



RAMÃO MARCELI FERNANDES JR

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS
TETRAHALOORGANOTELURATOS(IV) MONOANIÔNICOS E
HEXAHALOTELURATOS(IV) DIANIÔNICOS**

TESE DE DOUTORADO

**UFSM
SANTA MARIA, RS - BRASIL
Setembro de 2004**

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS
TETRAHALOORGANOTELURATOS(IV) MONOANIÔNICOS E
HEXAHALOTELURATOS(IV) DIANIÔNICOS**

Por

RAMÃO MARCELI FERNANDES JR

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

SANTA MARIA, RS - BRASIL

Setembro de 2004

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

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A
TESE DE DOUTORADO:

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS
TETRAHALOORGANOTELURATOS(IV) MONOANIÔNICOS E
HEXAHALOTELURATOS(IV) DIANIÔNICOS

ELABORADA POR:
RAMÃO MARCELI FERNANDES JR

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM QUÍMICA

COMISSÃO EXAMINADORA:




*Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang - Orientador



Prof. Dr. Gelson N. Manzoni de Oliveira



Prof. Dr. Robert Alan Burrow



Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon



Prof. Dr^a. Ione Maluf Baibich

SANTA MARIA, RS - BRASIL

Setembro de 2004

*À Camila, minha filha,
e Cíntia, esposa.*

Agradeço,

*Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, a quem devo a
oportunidade única desta formação profissional,
e eterna gratidão pela orientação, estímulo e
ensinamentos cotidianos e permanentes.*

Agradeço,

*Ao Prof. Dr. Gelson N. Manzoni de Oliveira, pela
inestimável contribuição a este trabalho e
pelos conhecimentos transmitidos.*

AGRADECIMENTOS

- Aos Profs. Membros da Banca Examinadora: Dr. Victor Marcelo Deflon (UNB), Dr^a. Ione Maluf Baibich (UFRGS) e Dr. Robert Alan Burrow (UFSM), pelas valiosas sugestões na estruturação deste trabalho científico.
- À Prof^a. Dr^a. Élide Bonfada, pela amizade e transmissão de conhecimentos, principalmente na área de espectroscopias.
- Aos Profs. do Departamento de Química da UFSM: Dr. Clóvis Peppe e Dr. Manfredo Hörner pelos conhecimentos transmitidos.
- Ao Profs.: Dr. Ulrich Abram (Berlin/Alemanha) e Dr. Ezequiel M. Vázquez-Lopez (Vigo/Espanha), pela disponibilidade instrumental dos difratômetros de raios X e espectrômetros de IR.
- Ao casal de doutorandos, Fabiano Molinos e Lenice Marques, pelo apoio, companheirismo e amizade.
- Aos ex-colegas, Davi, Edson, Eleandro, Gleison, Juraci, Lia, Liérson, Marcelo, Milton, Olga, PC, Rafael, Renato e Sailer pelo companheirismo.
- Aos demais colegas formandos das turmas de 01/2000 (Química Licenciatura) e 01/2002 (Química Industrial).
- Aos funcionários, Ademir e Valéria, da Secretaria da Pós-Graduação da Química.
- Aos demais professores e técnicos do Departamento de Química da UFSM.
- Aos Órgãos Financiadores: FAPERGS, CAPES e CNPq
- À Deus, que se fez presente em todas as pessoas citadas e nos demais colaboradores anônimos deste trabalho.

*“Da molécula aos universos, a mesma tendência a reordenação
num sistema maior, para encontrar um equilíbrio mais
completo em organismos mais amplos.*

*Assim, não encontrais moléculas isoladas mas cristais,
verdadeiros organismos moleculares, cúmulos geológicos;
não encontrais células, mas tecidos, órgãos e corpos,
que são sociedades de sociedades – sempre sociedades:
moleculares, celulares, sociais, com subdivisão de trabalho
e especialização de aptidões e de funções“*

*“A matéria, o universo estelar, é uma ilha emergida do nível
das águas do universo inferior”*

“A segunda pulsação produziu mais alta emersão, a energia.

A terceira, uma altíssima para vós: o espírito.

*Assim a substância se muda de forma em forma e as
individuações do ser sobem de esfera em esfera;
aparecem provindas do infinito, no vosso universo
concebível, e desaparecem submergidas
no infinito.”*

A Grande Síntese, 1932.

- Pietro Ubaldi -

“Sua Voz”

RESUMO

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS TETRAHALOORGANOTELURATOS(IV) MONOANIÔNICOS E HEXAHALOTELURATOS(IV) DIANIÔNICOS

Autor: Ramão Marcelli Fernandes Jr

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Este trabalho visou contribuir com estudos no estado sólido para novos compostos tetrahaloorganoteluratos(IV) monoaniônicos e hexahaloteluratos(IV) dianiônicos. Realizou-se a síntese e caracterização estrutural de sete novos compostos com fórmula geral $Q[PhTeX_4]$: (2-Br-C₅H₅N)[PhTel₄] (**1**), (2-Br-C₅H₅N)[PhTeBr₄] (**2**), (2-Br-C₅H₅N)[PhTeCl₄] (**3**), (C₅H₆N)[PhTeCl₄] (**4**), (2-Br-C₅H₅N)[CoCl₂(NH₃)₄][PhTeCl₄]₂ (**5**), Cs[PhTeCl₄].CH₃OH (**6**), Cs[PhTeBr₄] (**7**) e de dois novos compostos de fórmula geral $Q_2[TeX_6]$: (2-Br-C₅H₅N)₂[TeX₆], onde X = Cl (**8**) e Br (**9**).

A síntese de **1** a **4** envolveu a reação de ditelureto de difenila (PhTe)₂, ácido concentrado (HX) e o respectivo contra-íon Q⁺, procedendo-se reações de oxidação do ditelureto de difenila. Estes compostos **1** a **4** na forma sólida são estáveis ao ar com relação à hidrólise e à oxidação.

O composto (2-Br-C₅H₅N)[CoCl₂(NH₃)₄][PhTeCl₄]₂ (**5**) foi obtido após substituição parcial do cátion (2-Br-C₅H₅N)⁺ em **3** pelo íon tetramindiclorocobalto(III), [CoCl₂(NH₃)₄]⁺.

O composto Cs[PhTeCl₄].CH₃OH (**6**) foi obtido da reação de PhTeCl₃ com CsCl em metanol. O composto Cs[PhTeBr₄] (**7**) foi obtido da reação do composto **2**, CsCl e excesso de HBr em etanol.

A síntese de (2-Br-C₅H₅N)₂[TeX₆] ocorre a partir da reação de tetra-haleto de telúrio (TeX₄), ácido concentrado (HX) e 2-bromopiridina, sendo X = Cl (**8**) e Br (**9**).

Os compostos **7** e **8** mostraram-se estáveis, porém **5**, **6** e **9** são sensíveis à hidrólise e à oxidação.

De forma geral, as características estruturais apresentadas por estes compostos são muito peculiares e encontram-se vinculadas à presença de ligações

secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$, interações $\text{X}\cdots\text{X}$ e $\text{Cs}\cdots\text{X}$ e ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{X}$. Os compostos $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeX}_4]$, $\text{X} = \text{I}$ (**1**) e Br (**2**) são polímeros supramoleculares. Os compostos $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (**3**) e $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (**4**) apresentaram-se ordenados como dímeros e trímeros, respectivamente. O composto **5** apresenta cátions mistos, $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ e $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ e a união de pseudo-dímeros ocorre a partir de ligações de hidrogênio $(\text{Co-NH}_3\cdots\text{Cl})$ entre os íons $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ e $[\text{PhTeCl}_4]^-$, gerando um arranjo supramolecular. Nos compostos **1** a **5** foram verificadas ligações de hidrogênio multicentradas.

Os compostos $\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**6**) e $\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$ (**7**) apresentam arranjos supramoleculares tridimensionais, estruturados basicamente por interações eletrostáticas do íon céσιο com unidades aniônicas $[\text{PhTeX}_4]^-$. Em **6** a molécula de metanol estabelece interações $\text{Cs}\cdots\text{O}\cdots\text{Cs}$ entre íons adjacentes, contribuindo para a arquitetura verificada. Em **7** o íon céσιο apresentou a forma geométrica de um prisma pentagonal, conectado a outras unidades prismáticas adjacentes ao longo do eixo cristalográfico **a**.

Os compostos $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeX}_6]$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**8**) e Br (**9**), apresentam-se como sistemas supramoleculares bidimensionais. Em **8** o arranjo intermolecular é constituído unicamente por ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{X}$ triplocentradas. Em **9** o arranjo estrutural é decorrente de fracas interações $\text{Br}\cdots\text{Br}$ e de ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{X}$ triplocentradas.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado em Química Inorgânica

Autor: Químico Industrial - Ramão Marcelli Fernandes Jr

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Título: Síntese e análise estrutural de novos tetrahaloorganoteluratos(IV) monoaniônicos e hexahaloteluratos(IV) dianiônicos

Santa Maria, Setembro de 2004

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL ANALYSIS OF NEW MONOANIONIC TETRAHALOORGANYLTELURATES(IV) AND DIANIONIC HEXAHALOTELLURATES(IV)

Author: Ramão Marcelli Fernandes Jr

Academic Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

This work presents our contribution about the solid state of new anionic tetrahaloorganyltellurates(IV) and dianionic hexahalotellurates(IV) compounds. We present the synthesis and structural characterization of seven new compounds with a general formula $Q[PhTeX_4]$: (2-Br-C₅H₅N)[PhTeI₄] (**1**), (2-Br-C₅H₅N)[PhTeBr₄] (**2**), (2-Br-C₅H₅N)[PhTeCl₄] (**3**), (C₅H₆N)[PhTeCl₄] (**4**), (2-Br-C₅H₅N)[CoCl₂(NH₃)₄][PhTeCl₄]₂ (**5**), Cs[PhTeCl₄].CH₃OH (**6**), Cs[PhTeBr₄] (**7**) and two compounds with a general formula $Q_2[TeX_6]$: (2-Br-C₅H₅N)₂[TeX₆], X = Cl (**8**) and Br (**9**).

The synthesis of **1** to **4** occurred by the reaction of diphenylditelluride (PhTe)₂, acid (HX) and the corresponding cation Qⁿ⁺. The acid furnish the oxidation of diphenylditelluride. The compounds **1** to **4** in the solid state are stable in presence of air and water.

The compound (2-Br-C₅H₅N)[CoCl₂(NH₃)₄][PhTeCl₄]₂ (**5**) have been obtained after partial exchange of the cation (2-Br-C₅H₅N)⁺ in **3** for the ion tetramindichlorocobalt(III), [CoCl₂(NH₃)₄]⁺.

The compound Cs[PhTeCl₄].CH₃OH (**6**) was obtained by the reaction between PhTeCl₃ and CsCl in methanol. The compound Cs[PhTeBr₄] (**7**) was obtained by the reaction between the compound **2** and CsCl and a excess of HBr in ethanol.

The synthesis of (2-Br-C₅H₅N)₂[TeX₆] occurred by the reaction of tellurium tetrahalide (TeX₄) and acid (HX) and 2-bromopyridine, X = Cl (**8**) and Br (**9**).

The compounds **7** and **8** are stable, but **5**, **6** and **9** decompose in presence of water and air.

The compounds show general structural characteristic and are very similar because they present a relationship tellurium-halide secondary bonds and X...X and

Cs...X interaction and hydrogen bonds between the halides. The compounds (2-Br-C₅H₅N)[PhTeX₄], X = I (**1**) and Br (**2**) show a supramolecular structure. (2-Br-C₅H₅N)[PhTeCl₄] (**3**) and (C₅H₆N)[PhTeCl₄] (**4**) present a dimeric and a trimeric form, respectively. The compound **5** shows different cations, (2-Br-C₅H₅N)⁺ and [CoCl₂(NH₃)₄]⁺. The pseudo-dimeric form occurred through hydrogen bonds (Co-NH₃...Cl) between the ions [CoCl₂(NH₃)₄]⁺ and [PhTeCl₄]⁻, generating an supramolecular structure. The compound **1** to **5** show multicentered hydrogen bond.

The compounds Cs[PhTeCl₄].CH₃OH (**6**) and Cs[PhTeBr₄] (**7**) presents a tridimensional supramolecular arrangements organized basically by interactions between cesium and [PhTeX₄]⁻ groups. In **6** a molecule of methanol produce a Cs...O...Cs bridge by a interaction between the cesium atoms. In **7** the ion cesium presents a coordination derivative from a pentagonal prism. The prisms are connected along the axis **a**.

The compounds (2-Br-C₅H₅N)₂[TeX₆], X = Cl (**8**) and Br (**9**), present a bidimensional supramolecular building. In **8** the arrangement is organized by intermolecular interactions by hydrogen bonds H...X tricentered. In **9** the structural arrangement occurred between weak Br...Br interactions and hydrogen bonds H...X tricentered.

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

PhD Thesis on Inorganic Chemistry

Author: Químico Industrial - Ramão Marcelli Fernandes Jr

Academic Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Title: Synthesis and structural analysis of new monoanionic tetrahaloorganyltellurates(IV) and dianionic hexahalotellurates(IV)

Santa Maria, September, 2004

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xviii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Generalidades	4
3.2 Tetrahaloorganoteluratos(IV).....	6
3.3 Hexahaloteluratos(IV).....	17
CAPÍTULO 4: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	21
4.1 Metodologia Sintética	21
4.2 Compostos do tipo $Q[PhTeX_4]$	25
4.2.1 Determinação da estrutura cristalina dos compostos (2-Br- $C_5H_5N[PhTeX_4]$, X = I (1), Br (2) e Cl (3) e $(C_5H_6N)[PhTeCl_4]$ (4)	25
4.2.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos (2-Br- $C_5H_5N[PhTeX_4]$, X = I (1), Br (2) e Cl (3) e $(C_5H_6N)[PhTeCl_4]$ (4)	26
4.2.3 Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos 1 a 4	48
4.3 Composto do tipo $(Q_1)(Q_2)[PhTeCl_4]_2$	51
4.3.1 Determinação da estrutura cristalina do composto (2-Br- $C_5H_5N[CoCl_2(NH_3)_4][PhTeCl_4]_2$ (5)	51
4.3.2 Discussão da estrutura cristalina do composto (2-Br- $C_5H_5N[CoCl_2(NH_3)_4][PhTeCl_4]_2$ (5)	51
4.3.3 Discussão do espectro de infravermelho do composto 5	60
4.4 Compostos do tipo $Cs[PhTeX_4]$	61
4.4.1 Determinação da estrutura cristalina do $Cs[PhTeCl_4] \cdot CH_3OH$ (6) e $Cs[PhTeBr_4]$ (7)	61
4.4.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos $Cs[PhTeCl_4] \cdot CH_3OH$ (6) e $Cs[PhTeBr_4]$ (7)	62
4.4.3 Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos 6 e 7	72

4.5	Compostos do tipo $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeX}_6]$	74
4.5.1	Determinação da estrutura cristalina dos compostos $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeX}_6]$, X = Cl (8) e Br (9)	74
4.5.2	Discussão das estruturas cristalinas dos compostos $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeX}_6]$, X = Cl (8) e Br (9)	74
4.5.3	Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos 8 e 9	87
CAPÍTULO 5: PARTE EXPERIMENTAL		89
5.1	Aspectos Gerais	89
5.2	Materiais e Métodos	89
5.3	Procedimentos Experimentais	90
5.3.1	Preparação de PhTeTePh	90
5.3.2	Preparação de PhTeCl_3	90
5.3.3	Preparação de TeCl_4	90
5.3.4	Preparação de TeBr_4	91
5.3.5	Preparação de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (1)	91
5.3.6	Preparação de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$ (2)	91
5.3.7	Preparação de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (3)	91
5.3.8	Preparação de $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (4)	92
5.3.9	Preparação "A" de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ (5)	92
5.3.10	Preparação "B" de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ (5)	92
5.3.11	Preparação de $\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (6)	92
5.3.12	Preparação de $\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$ (7)	93
5.3.13	Preparação de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$ (8)	93
5.3.14	Preparação de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeBr}_6]$ (9)	93
5.4	Análise elementar (CHN)	94
5.5	Difratometria de raios X	94
5.5.1	Parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos 1 a 3	95
5.5.2	Parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos 4 a 6	96
5.5.3	Parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos 7 a 9	97
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES		98
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		99
ANEXO I: TABELAS COMPLEMENTARES		102
ANEXO II: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO		120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo sistemático dos resultados obtidos e dos problemas evidenciados durante a análise pelo método de difração de raios X de outras amostras cristalinas	25
Tabela 2. Condições de reflexão observadas pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$	26
Tabela 3. Principais diferenças entre os grupos espaciais $P6_3$, $P6_3/m$, $P6_322$	26
Tabela 4. Comprimentos de ligação (Å) selecionados em (2-Br-C ₅ H ₅ N)[PhTeI ₄] (1)	35
Tabela 5. Comprimentos de ligação (Å) selecionados em (2-Br-C ₅ H ₅ N)[PhTeBr ₄] (2)	38
Tabela 6. Comprimentos de ligação (Å) selecionados em (2-Br-C ₅ H ₅ N)[PhTeCl ₄] (3)	40
Tabela 7. Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados para (C ₅ H ₆ N)[PhTeCl ₄] (4)	42
Tabela 8. Comprimentos de ligação (Å) Te-C em tetrahaloorganoteluratos(IV) ..	45
Tabela 9. Ângulos de ligação (°) C-Te...X em arranjos estruturais de 1 a 4	45
Tabela 10. Ângulos de torção (°) selecionados para fragmentos em 1 a 4	46
Tabela 11. Comparação entre parâmetros: (distâncias e ângulos de ligação) apresentados pelos arranjos estruturais dos compostos 1 a 4	46
Tabela 12. Distâncias: átomo X-plano médio (Å) nos ânions [PhTeX ₄] ⁻ de 1 a 4 ..	47
Tabela 13. Distâncias: átomo Y-plano médio (Å) nos cátions Q ⁺ de 1 a 4	47
Tabela 14. Desvio médio quadrático (Å) dos átomos de carbono dos grupos fenila	48
Tabela 15. Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho de de 1 a 4	50
Tabela 16. Comprimentos de ligações de hidrogênio (Å) selecionados para 5	56
Tabela 17. Distâncias: átomo X-plano médio (Å) nos ânions [PhTeCl ₄] ⁻ de 5	57
Tabela 18. Ângulos de ligações (°) selecionados para o cátion [CoCl ₂ (NH ₃) ₂] ⁺ em 5	58
Tabela 19. Comprimentos de ligação Te-C (Å) em tetrahaloorganoteluratos(IV) ..	59

Tabela 20. Comparação entre os parâmetros: (distâncias e ângulos de ligações) apresentados pelos arranjos estruturais dos compostos 3 a 5	59
Tabela 21. Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho de 5	61
Tabela 22. Condições de reflexão pertinentes aos grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n$	62
Tabela 23. Comprimentos de ligações e interações (Å) selecionados para o composto 6	66
Tabela 24. Comprimentos de ligações e interações (Å) selecionados para o composto 7	67
Tabela 25. Distâncias: átomo X-plano médio (Å) nos ânions $[\text{PhTeX}_4]^-$ de 6 e 7	69
Tabela 26. Ângulos de ligações ($^\circ$) selecionados para o poliedro de coordenação em 6	70
Tabela 27. Ângulos de ligações ($^\circ$) selecionados para o poliedro de coordenação em 7	71
Tabela 28. Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho de 6 e 7	73
Tabela 29. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações selecionados para 8	81
Tabela 30. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações selecionados para $\text{Q}_2[\text{TeCl}_6]$	82
Tabela 31. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações selecionados para 9	85
Tabela 32. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações selecionados para $\text{Q}_2[\text{TeBr}_6]$	85
Tabela 33. Distâncias: átomo Y-plano médio (Å) nos cátions $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ dos compostos 8 e 9 e 1 a 4	86
Tabela 34. Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho de 8 e 9	88
Tabela 35. Valores de ponto de fusão (p.f.) e dados analíticos (CHN) para 1 a 9 ..	94
Tabela 36. Dados da coleta, solução e refinamento das estruturas cristalinas 1 a 3 ..	95
Tabela 37. Dados da coleta, solução e refinamento das estruturas cristalinas 4 a 6 ..	96
Tabela 38. Dados da coleta, solução e refinamento das estruturas cristalinas 7 a 9 ..	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Principais arranjos estruturais de tri-haletos de organitелúrio(IV)	5
Figura 2.	Principais arranjos estruturais de di-haletos de organitелúrio(IV)	6
Figura 3.	Geometria de coordenação para o átomo de telúrio no ânion $[R\text{TeX}_4]^-$	6
Figura 4.	Ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$ em arranjos de tetrahaloorganotелuratos(IV)	7
Figura 5.	Projeção do arranjo estrutural de $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}][(\text{CH}_3\text{Te})_4]$	8
Figura 6.	Projeção da estrutura de $[\text{N}(\text{Bu}^n)_4][\text{PhTeI}\text{Cl}_3]$ demonstrando ligações de hidrogênio	12
Figura 7.	Projeção da estrutura de $[(\text{Et})_2\text{NH}_2][p\text{-(Ph)O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeCl}_4]$ demonstrando ligações de hidrogênio	13
Figura 8.	Projeção da estrutura dimérica de $[(\text{CH}_3)\text{COCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{TeCl}_4]_2$.	15
Figura 9.	Projeção da estrutura de $[(\text{Ph})_3\text{PO}(\text{CH}_2)_4\text{TeBr}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	16
Figura 10.	Projeção da estrutura de $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}-\text{SC}(\text{Me}_2\text{N})_2][\text{TeCl}_6]$	19
Figura 11.	Projeção da estrutura de $[(\text{Ph})_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$	20
Figura 12.	Projeção da unidade assimétrica do composto $(2\text{-Br}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ (1)	27
Figura 13.	Projeção da unidade assimétrica do composto $(2\text{-Br}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$ (2)	27
Figura 14.	Projeção da unidade assimétrica do composto $(2\text{-Br}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (3)	28
Figura 15.	Projeção da estrutura do composto $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (4)	28
Figura 16.	Projeção da cela unitária de $(2\text{-Br}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	29
Figura 17.	Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $P2_1$. Direções cristalográficas apresentadas $[0\ 1\ 0]$	29
Figura 18.	Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $P2_1/c$. Direções cristalográficas apresentadas $[0\ 1\ 0]$	30
Figura 19.	Projeções no plano ac das celas de 2 (à esquerda) e 3 (à direita)	30
Figura 20.	Projeção da cela unitária de $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (4) no plano ab	31

Figura 21. Operadores de simetria contidos na cela unitária hexagonal vinculados ao grupo espacial $P6_3/m$	31
Figura 22. Projeção da estrutura do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ na sua forma polimérica contendo ligações secundárias ($\text{Te}\cdots\text{I}$) e ligações de hidrogênio ($\text{I}\cdots\text{H}$)	34
Figura 23. Perspectivas da cela elementar de 1 mostrando segmentos poliméricos adjacentes unidos por interações ($\text{I}\cdots\text{I}$) e ligações de hidrogênio ($\text{I}\cdots\text{H}$)	34
Figura 24. Projeção da estrutura do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$ na sua forma polimérica contendo ligações secundárias ($\text{Te}\cdots\text{Br}$) e ligações de hidrogênio ($\text{Br}\cdots\text{H}$)	36
Figura 25. Perspectivas da cela elementar de 2 mostrando segmentos poliméricos adjacentes unidos por interações ($\text{Br}\cdots\text{Br}$)	37
Figura 26. Projeção da estrutura do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ na sua forma dimérica apresentando ligações secundárias ($\text{Te}\cdots\text{Cl}$) e ligações de hidrogênio ($\text{Cl}\cdots\text{H}$)	39
Figura 27. Projeção da cela monoclinica do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (3)	40
Figura 28. Projeção da estrutura do composto $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ na sua forma trimérica apresentando ligações secundárias ($\text{Te}\cdots\text{Cl}$) e ligações de hidrogênio ($\text{Cl}\cdots\text{H}$)	41
Figura 29. Projeção da seqüência de octaedros na cadeia segmentar de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ (1)	43
Figura 30. Projeção da seqüência de octaedros na cadeia segmentar de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$ (2)	43
Figura 31. Projeção de dois octaédros distorcidos unidos por uma das arestas em $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (3)	44
Figura 32. Poliedro de coordenação do átomo de telúrio em $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (4), mostrando uma bipirâmide de base pentagonal distorcida.....	44
Figura 33. Projeção de duas fórmulas elementares de 5	51
Figura 34. Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculado ao grupo espacial $P\bar{1}$	52

- Figura 35.** Projeção do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ na cela unitária. Direção cristalográfica apresentada $[0\ 0\ 1]$ 52
- Figura 36.** Projeção $3 \times 3 \times 3$ da cela unitária de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ mostrando a existência de uma pseudo-simetria translacional $(x, y+1/2, z-1/2)$ 53
- Figura 37.** Projeção de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$, mostrando os ânions $[\text{PhTeCl}_4]^-$ agrupados em forma de pseudo-dímeros dispostos base-a-base 54
- Figura 38.** Projeção de três pseudo-dímeros unidos a partir de ligações de hidrogênio $\text{Co-NH}_3 \cdots \text{Cl}$ entre os íons $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ e $[\text{PhTeCl}_4]^-$ 55
- Figura 39.** Poliedro de coordenação do átomo de telúrio(IV) em unidades cristalograficamente independentes do ânion $[\text{PhTeCl}_4]^-$ 57
- Figura 40.** Poliedro de coordenação do átomo Co(III) no íon $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ apresentando uma geometria de coordenação octaédrica. 58
- Figura 41.** Projeção da unidade assimétrica do composto $\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6) 62
- Figura 42.** Projeção da unidade assimétrica do composto $\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$ (7) 62
- Figura 43.** Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculado ao grupo espacial $P2_1/c$. Direção cristalográfica apresentada $[0\ 1\ 0]$ 63
- Figura 44.** Projeção de cela para o composto 6 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ 63
- Figura 45.** Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$ 64
- Figura 46.** Projeção de cela para o composto 7 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ 64
- Figura 47.** Projeção da estrutura do composto 6 mostrando a existência de ligações secundárias $\text{Te} \cdots \text{Cl}$ e interações $\text{Cs} \cdots \text{Cl}$ e $\text{Cs} \cdots \text{O}$ 65
- Figura 48.** Projeção das interações do íon Cs^+ com os ânions $[\text{PhTeBr}_4]^-$ 67
- Figura 49.** Projeção de dois octaedros unidos por uma das arestas em 6 68
- Figura 50.** Poliedro de coordenação para dois íons Cs^+ adjacentes demonstrando a geometria de um pseudo-octaedro formado a partir de um centro de inversão 70
- Figura 51.** Poliedro de coordenação do íon Cs^+ demonstrando a geometria de um semi-prisma pentagonal 71

Figura 52. Sequência de empacotamento de semi-prismas pentagonais em Cs[PhTeBr ₄] ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i>	72
Figura 53. Projeção da estrutura do composto (2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeCl ₆] (8)	75
Figura 54. Projeção da estrutura do composto (2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeBr ₆] (9)	75
Figura 55. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . Direção cristalográfica apresentada [0 1 0]	76
Figura 56. Projeção da cela do composto (2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeCl ₆] na direção cristalográfica [0 1 0]	76
Figura 57. Projeção da cela do composto (2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeBr ₆] na direção cristalográfica [0 0 1]	77
Figura 58. Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculado ao grupo espacial <i>P</i> $\bar{1}$. Direção cristalográfica apresentada [0 0 1]	77
Figura 59. Ligações de hidrogênio (N-H···Cl) verificadas para o diânion [TeCl ₆] ²⁻	78
Figura 60. Projeção de segmentos de redes adjacentes em (2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeCl ₆], conectados por ligações de hidrogênio triplocentradas (N-H···Cl)	79
Figura 61. Ligações de hidrogênio (N-H···Br) verificadas para o diânion [TeBr ₆] ²⁻	80
Figura 62. Projeção de segmentos de redes adjacentes em (2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeBr ₆], conectados por interações (Br···Br) e ligações de hidrogênio triplocentradas (N-H···Br)	81
Figura 63. Poliedro de coordenação do átomo de telúrio(IV) no anion [TeCl ₆] ²⁻ apresentando uma geometria de coordenação octaédrica	82
Figura 64. Projeção de seqüências de octaedros no arranjo supramolecular do composto (2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeCl ₆]	83
Figura 65. Poliedro de coordenação do átomo de telúrio(IV) no anion [TeBr ₆] ²⁻ apresentando uma geometria de coordenação octaédrica	84
Figura 66. Projeção de seqüências de octaedros no arranjo supramolecular do composto (2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeBr ₆]	84

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	Angstrom
v	Estiramento, <i>simétrico (s)</i> ou <i>assimétrico (as)</i>
δ	Deformação, <i>simétrica (s)</i> ou <i>assimétrica (as)</i>
α β γ	Ângulos dos eixos cristalográficos
a b c	Eixos cristalográficos
Bu	Butila
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (micro-análise)
Et	Etila
F₀	Fatores estruturais ponderados
F_c	Fatores estruturais calculados
F	Forte
fr	Fraco
g	Grama(s)
h	Hora(s)
h k l	Índices de Müller
IR	Infravermelho (espectroscopia)
Lit.	Literatura
md	Médio
Me	Metila
mL	Mililitro(s)
mmol	Milimol(s)
P	Bravais <i>Primitivo</i>
Ph	Fenila
p.f.	Ponto de fusão
R	Índice de discordância
Rw	Índice de discordância ponderado
RX	Raios X (difratometria)
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetra-hidrofurano
Z	Número de fórmulas elementares na cela elementar

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

CAPÍTULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXO I

TABELAS COMPLEMENTARES

ANEXO II

ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

1. INTRODUÇÃO

O telúrio foi descoberto na Romênia por Franz Müller von Reichenstein, em 1782. Posteriormente, foi isolado por Martin Heinrich Klaproth, em 1798, que se dedicou a comprovar as pesquisas de Franz Müller von Reichenstein que descreviam a existência do novo elemento químico associado a um minério de ouro.¹ A palavra telúrio deriva do Latin *tellus*, que significa *terra*.

Em 1840 o químico Friedrich Wöhler inseriu pela primeira vez o átomo de telúrio em uma molécula orgânica, preparando telureto de dietila.²

O telúrio é encontrado associado a minérios do grupo dos sulfetos sendo obtido na forma concentrada em depósitos ou sedimentos anódicos do processo de refino eletrolítico do cobre. Também é isolado das poeiras geradas durante a calcinação dos minérios FeS₂, PbS e CuS. Utiliza-se um precipitador eletrostático para a coleta desta poeira. Na forma nativa, o telúrio também é encontrado associado ao elemento enxofre ou como TeO₂ que é reduzido a telúrio metálico por aquecimento com carvão. Os principais produtores são Canadá, E.U.A. e Peru.

O desenvolvimento primário da química do telúrio envolveu o emprego de espécies orgânicas ou inorgânicas deste elemento, as quais podem ser classificadas, de forma geral, como espécies eletrofílicas e nucleofílicas. Sua versatilidade com relação aos estados de oxidação -II, 0, +II, +IV e +VI, e números de coordenação (2 a 8) permite o seu desdobramento em inúmeras classes, entre elas, os sub-haletos de telúrio, haletos de telúrio e os haletos de organitellúrio. Isto é especialmente válido para espécies contendo o átomo de telúrio no estado de oxidação +II ou +IV. A capacidade deste calcogênio de acomodar cargas negativas ou positivas confere-lhe um caráter bifílico.³

Recentemente, nas últimas três décadas, evidenciou-se um grande avanço nas pesquisas direcionadas à química sintética e estrutural de compostos de telúrio. À medida que novos representantes foram sintetizados, muitos aspectos estruturais foram relacionados com suas propriedades espectroscópicas. Observa-se que a diversidade estrutural para espécies contendo diferentes estados de oxidação está relacionada com os pares de elétrons não ligantes do átomo deste metalóide, e sua reatividade, muitas vezes, vinculada à sua estereoquímica.

Em contrapartida ao desenvolvimento ocorrido na química dos derivados deste elemento, constata-se, ainda, na literatura, a existência de poucos estudos estruturais para a classe dos tetrahaloorganoteluratos(IV) monoaniônicos, $Q[RTeX_4]$. Outra classe de compostos ainda carente de estudos mais abrangentes com ênfase na química supramolecular são os hexahaloteluratos(IV) dianiônicos, $Q_2[TeX_6]$. Neste contexto, esta tese procurou explorar caminhos que levassem à síntese e à caracterização estrutural de novos representantes para as classes $Q[RTeX_4]$ e $Q_2[TeX_6]$, com ênfase na determinação de estruturas cristalinas pelo método de difração de raios X em monocristal, ampliando desta forma os dados existentes na literatura.

Nos capítulos seguintes, serão apresentados os objetivos detalhados deste trabalho, bem como uma revisão bibliográfica direcionada às duas classes de compostos que constituíram o tema central de nossas pesquisas, os tetrahaloorganoteluratos(IV) monoaniônicos e os hexahaloteluratos(IV) dianiônicos.

Ressalta-se que no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) do departamento de Química da UFSM, este trabalho foi pioneiro em estudos direcionados a estas duas classes de compostos de telúrio.

2. OBJETIVOS

Como contribuição para pesquisas direcionadas a aspectos estruturais de compostos de telúrio, pretendemos introduzir um estudo sistemático, priorizando os seguintes objetivos:

1. Desenvolver métodos sintéticos para a obtenção de compostos $Q[R\text{TeX}_4]$.
2. Usar bases nitrogenadas derivadas da piridina em processos com geração de cátions, como possíveis auxiliares na estabilização das unidades $[R\text{TeX}_4]^-$.
3. Utilizar os compostos $Q[R\text{TeX}_4]$ sintetizados como intermediários químicos.
4. Estudar comparativamente a eficiência dos cátions orgânicos estabilizadores das unidades $[R\text{TeX}_4]^-$ em sistemas com geração de íons $[\text{TeX}_6]^{2-}$, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.
5. Com base nos dados cristalográficos obtidos, procurar esclarecer a influência do tipo de halogênio (Cl, Br ou I), ou dos cátions na ordenação destas arquiteturas cristalinas no estado sólido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão será mostrado um relato sobre as principais metodologias que descrevem a química preparativa e a análise estrutural para a classe dos tetrahaloorganoteluratos(IV), $Q[RTeX_4]$ e hexahaloteluratos(IV), $Q_2[TeX_6]$.

Tendo em vista que a análise dos aspectos estruturais será preponderante neste trabalho, é necessário introduzir os conceitos básicos sobre ligações secundárias. Este conceito foi bem descrito por Alcock, em meados de 1972.⁴

Ligações Secundárias segundo N. W. Alcock: Podem ser de natureza *intra* ou *intemolecular*. São distâncias interatômicas contendo valores numéricos acima da soma dos raios covalentes e inferiores a soma dos raios de van der Waals. Tais ligações de caráter secundário são preponderantes na formação dos arranjos estruturais e de sistemas supramoleculares.

3.1 Generalidades

As principais classes representativas dos haletos de organiteltúrio(IV) apresentam as fórmulas gerais: $RTeX_3$, R_2TeX_2 e R_3TeX , onde (R = aril ou alquil e X = haletos). Nos tri-haletos de organiteltúrio(IV), $RTeX_3$ (R = aril, alquil; X = Cl, Br e I) caracteriza-se uma tendência: os compostos tipo $RTel_3$ tendem a formar arranjos diméricos^{5,6,7}, e, em casos especiais, quando R é um grupamento volumoso, as estruturas são monoméricas⁸; os tribrometos, $RTeBr_3$, podem formar monômeros^{9,10,11}, dímeros^{8,6}, ou polímeros,¹² e os tricloreto, $RTeCl_3$, formam preferencialmente estruturas poliméricas,^{6,13,14,15} embora dímeros¹⁶ e monômeros^{17,18} sejam conhecidos.

Nestes trabalhos, muitos aspectos cristalocímicos peculiares foram citados: isomeria *cis* e *trans* para o dímero $PhTel_3$, levando a uma geometria pseudo-octaédrica⁵; duas modificações cristalinas para o polímero $PhTeCl_3$ ^{13,14} e a influência de uma interação *intramolecular* na formação da modificação estrutural β do composto triiodeto de 2-bifeniteltúrio(IV).¹⁹ Cabe ressaltar, que além das ligações secundárias ou interações $Te \cdots X$ presentes, alguns destes arranjos ainda apresentam interações $I \cdots I$ ^{5,7,19} ou $Cl \cdots Cl$ ^{15,18}. A figura 1 ilustra os principais arranjos estruturais presentes nos tri-haletos de organiteltúrio(IV), $RTeX_3$.

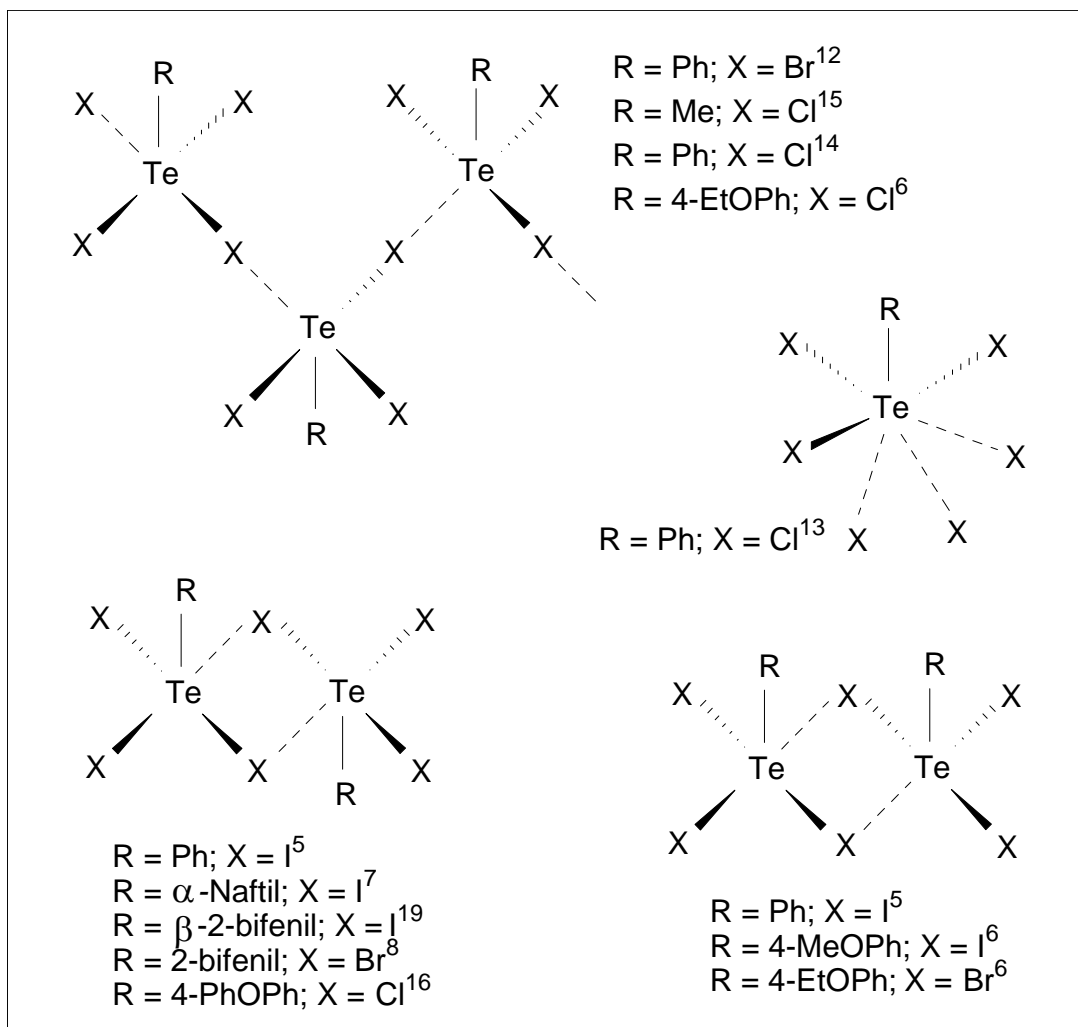


Figura 1. Principais arranjos estruturais de tri-haletos de organitелúrio(IV).

Na classe dos di-haletos de organitелúrio(IV), $R_2\text{TeX}_2$ ($R = \text{aril, alquil}; X = \text{F, Cl, Br e I}$) seus derivados iodetos podem apresentar arranjos estruturais com interações $\text{Te}\cdots\text{I}^{5,20,21,22}$, com interações $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}^{23,24}$, ou somente interações $\text{I}\cdots\text{I}^{25}$. Nos correspondentes dibrometos, $R_2\text{TeBr}_2$, estas interações não existem ou estes efeitos são muito fracos.²⁶ Os derivados dicloreto¹³ ou difluoretos²⁷, $R_2\text{TeX}_2$, tendem a formar arquiteturas diméricas a partir de interações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$. Um exemplo clássico para a classe $R_2\text{TeX}_2$ retratou as modificações cristalinas $\alpha\text{-Ph}_2\text{TeI}_2$ e $\beta\text{-Ph}_2\text{TeI}_2$, onde os diferentes empacotamentos estruturais resultam da ordenação das interações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ verificadas.⁵

Na classe dos mono-haletos de organitелúrio(IV), $R_3\text{TeX}$, os representantes são formados essencialmente por espécies iônicas do tipo $[\text{R}_3\text{Te}]^+\text{X}^-$.²⁸ O caráter iônico da ligação $\text{Te}-\text{X}$ é definido pela natureza dos grupamentos R e sua capacidade de estabilizar o átomo de telúrio(IV). A figura 2 ilustra os principais arranjos estruturais presentes nos di-haletos de organitелúrio(IV).

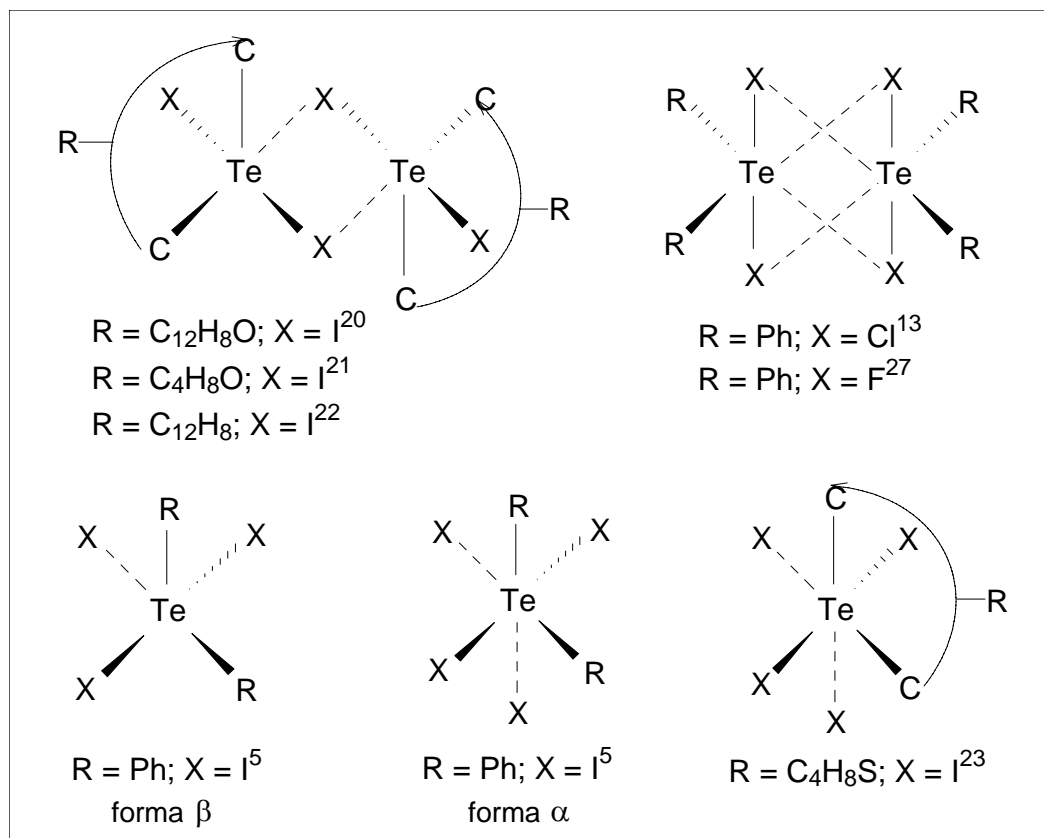


Figura 2. Principais arranjos estruturais de di-haletos de organitелúrio(IV).

