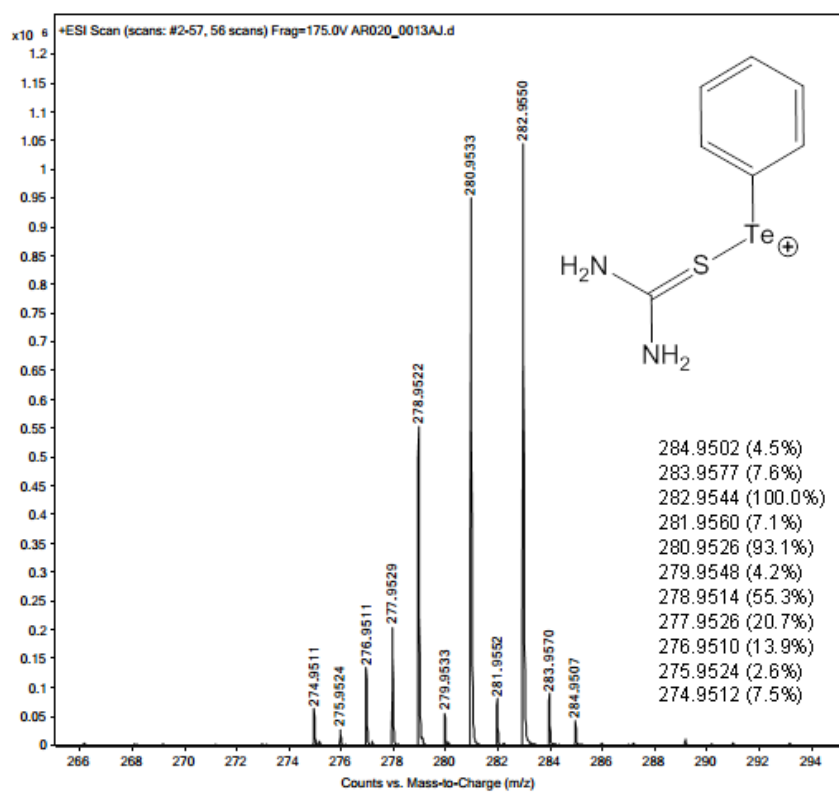
ANEXO D: ESPECTROS DE MASSAS

ANEXO D1: ESPECTRO DE MASSAS, MODO ESI⁺, REGISTRADO PARA O COMPOSTO 1

ANEXO D2: ESPECTRO DE MASSAS, MODO ESI⁺, REGISTRADO PARA O COMPOSTO 2



ANEXO D3: ESPECTRO DE MASSAS, MODO ESI⁺, REGISTRADO PARA O COMPOSTO 3



ANEXO D4: ESPECTRO DE MASSAS, MODO ESI⁺, REGISTRADO PARA OS COMPOSTOS 4 e 5