3.2 Tetrahaloorganoteluratos(IV)

Na classe dos tetrahaloorganoteluratos(IV) monoaniônicos, $Q[RTeX_4]$, seus representantes também são caracterizados por espécies iônicas. O átomo de calcogênio encontra-se no estado de oxidação +IV, apresenta uma hibridização sp^3d^2 e simetria aproximada da classe C_{4v} . A geometria de coordenação para o átomo de telúrio no ânion $[RTeX_4]^-$ é piramidal quadrada com o grupo orgânico R localizado em posição *trans* ao par de elétrons livre, conforme ilustra a figura 3.²⁹

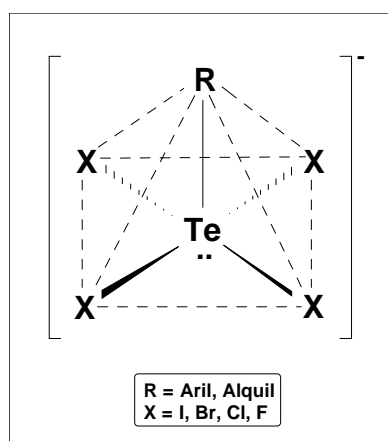


Figura 3. Geometria de coordenação para o átomo de telúrio no ânion $[RTeX_4]^-$.²⁹

O modelo VSEPR sugere que a localização do par de elétrons livre do átomo de telúrio(IV) esteja na face da base, e que este origine um processo de repulsão nos átomos de halogênios de moléculas vizinhas. Tal questão, foi sugerida após a elucidação estrutural do composto $[N(Bu^n)_4][PhTeICl_3]^{29}$.

Os demais tetrahaloorganoteluratos(IV) estruturalmente conhecidos apresentam ligações secundárias $Te \cdots X$ em seus arranjos no estado sólido. Em certos casos, as unidades $[RTeX_4]^-$ estão ordenadas na forma de dímeros estabilizados por contra-íons orgânicos^{30,31} ou por cargas intramoleculares.^{32,33} Neste último artigo, os autores descreveram a estrutura do composto $[(Ph)_3PO(CH_2)_4TeBr_4] \cdot CH_2Cl_2$, com o átomo de telúrio apresentando uma interação $Te \cdots Cl$ com um solvato de cristalização organoclorado.³³ A figura 4 ilustra ligações secundárias $Te \cdots X$ verificadas em arranjos estruturais desta classe.

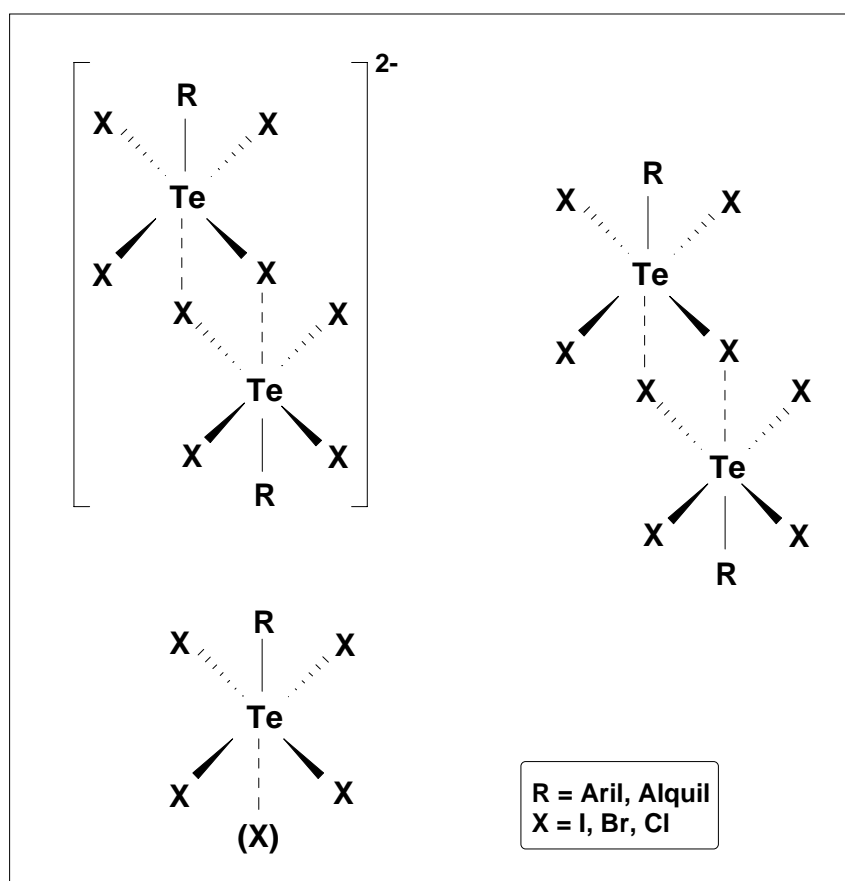


Figura 4. Ligações secundárias $Te \cdots X$ em arranjos de tetrahaloorganoteluratos(IV)³⁰⁻³³

Na literatura, a classe dos tetrahaloorganoteluratos(IV), $Q[RTeX_4]$ apresenta poucos relatos estruturais²⁹⁻³³ quando comparada com as séries dos haletos de organitелúrio(IV): R_3TeX , R_2TeX_2 e $RTeX_3$. O primeiro relato para a síntese e análise

estrutural de um representante desta classe foi descrito por Einstein e colaboradores, em 1967, e descrevia a forma β do telureto $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2$.³¹ Segundo os autores, esta modificação seria melhor formulada segundo parâmetros iônicos, $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}]^+[(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]^-$, enquanto a forma α seguiria parâmetros covalentes. A análise da forma β do $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2$, mostra que ocorreu uma reação de redistribuição entre os grupos metilas e os íons iodetos, formando cátions $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}]^+$ e ânions $[(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]^-$, conforme ilustra a figura 5.

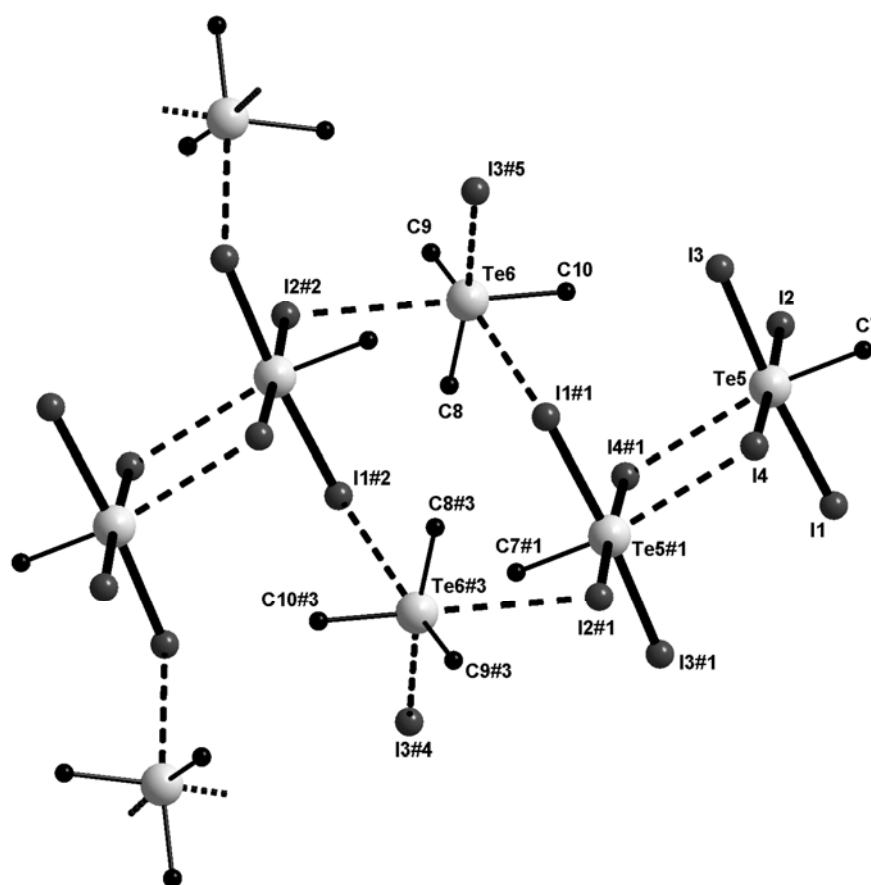
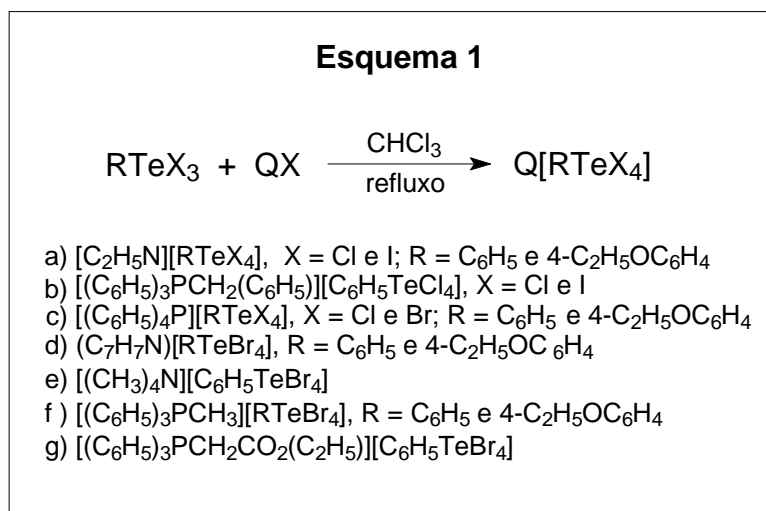


Figura 5. Projeção do arranjo estrutural de $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}][(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]$.³¹ Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-x, -y, -z$; #2 = $x, y, -1+z$; #3 = $-x, -y, -1-z$; #4 = $-x, -0,5+y, -0,5-z$; #5 = $x, 0,5-y, -0,5+z$

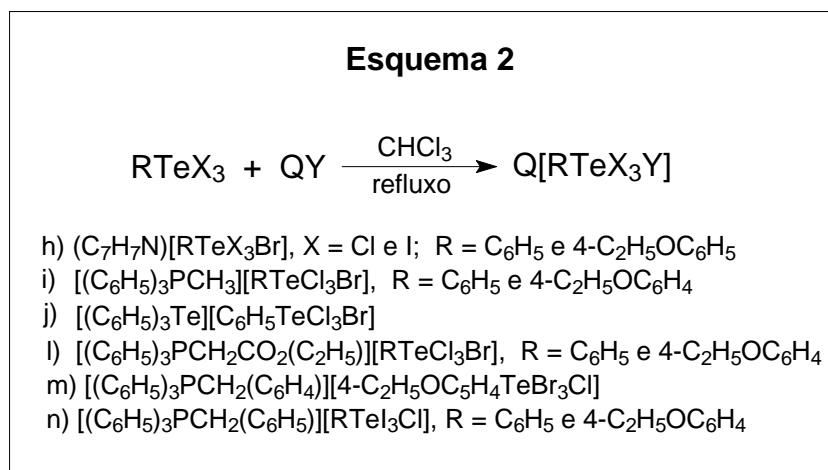
Nesta estrutura cada cátion trimetiltelurônio $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}]^+$ interage com três unidades aniônicas $[(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]^-$, a partir de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. Estas distâncias encontram-se na faixa de 3,84–4,0 Å e apresentam ângulos de ligação $\text{C}-\text{Te}\cdots\text{I}$ entre 149–170°. A geometria deste cátion pode ser descrita como trigonal piramidal. Entretanto, considerando-se as três ligações covalentes $\text{Te}-\text{C}$ e as três ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$, o átomo de telúrio encontra-se com um número de coordenação (3 + 3) e geometria octaédrica distorcida.

Os anions $[(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]^-$ apresentam-se na forma de dímeros centro-simétricos, unidos por ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ com distâncias de 3,88 Å. Os átomos de telúrio apresentam geometria octaédrica distorcida, com ligações $\text{Te}-\text{I}$ na faixa de 2,84–2,98 Å e ângulos de ligações $\text{C7}-\text{Te5}-\text{I}$ entre 87–91°.

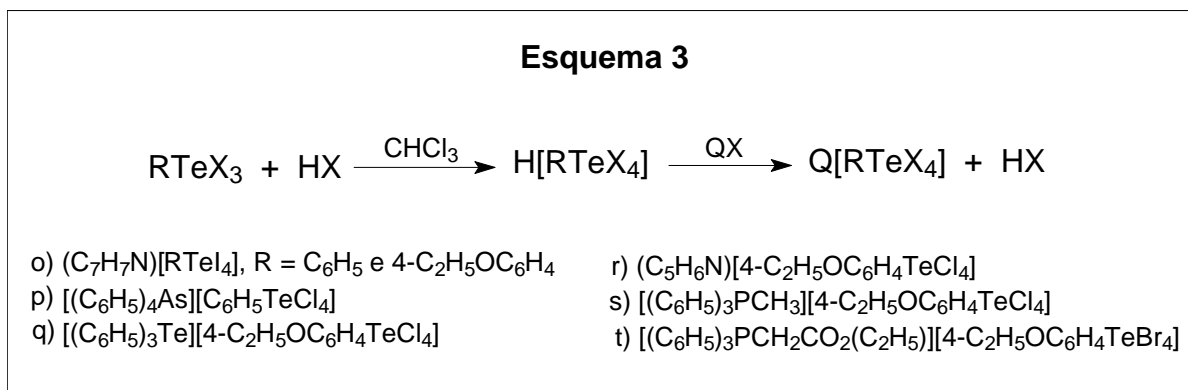
Petragnani e colaboradores³⁴ foram os precursores na investigação de metodologias preparativas para a classe dos tetrahaloorganoteluratos(IV). Estes autores relataram três metodologias sintéticas para esta classe, estas descrevendo um grande número de compostos com as formulações $\text{Q}[\text{RTeX}_4]$ e $\text{Q}[\text{RTeX}_3\text{Y}]$. As sínteses apresentaram rendimentos superiores a 85%. Estes compostos foram obtidos a partir do refluxo, em clorofórmio (CHCl_3), do tri-haleto de organitelúrio(IV) (RTeX_3) na presença de haletos iônicos (QX) (sais de amônio e fosfônio) entre outros, conforme ilustra o esquema 1.



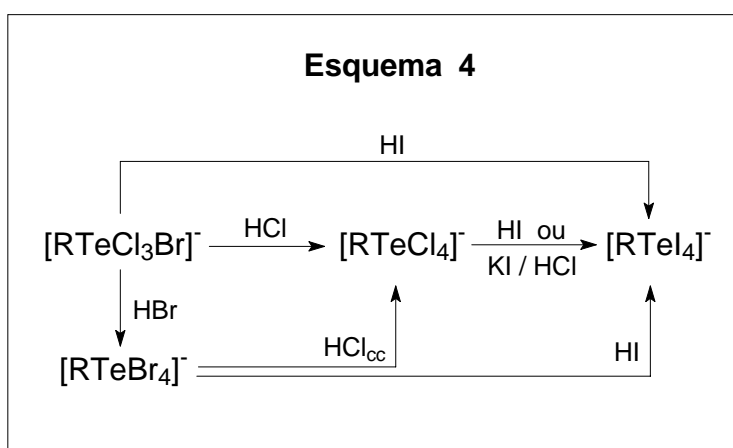
Esta metodologia também foi utilizada para o preparo de compostos contendo formulações $\text{Q}[\text{RTeX}_3\text{Y}]$, onde X e Y são átomos de halogênios diferentes, conforme mostra o esquema 2.



Neste mesmo artigo, foi apresentada uma segunda rota para síntese de outros representantes desta classe. Inicialmente, gera-se o ácido $H[PhTeX_4]$, a partir da adição de soluções de HCl 6M ou HBr 3M sobre a solução contendo $RTeX_3$. Posteriormente, adiciona-se o haleto iônico (QX), proporcionando formação dos compostos $Q[PhTeX_4]$, conforme é descrito no esquema 3.

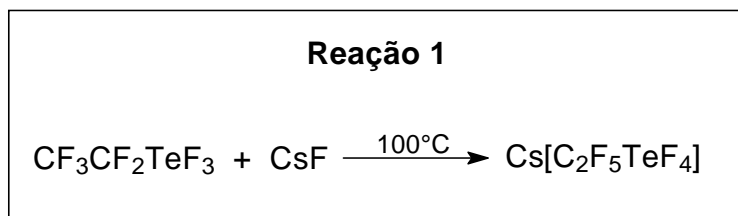


Uma outra metodologia preparativa para esta classe, quando a síntese dos compostos não são possíveis pelos esquemas 1–3, está baseada na possibilidade de troca de um átomo de halogênio por outro, segundo a seqüência de estabilidade $I > Br > Cl$. Estas trocas são conduzidas em soluções ácidas haloídricas em meio a tetra-hidrofurano. Condições mais críticas são necessárias para converter tetrabromoorganoteluratos(IV) a tetracloroorganoteluratos(IV), porém, os tetraiodoorganoteluratos(IV) não se mostram suscetíveis a sua transformação nos respectivos brometos ou cloretos, conforme ilustra o esquema 4.³⁵

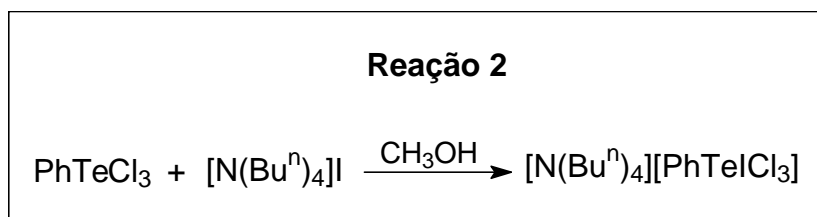


No mesmo período, outros representantes desta classe foram publicados separadamente. Entre eles, podemos destacar os compostos $[N(Et)_4][CH_3TeCl_4]$ ³⁶, $[N(CH_3)_4][PhTeBr_4]$ ³⁷ e $3-CH_3-(C_5H_5N)[4-CH_3-(C_6H_4)TeCl_4]$ ³⁸ preparados segundo as metodologias descritas por Petragani.

O único exemplo de um íon metálico empregado na estabilização de um tetrahaloorganotelurato foi descrito por Desjardins e colaboradores.³⁹ A análise estrutural por difração de raios X do composto $\text{Cs}[\text{C}_2\text{F}_5\text{TeF}_4]$ não foi realizada e somente dados espectroscópicos foram relatados no trabalho. Sua síntese é ilustrada na reação 1.



Em 1983, Alcock e colaboradores²⁹ descreveram o primeiro exemplo estrutural desta classe encontrado na forma monomérica. Este composto com fórmula $[\text{N}(\text{Bu}^n)_4][\text{PhTeICl}_3]$ foi obtido a partir da reação do tricloreto de feniltelúrio(IV) (PhTeCl_3) com iodeto de tetrabutílamônio $[\text{N}(\text{Bu}^n)_4]\text{I}$ em meio a metanol, conforme ilustra a reação 2.



A estrutura cristalina ilustrada na figura 6 confirmou que o anion misto $[\text{PhTeICl}_3]^-$ apresentou-se com uma geometria de pirâmide de base quadrada, e distâncias de ligação $\text{Te1}-\text{Cl}$ na faixa de 2,565(4)–2,663(3) Å e $\text{Te1}-\text{I1} = 2,837(2)$ Å. Os ângulos de ligação existentes $\text{C1}-\text{Te1}-\text{Cl}$ estão entre 89,1(4)–89,8(4)° e para $\text{C1}-\text{Te1}-\text{I1}$ o valor encontrado é 90,2(4)°.

O anion $[\text{PhTeICl}_3]^-$ encontra-se isolado, não apresentando ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$. O cátion tetra-butílamônio, apresenta um impedimento estérico elevado, não permitindo a aproximação das unidades aniônicas. Analisando os dados cristalográficos desta estrutura, percebe-se a existência de ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{Cl}$ entre as unidades do cátion $[\text{N}(\text{Bu}^n)_4]^+$ e do anion $[\text{PhTeICl}_3]^-$, conforme ilustra a figura 6.

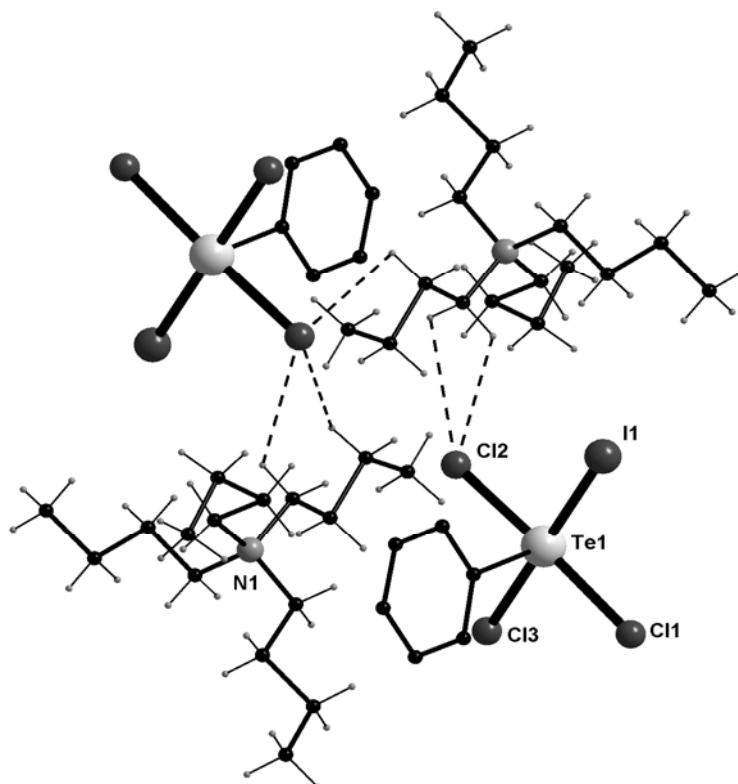
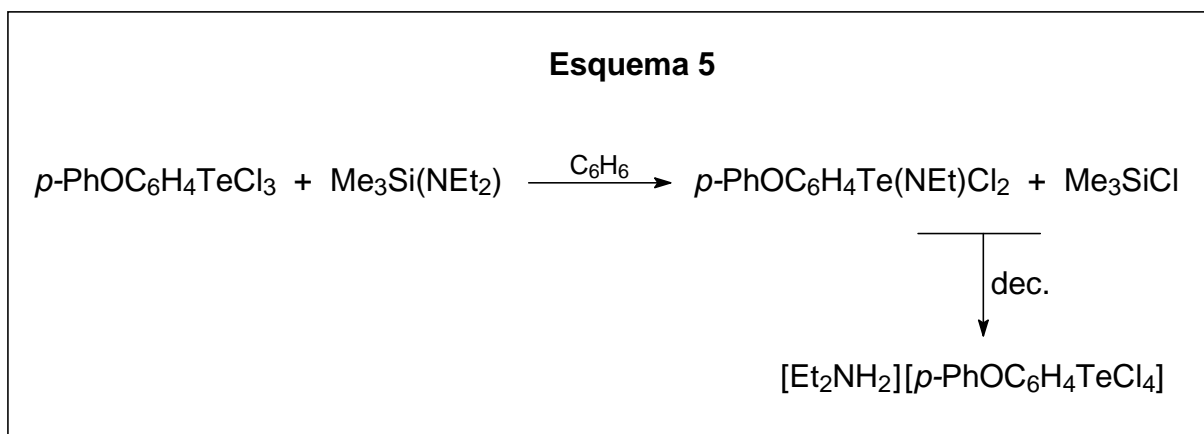


Figura 6. Projeção da estrutura de $[N(\text{Bu}^n)_4][\text{PhTeCl}_3]$ demonstrando ligações de hidrogênio.²⁹

Chadha e colaboradores³⁰ estudando a reatividade de sistemas envolvendo tri-haletos de aritelúrio(IV) e trimetildialquilaminossilanos, realizaram a síntese e análise cristalográfica do composto $[(\text{Et})_2\text{NH}_2][p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_4]$. O produto é oriundo da decomposição do sistema inicial gerado, conforme mostra o esquema 5.



A análise estrutural deste composto revelou que, de forma similar ao composto anteriormente descrito por Einstein,³¹ os anions apresentam interações $\text{Te}\cdots\text{X}$ formando dímeros centro-simétricos. A projeção da estrutura de $[(\text{Et})_2\text{NH}_2][p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_4]$ é ilustrada na figura 7.

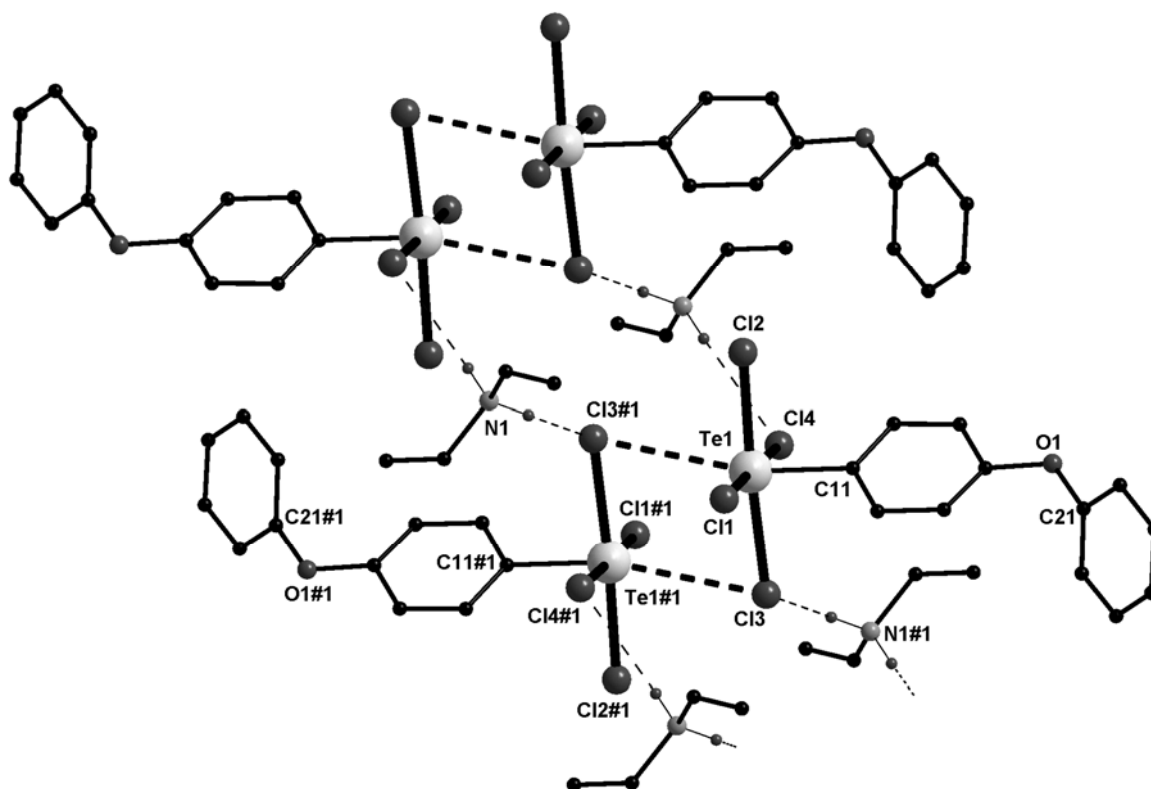


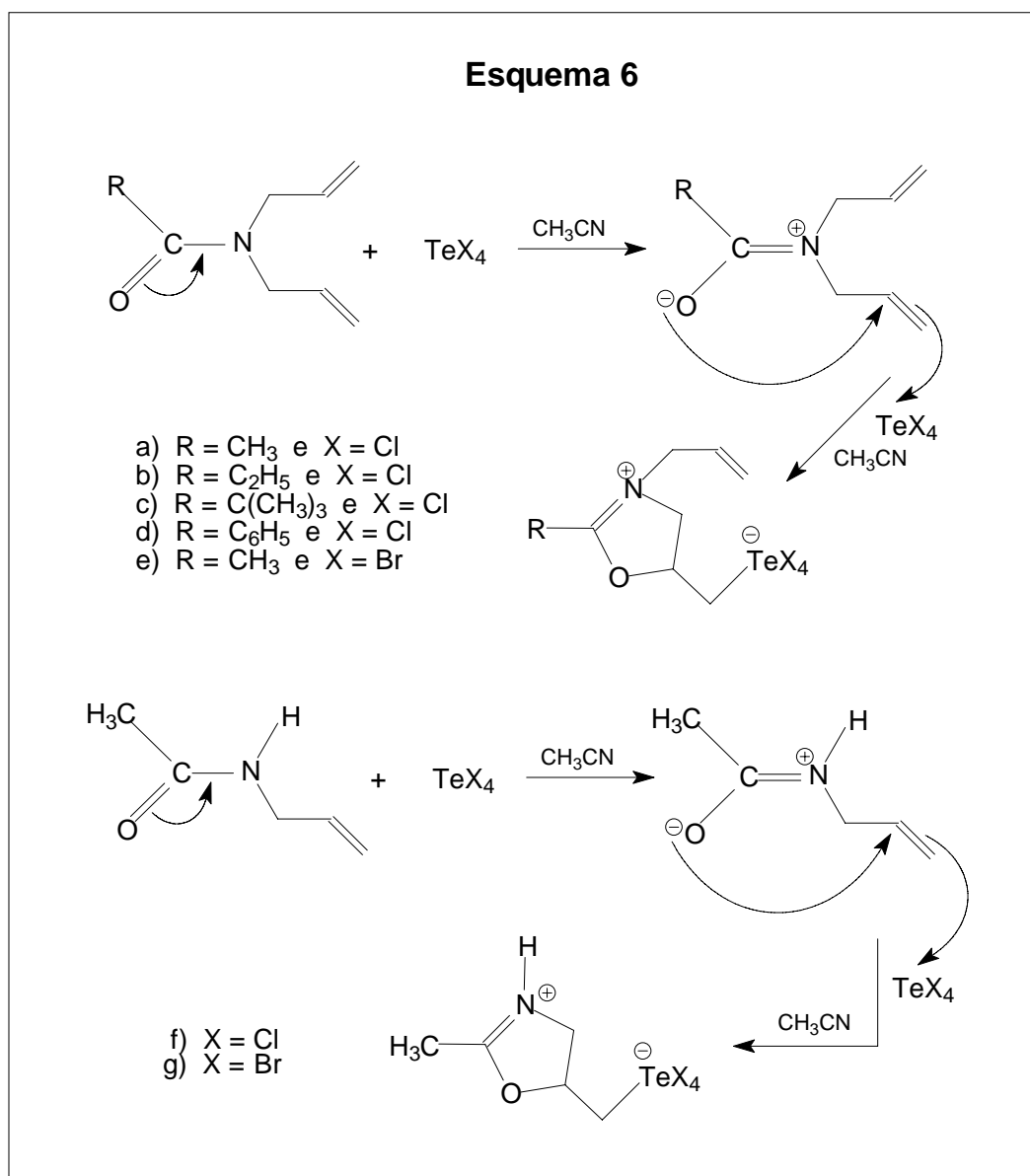
Figura 7. Projeção da estrutura de $[(Et)_2NH_2][p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_4]$ demonstrando ligações de hidrogênio.³⁰ Operação de simetria utilizada: #1 = -x, -y, -z

A geometria apresentada para o átomo de telúrio, considerando-se as ligações secundárias $\text{Te1}\cdots\text{Cl3}$, pode ser considerada como octaédrica distorcida. No anion $[p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_4]^-$ as distâncias de ligações $\text{Te1}\text{-Cl}$ encontram-se entre 2,451(1)–2,589(1) Å e os ângulos de ligação $\text{C11}\text{-Te1}\text{-Cl}$ estão na faixa de 87,4(1)–90,2(1)°. As ligações secundárias $\text{Te1}\cdots\text{Cl3}$ entre moléculas adjacentes do anion apresentam uma distância de 3,619 Å e ângulos de ligação $\text{Te1}\text{-Cl3}\cdots\text{Te1\#1} = 78,5(3)^\circ$ e $\text{C11}\text{-Te1}\cdots\text{Cl3\#1} = 162,2(3)^\circ$.

Os cátions $[(Et)_2NH_2]^+$ apresentam ligações de hidrogênio com as unidades diméricas do ânion $[p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_4]^-$. Estas interações apresentam distâncias situadas entre 2,368–2,646 Å, e ocorrem a partir dos hidrogênios ligados ao átomo de nitrogênio N1. Conforme ilustra a figura 7, a ordenação destas arquiteturas diméricas sofrem uma influência das interações efetuadas com o cátion dietilamônio. Neste trabalho, o autor sugeriu que a natureza da ligação intermolecular $\text{Te1}\cdots\text{Cl3\#1}$ apresenta o átomo de telúrio(IV) como o receptor do par de elétrons.

Em 1984, Bergman e colaboradores³² realizaram um estudo envolvendo a síntese de 2-oxazolininas a partir da ciclização de alilaminas *N*-funcionalizadas

induzidas por TeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br). Como resultado parcial deste trabalho, foi desenvolvida uma nova metodologia para a preparação de tetrahaloorganoteluratos(IV), que levou rendimentos acima de 90%, conforme ilustra o esquema 6.



Conforme a metodologia apresentada no esquema 6 os compostos apresentam um processo de estabilização intramolecular, com a carga formal negativa oriunda do átomo de telúrio(IV) balanceada pela carga positiva localizada no átomo de nitrogênio presente no heterociclo.

A análise estrutural pela difração de raios X da 2-oxazolina zwitteriônica (composto *a* - esquema 6), demonstra uma geometria piramidal de base quadrada para o $[\text{RTeCl}_4]$, similar aos exemplos descritos anteriormente,²⁹⁻³¹ com distâncias de ligações $\text{Te}-\text{Cl}$ na faixa de 2,585(4)–2,643(3) Å e ângulos de ligação $\text{C}-\text{Te}-\text{Cl}$ entre

89,3(3)–91,7(2)°. As interações existentes entre as moléculas adjacentes, direcionam a formação de um dímero, com uma distância $\text{Te1}\cdots\text{Cl1\#1}$ de 3,621(2) Å e ângulos de ligação $\text{Te1}-\text{Cl1}\cdots\text{Te1\#1} = 79,5(2)^\circ$ e $\text{C1}-\text{Te1}\cdots\text{Cl1\#1} = 163,2(2)^\circ$.

A figura 8 mostra que esta unidade dimérica apresenta o átomo de telúrio com número de coordenação igual a (5 + 1). O ângulo $\text{C1}-\text{Te1}\cdots\text{Cl1\#1} = 163,2(2)^\circ$ mostra a não linearidade, contribuindo para a deformação do octaedro regular. O autor vincula esta distorção angular com a repulsão do par de elétrons não-ligante do átomo Te1 ao átomo Cl1#1.

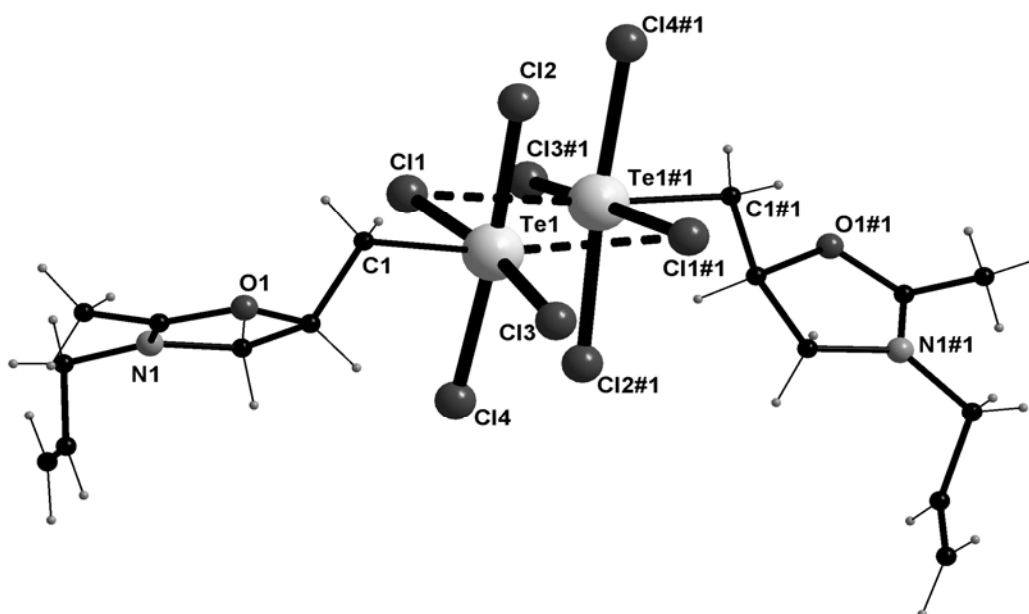
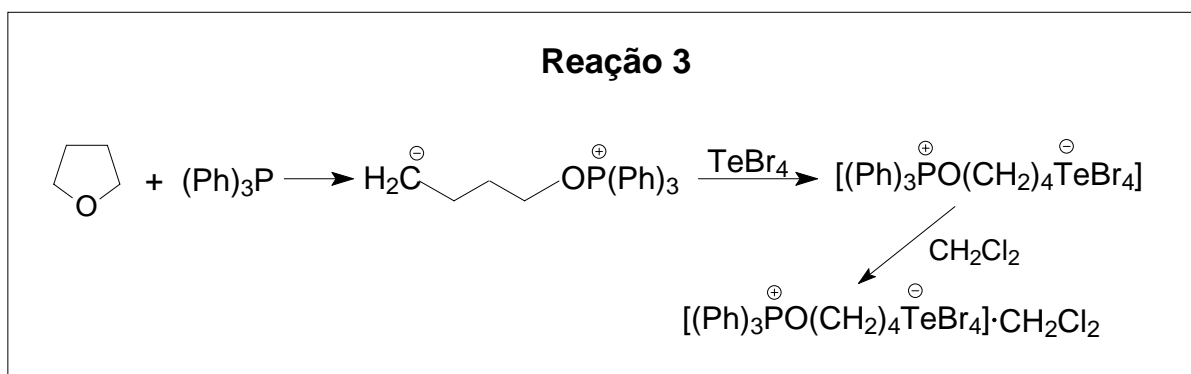


Figura 8. Projeção da estrutura dimérica de $[(\text{CH}_3)\overline{\text{COCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{TeCl}_4]_2$.³²
Operação de simetria utilizada: #1 = -x, -y, -z

O relato mais recente de estudos estruturais para a classe $[\text{RTeX}_4]$ refere-se ao tetrahaloorganotelurato zwitteriônico $[(\text{Ph})_3\text{PO}(\text{CH}_2)_4\text{TeBr}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ descrito por Kunnari e colaboradores.³³ A síntese deste composto envolveu a abertura do anel do tetra-hidrofurano durante reação com $(\text{Ph})_3\text{P}$ e TeBr_4 , conforme mostra a reação 3.



Segundo os autores, o mecanismo ocorrido não era esperado e a caracterização estrutural deste composto a partir da difração de raios X foi indispensável para a comprovação dos dados espectroscópicos, inclusive pela participação de CH_2Cl_2 no arranjo estrutural, decorrente do processo de cristalização.

Outra peculiaridade apresentada por este composto, refere-se ao primeiro relato para a classe da ocorrência de uma interação $\text{Te}\cdots\text{X}$ entre sistemas $[\text{RTeX}_4]$ e uma molécula de solvato, conforme ilustra a figura 9. Cabe ressaltar, que até então, somente ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$ entre unidades aniônicas ou unidades anion-cátion eram conhecidas, possibilitando, em determinados casos, a formação de dímeros.³⁰⁻³²

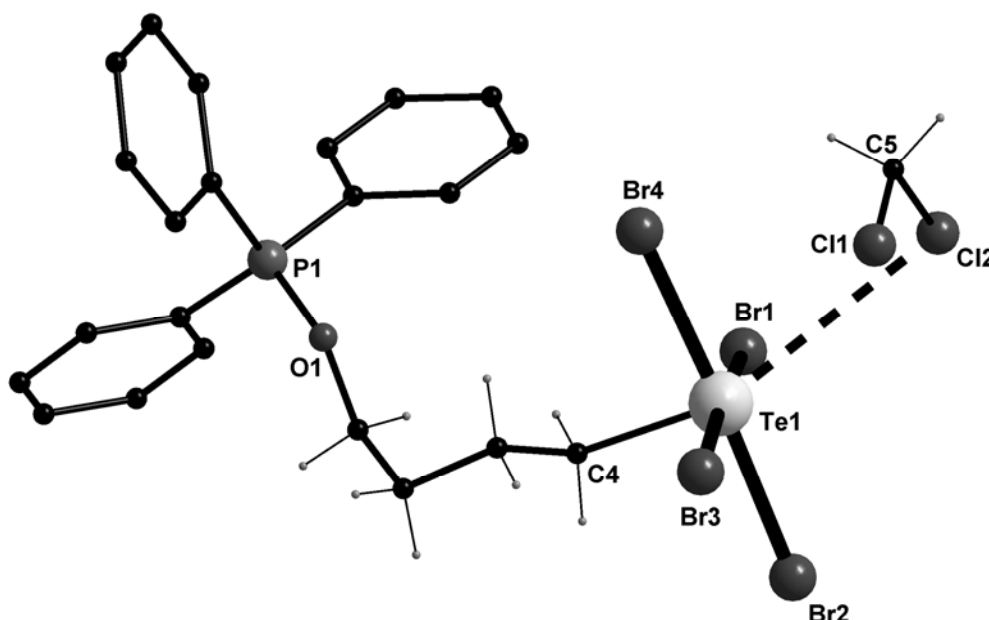


Figura 9. Projeção da estrutura de $[(\text{Ph})_3\text{PO}(\text{CH}_2)_4\text{TeBr}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ³³

O fragmento estrutural CTeBr_4 também apresenta uma geometria similar aos quatro exemplos anteriormente descritos.²⁹⁻³² As distâncias de ligações $\text{Te}-\text{Br}$ encontram-se na faixa entre 2,6776(8)–2,6952(9) Å. Para $\text{P}-\text{C}$, as distâncias estão entre 1,777(7)–1,780(7) Å, e a ligação $\text{P}-\text{O}$ tem um comprimento de 1,581(4) Å. Os ângulos de ligação $\text{C}-\text{Te}-\text{Br}$ estão entre 86,1(2)–92,5(2)° e para o fragmento terminal $\text{O}-\text{P}-\text{C}$ entre 104,0(3)–110,8(3)°, formando um tetraédro distorcido.

A interação $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ existente entre as moléculas $[(\text{Ph})_3\text{PO}(\text{CH}_2)_4\text{TeBr}_4]$ e CH_2Cl_2 apresenta a distância de 3,801(1) Å e um ângulo de ligação $\text{C4}-\text{Te1}\cdots\text{Cl2}$ de 156,43(2)°. Levando-se em consideração esta interação, o átomo de telúrio

apresenta o número de coordenação (5 + 1), gerando uma estrutura octaédrica distorcida. O solvato CH_2Cl_2 apresenta-se como um tetraedro irregular, com a distância de ligação $\text{C5}-\text{Cl1} = 1,751(11) \text{ \AA}$. O átomo Cl2 que está interagindo com o átomo de telúrio da estrutura zwitteriônica $[(\text{Ph})_3\text{PO}(\text{CH}_2)_4\text{TeBr}_4]$, apresentou um comprimento de ligação maior, $\text{C5}-\text{Cl2} = 1,762(12) \text{ \AA}$.

3.3 Hexahaloteluratos(IV)

Outra classe contendo espécies iônicas de telúrio são os hexahaloteluratos(IV) dianiônicos, de fórmula mínima $\text{Q}_2[\text{TeX}_6]$ se o cátion Q^{n+} for monocatiônico ou fórmula mínima $\text{Q}[\text{TeX}_6]$ quando o cátion for dicatiônico. Seus representantes são formados essencialmente por espécies dianiônicas de telúrio no estado de oxidação +IV, do tipo $[\text{TeX}_6]^{2-}$.

Segundo o modelo VSEPR o sistema envolve sete pares eletrônicos em torno do íon central, entretanto, inúmeras análises no estado sólido de representantes desta classe revelam o átomo de calcogênio hexacoordenado, num ambiente octaédrico levemente distorcido, decorrente muitas vezes, da formação de ligações de hidrogênio $\text{Te}-\text{X}\cdots\text{H}$ com o cátion Q^{n+} .^{40,41,42} Em virtude destes dados estruturais, que mostram a regularidade dos octaedros, alguns autores sugerem que o sistema represente o modelo TeX_6E , sendo E o par de elétrons inativo estereoquimicamente.⁴³

Na literatura observa-se uma tendência: para os hexaiodoteluratos, $[\text{TeI}_6]^{2-}$, são raros os estudos estruturais.^{40,44,45} Os respectivos hexabromoteluratos, $[\text{TeBr}_6]^{2-}$, apresentam-se com mais freqüência em citações bibliográficas estabilizados por cátions orgânicos, entre eles, íons amônio,^{46,47,48} e arsênio.^{49,50}; porém, dentro da classe, os hexacloroteluratos, $[\text{TeCl}_6]^{2-}$, formam a série com o maior número de estruturas estudadas por difração de raios X em monocristal.^{41,51,52,53} Cabe ressaltar, que o emprego de íons metálicos (Cs, Rb, K)^{54,55} na estabilização de hexahaloteluratos(IV) são conhecidos e os sistemas formados concordam com o modelo octaédrico, demonstrando a inatividade do par de elétrons livre do átomo de telúrio.

Via de regra, estes compostos são obtidos a partir da reação do tetra-haleto de telúrio(IV) (TeX_4) com haletos iônicos (sais de amônio e arsênio), entre outros. Em outra rota de síntese gera-se o ácido $\text{H}_2[\text{TeX}_6]$ a partir da adição de soluções ácidas haloídricas sobre a solução contendo TeX_4 ou TeO_2 . Posteriormente,

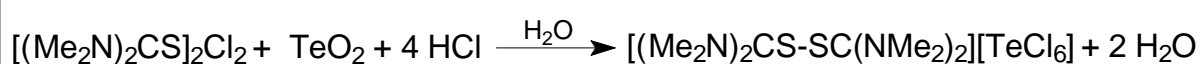
adiciona-se o haleto iônico (QX), proporcionando formação de sais de fórmula mínima $Q_2[TeX_6]$ ou $Q[TeX_6]$. O número de íons necessários para estabilizar o diânion $[TeX_6]^{2-}$ depende da carga do contra-íon Q^{n+} .

Em virtude da natureza do sistema TeX_6E apresentar seis átomos de halogênios coordenados ao íon central, ligações secundárias $Te \cdots X$ entre duas ou mais unidades aniônicas ou entre unidades aniônicas e catiônicas não são conhecidas para arranjos da classe. A diversidade estrutural vincula-se aos diferentes cátions empregados como estabilizadores destes sistemas.

Tendo em vista que os estudos estruturais para a classe focam-se nas distorções geométricas nos octaedros dos íons $[TeX_6]^{2-}$, e para evitar-se um estudo exaustivo e repetitivo de compostos similares, serão apresentados como exemplos estruturais para a classe dos hexahaloteluratos(IV) dois compostos: $[(Me_2N)_2CS-SC(Me_2N)_2]^{2+}[TeCl_6]^{2-}$ representando o sistema $Q[TeX_6]$ e $[(Ph)_3AsBr]_2^+[TeBr_6]^{2-}$ representando o sistema $Q_2[TeX_6]$.

Em 1980, Valle e colaboradores⁵⁶ descreveram a síntese e análise estrutural do composto de fórmula $[(Me_2N)_2CS-SC(Me_2N)_2][TeCl_6]$. Este composto foi obtido a partir da reação do ácido $H_2[TeX_6]$, gerado após reação de TeO_2 com solução haloídrica (HCl), e o haleto iônico $[(Me_2N)_2CS]_2Cl_2$, conforme ilustra a reação 4.

Reação 4



A análise estrutural pela difração de raios X deste composto mostra o átomo de telúrio com seis ligações $Te-Cl$, apresentando uma esfera de coordenação que pode ser associada a um octaedro distorcido, segundo o sistema dianiônico $[TeCl_6]^{2-}$ conforme ilustra a figura 10.

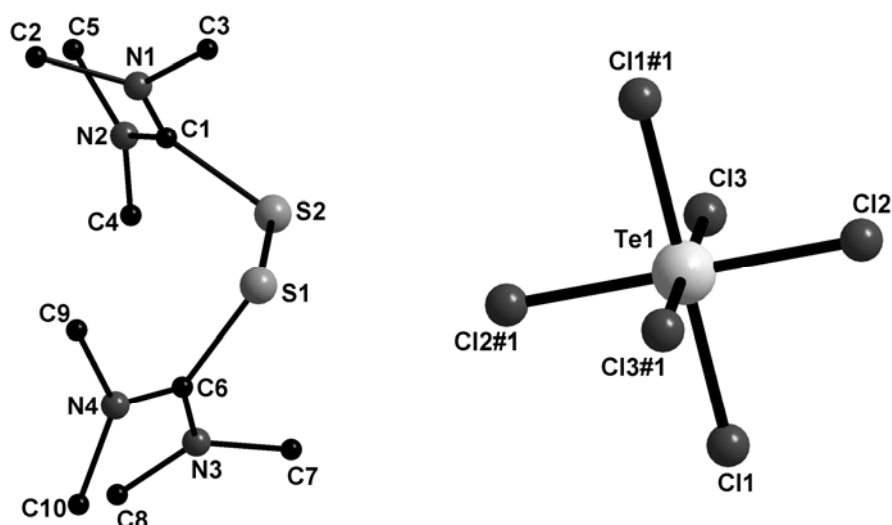
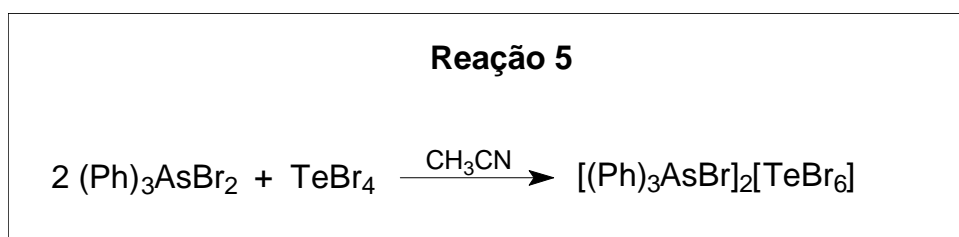


Figura 10. Projeção da estrutura de $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS-SC}(\text{Me}_2\text{N})_2][\text{TeCl}_6]$.⁵⁶ Operação de simetria utilizada: #1 = -x, -y, -z

As ligações Te-Cl apresentam distâncias entre 2,539(2)–2,549(2) Å e os ângulos para o fragmento Cl-Te-Cl, com os átomos de cloro contidos em planos perpendiculares, apresentam valores entre 88,4(1)–91,3(1)°.

No cátion $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS-SC}(\text{Me}_2\text{N})_2]^{2+}$ a ligação S1-S2 apresenta uma distância de 2,05 Å e os ângulos formados entre as ligações S1-S2-C1 e S2-S1-C6 apresentam valores de 104,7(3)° e 105,1(3)°, respectivamente. Segundo os autores, os grupamentos metilas podem ter contribuído para as distorções geométricas do hexaclorotelurato(IV), $[\text{TeCl}_6]^{2-}$. Este efeito estaria vinculado a possíveis ligações de hidrogênio entre ânions e cátions, porém, maiores estudos não foram realizados neste trabalho.

Em 1999, Chitsaz e colaboradores⁴⁹ relataram a síntese e análise estrutural do composto $[(\text{Ph})_3\text{AsBr}_2]_2[\text{TeBr}_6]$. Sua obtenção ocorreu a partir da reação de tetrahaleto de telúrio(IV) (TeBr_4) com $(\text{Ph})_3\text{AsBr}_2$ em solução de acetonitrila, conforme mostra a reação 5.



A análise dos dados estruturais mostrou que o diânion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ apresenta-se estabilizado por dois cátions $[(\text{Ph})_3\text{AsBr}_2]^+$, conforme ilustra a figura 11.

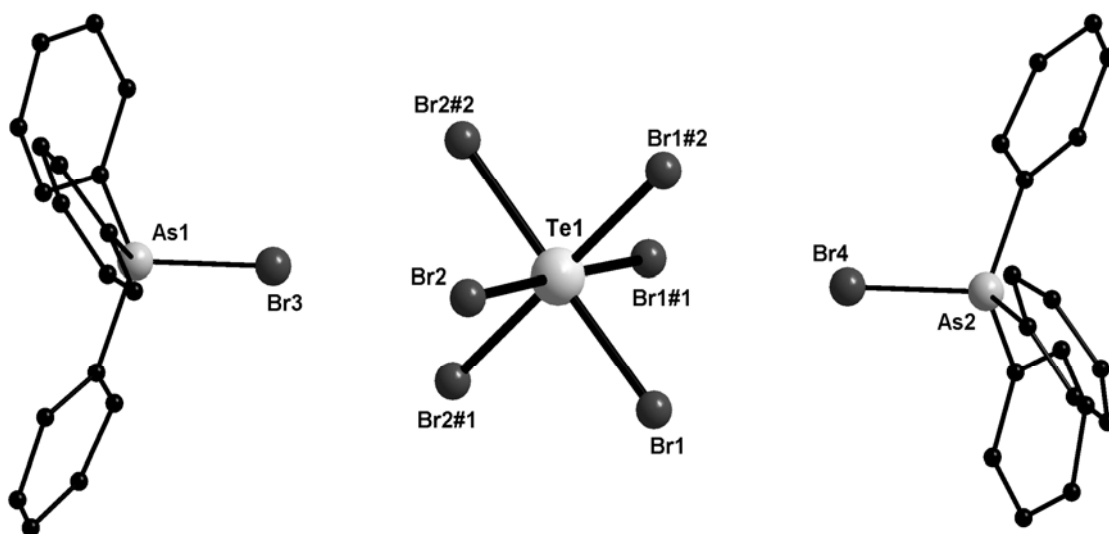


Figura 11. Projeção da estrutura de $[(\text{Ph})_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$.⁴⁹ Operações de simetrias utilizadas: #1 = $1-y, 1+x-y, z$; #2 = $-x+y, 1-x, z$

No hexabromotelurato(IV), $[\text{TeBr}_6]^{2-}$, o átomo de telúrio apresenta seis ligações Te–Br e uma esfera de coordenação que pode ser associada a um octaedro distorcido. As ligações Te–Br apresentam distâncias entre 2,694(2)–2,704(3) Å. Os valores angulares para o fragmento Br–Te–Br, com os átomos de bromo contidos em posições *trans* encontram-se entre 178,79(1)–178,84(5)°. Para o fragmento Br–Te–Br, com os átomos de bromo contidos em planos perpendiculares, os valores angulares situam-se entre 88,09(4)–92,34(4)°.

As duas unidades do cátion $[(\text{Ph})_3\text{AsBr}]^+$, cristalograficamente independentes, apresentam distâncias de ligações para os átomos $\text{As1–Br3} = 2,276(3)$ Å e $\text{As2–Br4} = 2,283(3)$ Å. Os ângulos de ligações para os fragmentos C–As1–Br3 e C–As2–Br4 estão entre 106,87(2)–106,88(3)° e 108,61(4)–108,63(4)°, respectivamente, com os átomos As1 e As2 apresentando uma esfera de coordenação tetraédrica distorcida.

=====XXX=====

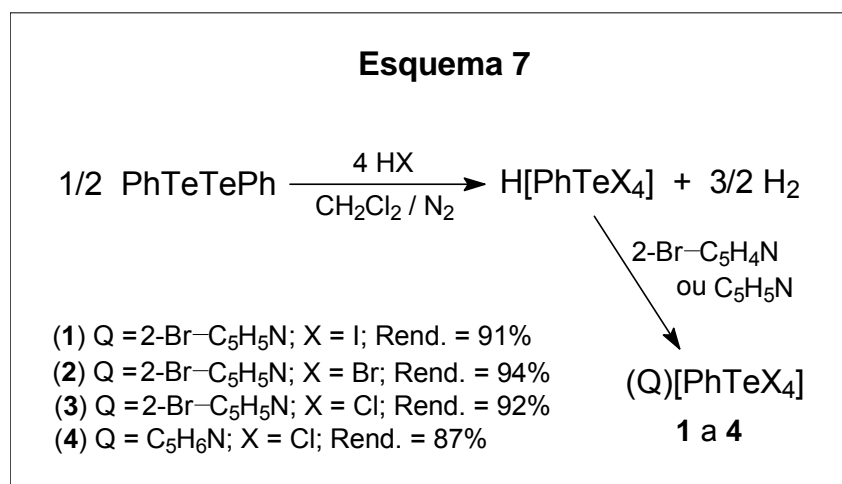
- ¹ *Enciclopédia Delta Larousse*, 2.^a Ed., Delta S.A., Rio de Janeiro, **1964**, XII, 6218-6224.
- ² Wöhler, F. *Ann. Chem.* **1840**, 35, 111.
- ³ Irgolic, K.Y. *In Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Müller, E. Ed., 4th Ed., vol. E12b; G. Thieme; Stuttgart, **1990**.
- ⁴ Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
- ⁵ Alcock, N. W.; Harrison, W.D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 869.
- ⁶ Bird, P.H.; Kumar, V.; Pant, B.C. *Inorganic Chemistry*, **1980**, 19, 2487.
- ⁷ Lang, E.S.; Manzoni de Oliveira, G.; Silveira, E.T.; Burrow, R.A.; Vázquez-López, E.M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 306.
- ⁸ Knobler, C.; Mccullough, J.D. *Inorganic Chemistry*, **1977**, 16, 612.
- ⁹ Al-Salim, N.; West, A.A.; McWhinnie, W.R.; Hamor, T.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2363.
- ¹⁰ Cameron, T.S.; Amero, R.B.; Chan, C.; Cordes, R.E. *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, 9(2), 543.
- ¹¹ Dakternieks, D.; O'Connell, J.; Tiekink, E.R.T. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 49.
- ¹² Alcock, N. W.; Harrison, W. D. *Acta Cryst. Sec.B* **1982**, 38, 2677.
- ¹³ Alcock, N. W.; Harrison, W. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 251.
- ¹⁴ Einsten, F.W.B.; Jones, T. *Acta Cryst.*, **1982**, B38, 617.
- ¹⁵ Pietikäinen, J.; Laitinen, R.S.; Konu, J.; Valkonen, J. *Z. Naturforsch., Teil B*, **2001**, 56, 1369.
- ¹⁶ Chadha, R.K.; Drake, J.E. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 37.
- ¹⁷ Ahmed, M.A.K.; McWhinnie, W.R.; Hamor, T.A. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 205.
- ¹⁸ Bergman, J.; Laitalainen, T.; Sundberg, M.R.; Ugglä, R.; Kivekäs, R. *Polyhedron* **1998**, 17, 2153.
- ¹⁹ Mccullough, J.D. *Inorganic Chemistry*, **1977**, 16, 2318.
- ²⁰ Mccullough, J.D.; *Inorganic Chemistry*, **1973**, 12, 2669.
- ²¹ Hope, H.; Knobler, C.; Mccullough, J.D.; *Inorganic Chemistry*, **1973**, 12, 2665.
- ²² Mccullough, J.D. *Inorganic Chemistry*, **1975**, 14, 1142.
- ²³ Knobler, C.; Mccullough, J.D. Hope, H. *Inorganic Chemistry*, **1970**, 9, 797.
- ²⁴ Chan, L.Y.Y.; Einstein, F.W.B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 316.
- ²⁵ Chao, G.Y.; Mccullough, J.D. *Acta Cryst.* **1962**, 15, 887.
- ²⁶ Cristofferson, G.D.; McCullough, T. *Acta Cryst.* **1958**, 11, 249.
- ²⁷ Berry, F.J.; Edwards, A.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2306.
- ²⁸ Ziolo, R.F.; Troup, J.M. *Inorganic Chemistry*, **1979**, 18, 2271.

-
- ²⁹ Alcock, N.W.; Harrison, W.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2015.
- ³⁰ Chadha, R.K.; Drake, J.E.; Khan, M.A. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 32.
- ³¹ Einstein, F.; Trotter, J.; Williston, C.S. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2018.
- ³² Bergman, J.; Siden, J.; Maraartmann–Moe, K. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1607.
- ³³ Kunnari, S.M.; Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R.S.; Ahlgren, M. *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3417.
- ³⁴ Petragnani, N.; Castellanos, L.S.; Wynne, K.J.; Maxwell, W. *J. Organometal. Chem.***1973**,*55*, 295.
- ³⁵ Irgolic, K.J. *J. Organometal. Chem.* **1975**, *103*, 91.
- ³⁶ Beattle, I.R.; Stokes, F.C.; Alexander, L.E. *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 465.
- ³⁷ Hauge, S.; Vikane, O. *Acta Chem.Scand.* **1973**, *27*, 3596.
- ³⁸ Krebs, B.; Paulat, V. *Eur. Cryst. Meeting* **1974**, 238.
- ³⁹ Desjardins, C.D.; Lau, C.; Passmore, J. *Inorg. Nucl. Chem, Lett.* **1974**, *10*, 151.
- ⁴⁰ L'Haridon, P.; Jedrzejczak, H.; Szwabski, S. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1843.
- ⁴¹ Ghozlen, M.H.B.; Bats, J.W. *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1308.
- ⁴² Ishida, H.; Kashino, S. *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1811.
- ⁴³ Abriel, W. *Acta Cryst.* **1986**, *B42*, 449.
- ⁴⁴ Kiriyaama, H.; Nishizaki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 2415.
- ⁴⁵ Srivastava, P.C.; Schmidt, H.G.; Roesky, H.W. *Z. Naturforsch.,Teil B*, **1995**, *50*, 695.
- ⁴⁶ Dahan, F.; Lefebvre-Soueyran, O. *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 2859.
- ⁴⁷ Baker, L.J.; Rickard, C.E.F.; Taylor, M.J. *Polyhedron* **1995**, *14*, 401.
- ⁴⁸ Berg, R.W.; Nielsen, K. *Acta Chem. Scand.* **1979**, *B33*, 157.
- ⁴⁹ Chitsaz, S.; Neumuller, B.; Dehnicke, K. *Z. Naturforsch.,Teil B*, **1999**, *54*, 1092.
- ⁵⁰ Abriel, W.; Du-bois, A. *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 2002.
- ⁵¹ Khodadad, P.; Viossat, B.; Toffoli, P.; Rodier, N. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 2896.
- ⁵² Michelet, A.; Toffoli, P.; Rodier, N. *Acta Cryst.* **1986**, *C42*, 413.
- ⁵³ Willey, G.R.; Aris, D.R.; Aemaeg, W.; Ernington, W. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 304.
- ⁵⁴ Das, A.K.; Brown, I. D. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 939.
- ⁵⁵ Brown, I.D. *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2758.
- ⁵⁶ Valle, G.; Russo, U.; Calogero, S. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L277.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

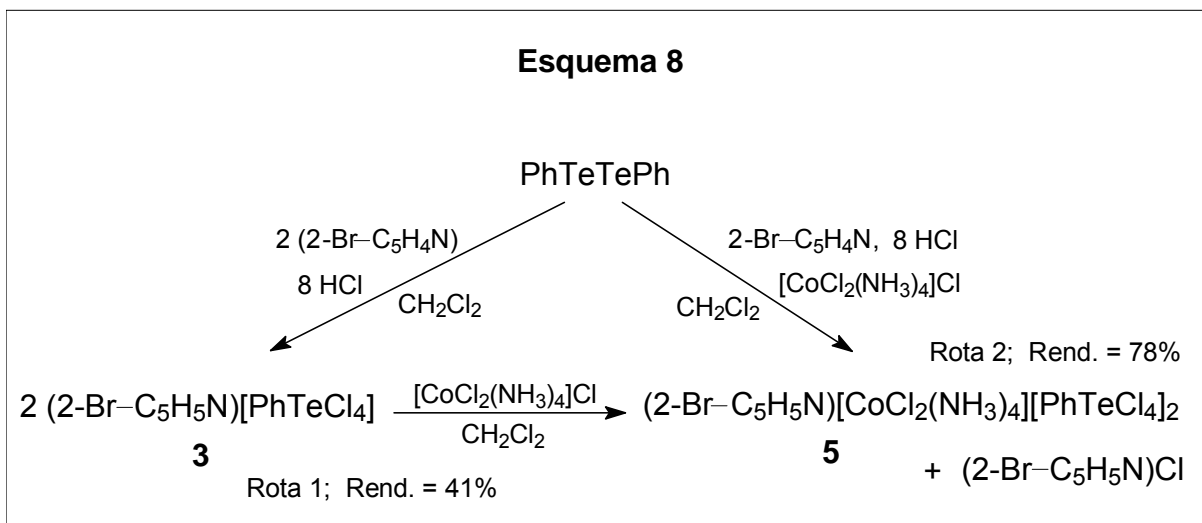
4.1 Metodologia Sintética

A síntese dos compostos **1** a **4** envolveu a reação de ditelureto de difenila (PhTe)₂, ácido concentrado (HX) e a respectiva base derivada da piridina em diclorometano, sob atmosfera de nitrogênio. O ácido $\text{H}[\text{PhTeX}_4]$ é gerado e estabilizado pelo correspondente cátion piridônio formado *in situ* resultando na formação de um sal, conforme ilustra o esquema 7.



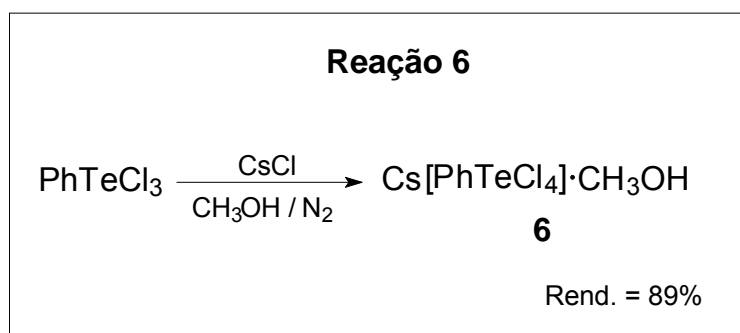
Os compostos $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeX}_4]$, onde X = I (**1**), Br (**2**) e Cl (**3**) e $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (**4**), são estáveis ao ar em relação a hidrólise e à oxidação. Estes compostos foram obtidos com rendimentos entre 87% e 94%. Posteriormente foram recristalizados a partir dos sistemas: 2:1 (v/v) de diclorometano/metanol para os compostos **1** e **2** e 3:1 (v/v) de diclorometano/hexano para **3** e **4**. Os cristais, em forma de cubos (**2**, **3** e **4**) e prismas (**1**), adequados para a difração de raios X, foram obtidos pela evaporação lenta da mistura de solventes.

O composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ (**5**) foi preparado por duas rotas de sínteses diferenciadas. Inicialmente, empregou-se a rota via Te(IV), a partir da tentativa de substituição do cátion em **3**, com a introdução no meio reacional de cloreto de tetramindiclorocobalto(III), $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, conforme ilustra o esquema 8.

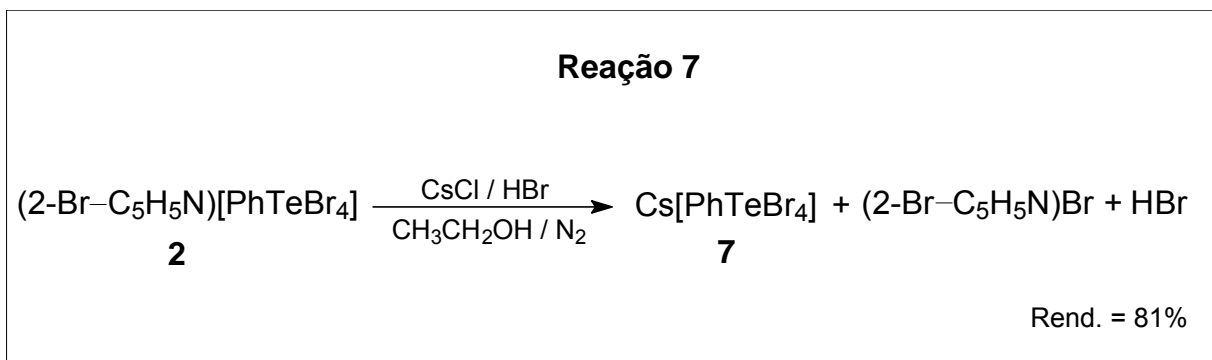


Utilizando uma estequiometria 1:1 de **3** e $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ não detectou-se a formação do produto esperado $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]$. Empregando-se a proporção de 2:1 dos respectivos compostos, ocorreu a formação do sal misto **5**, contendo os cátions $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ e $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$, com posterior formação de cloreto de bromopiridônio. Tendo em vista que o rendimento desta reação foi de aproximadamente 40%, utilizou-se uma segunda rota sintética para a obtenção do composto **5**. Esta nova alternativa foi estruturada a partir de PhTeTePh. As condições reacionais, em ambos sistemas, foram similares, entretanto, o rendimento obtido neste último foi de aproximadamente 78% de material cristalino, conforme demonstrado no esquema 8.

A síntese de $\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**6**), envolveu a reação de tricloreto de feniltelúrio(IV) (PhTeCl_3) com cloreto de céσιο, sob refluxo em metanol por 4 h, conforme a reação 6. Cristais incolores de **6**, em forma de blocos retangulares, adequados para a difração de raios X, foram isolados da solução de metanol, sob atmosfera de nitrogênio. O manuseio prolongado dos cristais leva a formação de um produto amorfo, provavelmente pela perda de metanol.



O composto Cs[PhTeBr₄] (**7**) é obtido da reação de **2** com cloreto de céσιο e ácido bromídrico, em refluxo etanólico por 4 hs, conforme reação 7.



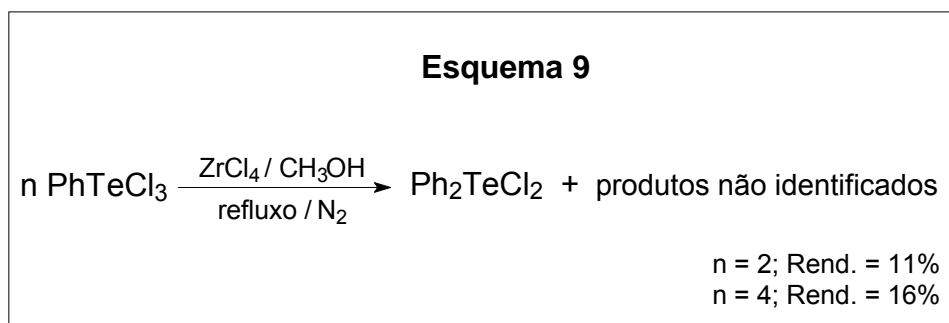
Na obtenção do composto **7**, percebeu-se que a formação de um produto amarelo pouco solúvel em etanol a frio estava condicionada a adição do ácido bromídrico. Após filtração, o composto foi cristalizado à quente, em mistura 3:1 (v/v) de metanol/hexano.

Testes similares, empregando-se outros tri-haletos de feniltelúrio(IV), PhTeX₃, onde X = Br e I, e CsCl ou CsI não produziram resultados satisfatórios. Em quase todos os casos, os materiais de partida foram recuperados. Os melhores resultados envolvendo o emprego de centros metálicos na estabilização das unidades aniônicas [PhTeX₄]⁻ foram obtidos com o emprego de CsCl. Sugere-se que o tamanho do íon metálico Cs⁺ em **6** e **7**, e o volume acentuado do íon complexo [CoCl₂(NH₃)₄]⁺ em **5**, possam ter contribuído para a formação destes compostos.

Os experimentos envolvendo os haletos de metais alcalinos, (Li, Na, K) resultaram na mistura dos materiais de partida. A reação de RbCl e PhTeCl₃, resultou na obtenção de um composto com elevada instabilidade frente a hidrólise ou oxidação ao ar. Não foi obtida uma análise conclusiva deste composto.

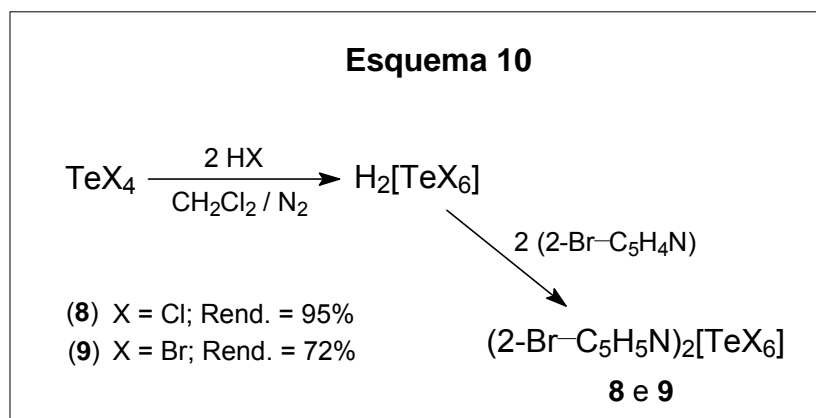
Ensaio análogos com haletos, sulfatos, fosfatos, nitratos e cianatos de metais alcalinos-terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba), em meio a solventes orgânicos usuais (álcoois, éteres, hidrocarbonetos e aromáticos) também não produziram resultados satisfatórios. A variação da concentração de PhTeX₃ ou [PhTeX₄]⁻ em relação a estes sais de metais dos *grupos 1 e 2* mostrou-se irrelevante. Na maioria dos casos, os reagentes de partida foram recuperados ou misturas foram obtidas. Outro problema constatado, decorreu do emprego de temperaturas mais elevadas (refluxo), o que facilitou em alguns casos a ocorrência de reações de redistribuição de grupamentos R ou X ligados ao átomo de telúrio(IV). Por exemplo, na reação de PhTeCl₃ e ZrCl₄,

em proporções 2:1 ou 4:1, sob refluxo em metanol, observou-se a formação do composto Ph_2TeCl_2 , entre outros não identificados, conforme mostra o esquema 9.



Os cristais de Ph_2TeCl_2 , foram obtidos após a extração com tetra-hidrofurano do produto bruto. Os dados obtidos pela investigação da estrutura cristalina e molecular do composto extraído, quando comparados com os dados existentes na literatura, revelaram o mesmo arranjo estrutural para Ph_2TeCl_2 .¹³

A síntese de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeX}_6]$, onde X = Cl (**8**) e Br (**9**), envolveu a reação de tetra-haleto de telúrio, ácido concentrado e 2-bromopiridina, em diclorometano e atmosfera de nitrogênio, gerando inicialmente o diânion $[\text{TeX}_6]^{2-}$ seguido pela estabilização com $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$, conforme ilustra o esquema 10. O produto **8** foi recristalizado de uma solução quente de tetra-hidrofurano, fornecendo cristais prismáticos, estáveis ao ar em relação a hidrólise e oxidação. Cristais de **9**, em forma de blocos retangulares, foram obtidos a partir do sistema: 3:1 (v/v) de metanol/diclorometano à quente e armazenados em solução-mãe nestas condições. O manuseio prolongado dos cristais ao ar leva a formação de um produto de decomposição, acompanhado de liberação de bromo. A síntese do análogo $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeI}_6]$ não foi realizada. Em inúmeras tentativas preparativas, cristais de TeI_4 foram isolados após cristalizações com solventes polares e apolares. A estabilidade dos tetra-haleto de telúrio(IV) segue a tendência $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$.³⁵



Cabe ressaltar, que outras bases nitrogenadas foram utilizadas nos experimentos descritos nos esquemas 7 e 10, podendo-se citar: 2,5-Br₂-C₅H₃N e 2-H₂N-C₅H₄N. Os sólidos ou líquidos isolados destas reações, quando submetidos a processos de cristalização e ou recristalização não forneceram amostras viáveis para estudos no estado sólido pelo método de difração de raios X em monocristal.

A tabela 1 contém um resumo dos resultados obtidos **1 a 9**; dos problemas evidenciados em outras amostras encaminhadas para a análise de difração de raios X; de sistemas experimentados visando a obtenção de produtos análogos e sobre compostos seriais já descritos na literatura.

Tabela 1. Resumo sistemático dos resultados obtidos e dos problemas evidenciados durante a análise pelo método de difração de raios X de outras amostras cristalinas.

	[PhTeI ₄] ⁻	[PhTeBr ₄] ⁻	[PhTeCl ₄] ⁻	[TeCl ₆] ²⁻	[TeBr ₆] ²⁻
(2-Br-C ₅ H ₅ N) ⁺	1	2	3	8	9
(C ₅ H ₆ N) ⁺	ND	G	4	DL ^a	G
(2-Br-C ₅ H ₅ N) ⁺ [CoCl ₂ (NH ₃) ₄] ⁺	NS	NS	5	NS	NS
Cs ⁺	ND	7	6	ND	DL ^b

ND = Não difratou; G = Geminado; DL = Descrito na literatura; NS = Não sintetizado; ^a ref.51; ^b ref.54

4.2 Compostos do tipo Q[PhTeX₄]

4.2.1 Determinação da estrutura cristalina dos compostos (2-Br-C₅H₅N)[PhTeX₄], X = I (1), Br (2) e Cl (3) e (C₅H₆N)[PhTeCl₄] (4)

O composto (2-Br-C₅H₅N)[PhTeI₄] (1) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial *P2*₁ (N° 4 - *International Tables for Crystallography*)⁵⁷. Este grupo espacial não é centrossimétrico, apresenta grupo pontual 2 incluindo duas unidades assimétricas na cela unitária.

Os compostos (2-Br-C₅H₅N)[PhTeX₄], X = Br (2) e Cl (3) cristalizam no sistema monoclinico pertinente ao grupo espacial *P2*₁/c (N° 14 - *International Tables for Crystallography*)⁵⁷. Este grupo espacial apresenta grupo pontual 2/m e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária.

O Tipo de Bravais Primitivo *P* foi deduzido a partir da inexistência de uma sistemática na condição de reflexão, quando analisada a classe integral (*hkl*). Os dados contidos na tabela 2 resumem as condições de reflexão nas classes integral (*hkl*), zonal (*h0l*) e serial (*h00, 0k0, 00l*).

Tabela 2. Condições de reflexão observadas pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$.

Tipo de classe	Reflexão	Condição geral observada	Informação obtida
Integral	hkl	nenhuma	Tipo de Bravais P
Zonal	h0l	$l = 2n$	$c \perp b$
Serial	0k0	$K = 2n$	$2_1 // b$

O composto $(C_5H_6N)[PhTeCl_4]$ (**4**) apresentou uma simetria de rede hexagonal pertinente ao grupo espacial $P6_3/m$ (N° 176 - *International Tables for Crystallography*).⁵⁷ Este grupo espacial apresenta grupo pontual $6/m$ e inclui seis unidades assimétricas na cela unitária. A escolha do grupo espacial $P6_3/m$ ao invés dos grupos $P6_3$ (N° 173) e $P6_322$ (N° 182) foi baseado no menor índice de discordância final obtido após refinamento.⁵⁸ Os dados contidos na tabela 3 resumem as principais diferenças entre os três grupos espaciais vinculados a simetria de rede hexagonal, citados anteriormente.

Tabela 3. Principais diferenças entre os grupos espaciais $P6_3$, $P6_3/m$, $P6_322$.

Simetria de Rede Grupo Espacial	Tipo de Bravais	Grupo Pontual	Ordem
Simetria hexagonal $P6_3$ (N° 173)	Primitivo “ P ”	6	6
Simetria hexagonal $P6_3/m$ (N° 176)	Primitivo “ P ”	$6/m$	12
Simetria hexagonal $P6_322$ (N° 182)	Primitivo “ P ”	622	12

Informações complementares referentes à coleta de dados e refinamento das estruturas dos compostos **1** a **4** podem ser obtidas nas tabelas 36 e 37 (Capítulo 5 - Parte Experimental).

4.2.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos $(2-Br-C_5H_5N)[PhTeX_4]$, $X = I$ (**1**), Br (**2**) e Cl (**3**) e $(C_5H_6N)[PhTeCl_4]$ (**4**)

Os compostos **1** e **2** apresentam simetria local 1 - nenhum átomo encontra-se em posição cristalográfica especial. Em **1** dois grupos $(2-Br-C_5H_5N)[PhTeI_4]$ encontram-se na unidade assimétrica da cela unitária. Em **2** um grupo $(2-Br-C_5H_5N)[PhTeBr_4]$ constitui a parte assimétrica da cela. As figuras 12 e 13 mostram as projeções dos referidos compostos com a numeração dos principais átomos.

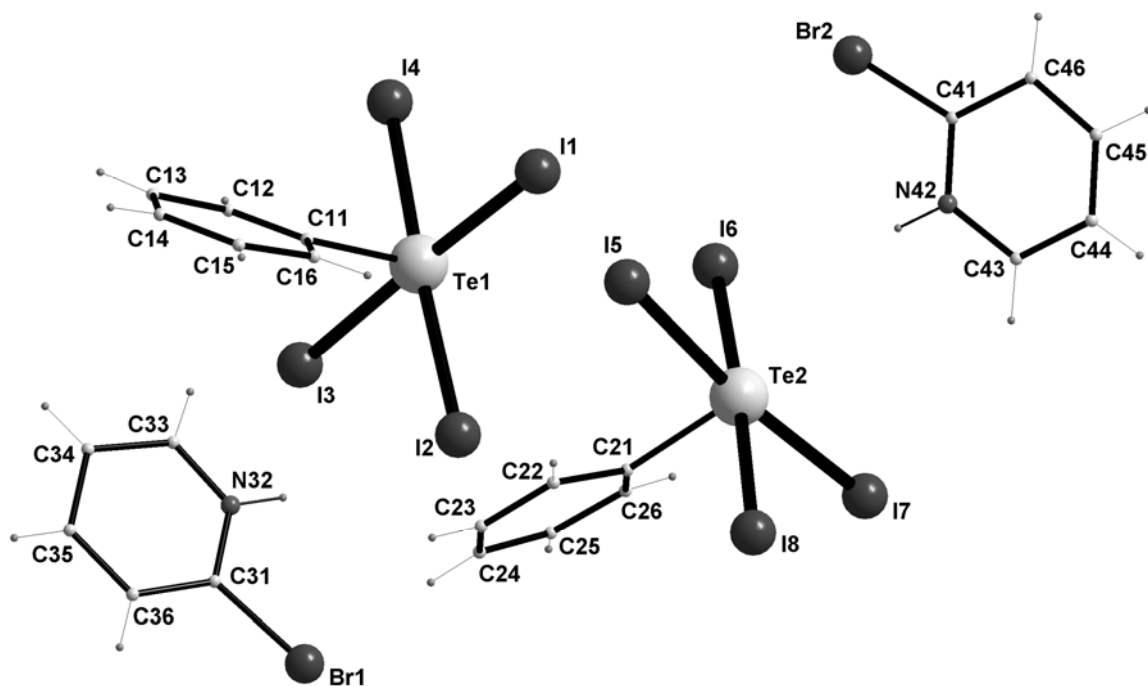


Figura 12. Projeção da unidade assimétrica do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ (**1**).

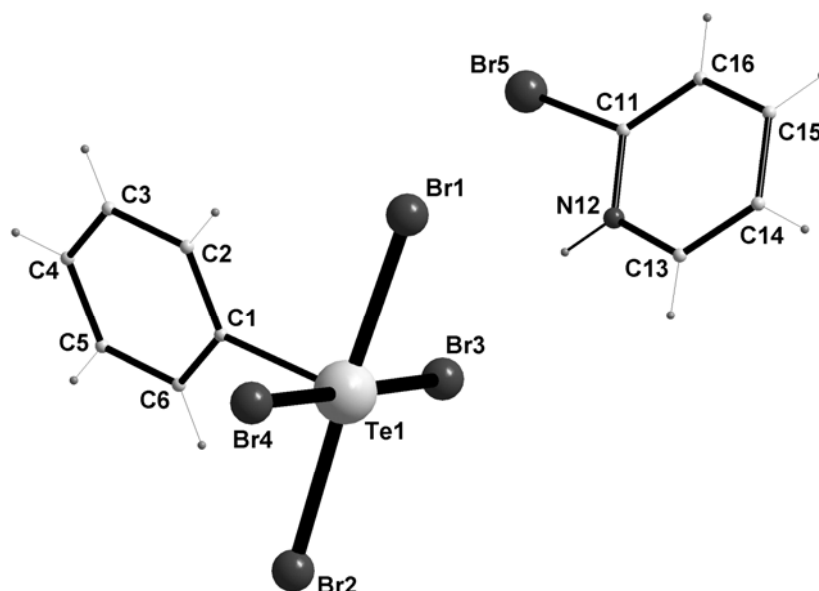


Figura 13. Projeção da unidade assimétrica do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$ (**2**).

O composto **3** apresenta simetria local 1. O grupamento (2-Br-C₅H₅N)[PhTeCl₄] constitui a parte assimétrica da cela. A figura 14 mostra a projeção desta unidade assimétrica com a numeração dos principais átomos.

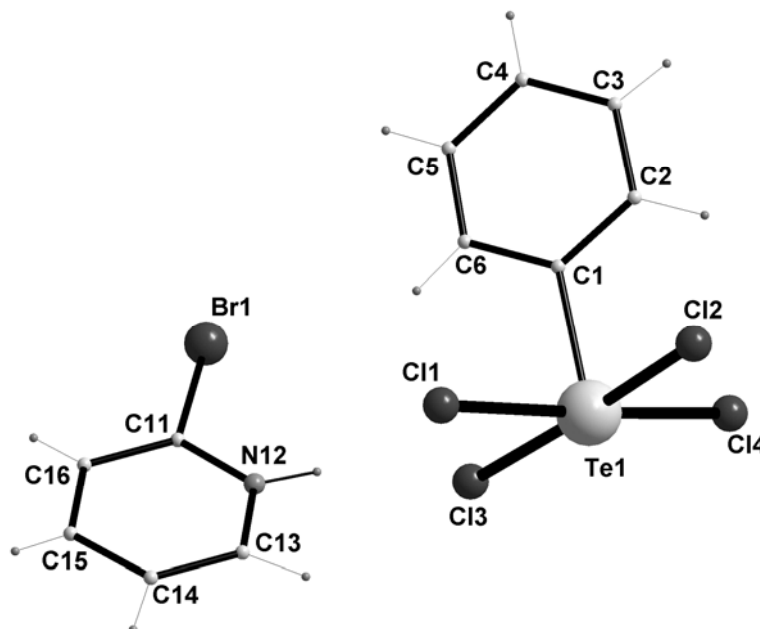


Figura 14. Projeção da unidade assimétrica do composto (2-Br-C₅H₅N)[PhTeCl₄] (**3**).

A figura 15 mostra a projeção do composto **4** que é constituído por duas unidades assimétricas. O grupamento completo relativo ao composto (C₅H₆N)[PhTeCl₄] é gerado a partir da operação de simetria (x, y, 1/2+z).

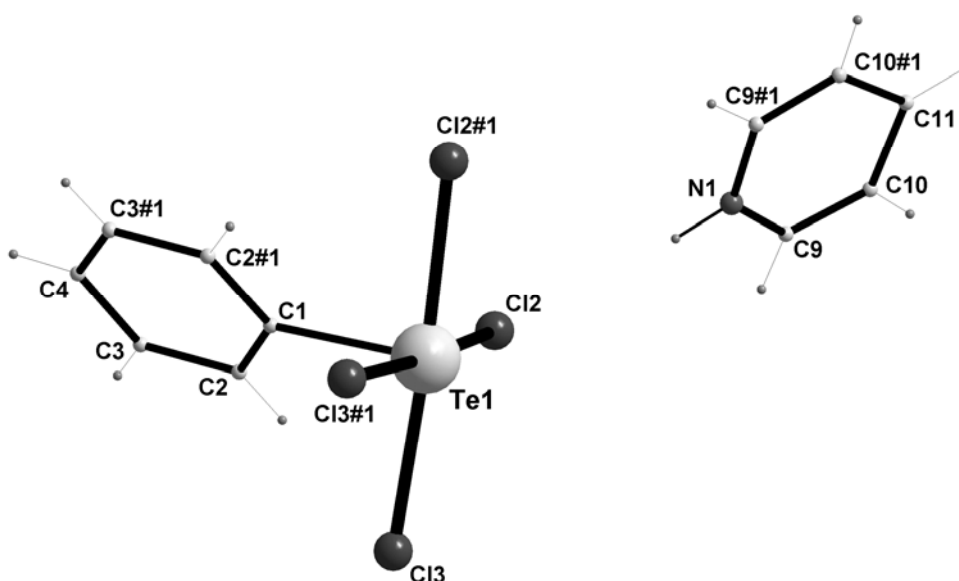


Figura 15. Projeção da estrutura do composto (C₅H₆N)[PhTeCl₄] (**4**). Operação de simetria utilizada: #1 = x, y, 1/2+z

O composto **1** apresenta grupo pontual 2. A simetria presente refere-se ao eixo de rotação-translação (2_1) na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, que opera as duas unidades assimétricas na cela unitária (figura 16).

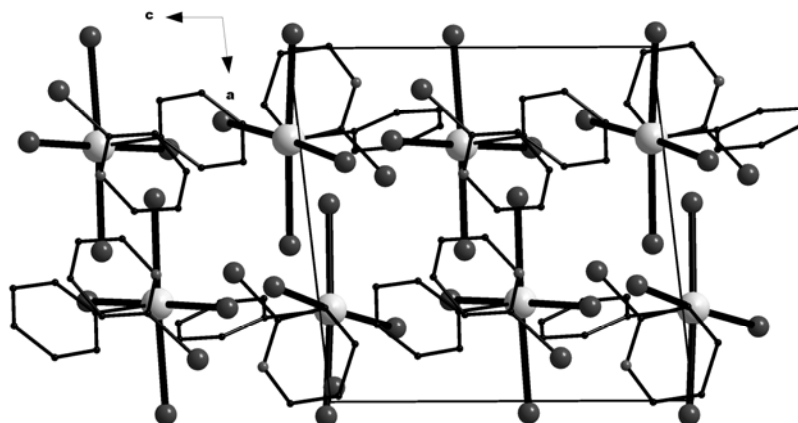


Figura 16. Projeção da cela unitária de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$. Para maior clareza, excluiu-se os átomos hidrogenóides.

A reprodução sistemática do conteúdo de cela para o grupo espacial $P2_1$ pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, conforme mostra a projeção de cela na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (figura 17).

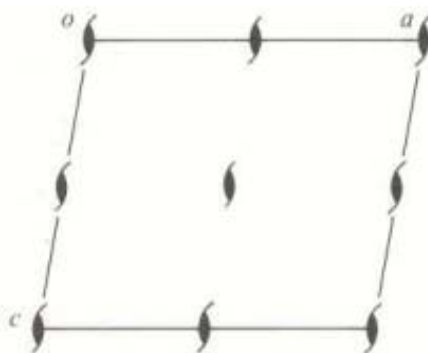


Figura 17. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $P2_1$. Direções cristalográficas apresentadas $[0\ 1\ 0]$.

Para o grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$ a reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos nesta rede monoclinica. A figura 18 ilustra a projeção de cela na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, segundo dados retirados da *International Tables for Crystallography*⁵⁷.

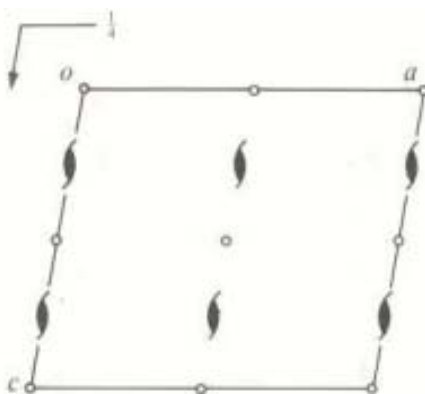


Figura 18. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $P2_1/c$. Direção cristalográfica apresentada $[0\ 1\ 0]$.

Comparando-se o diagrama da figura 18 com as projeções dos compostos **2** e **3** mostradas na figura 19 é possível encontrar uma relação entre ambas e verificar a presença dos elementos de simetria: eixos helicoidais (2_1) e centros de inversão localizados no centro da face ac e na metade dos segmentos ac . As projeções abaixo ilustram a célula unitária e mostram a reprodução sistemática dos cátions e ânions a partir dos operadores de simetrias presentes.

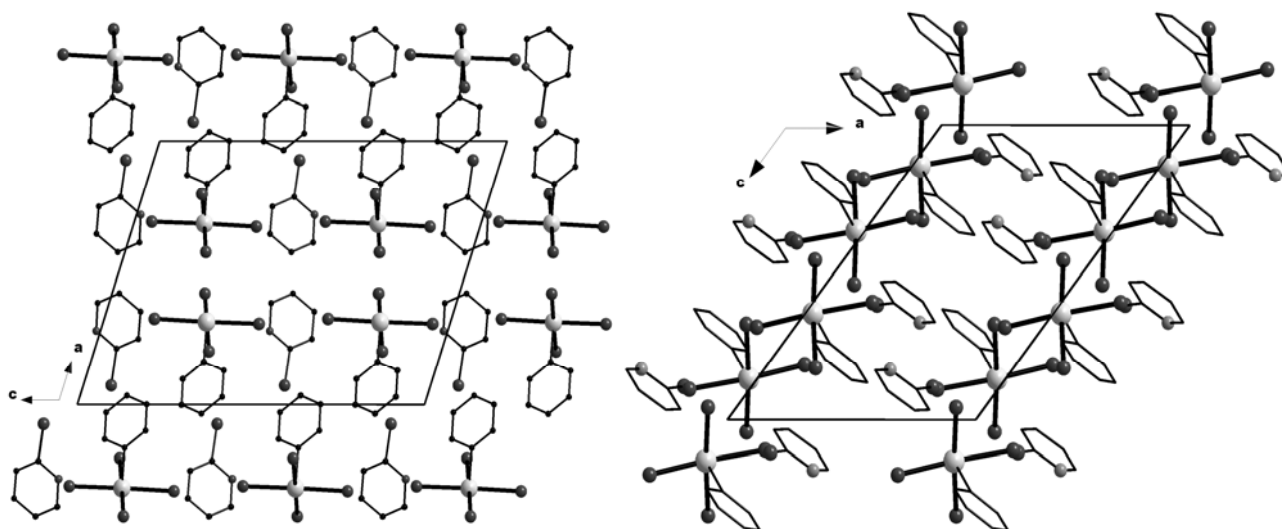


Figura 19. Projeções no plano ac das células de **2** (à esquerda) e **3** (à direita). Para maior clareza, excluiu-se os átomos hidrogenóides.

A célula unitária hexagonal do composto **4** é constituída por seis unidades assimétricas. Cada fórmula elementar corresponde a duas unidades assimétricas. A sua disposição completa está demonstrada na figura 20.

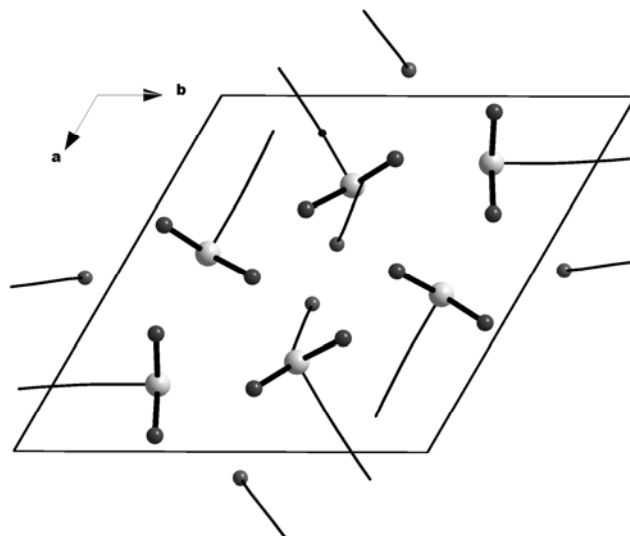


Figura 20. Projeção da cela unitária de $(C_5H_6N)[PhTeCl_4]$ (**4**) no plano ab . Para maior clareza, excluiu-se os átomos hidrogenóides.

A reprodução do conteúdo de cela para o grupo espacial $P6_3/m$ pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na presente rede hexagonal, conforme ilustra a figura 21.

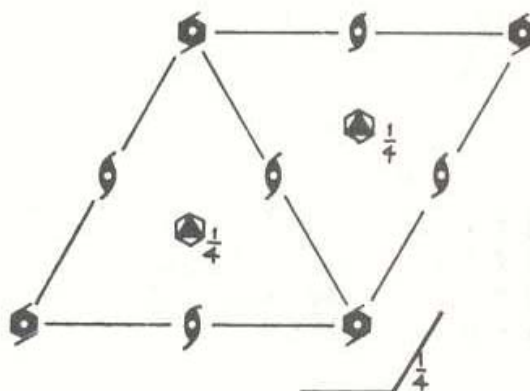


Figura 21. Operadores de simetria contidos na cela unitária hexagonal vinculados ao grupo espacial $P6_3/m$.

Ligações químicas nos compostos 1 a 4

Conforme descrito no (*Capítulo II - Revisão Bibliográfica*) as ligações secundárias podem ser de natureza *intra* ou *intermolecular*. São distâncias interatômicas contendo valores acima da soma dos seus raios covalentes e inferiores a soma dos seus raios de van der Waals.⁴ Para as estruturas **1** a **4** foram verificadas muitas ligações de diferentes tipos e forças: ligações covalentes, ligações secundárias, interações intermoleculares e ligações de hidrogênio.

Em **1**, a análise de uma única rede polimérica formada por unidades aniônicas $[\text{PhTeI}_4]^-$ conectadas em forma de *zig-zag* mostrou ligações secundárias do tipo $\text{Te}\cdots\text{I}$ e ligações de hidrogênio $\text{I}\cdots\text{H}$. Para cada unidade aniônica existe um cátion 2-bromopiridônio $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ associado a partir de uma ligação de hidrogênio, conforme mostra a figura 22.

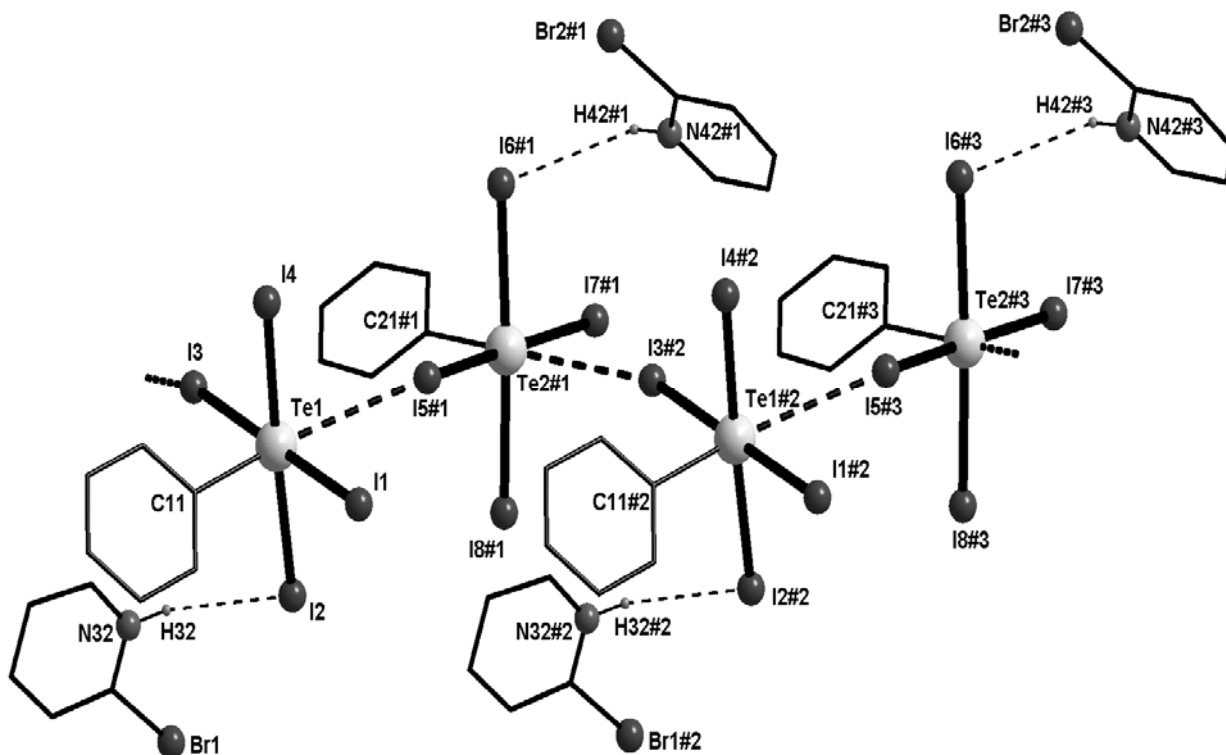


Figura 22. Projeção da estrutura do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ na sua forma polimérica contendo ligações secundárias ($\text{Te}\cdots\text{I}$) e ligações de hidrogênio ($\text{I}\cdots\text{H}$). Os átomos de carbono encontram-se minimizados para melhorar a perspectiva da figura. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $1-x, -0.5+y, -z$; #2 = $x, y, -1+z$; #3 = $1-x, -0.5+y, -1-z$

Os comprimentos das ligações secundárias $\text{Te1}\cdots\text{I5}(\#1)$ e $\text{Te2}(\#1)\cdots\text{I3}(\#2)$ são de $3,645(2)$ Å e $3,775(2)$ Å. Estas ligações apresentam distâncias $\text{Te}\cdots\text{I}$ menores, se comparados a outros exemplos da literatura, como é o caso de $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}][(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]$, $3,96\text{--}4,03$ Å³¹ e $[\text{PhTeI}_4]$, $4,148(4)\text{--}4,186(5)$ Å.⁵⁹

As ligações de hidrogênio $\text{H32}\cdots\text{I2}$ e $\text{H42}(\#1)\cdots\text{I6}$ apresentam comprimentos de ligação de $2,81$ Å e $3,00$ Å e ângulos de ligação $\text{N32-H32}\cdots\text{I2}$ e $\text{N42}(\#1)\text{--H42}\cdots\text{I6}$ de $156,2^\circ$ e $142,9^\circ$, respectivamente. Estes dados são concordantes

quando comparados com diferentes estudos envolvendo ligações de hidrogênio.^{60,61,62}

Analisando-se camadas poliméricas adjacentes, verificou-se a presença de interações intermoleculares I...I e uma terceira ligação de hidrogênio H...I. A interação I1(#5)...I6(#4) apresenta uma distância de 4,014(2) Å e ocorre entre duas unidades aniônicas [PhTeI₄]⁻ cristalograficamente independentes. Este valor está abaixo do soma dos raios de van der Waals para o átomo de iodo (4,3 Å).⁶³ Os valores angulares encontrados para estas interações intermoleculares [Te1(#5)-I1(#5)...I6(#4)] e [Te2(#4)-I6(#4)...I5(#5)] foram de 149,69(1)° e 125,09(1)°, respectivamente.

A ocorrência da terceira ligação de hidrogênio é atribuída a interação do átomo H42 do cátion (2-Br-C₅H₅N)⁺ com o átomo I1. Esta ligação H42(#4)...I1(#5), apresentou uma distância de 3,01 Å. Ressalta-se, que o átomo H42 apresenta-se com ligações de hidrogênio triplocentradas, e os ângulos formados entre os átomos [N42-H42...I6]#4 e [N42(#4)-H42(#4)...I1(#5)] apresentaram valores de 142,80(1)° e 132,26(1)°, respectivamente. Analisando-se em conjunto a interação I1(#5)...I6(#4) e a ligação de hidrogênio H42(#4)...I1(#5) encontra-se um valor angular de 83,96(1)° para o fragmento [I1(#5)...H42(#4)...I6(#4)].

Sugere-se que a união entre as camadas poliméricas adjacentes estejam vinculadas a existência destas interações intermoleculares e que o arranjo estrutural de **1** possa ser considerado como supramolecular. A figura 23 mostra duas perspectivas focando as interações intermoleculares verificadas.

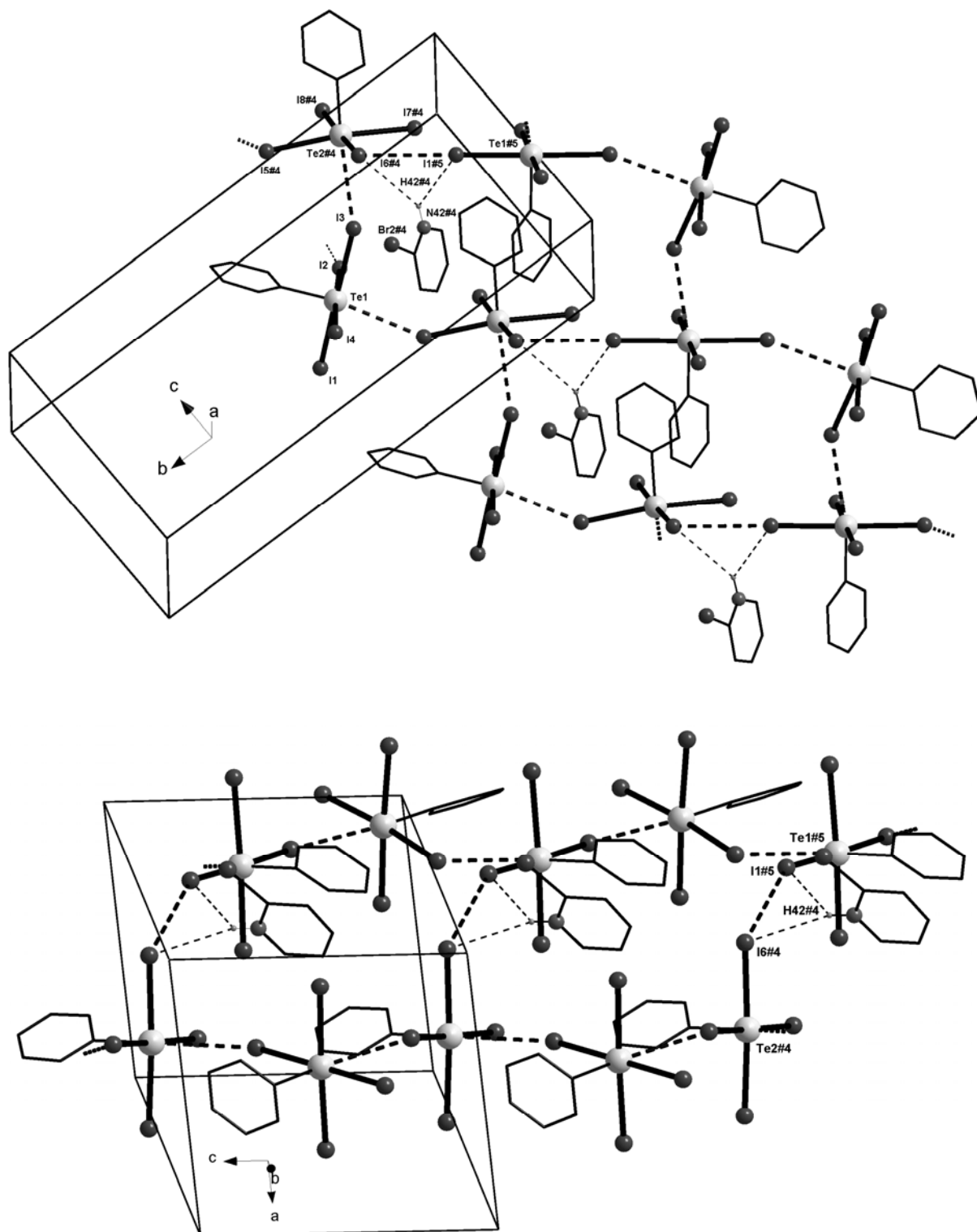


Figura 23. Perspectivas da célula elementar de **1** mostrando segmentos poliméricos adjacentes unidos por interações (I...I) e ligações de hidrogênio (I...H). Operações de simetrias utilizadas: #4 = $-1+x, y, z$; #5 = $1-x, -1/2+y, 1-z$

Os comprimentos das ligações Te–I situam-se entre 2,871(2)–3,010(1) Å. Esta variação nos valores das distâncias de ligações Te–I pode ser explicada pela

verificação dos átomos que estão comprometidos com ligações secundárias Te...I, interações I...I e ligações de hidrogênio I...H. Os átomos I3 e I5 são os conectores das unidades aniônicas, apresentando valores de distâncias Te-I de 2,998(2) Å e 2,955(2) Å. Os átomos I2 e I1, I6 que estão associados aos hidrogênios H32 e H42 pertencentes a unidades do cátion 2-bromopiridônio (figuras 22 e 23), também apresentam a ligação Te-I mais estendida, 3,010(1) Å e 2,878(2) Å e 2,942(2) Å, respectivamente. Os demais átomos I4, I7 e I8 não apresentam interações, motivo pelo qual apresentam a distância de ligações Te-I mais curta. A tabela 4 apresenta os principais comprimentos de ligação para o arranjo estrutural do composto **1**.

Tabela 4. Comprimentos de ligação (Å) selecionados para [2-Br-C₅NH₅][PhTeI₄] (**1**)

Te(1)-I(1)	2,878(2)	[Te(2)-I(7)]#1	2,906(2)
Te(1)-I(2)	3,010(1)	[Te(2)-I(8)]#1	2,919(2)
Te(1)-I(3)	2,998(2)	Te(2)#1...I(3)#2	3,775(2)
Te(1)-I(4)	2,871(2)	[Te(2)-C(21)]#1	2,17(2)
Te(1)...I(5)#1	3,645(2)	I(2)...H(32)	2,81(1)
Te(1)-C(11)	2,16(2)	I(6)...H(42)	3,00(2)
[Te(2)-I(5)]#1	2,955(2)	I(1)...H(42)	3,01(5)
[Te(2)-I(6)]#1	2,942(2)	I1(#5)...I6(#4)	4,014(2)

Operações de simetrias utilizadas: #1 = 1-x, -0.5+y, -z ; #2 = x, y, -1+z

No composto **2** o arranjo estrutural é similar ao composto **1** quanto às ligações secundárias telúrio-halogênio. As unidades aniônicas [PhTeBr₄]⁻ estão conectadas em forma de *zig-zag*, gerando uma rede polimérica infinita. Para cada anion [PhTeBr₄]⁻ existe um cátion 2-bromopiridônio (2-Br-C₅H₅N)⁺ associado a partir de uma ligação de hidrogênio (N12-H12...Br3). Entretanto, as arquiteturas estruturais de **2** e **1** diferem quanto ao tipo de interação intermolecular halogênio-halogênio presente entre segmentos poliméricos adjacentes.

O comprimento da ligação secundária Te1...Br4 em **2** é de 3,6303(14) Å, não sendo comparável ao valor relatado para o dímero 4-EtOPhTeBr₃, contendo distâncias de ligações Te...Br mais longas, entre 4,054(2) Å e 4,226(1) Å.⁶ A ligação de hidrogênio N12-H12...Br3 apresentou um comprimento de 2,57 Å e um ângulo de ligação de 169,5°. Em comparação aos valores angulares [N32-H32...I2 = 156,2°] e [N42-H42...I6 = 142,9°] obtidos para (2-Br-C₅H₅N)[PhTeI₄] (**1**), este ângulo de

169,5° está mais próximo da linearidade. Estes dados são concordantes para ligações de hidrogênio desta natureza.⁶⁰⁻⁶² A figura 24 ilustra o segmento polimérico verificado para (2-Br-C₅H₅N)[PhTeBr₄] (**2**).

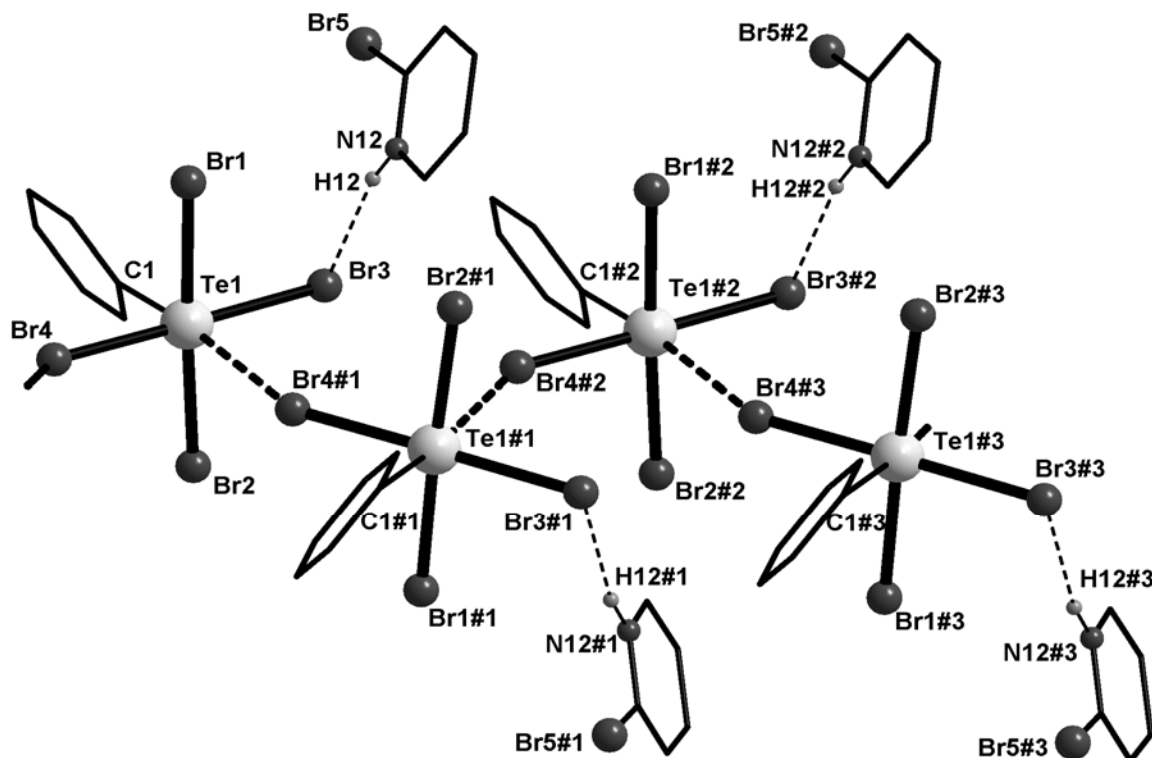


Figura 24. Projeção da estrutura do composto (2-Br-C₅H₅N)[PhTeBr₄] na sua forma polimérica contendo ligações secundárias (Te...Br) e ligações de hidrogênio (Br...H). Operações de simetrias utilizadas: #1 = -x, y+1/2, -z+1/2; #2 = -x, -y, -z; #3 = x, -y+1/2, z+1/2

Analisando-se segmentos poliméricos adjacentes, verificou-se a presença de interações intermoleculares (Br...Br) entre unidades do ânion [PhTeBr₄]. A interação Br2...Br1(#4) apresenta uma distância de 3,588(3) Å, encontrando-se abaixo do valor estabelecido pela soma dos raios de van der Waals para o átomo de bromo (3,9 Å).⁶³ Os valores angulares encontrados para estas ligações intermoleculares [Te1-Br2...Br1(#4)] e [Te1(#4)-Br1(#4)...Br2] foram de 171,58(1)° e 166,97(1)°, respectivamente.

Diferenciando-se do arranjo apresentado por **1**, não foram verificadas ligações de hidrogênio entre segmentos de redes adjacentes, e atribui-se a formação do arranjo estrutural supramolecular de **2** a existência das interações intermoleculares (Br...Br). A figura 25 mostra duas perspectivas para as interações intermoleculares existentes entre camadas adjacentes no arranjo estrutural de (2-Br-C₅H₅N)[PhTeBr₄].

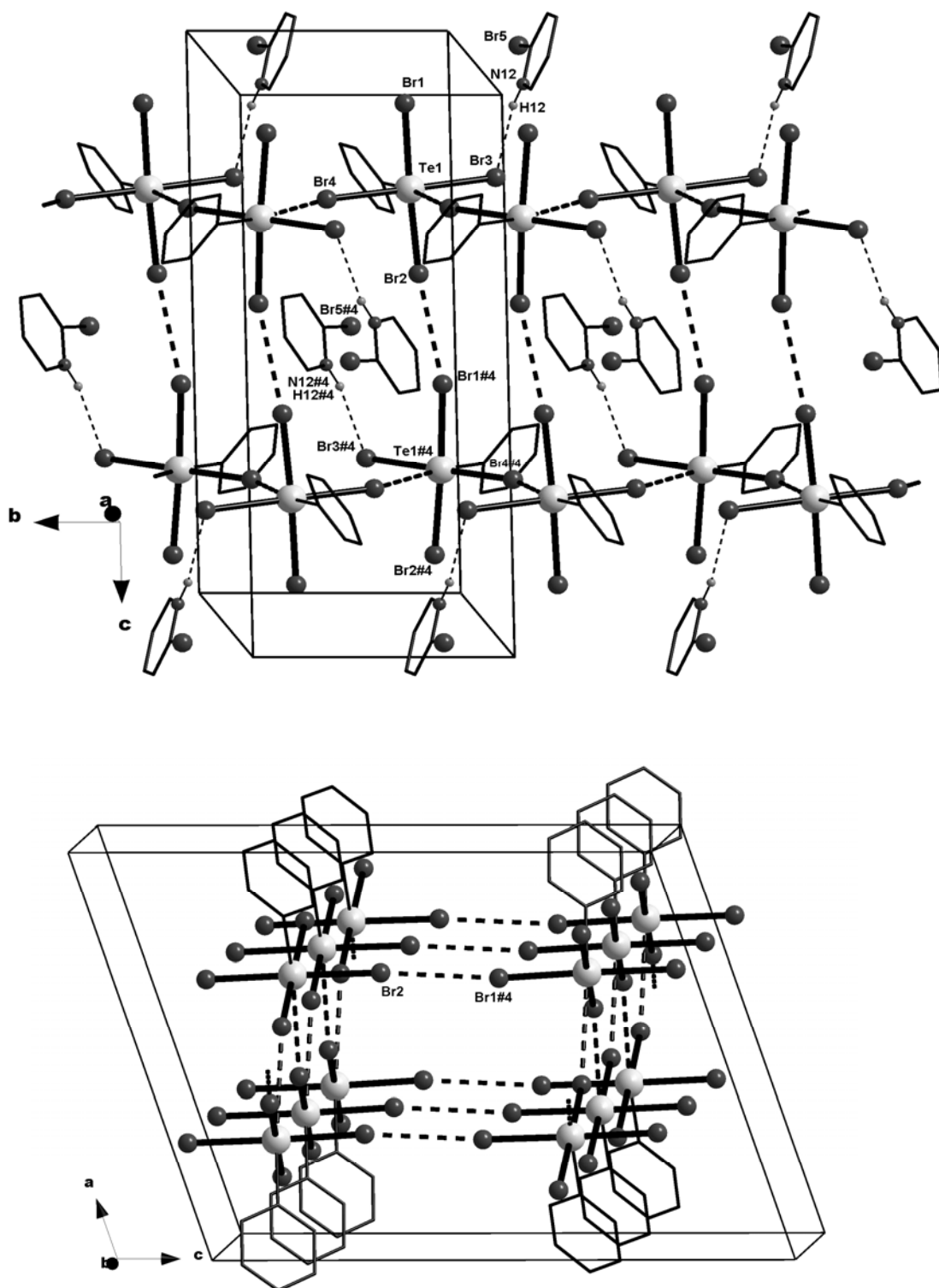


Figura 25. Perspectivas da célula elementar de **2** mostrando segmentos poliméricos unidos por interações (Br \cdots Br). Operação de simetria utilizada: #4 = $x, 1/2-y, 1/2+z$

Os comprimentos de ligações Te–Br em **2** estão entre 2,6440(14) Å e 2,7459(13) Å. Observa-se uma assimetria relacionada aos valores dos comprimentos destas ligações Te–Br. Este fato, novamente pode ser associado aos

halogênios que estão comprometidos com ligações secundárias, interações e ligações de hidrogênio. Neste caso, o átomo Br3 apresentou o maior comprimento de ligação Te–Br, igual a 2,7459(13) Å, e participa da ligação de hidrogênio com o átomo H12 ligado ao nitrogênio N12 do cátion 2-bromopiridônio. Os átomos Br1 e Br2 que estão associados entre si a partir de uma interação intermolecular (Br⋯Br) também apresentam a ligação Te–Br mais estendida, 2,6931(12) Å e 2,6777(12) Å, respectivamente. Comparativamente, as distâncias de ligações Te–Br, 2,6776(8)–2,6952(9) Å e os valores angulares C–Te–Br, 86,1(2)–92,5(2)°, descritos para o composto [(Ph)₃PO(CH₂)₄TeBr₄]³³ são concordantes com os dados verificados para o composto **2**. A tabela 5 apresenta os principais comprimentos de ligações para o arranjo estrutural de **2**.

Tabela 5. Comprimentos de ligação (Å) selecionados em [2-Br-C₅NH₅][PhTeBr₄] (**2**)

Te(1)–Br(1)	2,6931(12)	Br(2)⋯Br(1)#4	3,588(3)
Te(1)–Br(2)	2,6777(12)	Te(1)–C(1)	2,152(9)
Te(1)–Br(3)	2,7459(13)	Br(5)–C(11)	1,867(11)
Te(1)–Br(4)	2,6440(14)	Br(3)⋯H(12)	2,57
Te(1)⋯Br(4)#1	3,6303(14)		

Operação de simetria utilizada: #4 = x, 0.5-y, 0.5+z

No composto **3** o arranjo estrutural difere-se dos análogos poliméricos **1** e **2**. As unidades aniônicas agrupam-se na forma de dímeros centrossimétricos. Para cada unidade aniônica existe uma molécula do cátion 2-bromopiridônio (2-Br–C₅H₅N)⁺ associado a partir de uma ligação de hidrogênio triplocentrada.

O comprimento da ligação secundária Te1⋯Cl3, igual a 3,5973(13) Å, é comparável ao valor descrito para o dímero [*p*-PhOC₆H₄TeCl₄]₂²⁻, 3,619 Å.³⁰ Quando analisados arranjos poliméricos, os valores encontrados para a ligação secundária Te⋯Cl são relativamente maiores, conforme os exemplos: [4-EtO(C₆H₄)TeCl₃]_n, 3,854 Å e 3,833 Å⁶ e [2-Cl(CH₂)₂TeCl₃]_n, 3,822 Å e 3,899 Å.⁶⁴

As ligações de hidrogênio triplocentradas apresentam os seguintes parâmetros: H12⋯Cl1 = 2,92(6) Å, N12–H12⋯Cl1 = 108(4)°, H12⋯Cl3 = 2,36(6) Å e N12–H12⋯Cl3 = 165(5)°. Observa-se que a ligação entre os átomos H12⋯Cl3 é mais curta comparada com o valor encontrado para a distância entre os átomos H12⋯Cl1. O menor comprimento, bem como, o ângulo formado de 165(5)°, mais próximo da linearidade, evidencia uma ligação de hidrogênio mais intensa.⁶⁰⁻⁶² A

figura 26 ilustra o arranjo estrutural de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (**3**).

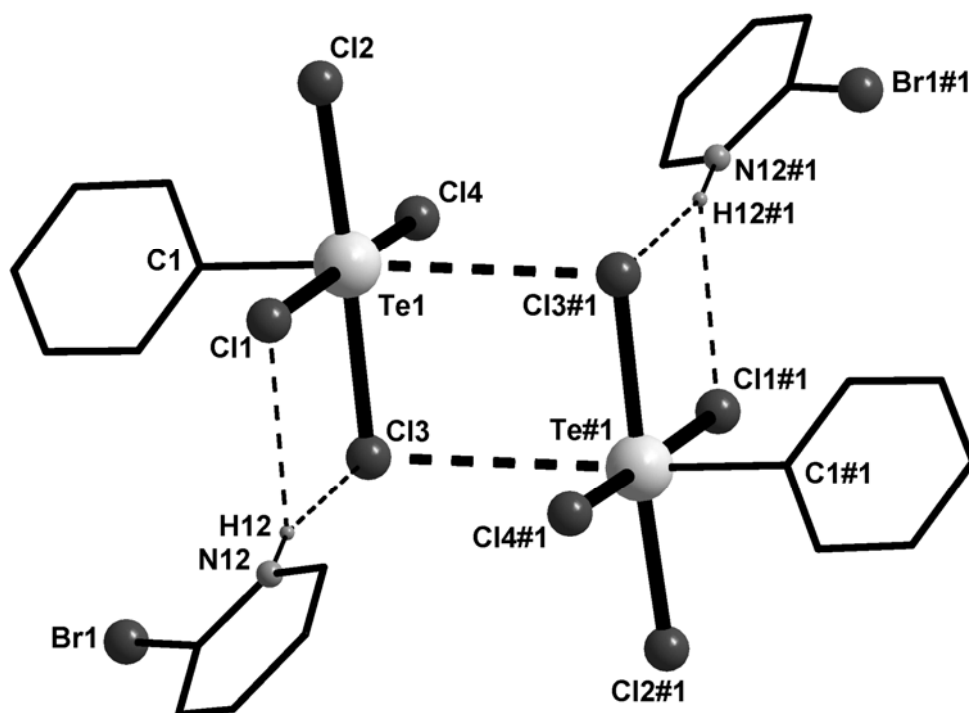


Figura 26. Projeção da estrutura do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ na sua forma dimérica apresentando ligações secundárias ($\text{Te}\cdots\text{Cl}$) e ligações de hidrogênio ($\text{Cl}\cdots\text{H}$). Operação de simetria utilizada: #1 = $-x, -y+1, -z+1$

Os comprimentos de ligações Te-Cl estão entre $2,4776(14)$ Å e $2,6022(13)$ Å. Conforme verificado para **1** e **2** a assimetria em relação aos valores dos comprimentos de ligações telúrio-halogênio pode ser explicada a partir da definição dos átomos que estão comprometidos com ligações secundárias, interações intermoleculares e ligações de hidrogênio. Os átomos Cl1 e Cl3 apresentaram os maiores comprimentos de ligação Te-Cl , cujos valores são $2,5244(13)$ Å e $2,6022(13)$ Å, respectivamente. Conforme descrito anteriormente, o átomo Cl1 encontra-se associado a partir de uma ligação de hidrogênio com o átomo H12 do cátion 2-bromopiridônio. O átomo Cl3 também apresenta uma ligação de hidrogênio com o átomo H12, e também uma ligação secundária com o átomo Te1 (figura 26).

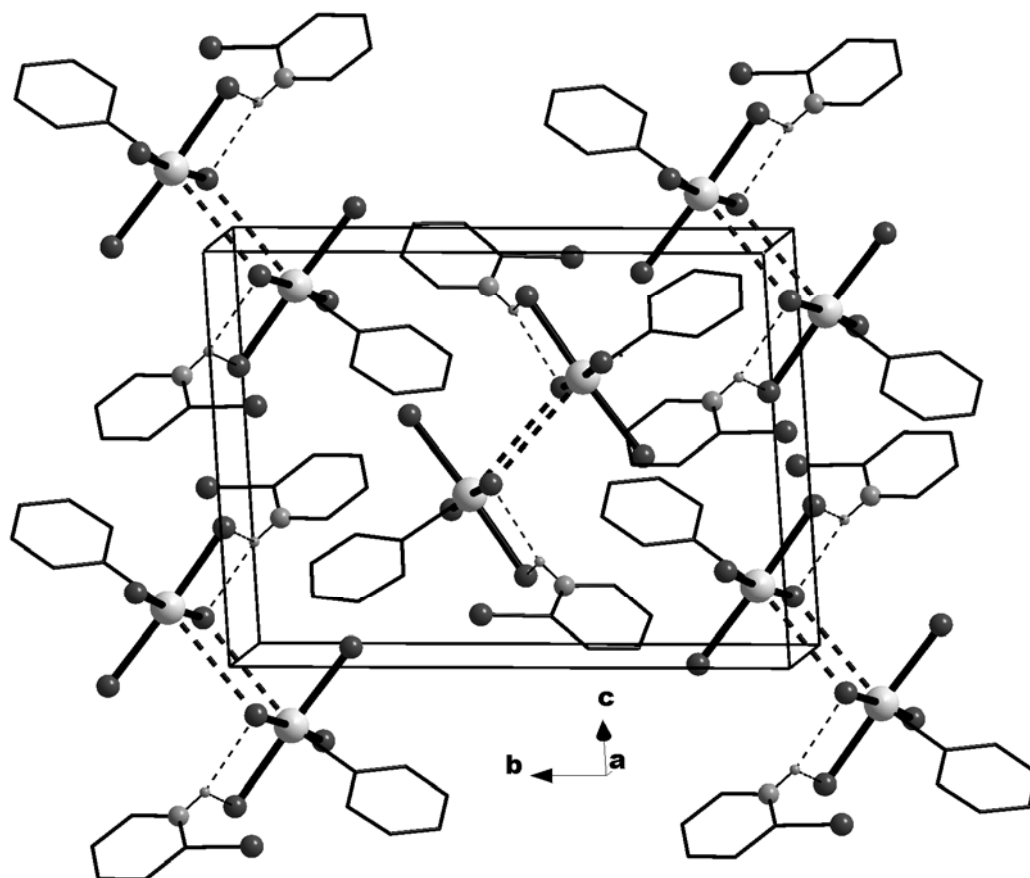
Os dados obtidos para o composto **3** concordam com os parâmetros estruturais verificados no composto $[(\text{Et})_2\text{NH}_2][p\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_4]$ ³⁰, que apresentou distâncias de ligações Te-Cl entre $2,451(1)$ Å e $2,589(1)$ Å e ângulos de ligações C-Te1-Cl entre $87,4(1)^\circ$ e $90,2(1)^\circ$. A tabela 6 apresenta os principais comprimentos de ligações para o arranjo estrutural de **3**.

Tabela 6. Comprimentos de ligação (Å) selecionados em (2-Br-C₅H₅N)[PhTeCl₄] (**3**)

Te(1)–Cl(1)	2,5244(13)	Te(1)⋯Cl(3)#1	3,5973(13)
Te(1)–Cl(2)	2,4776(14)	Te(1)–C(1)	2,136(5)
Te(1)–Cl(3)	2,6022(13)	Cl(1)⋯H(12)	2,92(6)
Te(1)–Cl(4)	2,4996(14)	Cl(3)⋯H(12)	2,36(6)

Operação de simetria utilizada: #1 = -x, -y+1, -z+1

Analisando-se a cela unitária de **3** percebe-se que as unidades diméricas estão dispostas de forma independentes, não apresentando interações intermoleculares entre si. A figura 27 ilustra uma projeção da cela monoclinica de **3**, destacando a existência dos grupamentos centrossimétricos dispostos nos vértices e no centro geométrico da cela monoclinica.

**Figura 27.** Projeção da cela monoclinica do composto (2-Br-C₅H₅N)[PhTeCl₄] (**3**).

O composto **4** constitui-se do ânion [PhTeCl₄]⁻ sendo estabilizado pelo cátion piridônio, (C₅H₆N)⁺. Observa-se que as unidades aniônicas estão agrupadas em forma de trímeros [PhTeCl₄]₃³⁻, apresentando três cátions piridônio em torno do seu centro aniônico. Os íons [PhTeCl₄]⁻ encontram-se unidos a partir de ligações

secundárias $\text{Te}\cdots\text{Cl}$, e os íons $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})^+$ apresentam ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{Cl}$ com este trímero formado, conforme ilustra a figura 28. O comprimento da ligação secundária $\text{Te1}\cdots\text{Cl3}$ é de $3,8323(10)$ Å. O átomo de hidrogênio H1 forma um centro multicoordenado a partir de ligações de hidrogênio pentacentradas existentes entre cada unidade do cátion piridônio, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})^+$, e duas unidades do ânion $[\text{PhTeCl}_4]^-$. As distâncias das ligações apresentadas são: $\text{H1}\cdots\text{Cl2} = 3,13(6)$ Å e $\text{H1}\cdots\text{Cl3} = 3,13(6)$ Å e os ângulos formados: $\text{N1-H1}\cdots\text{Cl2} = 118(4)^\circ$ e $\text{N1-H1}\cdots\text{Cl3} = 128(4)^\circ$. Estes dados são concordantes para ligações de hidrogênio desta natureza.⁶⁰⁻⁶² A figura 28 ilustra o arranjo trimérico apresentado por $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (4).

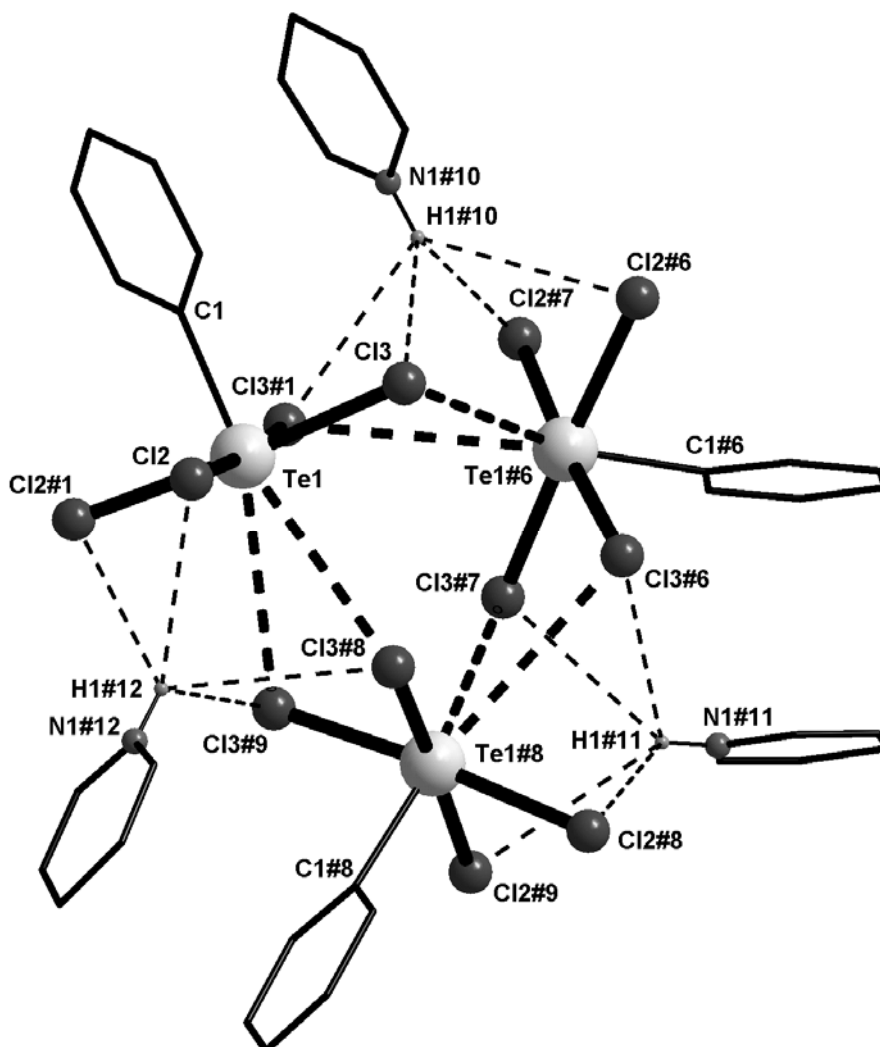


Figura 28. Projeção da estrutura do composto $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ na sua forma trimérica apresentando ligações secundárias ($\text{Te}\cdots\text{Cl}$) e ligações de hidrogênio ($\text{Cl}\cdots\text{H}$). Operações de simetrias utilizadas: #1 = $x, y, 0.5-z$; #6 = $-x+y, 1-x, z$; #7 = $-x+y, 1-x, 0.5-z$; #8 = $1-y, 1+x-y, z$; #9 = $1-y, 1+x-y, 0.5-z$; #10 = $x-y, x, -0.5+z$; #11 = $y, 1-x+y, -0.5+z$; #12 = $1-x, 1-y, -0.5+z$

As ligações Te1–Cl2 e Te1–Cl3 apresentam distâncias de 2,5122(9) Å e 2,5410(9) Å, respectivamente. Esta assimetria está relacionada às diferentes ligações presentes no arranjo trimérico. O átomo Cl3 que apresentou o maior comprimento de ligação Te–Cl, 2,5410(9) Å é o conector de moléculas adjacentes a partir da ligação secundária Te···Cl, e ainda, apresenta ligações de hidrogênio Cl3···H1 com o cátion piridônio. Em contrapartida, o átomo terminal Cl2 que apresentou a distância de ligação Te–Cl mais curta, está somente comprometido com ligações de hidrogênio. Tal fato, retratando a assimetria no valor de distâncias telúrio–halogênio, também foi constatado nos compostos poliméricos **1** e **2** e dimérico **3**, anteriormente discutidos. A tabela 7 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligações para o arranjo estrutural de **4**.

Tabela 7. Comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) selecionados para (C₅H₆N)[PhTeCl₄] (**4**).

Te(1)–C(1)	2,147(5)	C(1)–Te(1)–Cl(3)	88,49(7)
Te(1)–Cl(2)	2,5122(9)	C(1)–Te(1)–Cl(3)#8	152,27(6)
Te(1)–Cl(3)	2,5410(9)	Cl(2)–Te(1)–Cl(3)#1	176,13(4)
Te(1)···Cl(3)#8	3,8323(10)	Cl(2)–Te(1)–Cl(2)	87,36(5)
Cl(2)···H(1)#12	3,13(6)	Cl(3)–Te(1)–Cl(3)#1	90,09(5)
Cl(3)···H(1)#10	3,13(6)	Cl(2)–H(1)–N(1)#12	118(4)
C(1)–Te(1)–Cl(2)	87,88(9)	Cl(3)–H(1)–N(1)#10	128(4)

Operações de simetrias utilizadas: #1 = x, y, 0.5-z; #8 = 1-y, 1+x-y, z; #10 = x-y, x, -0.5+z; #12 = 1-x, 1-y, -0.5+z

Geometria de Coordenação para o átomo de Te(IV) nos compostos 1 a 4

Considerando-se unicamente a unidade [RTeX₄]⁻: os compostos **1** a **4** apresentam o átomo de telúrio(IV) numa geometria de coordenação piramidal quadrada distorcida, com os quatro átomos de halogênio ocupando a base e o átomo de carbono do grupamento fenila em posição *trans* ao par de elétrons livre do átomo de telúrio.

Considerando-se as ligações secundárias Te···X presentes nos arranjos estruturais de **1** a **4**, as unidades [RTeX₄]⁻ assumem diferentes geometrias. Em **1** e **2** o átomo de telúrio apresenta a esfera de coordenação que pode ser associada a uma geometria octaédrica distorcida, com número de coordenação (5 + 1), formada

a partir de uma ligação Te–C, quatro ligações Te–X e uma ligação secundária Te⋯X, proveniente de uma molécula adjacente localizada em posição *trans* ao grupo orgânico. Neste contexto, observa-se a formação de cadeias de octaedros alternados, unidos por dois vértices, conforme ilustrado nas figuras 29 e 30.

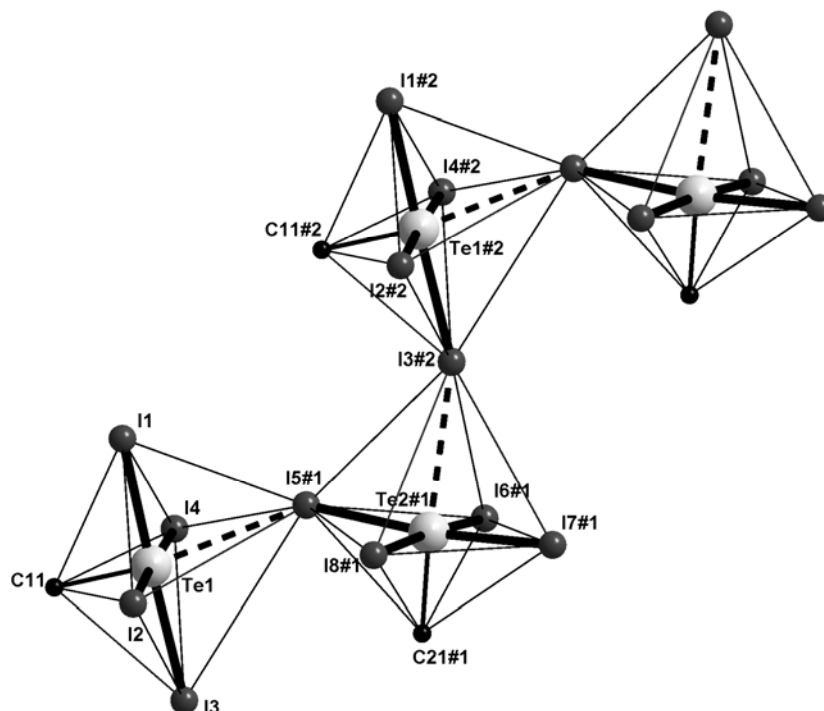


Figura 29. Projeção da seqüência de octaedros na cadeia segmentar de (2-Br–C₅H₅N)[PhTeI₄] (1). Operações de simetrias utilizadas: #1 = 1-x, -0.5+y, -z; #2 = x, y, -1+z

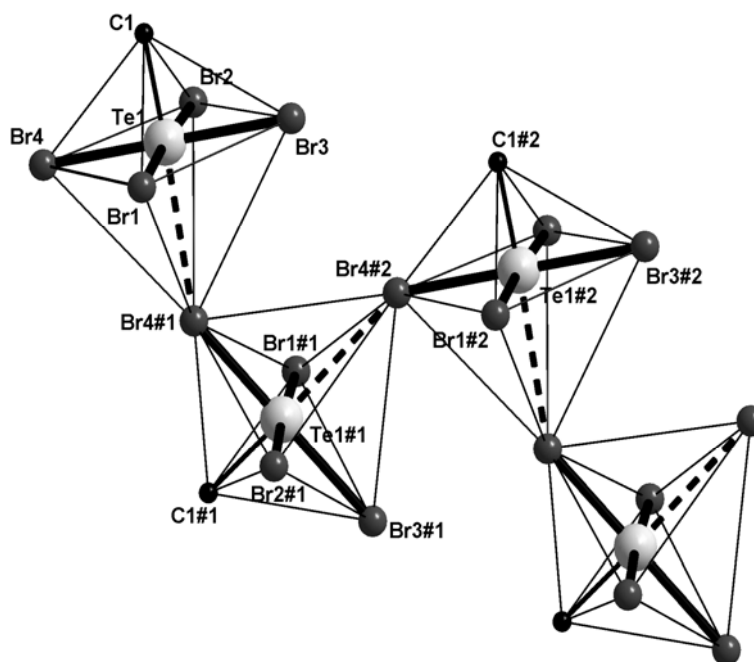


Figura 30. Projeção da seqüência de octaedros na cadeia segmentar de (2-Br–C₅H₅N)[PhTeBr₄] (2). Operações de simetrias utilizadas: #1 = -x, y+1/2, -z+1/2; #2 = -x, -y, -z

Em **3** os átomos de cloro ocupam as posições equatoriais e o grupamento fenila a posição apical. A partir da ligação secundária $\text{Te1}\cdots\text{Cl3}\#1$ ocupando a posição *trans* ao grupo orgânico, observa-se a formação geométrica de dois octaedros distorcidos unidos por uma das arestas, conforme mostra a figura 31.

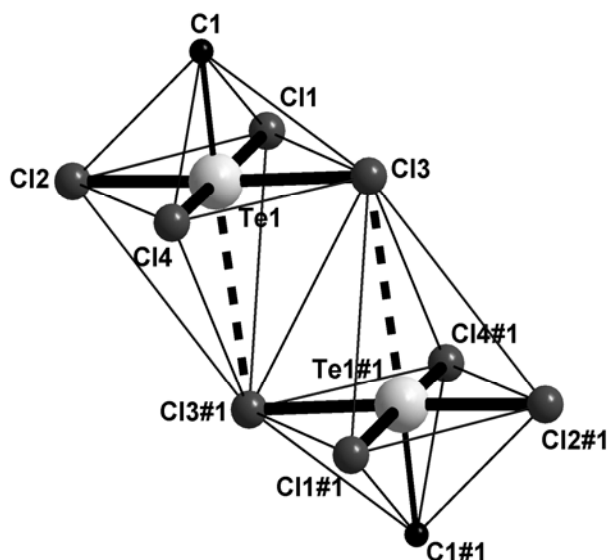


Figura 31. Projeção de dois octaedros distorcidos unidos por uma das arestas em $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (**3**). Operação de simetria utilizada: #1 = $-x, -y+1, -z+1$

Para o arranjo trimérico de **4** percebe-se que o átomo de telúrio(IV) apresenta uma geometria similar a uma bipirâmide de base pentagonal distorcida, com o número de coordenação ($5 + 2$), formada a partir de uma ligação Te-C , quatro ligações Te-Cl e duas ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Cl}$, conforme mostra a figura 32.

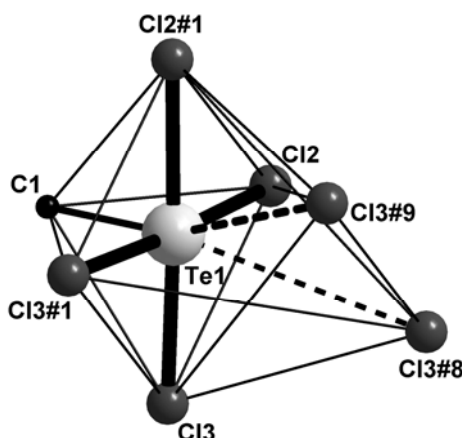


Figura 32. Poliedro de coordenação do átomo de telúrio em $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (**4**), mostrando uma bipirâmide de base pentagonal distorcida. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $x, y, 0.5-z$; #8 = $1-y, 1+x-y, z$; #9 = $1-y, 1+x-y, 0.5-z$

Nos compostos estudados **1** a **4** a ligação Te-C pode ser considerada como *covalente simples*. A distância da ligação Te-C apresentou valores esperados para a

soma dos raios covalentes para uma ligação entre um átomo de carbono com hibridização sp^2 e um átomo de telúrio.⁶³ Os valores nos compostos **1** a **4** podem ser comparados a outros representantes da classe, conforme ilustra a tabela 8.

Tabela 8. Comprimentos de ligação (Å) Te–C em tetrahaloorganoteluratos(IV)

Ânion ou Molécula	Te-C (Å)	Literatura
[PhTeCl ₃] ⁻	2,153(5)	ref. 29
[MeTeCl ₄] ⁻	2,148(5)	ref. 31
[PhTeCl ₄] ⁻ em 1	2,16(2) ; 2,17(2)	
[(Ph) ₃ PO(CH ₂) ₄ TeBr ₄]	2,177(7)	ref. 33
[PhTeBr ₄] ⁻ em 2	2,152(9)	
[<i>p</i> -(Ph)O(C ₆ H ₄)TeCl ₄] ⁻	2,129(9)	ref. 30
[(CH ₃)COCHCH ₂ N(CH ₂ CHCH ₂)TeCl ₄] ₂	2,158(8)	ref. 32
[PhTeCl ₄] ⁻ em 3	2,135(4)	
[PhTeCl ₄] ⁻ em 4	2,147(5)	

Analisando-se a linearidade dos ângulos formados para a ligação C–Te...X nos arranjos estruturais de **1** a **4** sugere-se que o par de elétrons do átomo de telúrio não se apresenta totalmente inativo estereoquimicamente. Nestes compostos a ligação secundária Te...X está orientada na posição esperada para o par de elétrons do átomo de telúrio dos íons [PhTeX₄]⁻ e os valores angulares para C–Te...X não são lineares. Nos arranjos de **3** e **4** ficou evidenciado um maior afastamento do ângulo ideal de 180°, 163,08(3)° em **3** e 152,27(1)° em **4**. Sugere-se que as diferenças estruturais de **3** e **4** estejam relacionadas com os diferentes efeitos estéricos dos cátions (2-Br–C₅H₅N)⁺ em **3** e (C₅H₆N)⁺ em **4** com o ânion [PhTeCl₄]⁻. A tabela 9 apresenta os valores angulares obtidos pela análise de fragmentos C–Te...X nos arranjos estruturais dos compostos **1** a **4**.

Tabela 9. Ângulos de ligação (°) C–Te...X em arranjos estruturais de **1** a **4**

Fragmento	C–Te...X (°)	Operação de simetria
C(11)–Te(1)···I(5)#1 em 1	170,97(2)	#1 = 1-x, -0.5+y, -z
C(21)#1–Te(2)#1···I(3)#2 em 1	175,60(1)	#2 = x, y, -1+z
C(1)–Te(1)···Br(4)#1 em 2	174,91(1)	#1 = -x, y+1/2, -z+1/2
C(1)–Te(1)···Cl(3)#1 em 3	163,08(3)	#1 = -x, -y+1, -z+1
C(1)–Te(1)···Cl(3)#8 em 4	152,27(1)	#8 = 1-y, 1+x-y, z

Outro parâmetro analisado nestas arquiteturas refere-se aos desvios de planaridade para os principais fragmentos de ligações. A análise comparativa das ligações $\text{Te}\cdots\text{X}$ responsáveis pelas conexões entre unidades aniônicas $[\text{PhTeX}_4]^-$ mostrou desvios acentuados e distintos entre si. Esta não similaridade pode ser verificada pelos valores dos ângulos torsionais nas duas principais conexões dos arranjos de **1** a **4**, conforme ilustra a tabela 10.

Tabela 10. Ângulos de torsão ($^\circ$) selecionados para fragmentos de ligações em **1** a **4**

Composto	Fragmento	Ângulo de torsão	Operação de simetria
1	C(11)–Te(1)–I(5)#1–Te(2)#1	150,06(3)	#1 = 1-x, -0.5+y, -z
1	C(21)–Te(2)–I(3)#2–Te(1)#2	140,87(5)	#2 = x, y, -1+z
2	C(1)–Te(1)–Br(4)#1–Te(1)#1	122,72(7)	#1 = -x, y+1/2, -z+1/2
3	C(1)–Te(1)–Cl(3)#1–Te(1)#1	66,42(1)	#1 = -x, -y+1, -z+1
4	C(1)–Te(1)–Cl(3)#8–Te(1)#8	161,05(1)	#8 = 1-y, 1+x-y, z
1	Te(1)–I(5)#1–Te(2)#1–I(7)#1	166,31(3)	#1 = 1-x, -0.5+y, -z
1	Te(2)#1–I(3)#1–Te(1)#2–I(1)#2	136,73(11)	#2 = x, y, -1+z
2	Te(1)–Br(4)#1–Te(1)#1–Br(3)#1	103,80(57)	#1 = -x, y+1/2, -z+1/2
3	Te(1)#1–Cl(3)–Te(1)–Cl(2)	123,98(6)	#1 = -x, -y+1, -z+1
4	Te(1)–Cl(3)#8–Te(1)#8–Cl(2)#8	152,94(1)	#8 = 1-y, 1+x-y, z

Em resumo, foram verificadas muitas ligações de diferentes tipos e forças para os compostos iônicos **1** a **4**. Cita-se: ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$, interações intermoleculares $\text{X}\cdots\text{X}$ e ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{X}$. A tabela 11 compara os principais parâmetros verificados: distâncias e ângulos de ligações dos arranjos estruturais de **1** a **4** com seus respectivos raios covalentes e raios de van der Waals.

Tabela 11. Comparação entre parâmetros: (distâncias e ângulos de ligações) apresentados pelos arranjos estruturais dos compostos **1** a **4**

Comp.	Te–X (Å)	Te \cdots X (Å)	X \cdots X (Å)	X \cdots H (Å)	X \cdots H–N ($^\circ$)
(1) X=I	2,871(2) a 3,010(1) 2,7 ^a	3,645(2); 3,775(2) 4,35 ^b	4,014(2) 4,3 ^b	2,81(1); 3,00(2) 3,01(5)	156,2(1); 142,9(1) 142,8(1); 132,26(1)
(2) X=Br	2,6440(14) a 2,7459(13) 2,51 ^a	3,6303(14) 4,15 ^b	3,588(3) 3,9 ^b	2,57(1)	169,5(1)
(3) X=Cl	2,4776(14) a 2,6022(13) 2,36 ^a	3,5973(13) 4,0 ^b	-	2,92(6) 2,36(6)	108(4) 165(5)
(4) X=Cl	2,5122(9) a 2,5410(9) 2,36 ^a	3,8323(10) 4,0 ^b	-	3,13(6) 3,16(2)	118(4) 128(4)

^a(Soma dos raios covalentes)⁶³; ^b(Soma dos raios de van der Waals)⁶³

A análise do plano formado pelos ligantes X ao átomo de telúrio nos ânions $[\text{PhTeX}_4]$, X = I (**1**), Br (**2**), Cl (**3** e **4**) revelou distorções da geometria piramidal quadrada. Em **1** os átomos de Te1 e Te2 encontram-se afastados dos planos médios com distâncias de 0,0584 Å e -0,0330 Å, respectivamente. Em **2**, a distância encontrada foi de -0,0275 Å; para **3** e **4** os valores apresentados para o afastamento do átomo de telúrio do plano médio foram de 0,0510 Å e 0,0804 Å, respectivamente. Este plano formado pelos quatro átomos de halogênio também apresentou distorção, e os átomos ligantes também apresentam um deslocamento do plano médio calculado. A tabela 12 apresenta a distância entre o átomo de telúrio e o plano médio e também a distância para cada átomo de halogênio e o respectivo plano médio. Por convenção, o valor positivo indica um deslocamento direcionado ao átomo de carbono do anel fenila e o valor negativo indica um afastamento do plano médio em posição contrária a este átomo de carbono.

Tabela 12. Distâncias: átomo X–plano médio (Å) nos ânions $[\text{PhTeX}_4]^-$ de **1** a **4**.

1 X = I, Te		2 X = Br, Te		3 X = Cl, Te		4 X = Cl, Te			
Plano A (I1-I4)		Plano B (I5-I6)		Plano C (Br1-Br4)		Plano D (Cl1-Cl4)		Plano E (Cl2-Cl3)	
I1 = 0,0169	I5 = 0,1223	Br1 = 0,0306	Cl1 = -0,0279	Cl2 = -0,0157					
I2 = -0,0162	I6 = -0,1245	Br2 = 0,0304	Cl2 = 0,0269	Cl2#1 = -0,0157					
I3 = 0,0161	I7 = 0,1245	Br2 = -0,0304	Cl3 = 0,0271	Cl3 = -0,0163					
I4 = -0,0167	I8 = -0,1223	Br2 = -0,0306	Cl4 = -0,0262	Cl3#1 = -0,0163					
Te1 = 0,0584	Te2 = -0,0330	Te1 = -0,0275	Te1 = 0,0510	Te1 = 0,0804					

Operação de simetria utilizada: #1 = x, y, 1/2+z

Estudo similar realizado nos cátions $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ de **1** a **3** e $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})^+$ em **4** também demonstrou que os átomos de bromo (substituintes do cátion piridônio em **1** a **3**) e os nitrogênios piridínicos em **1** a **4**, estão deslocados do plano existente. A tabela 13 apresenta a distância existente entre os átomos de bromo, átomos de nitrogênio e seu respectivo plano médio.

Tabela 13. Distâncias: átomo Y–plano médio (Å) nos cátions Q^+ de **1** a **4**.

1 Y = Br ou N		2 Y = Br ou N		3 Y = Br ou N		4 Y = N			
Plano A		Plano B		Plano C		Plano D		Plano E	
Br1 = 0,0209	Br2 = -0,0069	Br5 = -0,0265	Br1 = 0,0699						
N32 = 0,0048	N42 = 0,0224	N12 = -0,0084	N12 = -0,0049	N1 = -0,1312					

Plano A (C31,N32,C33-C36); Plano B (C41,N42,C43-C46); Plano C (C11,N12,C13-C16); Plano D (C11,N12,C13-C16); Plano E (N1,C9,C10,C11,C10#1, C11#1)

Uma outra característica estrutural analisada refere-se ao desvio médio quadrático dos átomos de carbono em cada anel fenila. Para isso, calculou-se a média do afastamento de cada anel da sua coplanaridade. Os baixos valores de rms obtidos indicaram que os anéis aromáticos (Ph) são praticamente planos. A tabela 14 ilustra os valores de rms obtidos para os compostos **1** a **4**.

Tabela 14. Desvio médio quadrático (Å) dos átomos de carbono dos grupos fenila.

Composto	Grupo fenila	rms
1	C11,C12,C13,C14,C15,C16	0,0129
1	C21,C22,C23,C24,C25,C26	0,0224
2	C1,C2,C3,C4,C5,C6	0,0016
3	C1,C2,C3,C4,C5,C6	0,0052
4	C1,C2,C2#1,C3,C3#1,C4	0,0086

Operação de simetria utilizada: #1 = x, y, 1/2+z

Em **1** a análise do ângulo formado entre os planos constituídos pelos átomos [(Te1,I1,I2,I3,I4) e (Te1,C11,C12,C13,C14,C15,C16)] e [(Te2,I5,I6,I7,I8) e (Te2,C21,C22,C23,C24,C25,C26)] revelou valores similares entre si, 86,31(1)° e 87,45(1)°, respectivamente. Em **2** o valor angular encontrado entre os planos formados pelos átomos [(Te1,Br1,Br2,Br3,Br4) e (Te1,C1,C2,C3,C4,C5,C6)] foi de 86,11(0)°. Para **3** a análise dos planos constituídos pelos átomos [(Te1,C11,C12,C13,C14) e (Te1,C1,C2,C3,C4,C5,C6)] mostrou um valor angular de 86,97(1)°, enquanto para **4**, o valor interplanar encontrado foi de 85,99(0)° a partir da análise dos planos [(Te1,C12,C12#1,C13,C1#1) e (Te1,C1,C2,C2#1,C3,C3#1,C4)]. Sugere-se que as diferentes forças de empacotamento para as estruturas de **1** a **4** influenciem nos valores obtidos para os ângulos interplanares.

4.2.3 Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos **1** a **4**

A partir da análise estrutural via difração de raios X dos compostos **1** a **4** ficou evidenciado que os sistemas são constituídos por ânions tetrahalofenilteluratos e cátions bromopiridônio em **1** a **3** e piridônio em **4**. Os espectros de infravermelho destes compostos foram registrados numa janela espectral de 4000-400 cm⁻¹, e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção com as respectivas correlações existentes segundo a literatura⁶⁵:

A) Região de absorção (3200-2800 cm⁻¹): Nesta região observam-se as bandas de estiramento da ligação N-H para sais de amônio. Esta banda apresenta as seguintes

freqüências: [3199,6] em 1; [3130] em 2; [3139] em 3 e [3218 ; 3166] em 4.

B) Região de absorção (3100-3000 cm^{-1}): Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [3080,6; 3011,5] em 1; [3079,1; 3045,2; 3008,5] em 2 ; [3088] em 3 e [3069] em 4.

C) Região de absorção (1620-1565 cm^{-1}): Bandas originadas por vibrações de estiramentos ($\text{C}=\text{C}$) e deformações ($\text{C}-\text{C}-\text{H}$) no plano de anéis aromáticos. Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [1591,1] em 1; [1604,0 ; 1591] em 2; [1591] em 3 e [1602] em 4.

D) Região de absorção (1620-1520 cm^{-1}): Nesta região observa-se uma banda de média intensidade originada por deformações $\text{C}-\text{N}-\text{H}$. Esta banda apresenta freqüências de: [1524] em 1; [1523,8] em 2; [1524] em 3 e [1531] em 4.

E) Região de absorção (1500 cm^{-1}): Vibrações características de estiramentos ($\text{C}-\text{H}$) e deformações ($\text{C}-\text{C}-\text{H}$) de anéis aromáticos. Bandas de absorção características para benzenos monossubstituídos apresentam a primeira componente entre (1510-1470) e a segunda entre (1465-1430). Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [1471,5; 1445,8; 1435,6] em 1; [1471,5; 1445,1; 1435,4] em 2; [1469; 1448; 1435] em 3; [1482; 1432] em 4.

F) Região de absorção (1300-1000 cm^{-1}): Para benzenos monossubstituídos, as freqüências de absorção, decorrentes de estiramentos e deformações do anel, são coincidentes. Desta forma, estes modos vibracionais originam uma banda pontiaguda verificada na região entre 990-1010. Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [992,9] em 1; [991,9] em 2; [993] em 3 e [995] em 4.

G) Região de absorção (900-700 cm^{-1}): Para benzenos monossubstituídos contendo cinco átomos hidrogenóides, observa-se uma vibração decorrente da movimentação em fase dos átomos de hidrogênio, originado uma banda aguda e de relativa intensidade na região de 750 cm^{-1} . Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [741,8] em 1; [741,6] em 2; [732] em 3 e [733] em 4.

H) Região de absorção (700 cm^{-1}): Característico para deformações de anéis fora do plano. Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [677,9] em 1; [678,9 ; 617,3] em 2; [676] em 3 e [672] em 4.

I) Região de absorção (510 cm^{-1}): Atribui-se para bandas desta região a absorção da ligação $\text{Te}-\text{C}$. Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [455] em 1; [453,4] em 2; [460] em 3 e [457] em 4.

A tabela 15 apresenta a ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho para os compostos 1 a 4.

Tabela 15. Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho de 1 a 4.

Composto	Grupo	Frequência (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Intensidade
1	Br-C ₅ H ₅ N (N-H)	3199,6	v(N-H)	fr
2	"	3130	v(N-H)	fr
3	"	3139	v(N-H)	fr
4	C ₅ H ₆ N (N-H)	3218 ; 3166	v(N-H)	md
1	Ph (C-H); Br-C ₅ H ₅ N (C-H)	3080,6 ; 3011,5 ; 2935,3	v(C-H)	md
2	"	3079,1 ; 3045,2 ; 3008,5	v(C-H)	md
3	"	3088	v(C-H)	fr
4	Ph (C-H) ; C ₅ H ₆ N (C-H)	3069	v(C-H)	fr
1	Ph ; Br-C ₅ H ₅ N (C=C);(C=N);(C-H);(N-H)	1591,1 1524,0 1471,5 ; 1445,8 ; 1435,6 1370,3 ; 1121,1 992,9 741,8 677,9	v(C=C) ; δ(C-C-H) δ(C-N-H) v(C-H) ; δ(C-C-H) BC df dg dh	F F F fr fr F md
2	"	1604,0 ; 1591,0 1523,8 1471,5 ; 1445,1 ; 1435,4 1369,8 ; 1120,3 991,9 741,6 678,9 617,3	v(C=C) ; δ(C-C-H) δ(C-N-H) v(C-H) ; δ(C-C-H) BC df dg dh	F F md fr fr F md fr
3	"	1591 1524 1469 ; 1448 ; 1435 1370 ; 1164 ; 1123 993 732 676	v(C=C) ; δ(C-C-H) δ(C-N-H) v(C-H) ; δ(C-C-H) BC df dg dh	F F md fr fr F md
4	Ph ; C ₅ H ₆ N (C=C);(C=N);(C-H);(N-H)	1602 1531 1482 ; 1432 1326 ; 1195 ; 1050 995 733 672	v(C=C) ; δ(C-C-H) δ(C-N-H) v(C-H) ; δ(C-C-H) BC df dg dh	F F F fr fr F F
1	PhTeX ₄ (C-Te)	455	v(C-Te)	md
2	"	453,4	v(C-Te)	md
3	"	460	v(C-Te)	md
4	"	457	v(C-Te)	F

Intensidade de absorção relativa: fr = fraca; md = média; F = forte; BC = bandas de combinação; df = discutido no item F; dg = discutido no item G; dh = discutido no item H

=====XXX=====

⁵⁷ Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space-Group Symmetry, **1987**, 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

⁵⁸ Sheldrick, G. M. SHELXS97 and SHELXL97, *Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

⁵⁹ Lang, E. S.; Fernandes Jr, R. M.; Silveira, E. T.; Abram, U. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1401.

⁶⁰ Jeffrey, G.A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.

⁶¹ Jeffrey, G.A. & Saenger, W. *Hydrogen Bonding in biological Structures*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.

⁶² Desiraju, G.R. & Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.

⁶³ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.

⁶⁴ Kobelt, D.; Paulus, E. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 74.

⁶⁵ Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd Ed. Academic Press, New York, **1975**.

4.3 Composto do tipo $(Q_1)(Q_2)[PhTeCl_4]_2$

4.3.1 Determinação da estrutura cristalina do composto $(2-Br-C_5H_5N)[CoCl_2(NH_3)_4][PhTeCl_4]_2$ (**5**)

O composto $(2-Br-C_5H_5N)[CoCl_2(NH_3)_4][PhTeCl_4]_2$ (**5**) cristaliza no sistema triclinico pertinente ao grupo espacial centrossimétrico $P\bar{1}$ (N° 2 - *International Tables for Crystallography*)⁵⁷. Este grupo espacial apresenta grupo pontual $\bar{1}$ e inclui duas unidades assimétricas na cela unitária. O Tipo de Bravais Primitivo P foi deduzido a partir da inexistência de uma sistemática na condição de reflexão, quando analisada a classe integral (hkl). A análise estatística da intensidade dos dados coletados demonstrou a existência de uma cela centrossimétrica. Este dado foi confirmado a partir da análise dos parâmetros finais de refinamento estrutural de **5**.

A tabela 37 (Capítulo 5 - Parte Experimental) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de **5**.

4.3.2 Discussão da estrutura cristalina do composto $(2-Br-C_5H_5N)[CoCl_2(NH_3)_4][PhTeCl_4]_2$ (**5**)

A projeção de duas fórmulas elementares do composto **5** com a numeração dos principais átomos é mostrada na figura 33.

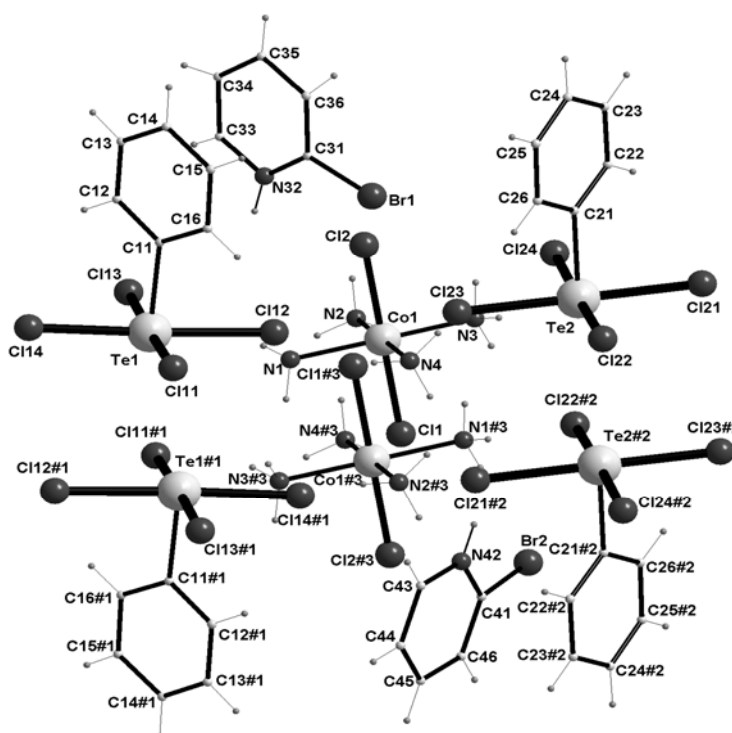


Figura 33. Projeção de duas fórmulas elementares de **5**. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $1-x, 1-y, -z$; #2 = $1-x, -y, 1-z$; #3 = $-x, 1-y, 1-z$

Em $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ (**5**) a cela unitária triclínica apresenta grupo pontual $\bar{1}$. O principal elemento de simetria refere-se ao operador de inversão de simetria localizado na origem, no centro geométrico, nos centros de arestas e nos centros de face da cela unitária, conforme ilustra a figura 34.

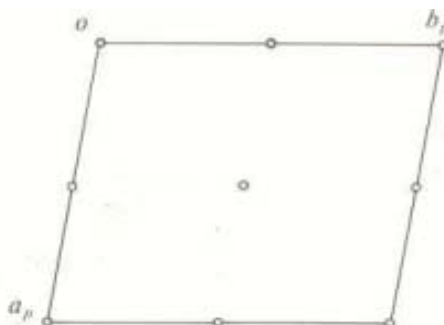


Figura 34. Operador de simetria contido na cela unitária triclínica vinculado ao grupo espacial $P\bar{1}$. Direção cristalográfica apresentada $[0\ 0\ 1]$.

Comparando-se o diagrama da figura 34 retirado da *International Tables for Crystallography*⁵⁷ com a projeção da cela do composto **5** mostrado na figura 35, é possível encontrar uma relação entre ambas e verificar a presença do operador de inversão de simetria. A projeção abaixo mostra a reprodução sistemática dos cátions e ânions a partir do elemento de simetria presente na cela unitária.

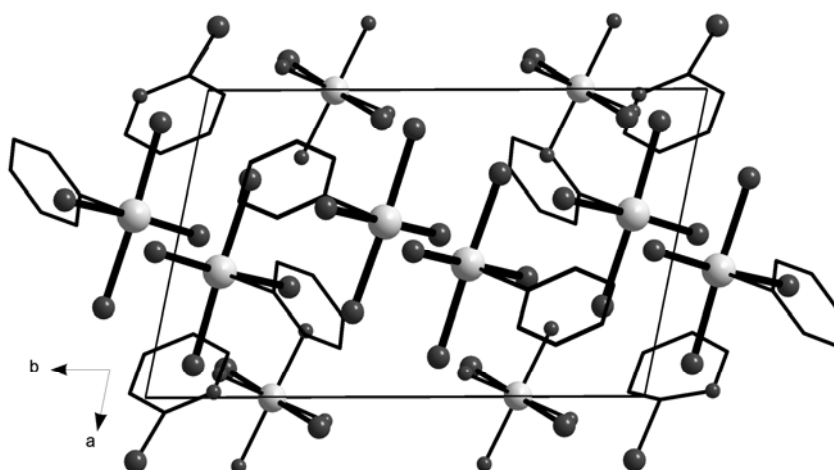


Figura 35. Projeção do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ na cela unitária. Direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$. Para maior clareza, excluiu-se os átomos hidrogenóides.

A existência de uma pseudo-simetria translacional, com parâmetros $x, y+1/2, z-1/2$ pode ser notada pela reprodução sistemática de segmentos da *cela unitária principal*. Graficamente, percebe-se que as duas possíveis celas unitárias diferem

entre si quanto à disposição dos grupamentos fenilas. A cela unitária com menor volume comporta apenas dois grupamentos fenilas, que representarão os quatro grupamentos dispostos de forma perpendicular entre si na cela maior, e desta forma acumulam o efeito de desordem destes. A *cela unitária alternativa* está contida entre duas unidades da cela unitária principal, sendo representada em forma de *tracejado* na figura 36.

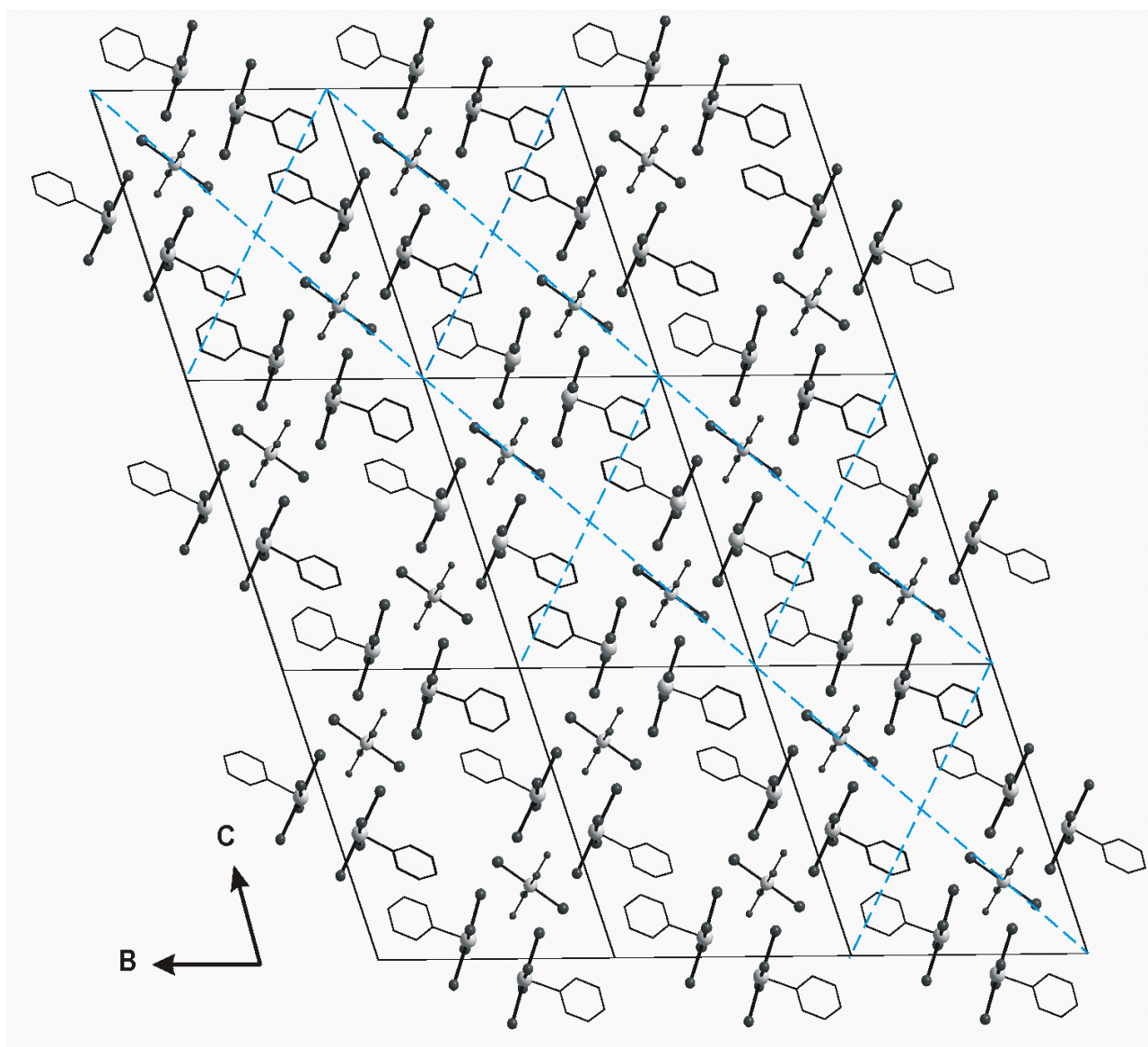


Figura 36. Projeção 3x3x3 da cela unitária de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ mostrando a existência de uma pseudo-simetria translacional $(x, y+1/2, z-1/2)$. Para maior clareza, os cátions $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ e os átomos hidrogenóides não são mostrados.

O refinamento dos dados estruturais de **5** a partir de ambas celas unitárias mostrou-se viável. A partir da análise dos índices de discordâncias finais “R1/wR2” para ambos cálculos estruturais, optou-se pelos menores valores obtidos.

Ligações químicas no composto 5

O composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ forma um sistema contendo cátions mistos. As duas unidades aniônicas $[\text{PhTeCl}_4]^-$, cristalograficamente independentes, não apresentam ligações secundárias entre si.

A partir da reprodução de duas fórmulas elementares de **5**, percebe-se que estes ânions estão agrupados como pseudo-dímeros, contidos num centro de inversão, com distâncias $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ em torno de 4,09 Å. As distâncias de ligação Te-Cl situam-se entre 2,486(3) Å e 2,539(3) Å. Estas duas unidades aniônicas encontram-se dispostas base a base, com valores de distâncias entre os átomos $\text{Te1}\cdots\text{Te1\#1}$ de 3,8166(12) Å e $\text{Te2}\cdots\text{Te2\#2}$ de 3,8622(12) Å. Os átomos de cloro encontram-se eclipsados, apresentando distâncias $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ entre 3,894(5) Å e 3,982(4) Å, conforme mostra a figura 37.

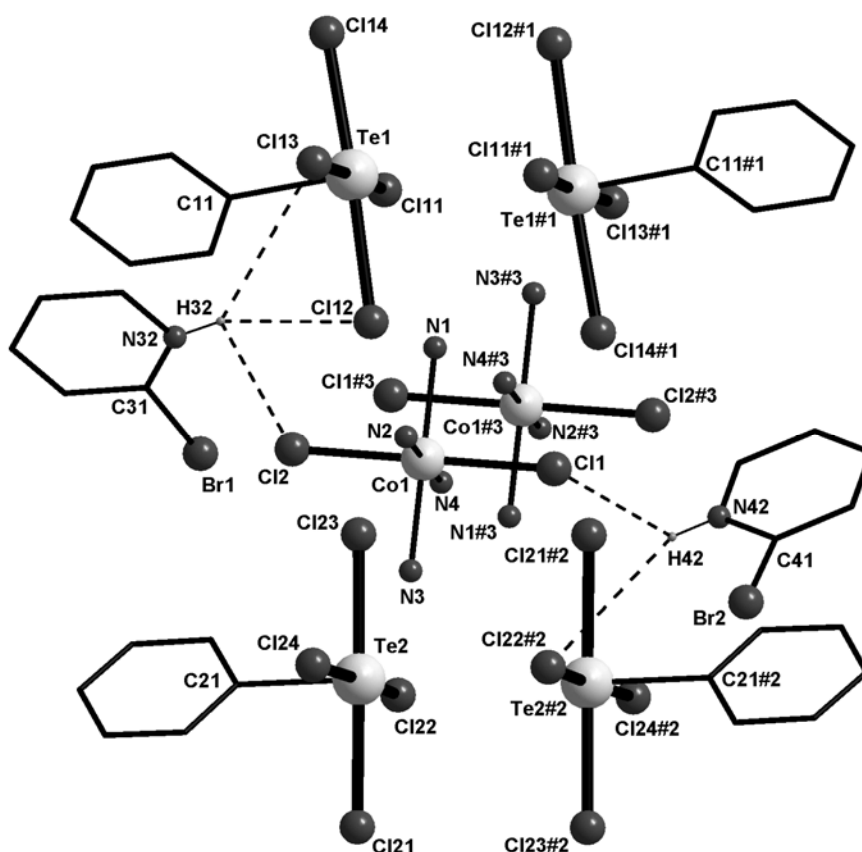


Figura 37. Projeção de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ mostrando os ânions $[\text{PhTeCl}_4]^-$ agrupados em forma de pseudo-dímeros dispostos base-a-base. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $1-x, 1-y, -z$; #2 = $1-x, -y, 1-z$; #3 = $-x, 1-y, 1-z$

Verificando-se as interações realizadas pelo cátion orgânico ficou constatado que o átomo de hidrogênio H32 apresenta quatro ligações de hidrogênio com os íons $[\text{PhTeCl}_4]^-$ e $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$. As distâncias de ligações apresentadas são:

$H32-N32 = 0,86 \text{ \AA}$; $H32 \cdots Cl12 = 3,12 \text{ \AA}$; $H32 \cdots Cl13 = 3,13 \text{ \AA}$ e $H32 \cdots Cl2 = 2,95 \text{ \AA}$. Na outra unidade do cátion $(2-Br-C_5H_5N)^+$ o átomo de hidrogênio H42 apresenta três ligações de hidrogênio com os seguintes parâmetros: $H42-N42 = 0,86 \text{ \AA}$; $H42 \cdots Cl22 = 3,08 \text{ \AA}$ e $H42 \cdots Cl1 = 2,86 \text{ \AA}$. Os ângulos formados a partir destes centros multicoordenados ficam entre $100,6^\circ$ e $153,7^\circ$.

Verificando-se as interações realizadas pelo cátion $[CoCl_2(NH_3)_2]^+$ constatou-se, que além das ligações de hidrogênio realizadas com o íon $(2-Br-C_5H_5N)^+$, ainda apresenta ligações de hidrogênio com os ânions $[PhTeCl_4]^-$. Estas ligações apresentam distâncias na faixa de $2,599(16) \text{ \AA}$ e $3,186(13) \text{ \AA}$. Neste caso, estas múltiplas ligações de hidrogênio são formadas a partir da interação dos amino-grupamentos do cátion $[CoCl_2(NH_3)_2]^+$ com os átomos de cloro do ânion $[PhTeCl_4]^-$. Estas múltiplas ligações de hidrogênio estabelecidas entre segmentos de redes adjacentes originam um agregado supramolecular em **5**. A figura 38 mostra a união de três pseudo-dímeros a partir de ligações de hidrogênio entre os íons $[CoCl_2(NH_3)_2]^+$ e $[PhTeCl_4]^-$.

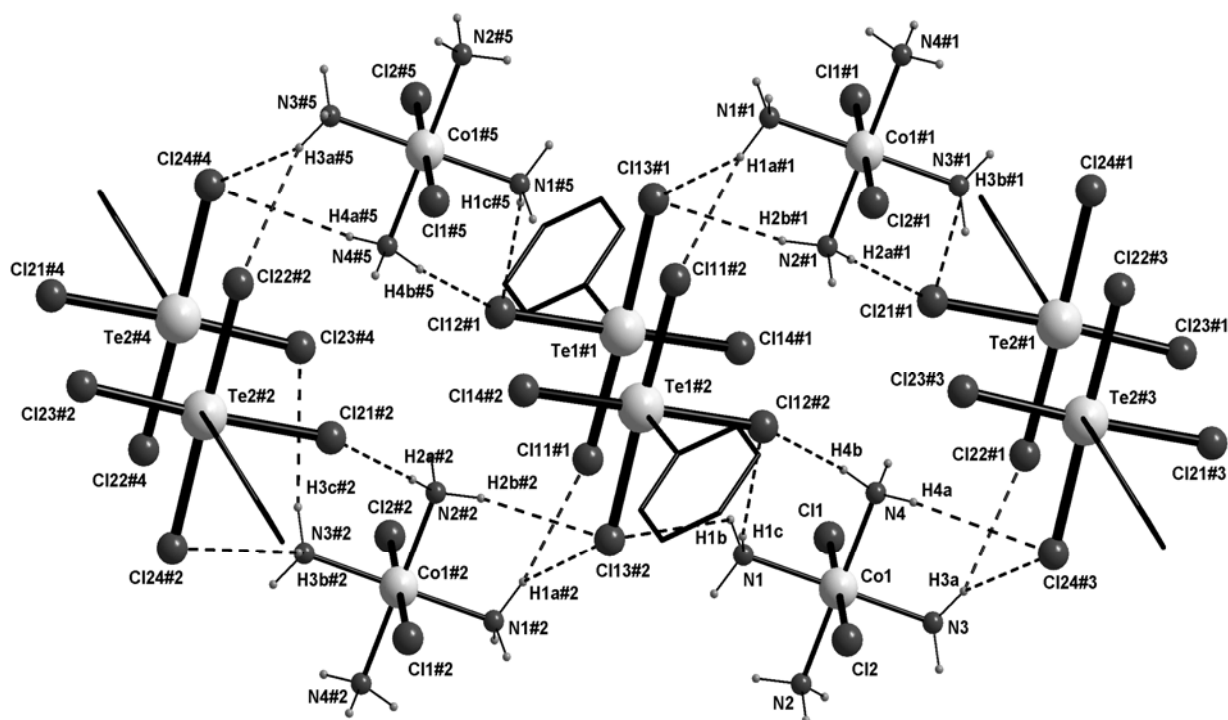


Figura 38. Projeção de três pseudo-dímeros unidos a partir de ligações de hidrogênio $Co-NH_3 \cdots Cl$ entre os íons $[CoCl_2(NH_3)_2]^+$ e $[PhTeCl_4]^-$. Os cátions $(2-Br-C_5H_5N)^+$ estão omitidos nesta perspectiva. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-1+x, y, z$; #2 = $-x, 1-y, -z$; #3 = $-x, -y, 1-z$; #4 = $-1+x, 1+y, -1+z$; #5 = $-1-x, 1-y, -z$; #6 = $-x, 1-y, 1-z$; #7 = $-1+x, y, -1+z$

A tabela 16 apresenta as principais distâncias de ligações de hidrogênio existentes entre os íons $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$ e $[\text{PhTeCl}_4]^-$ no arranjo estrutural do composto supramolecular $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4][\text{PhTeCl}_4]_2$ (**5**).

Tabela 16. Comprimentos de ligações de hidrogênio (Å) selecionados para **5**.

$[\text{H}(1\text{a})-\text{Cl}(13)]\#2$	2,849(12)	$\text{H}(1\text{c})\#5-\text{Cl}(12)\#1$	2,797(12)
$\text{H}(1\text{a})\#2-\text{Cl}(11)\#1$	2,877(33)	$\text{H}(3\text{a})\#5-\text{Cl}(22)\#2$	3,028(35)
$[\text{H}(2\text{a})-\text{Cl}(21)]\#2$	2,599(16)	$\text{H}(3\text{a})\#5-\text{Cl}(24)\#4$	2,812(11)
$[\text{H}(2\text{b})-\text{Cl}(13)]\#2$	2,725(19)	$\text{H}(4\text{a})\#5-\text{Cl}(24)\#4$	2,962(23)
$[\text{H}(3\text{b})-\text{Cl}(24)]\#2$	3,186(13)	$\text{H}(4\text{b})\#5-\text{Cl}(12)\#1$	2,682(16)
$[\text{H}(3\text{c})\#2-\text{Cl}(23)\#4$	2,844(19)	$\text{H}(1\text{a})\#1-\text{Cl}(11)\#2$	2,877(33)
$\text{H}(1\text{c})-\text{Cl}(12)\#2$	2,797(12)	$\text{H}(1\text{a})\#1-\text{Cl}(13)\#1$	2,849(12)
$\text{H}(3\text{a})-\text{Cl}(22)\#1$	3,028(35)	$\text{H}(2\text{a})\#1-\text{Cl}(21)\#1$	2,599(16)
$\text{H}(3\text{a})-\text{Cl}(24)\#3$	2,812(11)	$\text{H}(2\text{b})\#1-\text{Cl}(13)\#1$	2,725(19)
$\text{H}(4\text{a})-\text{Cl}(24)\#3$	2,962(23)	$\text{H}(3\text{b})\#1-\text{Cl}(21)\#1$	2,968(13)
$\text{H}(4\text{b})-\text{Cl}(12)\#2$	2,682(16)		

Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-1+x, y, z$; #2 = $-x, 1-y, -z$; #3 = $-x, -y, 1-z$; #4 = $-1+x, 1+y, -1+z$; #5 = $-1-x, 1-y, -z$

Geometria de Coordenação para os átomos de Te(IV) e Co(III) no composto 5

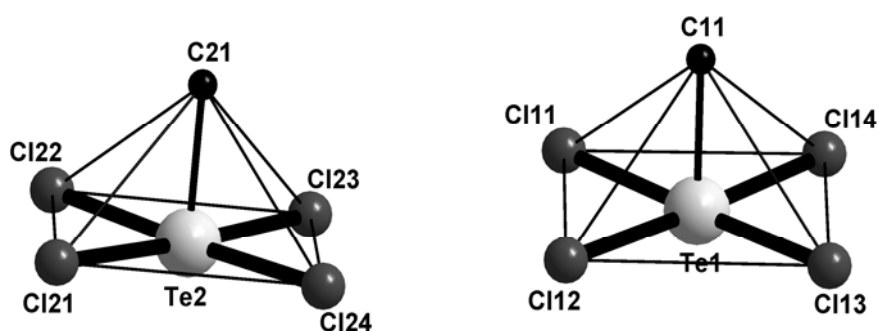
As duas unidades cristalograficamente independentes do ânion $[\text{PhTeCl}_4]^-$ apresentam o átomo de telúrio(IV) numa geometria de coordenação piramidal quadrada, com os quatro átomos de cloro ocupando a base e o átomo de carbono do grupamento fenila em posição *trans* ao par de elétrons livre do átomo de telúrio. Diferenciando-se dos compostos **1** a **4** a sexta posição coordenativa não apresenta ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{X}$.

A análise do plano formado pelos quatro átomos de cloro ligados ao átomo de telúrio revelou distorções da geometria piramidal quadrada. Nas duas unidades aniônicas cristalograficamente independentes os átomos de Te1 e Te2 encontram-se afastados dos planos médios com distâncias de 0,0518 Å e 0,0526 Å, respectivamente. Neste mesmo plano os átomos de cloro também encontram-se afastados do plano médio existente. A tabela 17 apresenta a distância entre o átomo de telúrio e o plano médio e também a distância para cada átomo de cloro e o respectivo plano médio. Por convenção, o valor positivo indica um deslocamento direcionado ao átomo de carbono do anel fenila e o valor negativo indica um afastamento do plano médio em posição contrária a este átomo de carbono.

Tabela 17. Distâncias: átomo X–plano médio (Å) nos ânions $[\text{PhTeCl}_4]^-$ de **5**.

Plano A (Cl11, Cl12, Cl13, Cl14)	Plano B (Cl21, Cl22, Cl23, Cl24)
X = Cl, Te	X = Cl, Te
Cl11 = -0,0052	Cl21 = -0,0110
Cl12 = 0,0051	Cl22 = 0,0113
Cl13 = -0,0051	Cl23 = -0,0111
Cl14 = 0,0052	Cl24 = 0,0107
Te1 = 0,0518	Te2 = 0,0526

A análise do desvio médio quadrático dos átomos de carbono em cada anel fenila revelou baixos valores de rms (C11-C16 = 0,0092; C21-C26 = 0,0064), indicando que estes anéis aromáticos (Ph) são praticamente planos. A análise do ângulo formado entre os planos constituídos pelos átomos [(Te1,Cl11,Cl12,Cl13,Cl14) e (Te1,C11,C12,C13,C14,C15,C16)] e [(Te2,Cl21,Cl22,Cl23,Cl24) e (Te2,C21,C22,C23,C24,C25,C26)] revelou valores próximos de um ângulo reto, e similares entre si, $88,87(1)^\circ$ e $89,46(1)^\circ$, respectivamente. Em contrapartida, o ângulo interplanar existente entre os planos (Te1,Cl11,Cl12,Cl13,Cl14) e (Te2,Cl21,Cl22,Cl23,Cl24) pertencentes a unidades aniônicas distintas, apresentou um pequeno valor, $9,42(1)^\circ$. A figura 39 ilustra a geometria de coordenação na forma piramidal quadrada distorcida para os átomos de Te1 e Te2 em **5**.

**Figura 39.** Poliedro de coordenação do átomo de telúrio(IV) em unidades cristalograficamente independentes do ânion $[\text{PhTeCl}_4]^-$.

No cátion $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$ as ligações existentes Co–Cl e Co–NH₃ apresentaram distâncias entre 2,229(2)-2,232(2) Å e 1,953(7)-1,961(7) Å, respectivamente. Estes dados sugerem que o átomo de cobalto apresenta-se no estado de oxidação +III, conforme confirmação com dados da literatura [Co(III)–C I =

2,260(19) Å e $\text{Co(III)-NH}_3 = 1,965(21) \text{ \AA}$ ⁶⁶. A geometria de coordenação do átomo de Co(III) pode ser associada a um octaedro quase perfeito, com a base formada por quatro ligações Co–NH₃ no plano equatorial e duas ligações Co–Cl ocupando as posições axiais. A figura 40 ilustra o ambiente octaédrico do átomo de cobalto(III) no íon-complexo $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$.

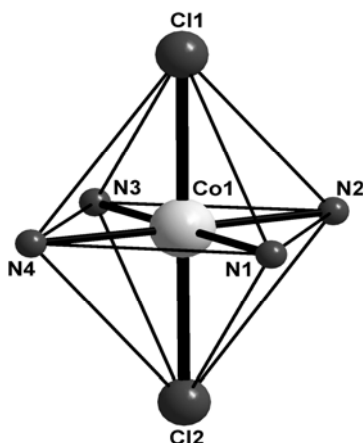


Figura 40. Poliedro de coordenação do átomo Co(III) no íon $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$ apresentando uma geometria de coordenação octaédrica.

A análise do plano formado pelos quatro átomos de nitrogênios ligados ao íon central revelou pequenas distorções. O íon cobalto(III) encontra-se afastado do plano médio com distância de $-0,0030 \text{ \AA}$. Este plano formado pelos átomos ligantes N1,N2,N3,N4 também estão localizados alternadamente abaixo e acima do plano médio, apresentando distâncias iguais (em módulo) de $-0,0064 \text{ \AA}$, $0,0064 \text{ \AA}$, $-0,0064 \text{ \AA}$ e $0,0064 \text{ \AA}$, respectivamente. O ângulo de $179,75(12)^\circ$ entre os átomos de Cl1 e Cl2 orientados em posição *trans* é praticamente linear. Em concordância, os fragmentos N1–Co1–N3 e N2–Co1–N4, também apresentam valores muito próximos ao ângulo esperado de 180° , $179,6(3)^\circ$ e $179,4(3)^\circ$, respectivamente. A tabela 18 apresenta os principais valores de ângulos entre átomos presentes no cátion $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$.

Tabela 18. Ângulos de ligações ($^\circ$) selecionados para o cátion $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$ em **5**.

Cl(1)–Co(1)–Cl(2)	179,75(12)	Cl(2)–Co(1)–N(1)	89,7(2)
N(1)–Co(1)–N(3)	179,6(3)	Cl(2)–Co(1)–N(3)	90,1(2)
N(2)–Co(1)–N(4)	179,4(3)	Cl(2)–Co(1)–N(4)	90,4(2)
Cl(1)–Co(1)–N(1)	90,3(2)	N(1)–Co(1)–N(2)	90,3(3)
Cl(1)–Co(1)–N(2)	89,6(2)	N(1)–Co(1)–N(4)	90,0(3)
Cl(1)–Co(1)–N(3)	89,9(2)	N(2)–Co(1)–N(3)	89,4(3)
Cl(1)–Co(1)–N(4)	89,9(2)	N(3)–Co(1)–N(4)	90,3(3)

Sugere-se que estas pequenas distorções angulares estejam vinculadas com as ligações de hidrogênio realizadas pelos grupamentos ligantes do íon cobalto(III).

As ligações Te–C encontradas no composto **5** podem ser consideradas como *covalentes simples*,⁶³ conforme valores encontrados em outros representantes da classe, conforme ilustra a tabela 19.

Tabela 19. Comprimentos de ligação Te–C (Å) em tetrahaloorganoteluratos(IV).

Ânion / Molécula	Te–C	Literatura
[MeTeI ₄] ⁻	2,148(5)	ref. 31
[PhTeI ₃ Cl] ⁻	2,153(5)	ref. 29
(Ph) ₃ PO(CH ₂) ₄ TeBr ₄	2,177(7)	ref. 33
[(CH ₃)COCHCH ₂ N(CH ₂ CHCH ₂)TeCl ₄] ₂	2,158(8)	ref. 32
[<i>p</i> -(Ph)O(C ₆ H ₄)TeCl ₄] ⁻	2,129(9)	ref. 30
[PhTeI ₄] ⁻ em 1	2,16(2) ; 2,17(2)	
[PhTeBr ₄] ⁻ em 2	2,152(9)	
[PhTeCl ₄] ⁻ em 3	2,135(4)	
[PhTeCl ₄] ⁻ em 4	2,147(5)	
[PhTeCl ₄] ⁻ em 5	2,131(7) ; 2,123(7)	

A tabela 20 compara os principais parâmetros: distâncias e ângulos de ligações do ânion [PhTeCl₄]⁻ em **5** com os compostos **3** e **4**, estruturalmente relacionados. Verifica-se que a ligação secundária Te...Cl é mais intensa em **3**. As duas ligações secundárias Te...Cl presentes no arranjo estrutural de **4** contribuem para um maior distanciamento entre os átomos envolvidos. Em **5** a distância de 4,09 Å está acima da soma dos raios de van der Waals para os átomos de telúrio e cloro⁶³ e as unidades aniônicas [PhTeCl₄]⁻ agrupam-se na forma de pseudo-dímeros.

Tabela 20. Comparação entre os parâmetros: (distâncias e ângulos de ligações) apresentados pelos arranjos estruturais dos compostos **3** a **5**.

Composto	Te–Cl (Å)	Te...Cl (Å)	H...Cl(–Te) (Å)	Cl...H–N (°)
3	2,4776(14) a 2,6022(13)	3,5973(13)	2,36(6)	108(4)
	2,36 ^a	4,00 ^b	2,92(6)	165(5)
4	2,5122(9) a 2,5410(9)	3,8323(10)	3,13(6)	118(4)
	2,36 ^a	4,00 ^b	3,16(2)	128(4)
5	2,486(3) a 2,539(3)	4,09 ^c	2,599(16) a	100,6 a
	2,36 ^a	4,00 ^b	3,186(13)	153,7

^a(Soma dos raios covalentes)⁶³; ^b(Soma dos raios de van der Waals)⁶³; ^c(Valor acima da soma dos raios de van der Waals)⁶³.

4.3.3 Discussão do espectro de infravermelho do composto 5

A partir da análise estrutural via difração de raios X para o composto **5** ficou evidenciado que o sistema é constituído por ânions tetraclorofenilteluratos e pelos cátions $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ e $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$. No espectro de infravermelho deste composto, registrado numa janela espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, verificou-se as principais frequências de absorção da radiação infravermelha, segundo a literatura.⁶⁵

A) Região de absorção ($3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$): Nesta região observam-se as bandas de estiramento da ligação N–H para sais de amônio. Em **5**, verificou-se uma banda larga na frequência média de $[3317,2\text{ cm}^{-1}]$ que é atribuída para as absorções das ligações (N–H) dos grupamentos $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ e $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^+$.

B) Região de absorção ($1620\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$): Nesta região observa-se uma banda de média intensidade originada por deformações C–N–H. Esta banda apresenta-se na frequência de $1523,3\text{ cm}^{-1}$ em **5**.

C) Região de absorção (1500 cm^{-1}): Vibrações características de estiramentos (C–H) e deformações (C–C–H) de anéis aromáticos. Bandas de absorção características para benzenos monosubstituídos apresentam a primeira componente entre ($1510\text{-}1470$) e a segunda entre ($1465\text{-}1430$). Estas bandas apresentam-se nas frequências: $[1472,8; 1450,7; 1435,6]$ em **5**.

D) Região de absorção ($1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$): Para benzenos monosubstituídos, as frequências de absorção, decorrentes de estiramentos e deformações do anel, são similares. Desta forma, estes modos vibracionais originam uma banda pontiaguda verificada na região entre $990\text{-}1010$. Em **5** esta banda apresenta-se na frequência de $993,2\text{ cm}^{-1}$.

E) Região de absorção ($900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$): Para benzenos monosubstituídos contendo cinco átomos hidrogenóides, observa-se uma vibração decorrente da movimentação em fase dos átomos de hidrogênio, originado uma banda aguda e de relativa intensidade na região de 750 cm^{-1} . Em **5** esta banda apresenta-se na frequência de $740,6\text{ cm}^{-1}$.

F) Região de absorção (700 cm^{-1}): Característico para deformações de anéis fora do plano. Esta banda apresenta-se na frequência de $681,6\text{ cm}^{-1}$ em **5**.

G) Região de absorção (510 cm^{-1}): Atribui-se para bandas desta região a absorção da ligação Te–C. Em **5** apresenta-se na frequência de $460,5\text{ cm}^{-1}$.

A tabela 21 mostra a ordenação das principais bandas de absorção verificadas em 5.

Tabela 21. Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho de 5.

Composto 5	Grupo	Frequência (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Intensidade
	Br-C ₅ H ₅ N (N-H) Co-NH ₃ (N-H)	3317,2	v(N-H)	F
	Ph; Br-C ₅ H ₅ N	1590	v(C=C);δ(C-C-H)	F
	(C=C);(C=N);(C-H);(N-H)	1523,3	δ(C-N-H)	md
		1472,8 ; 1450,7; 1435,6	v(C-H); δ(C-C-H)	md
		1280,3 ; 1180,4	BC	md
		993,2	dd	F
		740,6	de	F
		681,6	df	F
	PhTeCl ₄ (C-Te)	460,5	v(C-Te)	md

Intensidade de absorção relativa: fr = fraca; md = média; F = forte; BC = bandas de combinação; dd = discutido no item D; de = discutido no item E; df = discutido no item F

4.4 Compostos do tipo Cs[PhTeX₄]

4.4.1 Determinação da estrutura cristalina dos compostos Cs[PhTeCl₄]-CH₃OH (6) e Cs[PhTeBr₄] (7)

O composto Cs[PhTeCl₄]-CH₃OH (6) cristaliza no sistema monoclinico pertinente ao grupo espacial $P2_1/c$ (N° 14-*International Tables for Crystallography*)⁵⁷. Este grupo espacial centrossimétrico apresenta grupo pontual $2/m$ e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária.

O composto Cs[PhTeBr₄] (7) apresenta uma simetria de rede monoclinica pertinente ao grupo espacial alternativo $P2_1/n$ (N°14-*International Tables for Crystallography*)⁵⁷. Este grupo espacial centrossimétrico apresenta grupo pontual $2/m$ e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária. Neste caso, a opção pelo grupo espacial $P2_1/n$ em comparação com o $P2_1/c$, foi determinada porque o valor do ângulo monoclinico β para $P2_1/n$ torna-se mais próximo de um ângulo reto (90°).

Para ambos compostos 6 e 7 o tipo de Bravais Primitivo P foi deduzido a partir da inexistência de extinções sistemáticas na classe integral (hkl).

Os dados da tabela 22 resumem as condições de reflexão nas classes integral (hkl), zonal ($h0l$) e serial ($h00$, $0k0$, $00l$) para os grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n$.

Tabela 22. Condições de reflexão pertinentes aos grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n$.

Tipo de classe	Reflexão	Condição geral observada		Informação obtida	
		$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Integral	hkl	nenhuma	nenhuma	Bravais P	Bravais P
Zonal	h0l	$l = 2n$	$h + l = 2n$	$c \perp b$	$n \perp b$
Serial	0k0	$k = 2n$	$k = 2n$	$2_1 // b$	$2_1 // b$

Informações complementares referentes à coleta de dados e refinamento das estruturas de **6** e **7** constam nas tabelas 37 e 38 (Capítulo 5 – Parte Experimental).

4.4.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos $\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**6**) e $\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$ (**7**)

Os compostos **6** e **7** apresentam simetria local 1 - nenhum átomo encontra-se em posição cristalográfica especial. Nestes compostos os grupamentos de $\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**6**) e $\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$ (**7**) constituem a parte assimétrica de cada cela unitária monoclinica. As figuras 41 e 42 mostram as projeções de **6** e **7**.

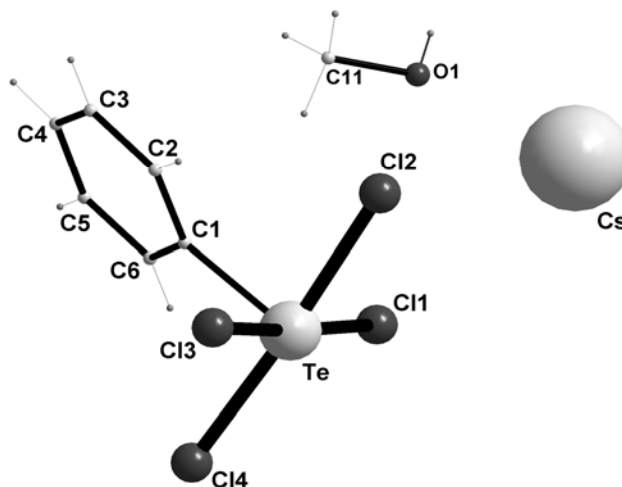


Figura 41. Projeção da unidade assimétrica do composto $\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**6**).

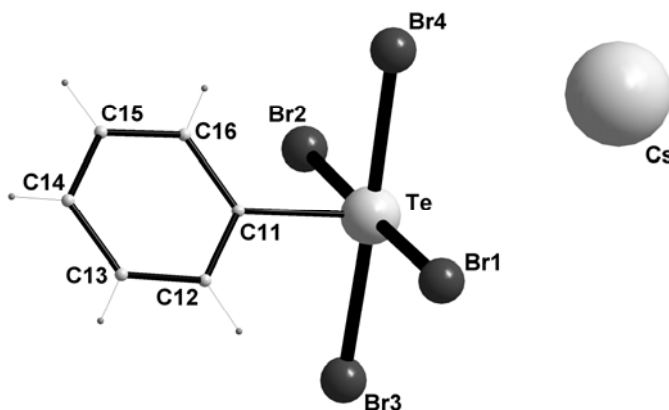


Figura 42. Projeção da unidade assimétrica do composto $\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$ (**7**).

A cela unitária monoclínica do composto **6** é constituída por quatro unidades assimétricas. A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetrias contidos no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$, conforme ilustra a figura 43.

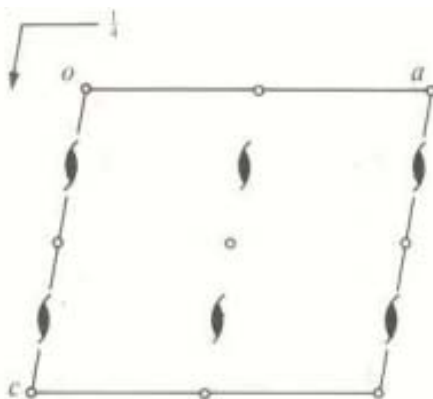


Figura 43. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclínica vinculados ao grupo espacial $P2_1/c$. Direção cristalográfica apresentada [0 1 0].

Comparando-se o diagrama da figura 43 retirado da *International Tables for Crystallography*⁵⁷ com a projeção do composto **6** mostrada na figura 44, é possível verificar a presença dos elementos de simetria: eixos helicoidais (2_1) e centros de inversão localizados no centro da face ac e na metade dos segmentos ac .

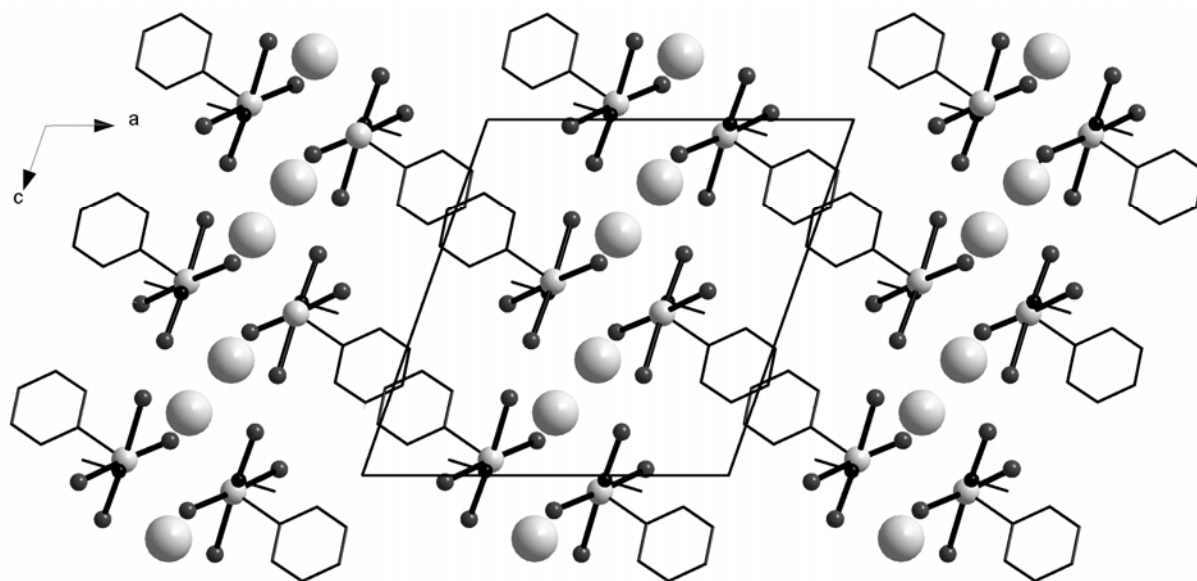


Figura 44. Projeção de cela para o composto **6** na direção cristalográfica [0 1 0]. Para maior clareza, excluiu-se os átomos hidrogenóides.

Em **7** a cela unitária monoclinica é constituída por quatro unidades assimétricas. A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetrias contidos no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/n$, conforme ilustra a figura 45.

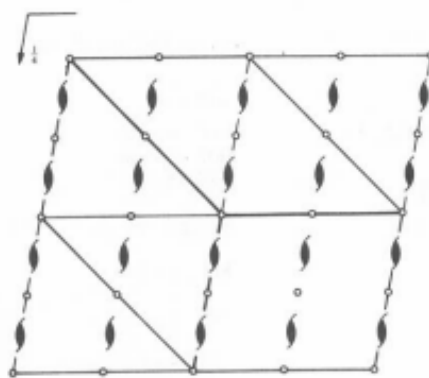


Figura 45. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$. Direção cristalográfica apresentada $[0\ 1\ 0]$.

Comparando-se o diagrama da figura 45 retirado da *International Tables for Crystallography*⁵⁷ com a projeção de **7** mostrada na figura 46, é possível encontrar uma relação entre ambos e verificar a presença dos elementos de simetria: centros de inversão localizados no centro da face ac e na metade dos segmentos a e c e eixos helicoidais (2_1).

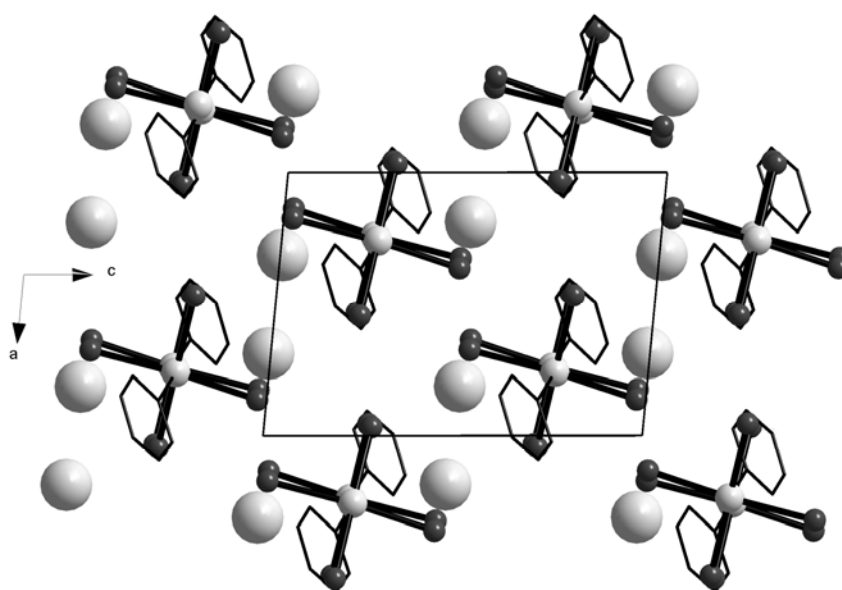


Figura 46. Projeção de cela para o composto **7** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$. Para maior clareza, excluiu-se os átomos hidrogenóides.

Ligações químicas nos compostos 6 e 7

O composto $\text{Cs}[\text{PhTeCl}_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**6**) demonstra a estabilização do ânion $[\text{PhTeCl}_4]^-$ pelo cátion césio, Cs^+ , acrescido de uma molécula de metanol como solvato de cristalização. A unidade assimétrica de **6** é constituída do par iônico Cs^+ e $[\text{PhTeCl}_4]^-$ e uma molécula do solvato.

As ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ originam associações diméricas $[\text{PhTeCl}_4]_2^{2-}$ apresentando distâncias de 3,6713(6) Å. As interações $\text{Cs}\cdots\text{Cl}$ apresentam distância média de ligação de 3,7112 Å e as interações $\text{Cs}\cdots\text{O}\cdots\text{Cs}$ envolvendo a molécula de metanol e dois íons adjacentes apresentam distâncias de ligações de 3,100(2) Å e 3,112(2) Å. A análise da estrutura do composto **6** mostra a formação de uma arquitetura estrutural supramolecular tridimensional conforme ilustra a figura 47.

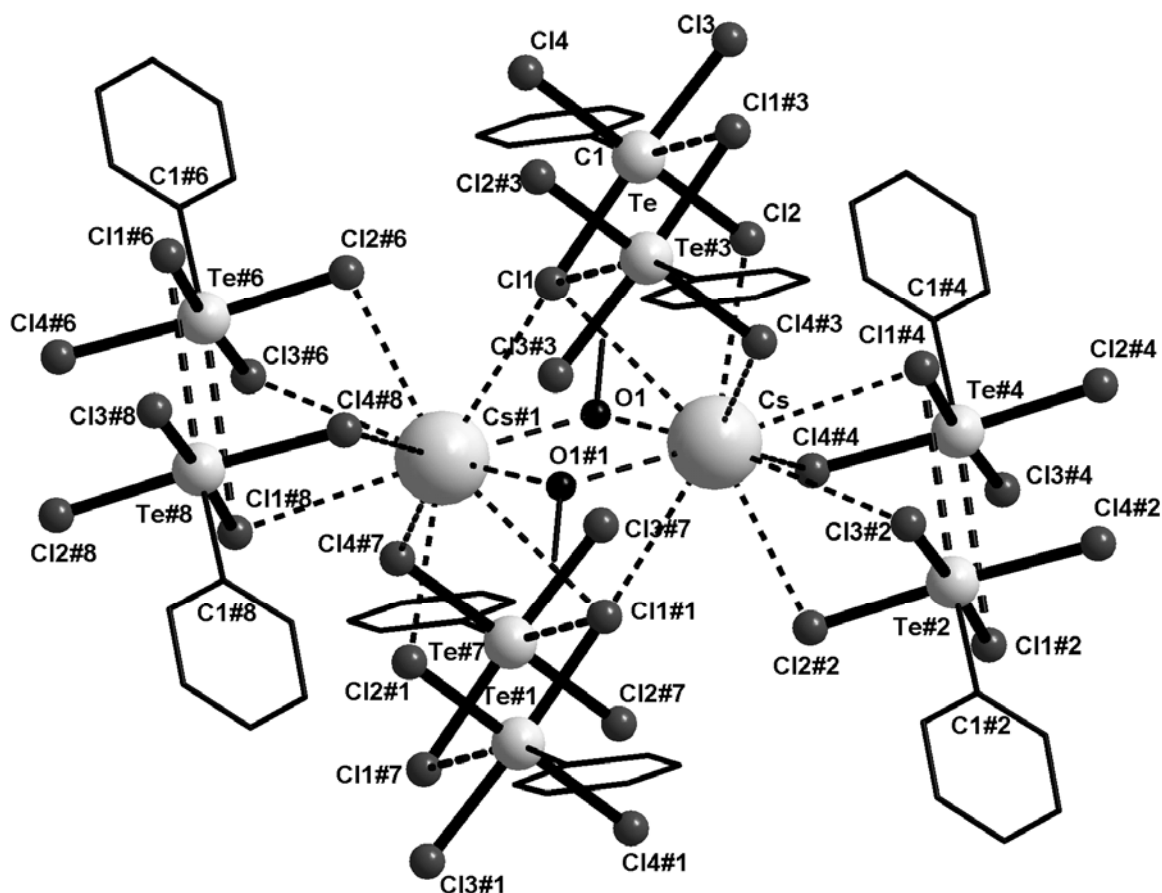


Figura 47. Projeção da estrutura do composto **6** mostrando a existência de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ e interações $\text{Cs}\cdots\text{Cl}$ e $\text{Cs}\cdots\text{O}$. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-x+1, -y+1, -z+1$; #2 = $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; #3 = $-x+1, -y, -z+1$; #4 = $x, -y+1/2, z+1/2$; #6 = $x, 0.5-y, -0.5+z$; #7 = $x, 1+y, z$; #8 = $1-x, 0.5+y, 0.5-z$

Para cada íon Cs^+ existem cinco unidades aniônicas $[\text{PhTeCl}_4]^-$ associadas; três delas participam com duas interações $\text{Cl}\cdots\text{Cs}$ e duas com uma interação. O

poliedro de coordenação do íon Cs^+ é completado com duas interações $\text{Cs}\cdots\text{O}\cdots\text{Cs}$ de moléculas de metanol adjacentes, levando ao número de coordenação igual a dez. As distâncias de ligações $\text{Te}-\text{Cl}$ situam-se entre 2,4865(6) Å e 2,5635(5) Å, enquanto as interações $\text{Cs}\cdots\text{Cl}$ apresentam distâncias entre 3,4956(7) Å e 4,1196(8) Å entre os átomos $\text{Cs}\cdots\text{Cl}(2)\#2$ e $\text{Cs}\cdots\text{Cl}(3)\#2$, respectivamente. A tabela 23 apresenta os principais comprimentos de ligações para **6**.

Tabela 23. Comprimentos de ligações e interações (Å) selecionados para o composto **6**.

$\text{Te}(1)-\text{C}(1)$	2,1262(19)	$\text{Cs}\cdots\text{Cl}(1)$	3,8460(7)
$\text{Te}(1)-\text{Cl}(1)$	2,5635(5)	$\text{Cs}\cdots\text{Cl}(1)\#1$	3,7406(7)
$\text{Te}(1)-\text{Cl}(2)$	2,5031(6)	$\text{Cs}\cdots\text{Cl}(1)\#4$	3,7118(7)
$\text{Te}(1)-\text{Cl}(3)$	2,4865(6)	$\text{Cs}\cdots\text{Cl}(2)$	3,4974(7)
$\text{Te}(1)-\text{Cl}(4)$	2,5290(6)	$\text{Cs}\cdots\text{Cl}(2)\#2$	3,4956(7)
$\text{Te}(1)\cdots\text{Cl}(1)\#3$	3,6713(6)	$\text{Cs}\cdots\text{Cl}(3)\#2$	4,1196(8)
$\text{Cs}\cdots\text{O}(1)$	3,112(2)	$\text{Cs}\cdots\text{Cl}(4)\#3$	3,5605(8)
$\text{Cs}\cdots\text{O}(1)\#1$	3,100(2)	$\text{Cs}\cdots\text{Cl}(4)\#4$	3,7185(7)

Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-x+1, -y+1, -z+1$; #2 = $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; #3 = $-x+1, -y, -z+1$; #4 = $x, -y+1/2, z+1/2$

O composto $\text{Cs}[\text{PhTeBr}_4]$ (**7**) pode ser classificado como um agregado supramolecular tridimensional demonstrando a estabilização do ânion $[\text{PhTeBr}_4]^-$ pelo cátion céσιο, Cs^+ . Quatro unidades aniônicas estão associadas a cada íon Cs^+ a partir de interações $\text{Cs}\cdots\text{Br}$. Cada unidade do ânion $[\text{PhTeBr}_4]^-$ participa com duas interações, permitindo ao íon Cs^+ uma coordenação de número oito e a formação geométrica de um semi-prisma pentagonal.

As distâncias de ligações $\text{Te}-\text{Br}$ situam-se entre 2,6384(11) Å e 2,6681(11) Å, enquanto as interações $\text{Cs}\cdots\text{Br}$ apresentam distâncias com valores entre 3,5851(12) Å e 4,2427(15) Å para os átomos $\text{Cs}\cdots\text{Br}(3)\#4$ e $\text{Cs}\cdots\text{Br}(4)\#1$, respectivamente. No fragmento $\text{C}-\text{Te}-\text{Br}$, os valores angulares situam-se entre 86,21(19)° e 92,04(19)°, enquanto para $\text{Br}-\text{Te}-\text{Br}$ os valores estão entre 88,43(4)° e 178,13(4)°. A figura 48 demonstra a esfera de coordenação do íon Cs^+ , totalizando oito interações $\text{Cs}\cdots\text{Br}$.

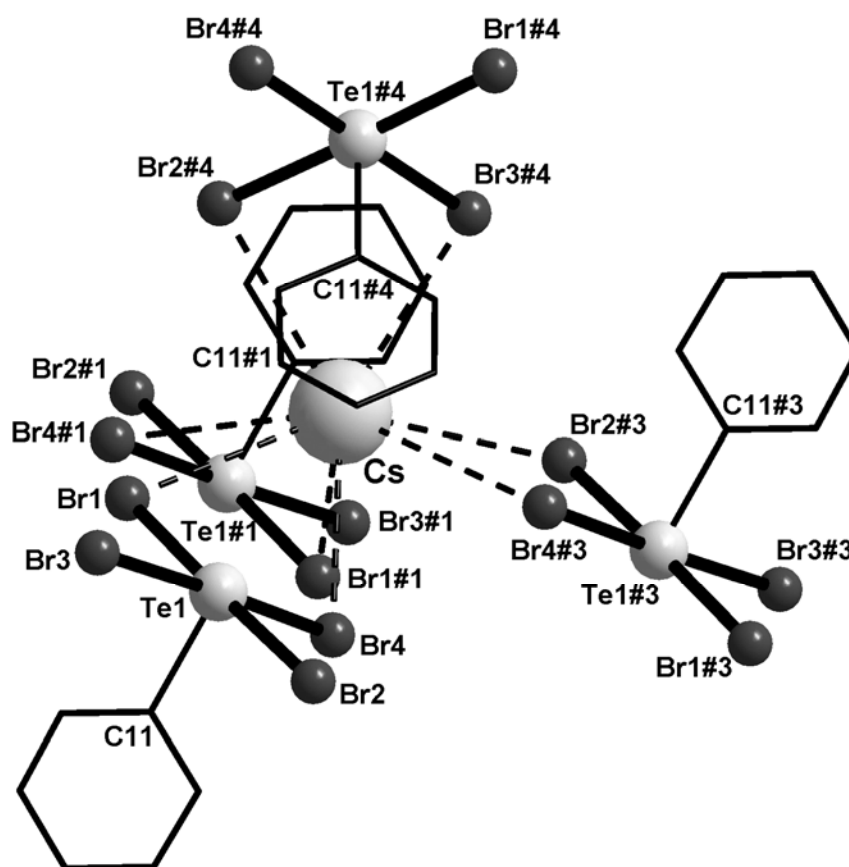


Figura 48. Projeção das interações do íon Cs^+ com os ânions $[\text{PhTeBr}_4]^-$. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-x+1, -y, -z$; #2 = $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #3 = $-x, -y, -z$; #4 = $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

A tabela 24 apresenta os principais comprimentos de ligações existentes no composto **7**.

Tabela 24. Comprimentos de ligações e interações (Å) selecionados para o composto **7**.

Te(1)–C(11)	2,138(8)	Cs⋯Br(2)#4	3,6947(13)
Te(1)–Br(1)	2,6681(11)	Cs⋯Br(2)#3	3,8921(13)
Te(1)–Br(2)	2,6890(11)	Cs⋯Br(3)#4	3,5851(12)
Te(1)–Br(3)	2,6384(11)	Cs⋯Br(4)	3,6436(14)
Te(1)–Br(4)	2,6973(11)	Cs⋯Br(4)#1	4,2427(15)
Cs⋯Br(1)	3,8351(13)	Cs⋯Br(4)#3	3,9801(15)
Cs⋯Br(1)#1	3,5927(12)		

Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-x+1, -y, -z$; #2 = $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #3 = $-x, -y, -z$; #4 = $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

Geometria de Coordenação para o átomo de Te(IV) nos compostos 6 e 7

Em **6** o átomo de telúrio(IV) apresenta uma geometria de coordenação que pode ser associada a forma octaédrica bastante distorcida, onde os átomos de cloro ocupam as posições equatoriais, o grupamento fenila a posição apical e a ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{Cl1\#3}$ ocupa a posição *trans* ao grupo orgânico. O compartilhamento simultâneo do átomo de Cl1 leva a formação geométrica de dois octaedros unidos por uma das arestas com um ângulo de ligação entre os átomos $\text{C1}-\text{Te}\cdots\text{Te\#3}$ de $154,84(3)^\circ$, conforme ilustra a figura 49.

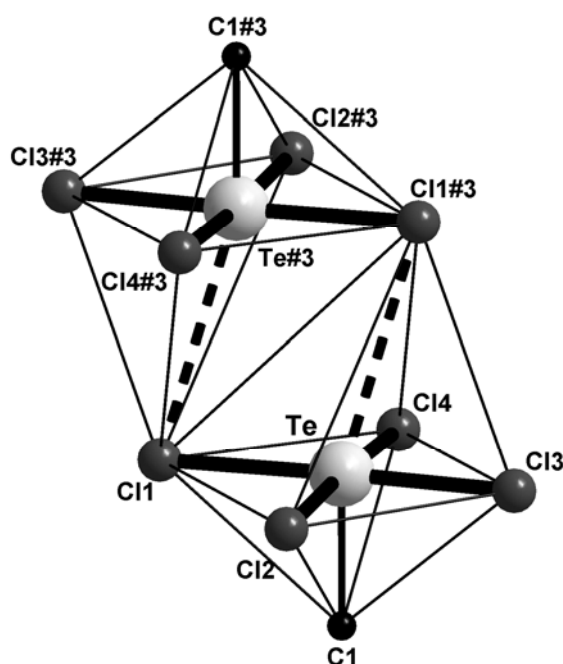


Figura 49. Projeção de dois octaedros unidos por uma das arestas em **6**. Operação de simetria utilizada: #3 = $-x+1, -y, -z+1$

Esta formação geométrica é similar ao arranjo estrutural dimérico apresentado pelo composto **3**. A análise do ângulo de ligação entre os átomos $\text{C}-\text{Te}\cdots\text{Cl}$ em **3** evidenciou um valor angular de $163,08(3)^\circ$. Para **6** a análise deste mesmo conjunto de átomos mostra um ângulo similar de $163,43(6)^\circ$. Sugere-se que este desvio similar de linearidade para o ângulo $\text{C}-\text{Te}\cdots\text{Cl}$ seja resultado de dois fatores principais:

- Interação entre os ânions $[\text{PhTeCl}_4]^-$: ocorre a repulsão similar do par eletrônico do átomo de telúrio ao átomo de cloro oriundo de moléculas adjacentes.
- Interação entre o ânion e o cátion: no composto **3** predominam as ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{Cl}$, enquanto no composto **6** as interações $\text{Cs}\cdots\text{Cl}$ favorecem o desvio angular evidenciado.

Em **7** as unidades aniônicas $[\text{PhTeBr}_4]^-$ apresentam o átomo de telúrio(IV) numa geometria de coordenação piramidal quadrada distorcida, com os quatro átomos de bromo ocupando a base e o átomo de carbono do grupamento fenila em posição *trans* ao par de elétrons livre. Diferenciando-se dos compostos (**1 a 4 e 6**) e, similar ao composto **5**, a sexta posição de coordenação não apresenta ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{X}$, sugerindo, desta forma, que o par de elétrons do átomo de telúrio é estereoquimicamente mais ativo.

A análise do plano formado pelos átomos de halogênios ligados ao átomo de telúrio nos ânions $[\text{PhTeX}_4]^-$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**6**) e Br (**7**), revelou distorções da geometria piramidal quadrada. Em **6** o átomo de Te1 encontra-se afastado do plano médio com a distância de 0,0381 Å, e este deslocamento está direcionado ao átomo de carbono do anel fenila. Em **7** o átomo de Te1 encontra-se a uma distância de -0,0125 Å do plano médio calculado, e este afastamento é direcionado para a posição contrária ao anel fenila. Este plano formado pelos quatro átomos ligantes apresenta os átomos de halogênios localizados alternadamente acima e abaixo do plano médio. A tabela 25 apresenta a distância entre o átomo de telúrio e o plano médio e também a distância para cada átomo de halogênio e o respectivo plano médio. Por convenção, o valor positivo indica um deslocamento direcionado ao átomo de carbono do anel fenila e o valor negativo indica um afastamento do plano médio em posição contrária a este átomo de carbono.

Tabela 25. Distâncias: átomo X–plano médio (Å) nos ânions $[\text{PhTeX}_4]^-$ de **6** e **7**.

Plano A (Cl1, Cl2, Cl3, Cl4) em 6	Plano B (Br1, Br2, Br3, Br4) em 7
X = Cl, Te	X = Br, Te
Cl1 = 0,0365	Br1 = -0,0579
Cl2 = -0,0387	Br2 = -0,0546
Cl3 = 0,0379	Br3 = 0,0569
Cl4 = -0,0358	Br4 = 0,0556
Te1 = 0,0381	Te1 = -0,0125

A análise do desvio médio quadrático dos átomos de carbono em cada anel fenila revelou baixos valores de rms: C1-C6 = 0,0056 em **6** e C11-C16 = 0,0101 em **7**, indicando que estes anéis aromáticos (Ph) são praticamente planos.

A análise do ângulo formado entre os planos constituídos pelos átomos $[(\text{Te1}, \text{Cl1}, \text{Cl2}, \text{Cl3}, \text{Cl4})$ e $(\text{Te1}, \text{C1}, \text{C2}, \text{C3}, \text{C4}, \text{C5}, \text{C6})]$ e $[(\text{Te1}, \text{Br1}, \text{Br2}, \text{Br3}, \text{Br4})$ e

(Te1,C11,C12,C13,C14,C15,C16)] revelou valores próximos de um ângulo reto, e similares entre si, 86,52(1)° e 86,97(2)°, respectivamente. Ressalta-se que estes valores angulares são concordantes com os valores verificados para os compostos anteriormente discutidos: 86,31(1)° e 87,45(1)° em **1**; 86,11(2)° em **2**; 86,97(1)° em **3**; 85,99(2)° em **4** e 88,87(1)° e 89,46(1)° em **5**.

Geometria de Coordenação para o átomo de Cs(I) nos compostos 6 e 7

Em **6** a análise estrutural do poliedro de coordenação para dois íons Cs⁺ adjacentes mostra que a partir do compartilhamento simultâneo dos átomos Cl1, Cl1#1, O1 e O1#1 ocorre a formação de um pseudo-octaedro constituído pelas interações O1...Cs...O1#1, Cs...O1...Cs#1 e Cl1...Cs...Cl1#1, relacionados a partir de um centro de inversão situado entre os pares de átomos: Cs, O1 e Cl1 (figura 50).

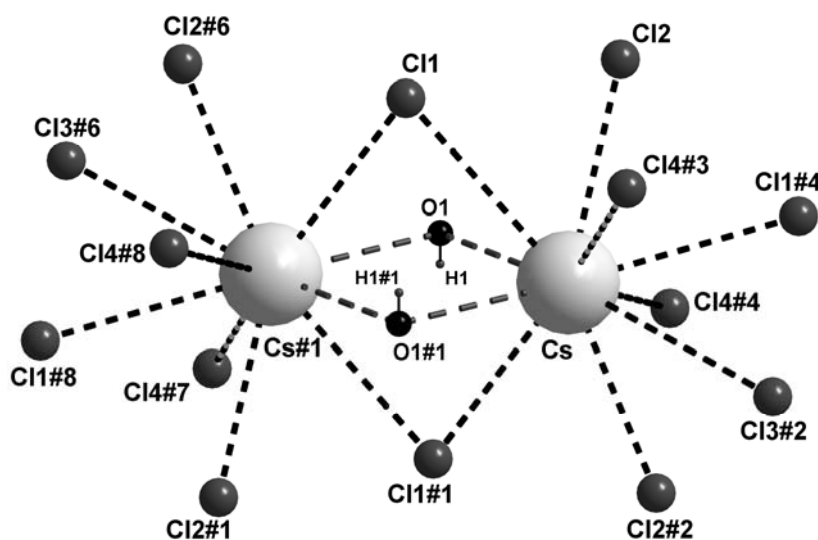


Figura 50. Poliedro de coordenação para dois íons Cs⁺ adjacentes demonstrando a geometria de um pseudo-octaedro formado a partir de um centro de inversão. Operações de simetrias utilizadas: #1 = -x+1, -y+1, -z+1; #2 = -x+1, y+1/2, -z+3/2; #3 = -x+1, -y, -z+1; #4 = x, -y+1/2, z+1/2; #6 = x, 0.5-y, -0.5+z; #7 = x, 1+y, z; #8 = 1-x, 0.5+y, 0.5-z

A análise destas interações na esfera de coordenação do íon Cs⁺ não demonstra a formação de um poliedro regular. Os valores para os principais ângulos de ligações estão demonstrados na tabela 26.

Tabela 26. Ângulos de ligações (°) selecionados para o poliedro de coordenação em **6**.

Cs–Cl(1)–Cs#1	74,496(14)	O(1)–Cs–O(1)#1	84,65(6)
Cs–O(1)–Cs#1	95,35(6)	Cl(1)–Cs–O(1)	65,99(4)
Cl(1)–Cs–Cl(1)#1	105,504(14)	Cl(1)–Cs–O(1)#1	59,37(4)

Operação de simetria utilizada: #1 = -x+1, -y+1, -z+1

Em **7** as oito interações Br...Cs originam a forma geométrica de um semi-prisma pentagonal, conforme ilustra a figura 51.

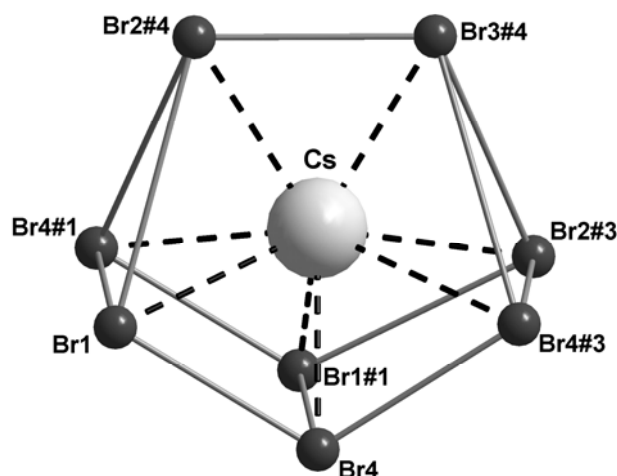


Figura 51. Poliedro de coordenação do íon Cs^+ demonstrando a geometria de um semi-prisma pentagonal em **7**. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-x+1, -y, -z$; #3 = $-x, -y, -z$; #4 = $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

A análise destas interações na esfera de coordenação do íon Cs^+ não demonstra a regularidade do poliedro formado. Os valores para os principais ângulos de ligações em **7** estão demonstrados na tabela 27.

Tabela 27. Ângulos de ligações ($^\circ$) selecionados para o poliedro de coordenação em **7**.

Br(2)#4–Cs–Br(3)#4	63,09(3)	Br(1)#1–Cs–Br(2)#3	68,40(3)
Br(2)#4–Cs–Br(4)#1	77,34(3)	Br(1)#1–Cs–Br(4)#3	101,32(3)
Br(2)#4–Cs–Br(1)	77,87(3)	Br(4)–Cs–Br(4)#3	59,73(3)
Br(4)#1–Cs–Br(1)	60,91(2)	Br(4)–Cs–Br(2)#3	91,88(3)
Br(1)–Cs–Br(4)	59,98(2)	Br(2)#3–Cs–Br(4)#3	58,75(2)
Br(1)–Cs–Br(1)#1	89,19(3)	Br(2)#3–Cs–Br(3)#4	73,91(3)
Br(1)#1–Cs–Br(4)	69,20(3)	Br(4)#3–Cs–Br(3)#4	79,76(3)

Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-x+1, -y, -z$; #3 = $-x, -y, -z$; #4 = $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

A análise do arranjo supramolecular de **7**, ao longo do eixo cristalográfico **a** mostra uma sequência de poliedros empacotados. Nota-se, que os semi-prismas estão unidos aos pares por uma das faces formada pelos átomos [Br(1), Br(4), Br(1)#1 e Br(4)#1], e por uma aresta formada pelos átomos [Br(4)#1 e Br(4)#2], dispostos alternadamente em forma de *zig-zag*, conforme ilustra a figura 52.

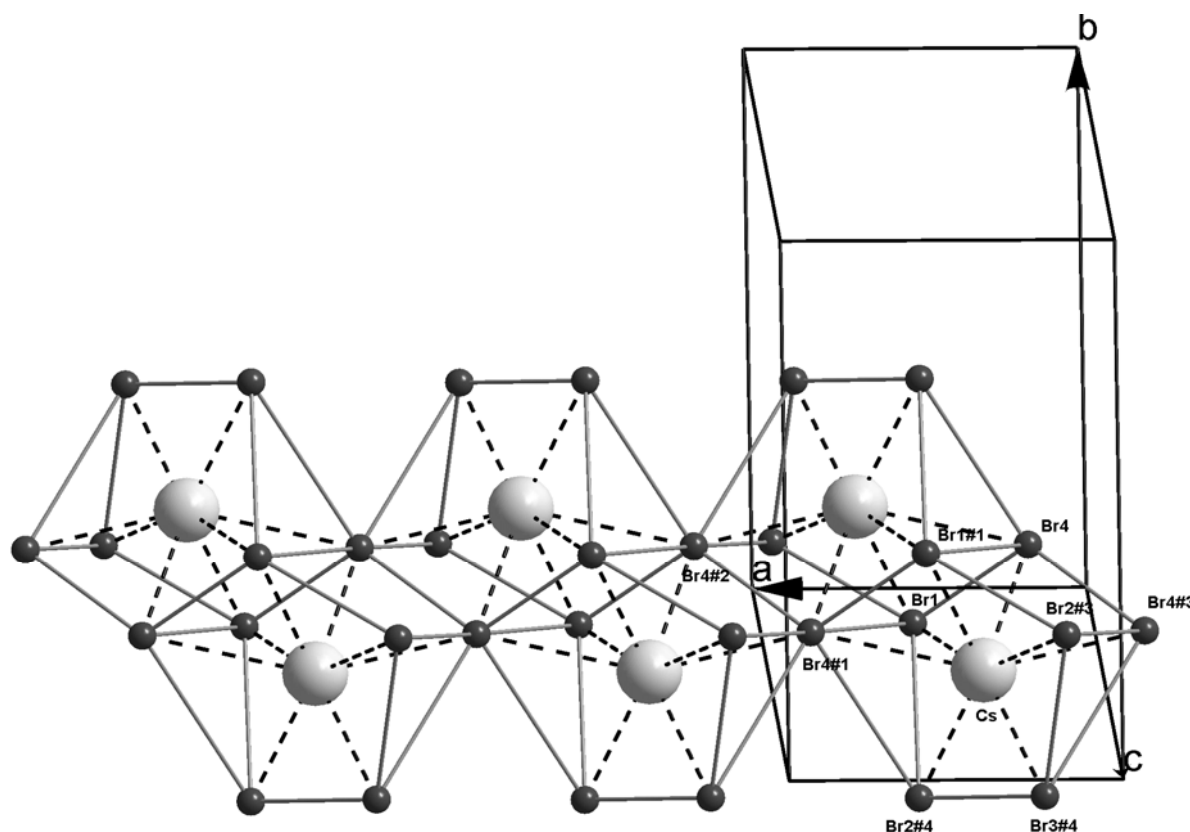


Figura 52. Sequência de empacotamento de semi-prismas pentagonais em Cs[PhTeBr₄] ao longo do eixo cristalográfico **a**. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $-x+1, -y, -z$; #2 = $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #3 = $-x, -y, -z$; #4 = $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

As ligações Te–C podem ser consideradas *covalentes simples*⁶³ para os compostos **6** e **7**, com valores de 2,1262(19) Å e 2,138(8) Å, respectivamente. Estes valores concordam com dados anteriormente apresentados na tabela 19.

4.4.3 Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos **6** e **7**

Nos espectros de infravermelho dos compostos **6** e **7**, registrados numa janela espectral de 4000-400 cm^{-1} , verificou-se as principais freqüências de absorção da radiação infravermelha segundo a literatura.⁶⁵

A) Região de absorção (3100-3000 cm^{-1}): Série de bandas originadas por vibrações de estiramento (C–H) de anéis aromáticos. Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [3054,16] em **6** e [3054,17] em **7**.

B) Região de absorção (1500 cm^{-1}): Vibrações características de estiramentos (C–H) e deformações (C–C–H) de anéis aromáticos. Bandas de absorção características para benzenos monosubstituídos apresentam a primeira componente entre (1510-1470) e a segunda entre (1465-1430). Estas bandas apresentam-se nas

freqüências de : [1470,76; 1434,44] em **6** e [1468,92; 1453,05] em **7**.

C) Região de absorção (1300-1000 cm^{-1}): Para benzenos monosubstituídos, as freqüências de absorção, decorrentes de estiramentos e deformações do anel, são similares. Desta forma, estes modos vibracionais originam uma banda pontiaguda verificada na região entre 990-1010. Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [994,61] em **6** e [992,81] em **7**.

D) Região de absorção (900-700 cm^{-1}): Para benzenos monosubstituídos contendo cinco átomos hidrogenóides, observa-se uma vibração decorrente da movimentação em fase dos átomos de hidrogênio, originado uma banda aguda e de relativa intensidade na região de 750 cm^{-1} . Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [745,77] em **6** e [743,51] em **7**.

E) Região de absorção (700 cm^{-1}): Característico para deformações de anéis fora do plano. Em benzenos monosubstituídos observa-se uma banda entre 730-685 cm^{-1} . Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [682,53] em **6** e [681,52] em **7**.

F) Região de absorção (510 cm^{-1}): Atribui-se para bandas desta região a absorção da ligação Te–C. Apresentam-se nas freqüências: [461,84] em **6** e [458,94] em **7**.

A tabela 28 apresenta a ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho observadas para os compostos **6** e **7**.

Tabela 28. Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho de **6** e **7**.

Composto	Grupo	Frequência (cm^{-1})	Modo vibracional	Intensidade
6	CH ₃ OH (O–H)	3430,46	$\nu(\text{O–H})$	md
6	Ph (C–H); (C=C)	3054,16	$\nu(\text{C–H})$	fr
		1470,6 ; 1434,44	$\nu(\text{C=C}); \nu(\text{C–H}); \delta(\text{C–C–H})$	F
		1330,94 ; 1159,74	BC	fr
		1049,33	$\delta(\text{C–O–H})$	md
		994,61	dc	md
		745,77	dd	F
		682,53	de	F
7	Ph (C–H); (C=C)	3054,17	$\nu(\text{C–H})$	fr
		1468,92; 1453,05; 1432,5	$\nu(\text{C=C}); \nu(\text{C–H}); \delta(\text{C–C–H})$	md
		1307,97 ; 1183,04	BC	fr
		1095,37 ; 1066,55	BC	fr
		992,81	dc	md
		743,51	dd	F
		681,52	de	md
6	PhTeX ₄ (C–Te)	461,84	$\nu(\text{C–Te})$	md
7	“	458,94	$\nu(\text{C–Te})$	md

Intensidade de absorção relativa: fr = fraca; md = média; F = forte; BC = bandas de combinação; dc = discutido no item C; dd = discutido no item D; de = discutido no item E

=====XXX=====

⁶⁶ Chadha, R. K.; Drake, J. E.; Khan, W. *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 45.

4.5 Compostos do tipo (2-Br-C₅H₅N)₂[TeX₆]

4.5.1 Determinação da estrutura cristalina dos compostos (2-Br-C₅H₅N)₂[TeX₆], X = Cl (8), Br (9)

O composto (2-Br-C₅H₅N)₂[TeCl₆] (8) apresenta uma simetria de rede monoclinica pertinente ao grupo espacial alternativo $P2_1/n$ (N° 14 - *International Tables for Crystallography*)⁵⁷. Este grupo espacial centrossimétrico apresenta o grupo pontual $2/m$ e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária. A opção pelo grupo espacial $P2_1/n$ em comparação com o $P2_1/c$ foi determinada porque o valor do ângulo monoclinico β para o grupo espacial $P2_1/n$ torna-se mais próximo de um ângulo reto (90°).

O composto (2-Br-C₅H₅N)₂[TeBr₆] (9) cristaliza no sistema triclinico pertinente ao grupo espacial $P\bar{1}$ (N° 2 - *International Tables for Crystallography*)⁵⁷. Este grupo espacial centrossimétrico apresenta grupo pontual $\bar{1}$ e inclui duas unidades assimétricas na cela unitária. A análise estatística da intensidade dos dados coletados demonstrou a existência de uma cela centrossimétrica. Este dado foi confirmado a partir da análise dos parâmetros finais de refinamento estrutural de 9.

Para ambos compostos 8 e 9 o tipo de Bravais Primitivo P foi deduzido a partir da inexistência de extinções sistemáticas na classe integral (hkl).

Informações complementares referentes à coleta de dados e refinamento das estruturas dos compostos 8 e 9 podem ser obtidas na tabela 38 (Capítulo 5 – Parte Experimental).

4.5.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos (2-Br-C₅H₅N)₂[TeX₆], X = Cl (8), Br (9)

Em (2-Br-C₅H₅N)₂[TeCl₆] (8) a parte assimétrica da cela unitária é formada pelo grupamento correspondente a meia fórmula elementar do composto 8. O átomo de telúrio está localizado na posição cristalográfica (1/2, 0, 1/2).

Em (2-Br-C₅H₅N)₂[TeBr₆] (9) o átomo de telúrio localiza-se na origem da cela e a parte assimétrica da cela unitária é constituída pela metade da fórmula elementar de 9. A operação de inversão de simetria (-x, -y, -z) gera a molécula completa. As figuras 53 e 54 mostram as projeções dos referidos compostos com a numeração dos principais átomos.

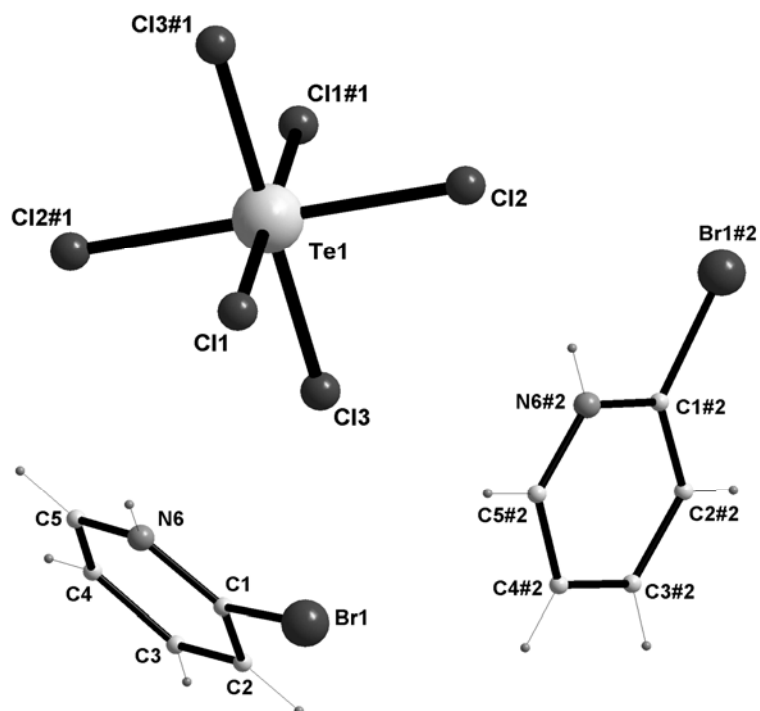


Figura 53. Projeção da estrutura do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$ (**8**). Operações de simetrias utilizadas: #1 = $1-x, -y, 1-z$; #2 = $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$

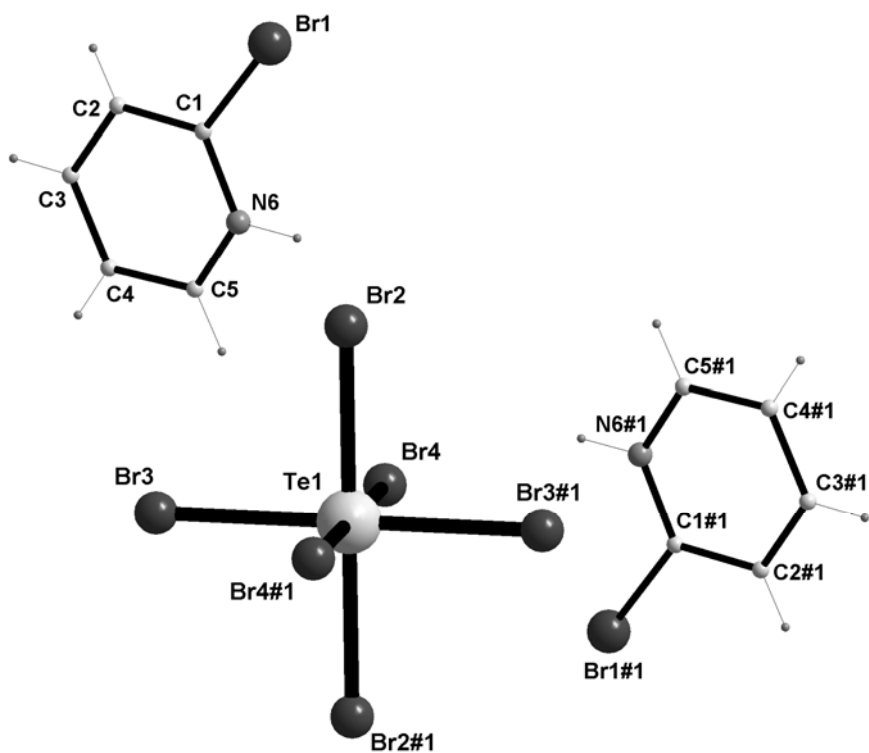


Figura 54. Projeção da estrutura do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeBr}_6]$ (**9**). Operação de simetria utilizada: #1 = $-x, -y, -z$

Em **8** a cela unitária monoclinica é constituída por quatro unidades assimétricas. A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetrias contidos no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/n$, conforme ilustra a figura 55.

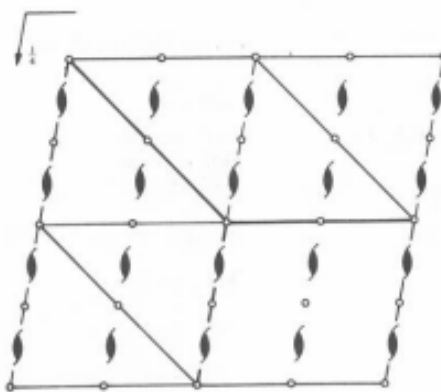


Figura 55. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$. Direção cristalográfica apresentada [0 1 0].

O diagrama da figura 55 retirado da *International Tables for Crystallography*⁵⁷ mostra centros de inversão localizados no centro da face ac e na metade dos segmentos a e c e eixos helicoidais (2_1). Comparativamente, a cela monoclinica de **8**, mostrada na figura 56, relaciona-se com o diagrama para o grupo espacial $P2_1/n$.

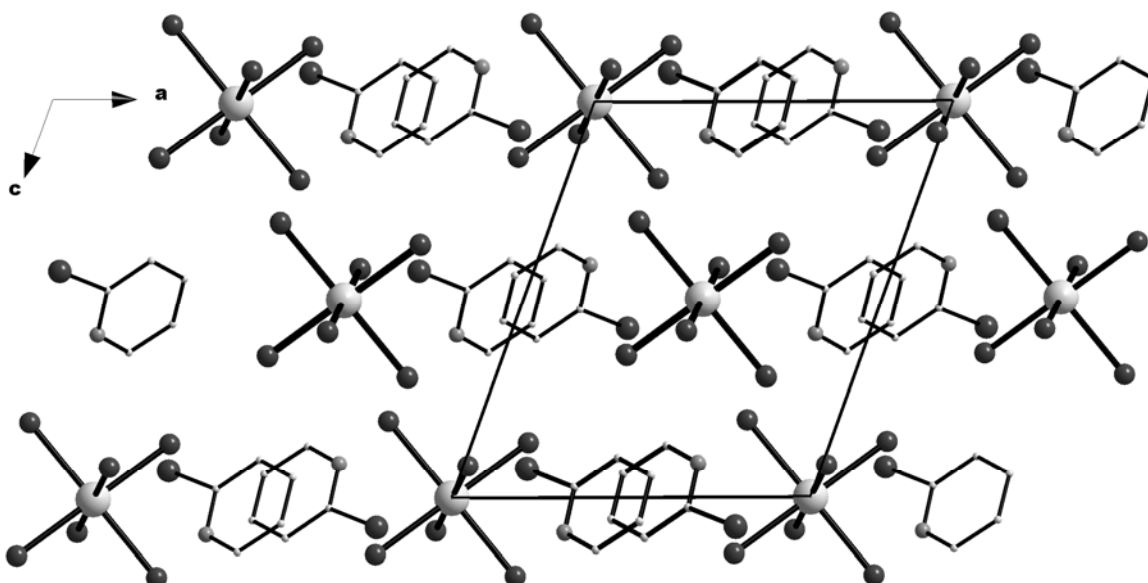


Figura 56. Projeção da cela do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$ na direção cristalográfica [0 1 0]. Para maior clareza, excluiu-se os átomos hidrogenóides.

Em **9** a cela unitária triclinica apresenta o grupo pontual $\bar{1}$. O principal elemento de simetria presente refere-se ao operador de inversão de simetria localizado na origem, no centro geométrico, nos centros de arestas e nos centros de face da cela unitária. A projeção da cela unitária ilustrada na figura 57 mostra a reprodução sistemática dos cátions e ânions a partir deste elemento de simetria.

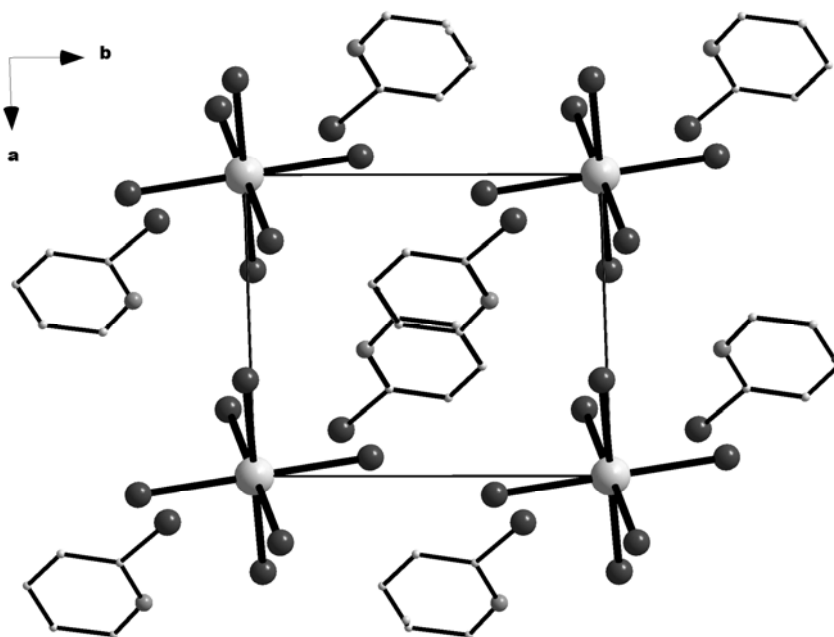


Figura 57. Projeção da cela do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeBr}_6]$ na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$. Para maior clareza, excluiu-se os átomos hidrogenóides.

A cela de **9** mostrada na figura 57 relaciona-se com o diagrama do grupo espacial $P\bar{1}$ retirado da *International Tables for Crystallography*⁵⁷ (figura 58).

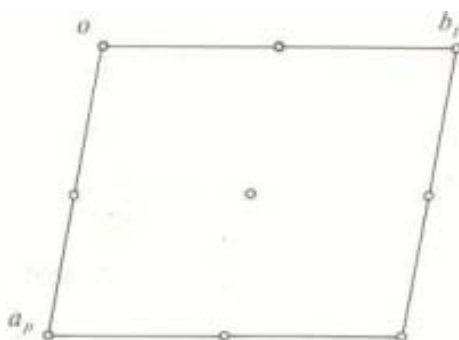


Figura 58. Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculado ao grupo espacial $P\bar{1}$. Direções cristalográficas apresentadas $[0\ 0\ 1]$.

Ligações químicas nos compostos 8 e 9

Em $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$ (**8**) cada unidade aniônica $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ apresenta quatro ligações de hidrogênio ($\text{N-H}\cdots\text{Cl}$). Estas ligações ocorrem a partir da interação de quatro cátions $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ com quatro átomos de cloro do grupamento $[\text{TeCl}_6]^{2-}$. Estas ligações $\text{N6-H6}\cdots\text{Cl1}$ e $\text{N6(\#3)-H6(\#3)}\cdots\text{Cl2}$ apresentam os seguintes parâmetros: $\text{H6}\cdots\text{Cl1} = 2,467(1) \text{ \AA}$, $\text{N6-H6}\cdots\text{Cl1} = 149,00(11)^\circ$, $\text{H6}\cdots\text{Cl2} = 2,869(2) \text{ \AA}$ e $\text{N6-H6}\cdots\text{Cl2} = 120,95(11)^\circ$. Observa-se que a ligação entre $\text{H6}\cdots\text{Cl1}$ é mais intensa, se comparada com o valor encontrado em $\text{H6}\cdots\text{Cl2}$. Estes dados são concordantes para ligações de hidrogênio desta natureza.⁶⁰⁻⁶² A figura 59 demonstra as ligações de hidrogênio verificadas para uma unidade do diânion $[\text{TeCl}_6]^{2-}$.

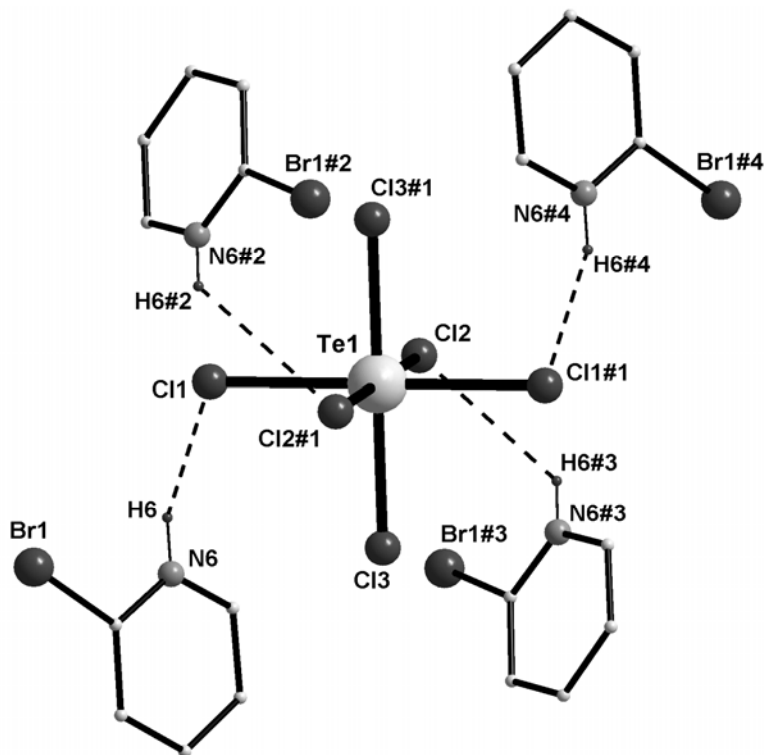


Figura 59. Ligações de hidrogênio ($\text{N-H}\cdots\text{Cl}$) verificadas para o diânion $[\text{TeCl}_6]^{2-}$. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $1-x, -y, 1-z$; #2 = $x, -1+y, z$; #3 = $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; #4 = $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$

Analisando-se segmentos de redes adjacentes em $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$ verifica-se que estas ligações de hidrogênio são responsáveis pela conexão entre as unidades aniônicas $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ pertencentes a duas cadeias segmentares adjacentes. Cada cátion 2-bromopiridônio, $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$, situa-se entre duas unidades do ânion hexaclorotelurato. A expansão em duas dimensões do arranjo supramolecular é

decorrente destas ligações de hidrogênio triplocentradas (N–H···Cl). A figura 60 ilustra o empacotamento parcial de **8** mostrando as cadeias supramoleculares infinitas, formadas ao longo de duas dimensões na cela unitária.

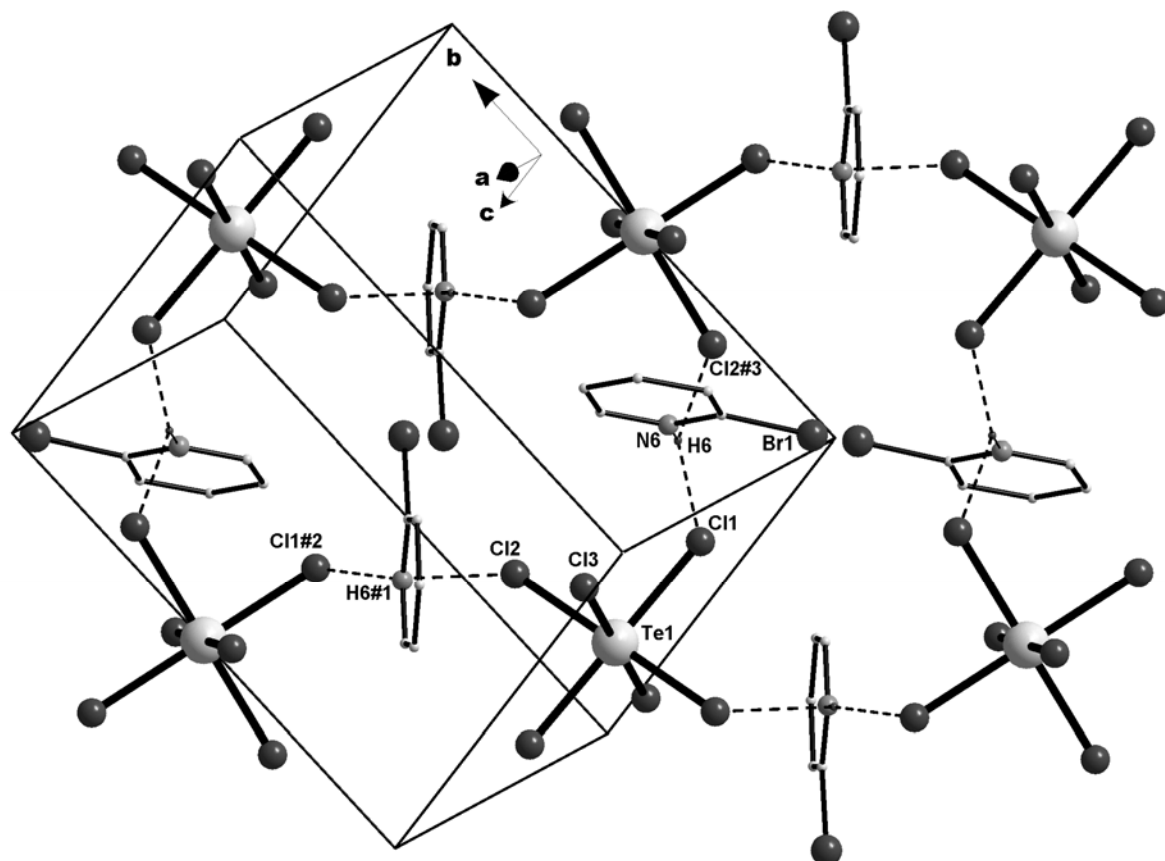


Figura 60. Projeção de segmentos de redes adjacentes em $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$, conectados por ligações de hidrogênio triplocentradas (N–H···Cl), originando cadeias supramoleculares bidimensionais ao longo da cela monoclinica. Operações de simetrias utilizadas: #1 = 1-x, 1-y, 1-z; #2 = 1/2+x, 1/2 -y, 1/2+z; #3 = -1/2+x, 1/2 -y, -1/2+z

Em $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeBr}_6]$ (**9**) o arranjo estrutural também apresenta ligações de hidrogênio, porém, neste caso (N–H···Br). Diferenciando-se de **8**, fracas interações entre halogênios (Br···Br) foram verificadas entre unidades do cátion $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ e do ânion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$.

Cada unidade aniônica $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ apresenta quatro ligações de hidrogênio (N–H···Br). Estas ligações ocorrem a partir da interação de quatro cátions $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ com quatro átomos de bromo do diânion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$. Estas ligações N6–H6···Br2 e N6(#3)–H6(#3)···Br4 apresentam os seguintes parâmetros: H6···Br2 = 2,72 Å, N6–H6···Br2 = 136,0 °, H6(#3)···Br4 = 2,85 Å e N6(#3)–H6(#3)···Br4 = 134,6°. Os dados verificados são concordantes para ligações de hidrogênio desta

natureza.⁶⁰⁻⁶² A figura 61 demonstra as ligações de hidrogênio verificadas para uma unidade do diânion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$.

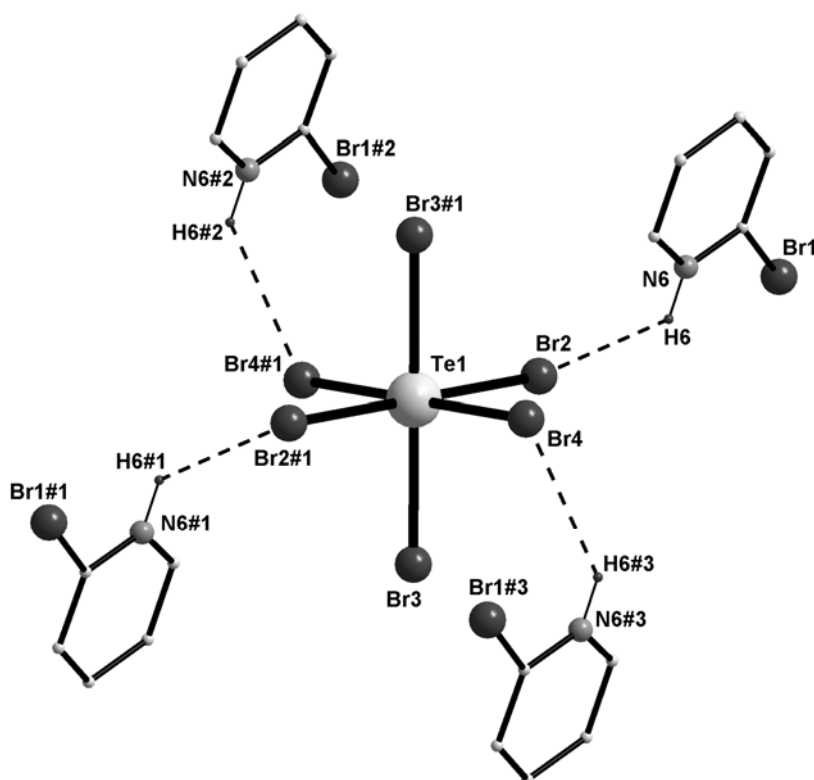


Figura 61. Ligações de hidrogênio (N–H...Br) verificadas para o diânion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$. Operações de simetrias utilizadas: #1 = -x, -y, -z ; #2 = -x, 1-y, -z ; #3 = x, -1+y, z

Analisando-se dois segmentos de redes adjacentes ao longo do eixo cristalográfico *a* verifica-se a ocorrência de fracas interações Br...Br a partir de uma unidade do cátion $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ com uma unidade do diânion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$. Estas interações apresentam os seguintes parâmetros: $\text{Br1}\cdots\text{Br4}(\#3) = 3,663(4) \text{ \AA}$, $\text{Br1}\cdots\text{Br4}(\#3)\text{-Te1}(\#2) = 99,40(1)^\circ$, $\text{Br1}\cdots\text{Br2}(\#2) = 3,683(1) \text{ \AA}$ e $\text{Br1}\cdots\text{Br2}(\#2)\text{-Te1}(\#2) = 98,88(1)^\circ$. As distâncias apresentadas situam-se abaixo do valor estabelecido para a soma dos raios de van der Waals para o átomo de bromo ($3,9 \text{ \AA}$)⁶³ porém, estes valores são maiores que a distância Br...Br verificada para a arquitetura supramolecular de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$, $3,588(3) \text{ \AA}$. Sugere-se, que as ligações de hidrogênio N–H...Br sejam responsáveis pela expansão em uma dimensão, e as interações intermoleculares Br...Br pela formação do arranjo supramolecular bidimensional.

A figura 62 ilustra o empacotamento de **9** onde cadeias supramoleculares infinitas são formadas ao longo de duas dimensões na cela triclinica a partir das interações Br...Br e ligações de hidrogênio triplocentradas N–H...Br.

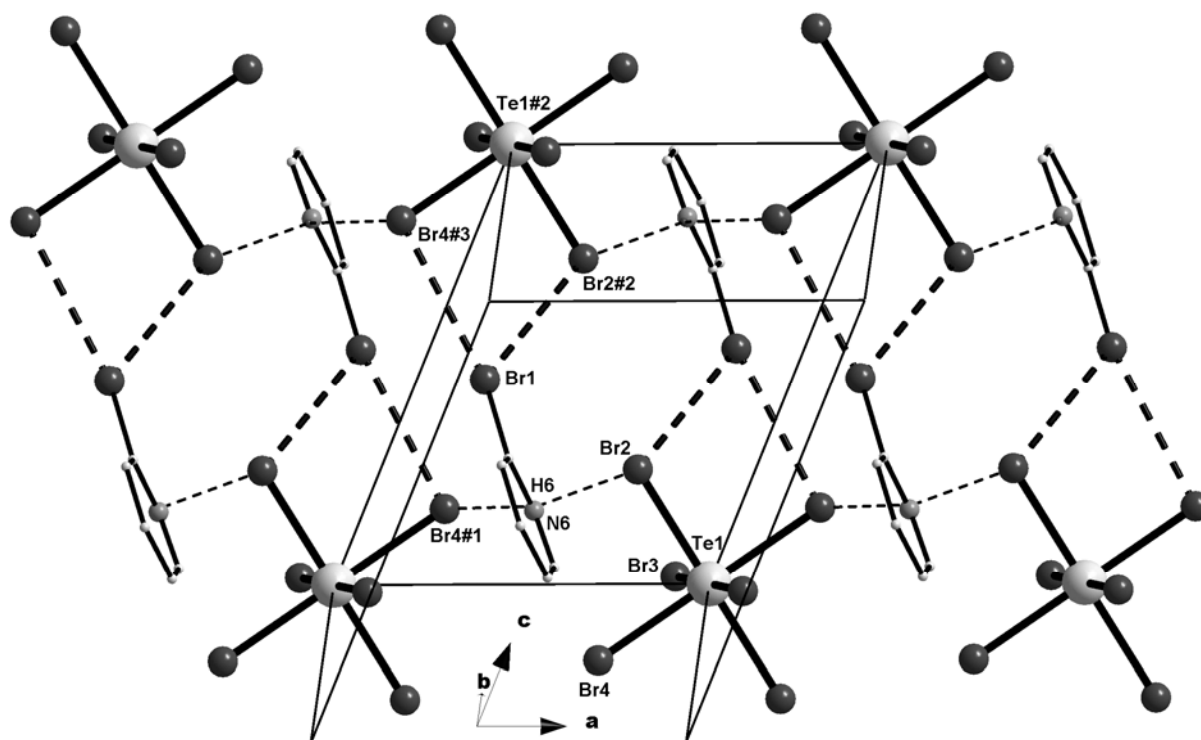


Figura 62. Projeção de segmentos de redes adjacentes em $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeBr}_6]$, conectados por interações $(\text{Br}\cdots\text{Br})$ e ligações de hidrogênio triplocentradas $(\text{N-H}\cdots\text{Br})$, originando cadeias supramoleculares bidimensionais ao longo da cela triclinica. Operações de simetrias utilizadas: #1 = $x, 1+y, z$; #2 = $x, 1+y, 1+z$; #3 = $-x, 1-y, 1-z$

Geometria de Coordenação para o átomo de Te(IV) nos compostos **8** e **9**

O átomo de telúrio(IV) nos diânions $[\text{TeX}_6]^{2-}$, X = Cl (**8**) e Br (**9**) apresenta uma esfera de coordenação que pode ser associada a um octaedro levemente distorcido, contendo seis ligações Te–X. Os principais comprimentos e ângulos de ligação para $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$ são ilustrados na tabela 29.

Tabela 29. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações selecionados para **8**.

Te–Cl(1)	2,5539(5)	Cl(1)–Te–Cl(2)#1	89,692(17)
Te–Cl(2)	2,5464(5)	Cl(1)–Te–Cl(3)	90,059(19)
Te–Cl(3)	2,5316(5)	Cl(1)–Te–Cl(3)#1	89,941(19)
Br(1)–C(1)	1,8626(17)	Cl(2)–Te–Cl(3)	89,663(16)
Cl(1) \cdots H(6)	2,467(1)	Cl(2)–Te–Cl(3)#1	90,337(16)
Cl(2) \cdots H(6)#1	2,869(2)	Br(1)–C(1)–N(6)	117,10(12)
Br(1)–C(1)–N(6)	117,10(12)	N(6)–H(6)–Cl(1)	149,00(11)
Cl(1)–Te–Cl(2)	90,307(17)	N(6)#1–H(6)#1–Cl(2)	120,95(11)

Operação de simetria utilizada: #1 = $1-x, -y, 1-z$

Conforme demonstra a tabela 29 as ligações Te–Cl apresentam distâncias entre 2,5316(5)-2,5539(5) Å e os ângulos para o fragmento Cl–Te–Cl, com os átomos de cloro contidos em planos perpendiculares, apresentam valores entre 89,663(16)-90,337(16)°. Comparando-se os principais parâmetros: distâncias e ângulos de ligações, apresentados por outros compostos selecionados para a classe dos $[\text{TeCl}_6]^{2-}$, verifica-se uma concordância nos dados apresentados por **8**. A tabela 30 compara parâmetros apresentados por compostos estruturalmente relacionados.

Tabela 30. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para $\text{Q}_2[\text{TeCl}_6]$

$\text{Q}_2[\text{TeCl}_6]$	Te–Cl (Å)	Cl–Te–Cl (°)	H...Cl (Å)
8	2,5316(5)-2,5539(5)	89,663(16)-90,337(16)	2,467(1)-2,869(2)
$[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_2[\text{TeCl}_6]^a$	2,413(3)-2,671(2)	86,8(1)-92,3(1) 175,5(9)-178,3(1)	-
$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}]_2[\text{TeCl}_6]^b$	2,539(2)-2,549(2)	88,4(1)-91,3(1)	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{PyH}]_2[\text{TeCl}_6]^c$	2,520(2)-2,542(3)	89,24(8)-90,68(9)	3,326(7)
$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{TeCl}_6]^d$	2,536(1)	88,97(3)-91,03(3)	2,89(2)
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{TeCl}_6]^e$	2,524(2)-2,531(3)	86,94(9)-93,06(9)	2,69-2,84
$(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2[\text{TeCl}_6]^f$	2,529(2)-2,543(2)	88,42(7)-91,58(7)	-

^a ref.67; ^b ref.56; ^c ref.52; ^d ref.41; ^e ref.42; ^f ref.51

A geometria de coordenação do átomo de telúrio pode ser associada a um octaedro levemente distorcido. A figura 63 ilustra a esfera de coordenação para o átomo de telúrio no diânion $[\text{TeCl}_6]^{2-}$.

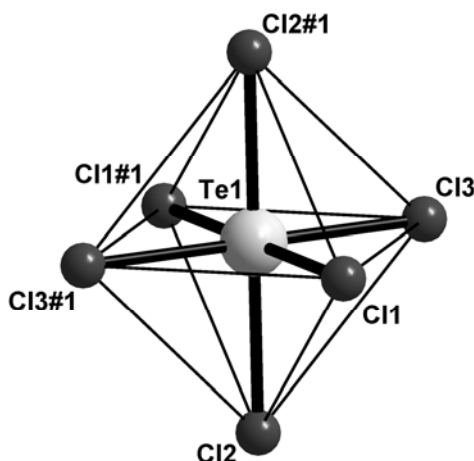


Figura 63. Poliedro de coordenação do átomo de telúrio(IV) no ânion $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ apresentando uma geometria de coordenação octaédrica. Operação de simetria utilizada: #1 = 1-x, -y, 1-z

Analisando-se a disposição destes octaedros na cela monoclínica verifica-se a formação de cadeias supramoleculares infinitas, conectadas por ligações de hidrogênio N–H···Cl entre camadas adjacentes (figura 64).

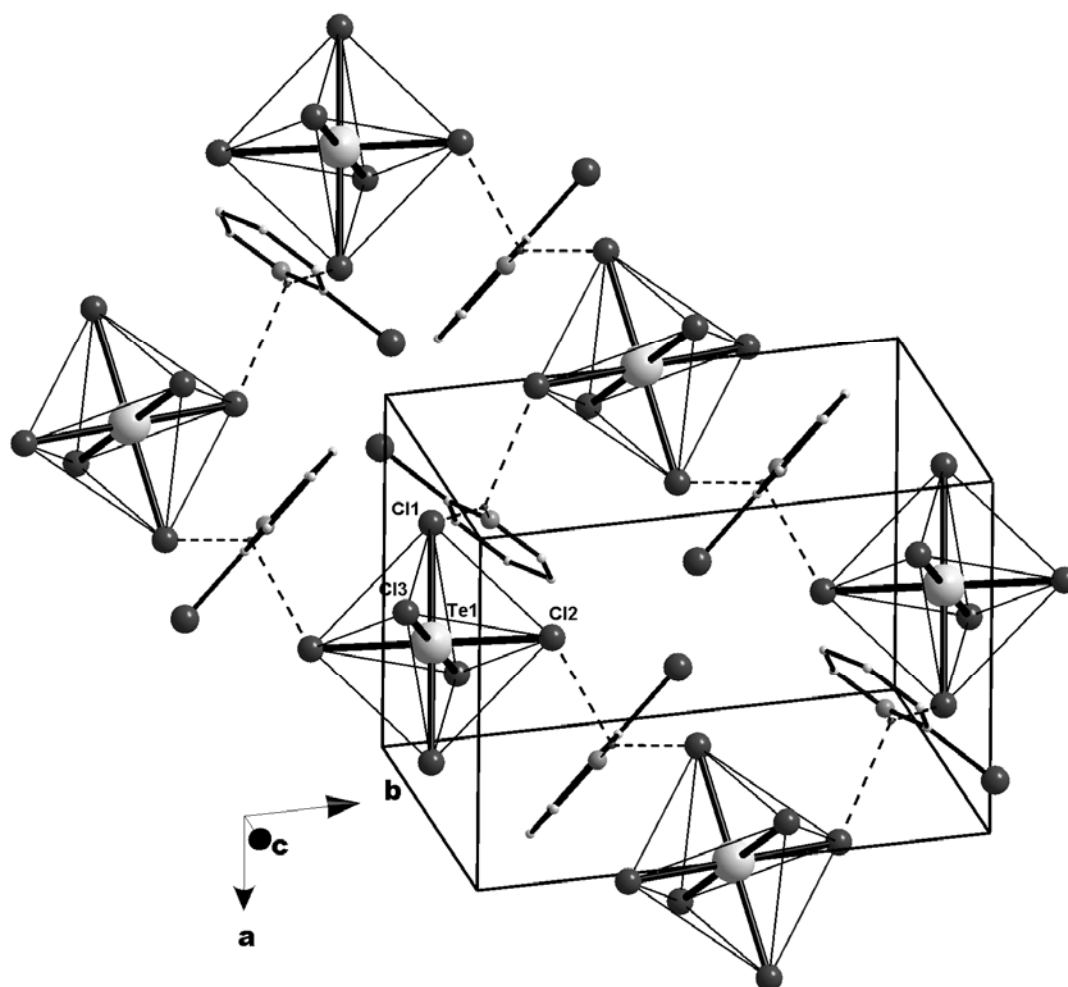


Figura 64. Projeção de seqüências de octaedros no arranjo supramolecular do composto $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeCl}_6]$.

Em **9** as ligações Te–Br apresentam distâncias entre 2,6948(12)-2,7031(10) Å e os ângulos para o fragmento Br–Te–Br, com os átomos de bromo contidos em planos perpendiculares, apresentam valores entre 88,62(3)-91,38(3)°. Similar a geometria apresentada em **8** o átomo de telúrio encontra-se num ambiente octaédrico levemente distorcido. A figura 65 ilustra a esfera de coordenação para o átomo de telúrio no diânion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$.

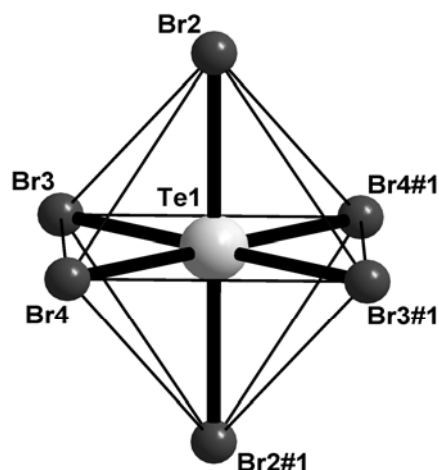


Figura 65. Poliedro de coordenação do átomo de telúrio(IV) no ânion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ apresentando uma geometria de coordenação octaédrica. Operação de simetria utilizada: #1 = -x, -y, -z

Analisando-se a disposição destes octaedros na cela triclinica evidencia-se a formação de cadeias supramoleculares infinitas. As conexões entre as camadas adjacentes são oriundas das ligações de hidrogênio $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ e das interações intermoleculares $\text{Br}\cdots\text{Br}$, conforme ilustra a figura 66.

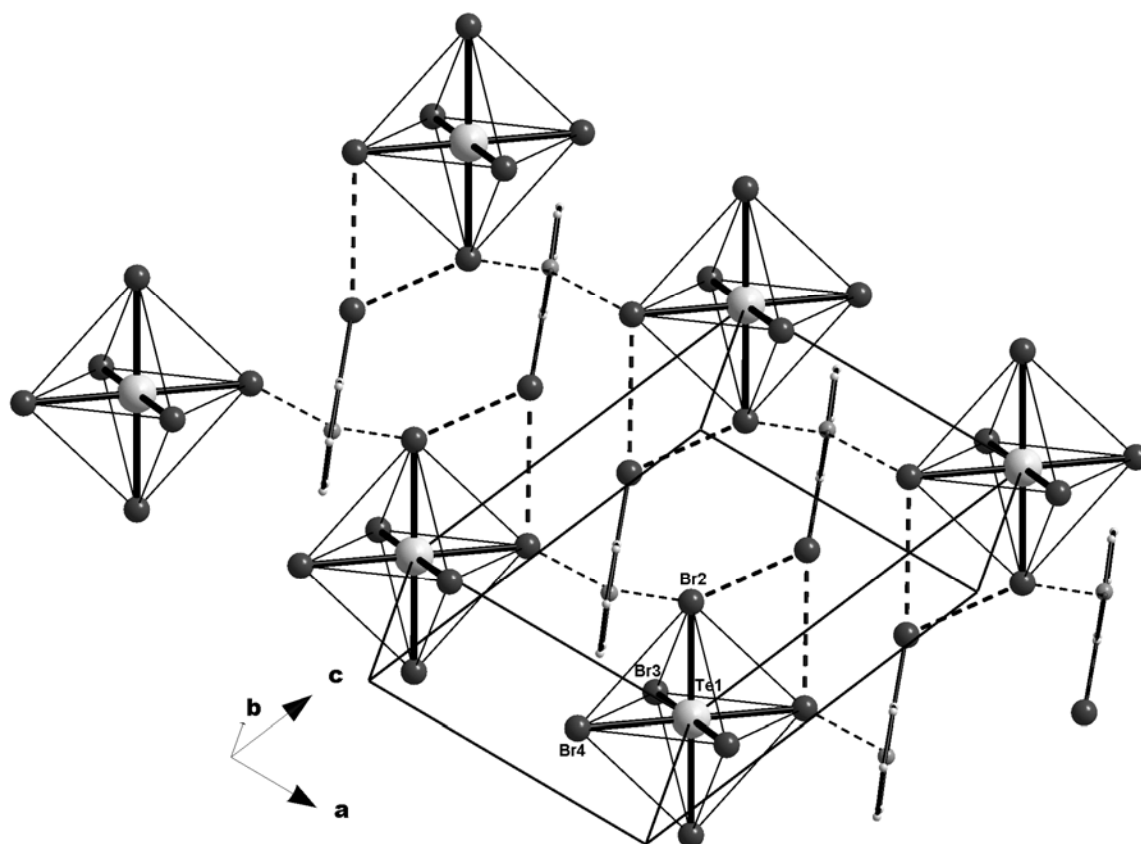


Figura 66. Projeção de seqüências de octaedros no arranjo supramolecular do composto $(2\text{-Br-C}_6\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeBr}_6]$.

A tabela 31 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação para $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{TeBr}_6]$.

Tabela 31. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para **9**.

Te–Br(2)	2,7031(10)	Br(2)–Te–Br(3)#1	88,86(3)
Te–Br(3)	2,6948(12)	Br(2)–Te–Br(4)	90,17(3)
Te–Br(4)	2,7019(8)	Br(2)–Te–Br(4)#1	89,83(3)
Br1…Br4#3	3,663(4)	Br(3)–Te–Br(4)	91,38(3)
Br1…Br2#2	3,683(1)	Br(3)–Te–Br(4)#1	88,62(3)
Br(1)–C(1)	1,852(7)	Br(1)–C(1)–N(6)	118,7(5)
Br(2)…H(6)	2,72	Br1…Br4#3–Te#2	99,40(1)
Br(4)…H(6)#1	2,85	Br1…Br2#2–Te#2	98,88(1)
Br(1)–C(1)–N(6)	118,7(5)	N(6)–H(6)–Br(2)	136,0
Br(2)–Te–Br(3)	91,14(3)	N(6)#1–H(6)#1–Br(4)	134,6

Operações de simetrias utilizadas: #1 = -x, -y, -z; #2 = x, 1+y, 1+z; #3 = -x, 1-y, 1-z

Comparando-se os principais parâmetros: distâncias e ângulos de ligações, apresentados por outros compostos selecionados para a classe dos $[\text{TeBr}_6]^{2-}$, verifica-se uma concordância nos dados apresentados por **9**. A tabela 32 compara os principais parâmetros apresentados por compostos estruturalmente relacionados.

Tabela 32. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para $\text{Q}_2[\text{TeBr}_6]$

$\text{Q}_2[\text{TeBr}_6]$	Te–Br (Å)	Br–Te–Br (°)	H…Br (Å)
9	2,6948(12)-2,7031(10)	88,62(3)-91,38(3)	2,72-2,91
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3)\text{COOH}]_2$	2,689(3)-2,695(3)	87,44(8)-92,56(8)	2,59(17)-2,95(19)
$[\text{TeBr}_6]^a$			
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{TeBr}_6]^b$	2,679(1)-2,710(1)	87,56(3)-92,44(3)	-
$[t\text{-BuNH}_3]_2[\text{TeBr}_6]^c$	2,594(2)-2,780(2)	86,1(1)-92,5(1)	2,47-2,66
		174,2(1)-177,3(1)	
$(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br})_2[\text{TeBr}_6]^d$	2,684(3)-2,7014(15)	89,02(4)-90,64(5)	2,769(2)

^a ref.46; ^b ref.50; ^c ref.47; ^d ref.68

Outra característica estrutural analisada refere-se aos valores interplanares apresentados pelo diânion $[\text{TeX}_6]^{2-}$, X = Cl e Br. Em **8** a análise do ângulo formado entre os planos constituídos pelos átomos [(Te1,Cl1,Cl2) e (Te1,Cl1,Cl3)], [(Te1,Cl1,Cl2) e (Te1,Cl2,Cl3)] e [(Te1,Cl1,Cl3) e (Te1,Cl2,Cl3)] revelou valores

similares entre si, $89,66(1)^\circ$, $89,94(2)^\circ$ e $89,69(1)$, respectivamente. Em **9** os valores dos ângulos interplanares encontrados a partir da análise dos planos formados pelos átomos [(Te1, Br2, Br3) e (Te, Br2, Br4)], [(Te, Br2, Br3) e (Te, Br3, Br4)] e [(Te, Br3, Br4) e (Te, Br2, Br4)] foram de $88,63(2)^\circ$, $89,80(1)^\circ$ e $88,87(1)^\circ$, respectivamente.

Com base nos valores angulares e interplanares verificados para o diânions $[\text{TeX}_6]^{2-}$, X = Cl (**8**) e Br (**9**), comparativamente, verifica-se uma maior distorção do octaedro para o diânion $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ em **9**. Sugere-se para ambos os casos, que estas pequenas distorções angulares do octaedro sejam decorrentes da presença de ligações de hidrogênio N–H \cdots X, e no caso específico de **9**, a distorção também seja decorrente da presença de interações Br \cdots Br.

Segundo o modelo VSEPR o sistema $[\text{TeX}_6]^{2-}$ envolve sete pares eletrônicos em torno do íon central. Em virtude dos dados estruturais verificados para **8** e **9**, e concordante com outros representantes da classe já descritos na literatura,^{40-56;67-69} sugere-se que o sistema represente o modelo TeX_6E , sendo E o par de elétrons inativo estereoquimicamente.

A análise do plano médio formado pelos cátions (2-Br–C₅H₅N)⁺ em **8** e **9** demonstrou que os átomos de bromo (substituintes do cátion piridônio) e os átomos de nitrogênio (do anel piridínico) encontram-se afastados do plano médio existente. A tabela 33 apresenta a distância existente para os átomos (Br1 e N6) e seu respectivo plano médio em **8** e **9**; e os dados verificados anteriormente para o cátion (2-Br–C₅H₅N)⁺ nos compostos **1** a **4**.

Tabela 33. Distâncias: átomo Y-plano médio (Å) nos cátions (2-Br–C₅H₅N)⁺ dos compostos **8** e **9** e **1** a **4**.

Composto	Plano	Y = N	Y = Br
8	C1,C2,C3,C4,C5,N6	-0,0050	0,0041
9	C1,C2,C3,C4,C5,N6	-0,0080	0,0267
1	C31,N32,C33,C34,C35,C36	0,0048	0,0209
1	C41,N42,C43,C44,C45,C46	0,0224	-0,0069
2	C11,N12,C13,C14,C15,C16	-0,0084	-0,0265
3	C11,N12,C13,C14,C15,C16	-0,0049	0,0699
4	N1,C9,C10,C11,C10#1,C11#1	-0,1312	-

4.5.3 Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos 8 e 9

A partir da análise estrutural via difração de raios X dos compostos **8** e **9** ficou evidenciado que os sistemas são constituídos por diânions hexahaloteluratos estabilizados por cátions bromopiridônio. Nos espectros de infravermelho destes compostos, registrados numa janela espectral entre 4000-400 cm^{-1} , verificou-se as principais freqüências de absorção da radiação infravermelha relacionadas com o anel aromático monosubstituído do cátion $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$.⁶⁵ As bandas de estiramentos das ligações Te–halogênio não são detectadas nestes espectros. As ligações Te–Cl e Te–Br absorvem a radiação infravermelha nas regiões de 330 e 200 cm^{-1} , respectivamente, fora da janela espectral utilizada.

A) Região de absorção (3200-2800 cm^{-1}): Nesta região observam-se as bandas de estiramento da ligação N–H para sais de amônio. Estas bandas apresentam freqüências: [3210,16; 3145,95] em **8** e [3200,38; 3136,49] em **9**.

B) Região de absorção (3100-3000 cm^{-1}): Série de bandas originadas por vibrações de estiramento ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [3078,99; 3028,96; 2946,46] em **8** e [3068,98; 3019,53; 2934,84] em **9**.

C) Região de absorção (1620-1565 cm^{-1}): Bandas originadas por vibrações de estiramento ($\text{C}=\text{C}$) e deformações (C-C-H) no plano de anéis aromáticos. Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [1597,12] em **8** e [1588,7] em **9**.

D) Região de absorção (1620-1520 cm^{-1}): Nesta região observa-se a banda de média intensidade originada por deformações C-N-H . Esta banda apresenta-se nas freqüências: [1525,98] em **8** e [1521,12] em **9**.

E) Região de absorção (1500 cm^{-1}): Vibrações características de estiramentos (C-H) e deformações (C-C-H) de anéis aromáticos. Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [1458,27; 1422,49] em **8**; [1445,35] em **9**.

F) Região de absorção (900-700 cm^{-1}): Para anéis monosubstituídos contendo cinco átomos hidrogenóides, observa-se uma vibração decorrente da movimentação em fase dos átomos de hidrogênio, originando uma banda aguda e de relativa intensidade na região de 750 cm^{-1} . Estas bandas apresentam-se nas freqüências: [730,97] em **8** e [741,79] em **9**.

A tabela 34 apresenta a ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho observadas para os compostos **8** e **9**.

Tabela 34. Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho de **8** e **9**.

Composto	Grupo	Frequência (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Intensidade
8	Br-C ₅ H ₅ N (N-H)	3210,16 ; 3145,95	v(N-H)	md
9	"	3200,38 ; 3136,49	v(N-H)	fr
8	Br-C ₅ H ₅ N (C-H)	3078,99; 3028,96 ; 2946,46	v(C-H)	md
9	"	3068,98; 3019,53; 2934,84	v(C-H)	fr
8	Br-C ₅ H ₅ N (C=C); (C=N)	1597,12 1525,98	v(C=C) ; δ(C-C-H) δ(C-N-H)	F md
	(C-H); (N-H)	1458,27 ; 1422,49	v(C-H) ; δ(C-C-H)	F
		1372,2	BC	md
		1274,16 ; 1236,04;	BC	fr
		1164,89 ; 1119,02	BC	fr
		1011,39 ; 815,72	δ(C-C-N)	fr
		730,97	df	F
9	"	1588,7	v(C=C) ; δ(C-C-H)	F
		1521,12	δ(C-N-H)	md
		1445,35	v(C-H) ; δ(C-C-H)	md
		1361,32 ; 1230,75	BC	fr
		1161,48 ; 1118,45	BC	md
		1007,61 ; 905,19; 819,00	δ(C-C-N)	md
		741,79	df	F

Intensidade de absorção relativa: fr = fraca; md = média; F = forte; BC = bandas de combinação; df = discutido no item F

=====XXX=====

⁶⁷ Ishida, H.; Kashino, S. *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 1673.

⁶⁸ Norbert, K.; Abu-Rayyan, A.; Eichele, K.; Piludu, C.; Steiman, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 495.

⁶⁹ Närhi, S.M.; Oilunkaniemi, R.; Laitinem, R.S.; Ahlgrén, M. *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, 798.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Aspectos Gerais

I - Os reagentes comerciais, provenientes dos fornecedores Aldrich, Fluka e Merck, foram utilizados sem purificação prévia. Os solventes empregados foram secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.^{70,71}

II - Os compostos sensíveis à umidade e oxidação do ar foram manipulados sob atmosferas inertes de argônio ou nitrogênio.

III - Durante o desenvolvimento experimental, procurou-se seguir as normas básicas de segurança no laboratório. Os reagentes e ou solventes com alta pressão de vapor foram manipulados sob sistema de exaustão (capela). A utilização de EPIs (Equipamentos de Proteção Individual) seguiu as orientações da CIPA (Comissão Interna de Prevenção de Acidentes) do departamento de Química -UFSM.

5.2 Materiais e Métodos

I- Análise Elementar: Os dados de micro-análise foram obtidos por um Analisador Elementar VARIO EL (Elementar Analysensysteme GmbH).

II- Análise de Ponto de Fusão: Os valores relativos a pontos de fusão (p.f.) ou faixa de decomposição dos produtos foram determinados em tréplica por um aparelho digital MQAPEF-301.

III- Espectroscopia no Infravermelho: Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker IFS-28 (Fourier Transform Spectrometer), que abrange uma janela espectral de 400-4000 cm^{-1} . As amostras foram obtidas em pastilha sólida de brometo de potássio anidro (KBr), utilizando-se 2-3 mg do produto por 100 mg de KBr. Empregou-se a seguinte convenção para classificar as bandas de absorção quanto a sua intensidade relativa: forte (F); média (md); fraca (fr).

IV- Difratometria de raios X: Os dados da coleta de difração de raios X em monocristal dos compostos **2**, **5** e **9** são oriundos de um difratômetro automático de quatro círculos, CAD-4 (Enraf-Nonius), dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α . Os dados de difração de **1**, **3** a **4** e **6** a **8** foram obtidos com um difratômetro automático de três círculos e detector de área, SMART 1000 CCD Systems (Bruker) dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α .

5.3 Procedimentos Experimentais

5.3.1 Preparação de PhTeTePh^{72,73}

Um balão dotado de três bocas e de capacidade de 1000 mL, contendo 250 mL de tetraidrofurano e 0,1 mol de magnésio (2,43g), foi equipado com um funil de adição de líquidos, uma torneira ligada a uma fonte de nitrogênio e um condensador de refluxo com um tubo secante.

Adicionou-se durante 2 horas 0,1 mol de bromobenzeno (11,57 mL) dissolvidos numa solução de THF (38,4 mL). Em seguida, trocou-se o funil de adição de líquidos por um funil de adição de sólidos contendo 0,1 mol de telúrio (12,7 g). Após a adição de todo o telúrio o sistema permaneceu em refluxo por mais 1h. Posteriormente, adicionou-se uma solução de cloreto de amônio 0,5 molar gota a gota na mistura. Extraíu-se o produto com éter de petróleo. A fase orgânica foi lavada três vezes com água, separada e seca com MgSO₄. O solvente foi evaporado e obteve-se um líquido oleoso de cor vermelha. Em seguida adicionou-se 70 mL de éter etílico quente e levou-se ao congelador formando cristais vermelhos. Rendimento obtido: 69%

5.3.2 Preparação de PhTeCl₃^{13,14}

Difenilditelureto (0,409 g, 1 mmol) foi dissolvido em 25 mL de tetracloreto de carbono à uma temperatura de 0°C, e, a esta solução, adicionou-se fracionadamente (0,582 g, 5 mmol) de cloreto de tionila. Esta mistura, sob atmosfera de argônio, permaneceu sob agitação mecânica durante 2 horas na temperatura acima citada. Posteriormente, o precipitado branco formado foi filtrado sob condições de pressão reduzida e seco sob vácuo. Este produto é higroscópico, e deve ser armazenado sob atmosfera inerte. Rendimento obtido: 84 %

5.3.3 Preparação de TeCl₄⁷⁴

Um balão de 250 mL contendo telúrio elementar (5 g, 0,0391 mol) previamente adaptado a um tubo com quatro ampolas foi purgado com Cl₂ previamente seco com H₂SO₄/CaCl₂. O telúrio elementar foi aquecido com o bico de bunsen, sob atmosfera de Cl₂. Inicialmente observou-se a formação de TeCl₂ na forma de um líquido vermelho escuro. Com a permanência do aquecimento da mistura por várias horas, obtêm-se somente o TeCl₄ de cor amarela-clara, que é depositado nas ampolas após processo de sublimação. As referidas ampolas foram fechadas sob atmosfera de Cl₂ e devidamente isoladas do sistema. Rendimento: 79%

5.3.4 Preparação de TeBr_4 ⁷⁴

Telúrio elementar (1,276 g, 0,01 mol) foi adicionado a um balão de 250 mL dotado de duas bocas. Sob atmosfera de argônio, adicionou-se gota-a-gota (3,197 g, 0,04 mol) de bromo líquido. A reação é extremamente exotérmica, ocorrendo a formação de um sólido vermelho. O produto higroscópico deve ficar armazenado sob atmosfera de argônio no balão procedente da reação. Rendimento obtido: 86%

5.3.5 Preparação de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ (1)

Difenilditelureto (0,409 g, 1 mmol) e 2-bromopiridina (0,51 mL, 2 mmol) foram dissolvidos em 15 mL de diclorometano, e a este sistema adicionou-se 0,6 mL de HI 6M. A solução foi agitada por 3 horas, resultando um precipitado azul escuro. Após adição de 8 mL de metanol quente a mistura foi agitada por mais 5 minutos e filtrada. O sistema foi recristalizado a partir de uma solução 2:1 (v/v) de diclorometano/metanol gerando cristais prismáticos escuros. Ponto de Fusão: 133°C (decomposição); Rendimento obtido: 91% (1,585 g)

5.3.6 Preparação de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeBr}_4]$ (2)

Difenilditelureto (0,409 g, 1 mmol) e 2-bromopiridina (0,51 mL, 2 mmol) foram dissolvidos em 15 mL de diclorometano, e a este sistema adicionou-se 0,5 mL de HBr 47%. A solução foi agitada por 3 horas, resultando um precipitado amarelo. Após adição de 8 mL de metanol quente a mistura foi agitada por mais 5 minutos e filtrada. O sistema foi recristalizado a partir de uma solução 2:1 (v/v) de diclorometano/metanol gerando cristais cúbicos amarelos. Ponto de Fusão: 161°C (decomposição); Rendimento obtido: 94% (1,284 g)

5.3.7 Preparação de $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})[\text{PhTeCl}_4]$ (3)

Difenilditelureto (0,409 g, 1 mmol) e 2-bromopiridina (0,51 mL, 2 mmol) foram dissolvidos em 15 mL de diclorometano, e a este sistema adicionou-se 0,3 mL de HCl 12M. A solução foi agitada por 1 hora, resultando numa solução incolor. Após a evaporação lenta do solvente ao ar, o produto amorfo foi cristalizado a partir de uma solução 2:1 (v/v) de diclorometano/hexano gerando cristais cúbicos incolores. Ponto de Fusão: 141-143°C; Rendimento obtido: 92% (0,928 g)

5.3.8 Preparação de $(C_5H_6N)[PhTeCl_4]$ (4)

Difenilditelureto (0,409 g, 1 mmol) e piridina (0,15 mL, 2 mmol) foram dissolvidos em 15 mL de diclorometano, e a este sistema adicionou-se 0,3 mL de HCl 12M. A solução foi agitada por 1 hora, resultando numa solução incolor. Após a evaporação lenta do solvente ao ar, o produto amorfo/cristalino foi recristalizado a partir de uma solução 2:1 (v/v) de diclorometano/hexano gerando cristais cúbicos incolores. Ponto de Fusão: 242-245°C; Rendimento obtido: 87% (0,742 g)

5.3.9 Preparação de $(2-Br-C_5H_5N)[CoCl_2(NH_3)_4][PhTeCl_4]_2$ (5)

Preparação A

Difenilditelureto (0,409 g, 1 mmol), 2-bromopiridina (0,51 mL, 2 mmol) e cloreto de diclorotetraamincobalto(III) (0,25 g, 1 mmol) foram dissolvidos em 20 mL de diclorometano, e a este sistema adicionou-se 0,4 mL de HCl 12M. O sistema foi agitado por 4 horas, resultando em uma solução verde escura. Após uma semana, o sólido formado foi recristalizado a partir da adição 10 mL diclorometano à quente e posterior filtração sob atmosfera de argônio. O sistema forneceu cristais prismáticos verde-escuros. Ponto de Fusão: 162-165°C; Rendimento obtido: 78 % (0,94 g)

5.3.10 Preparação de $(2-Br-C_5H_5N)[CoCl_2(NH_3)_4][PhTeCl_4]_2$ (5)

Preparação B

Tetraclorofeniltelurato de 2-bromopiridônio (3) (1,01 g, 2 mmol) e cloreto de diclorotetraamincobalto(III) (0,25 g, 1 mmol) foram dissolvidos em 15 mL de diclorometano. A solução, sob atmosfera de argônio, foi agitada durante 4 horas e o sistema obtido foi filtrado rapidamente sob condições de pressão reduzida. Após uma semana, a solução armazenada sob atmosfera inerte, forneceu cristais prismáticos verde-escuros. Ponto de Fusão: 162-165°C; Rendimento obtido: 36% (0,43 g)

5.3.11 Preparação de $Cs[PhTeCl_4] \cdot CH_3OH$ (6)

Tricloreto de feniltelúrio(IV) (0,311 g, 1 mmol) e cloreto de céσιο (0,168 g, 1 mmol) foram dissolvidos em 20 mL de álcool metílico. A mistura, sob atmosfera de argônio, foi primeiramente agitada por 15 minutos e após refluxada durante 4 horas. Posteriormente, sob atmosfera de argônio, o sistema solúvel foi filtrado sob pressão reduzida. Após 24 horas, cristais incolores, em forma de blocos retangulares, foram isolados ainda em solução metanólica, sob temperatura ambiente de 25°C. Ponto de

Fusão: 231 °C (decomposição); Rendimento obtido: 89% (0,455 g)

5.3.12 Preparação de Cs[PhTeBr₄] (7)

Tetrabromofeniltelurato de 2-bromopiridônio (2) (0,683 g, 1 mmol) e cloreto de céσιο (0,168 g, 1 mmol) foram dissolvidos em 15 mL de álcool etílico. A solução, sob atmosfera de argônio, foi agitada durante 20 minutos e adicionou-se 0,2 mL de HBr 47%. O sistema foi refluxado durante 4 horas e o precipitado amarelo obtido foi filtrado sob condições de pressão reduzida. Recristalizou-se o produto amorfo a partir da mistura 3:1 (v/v) de metanol/hexano, isolando-se cristais prismáticos amarelo-laranja. Ponto de Fusão: 212°C (decomposição); Rendimento obtido: 81% (0,532 g)

5.3.13 Preparação (2-Br-C₅H₅N)₂[TeCl₆] (8)

Adicionou-se à mistura de tetracloreto de telúrio(IV) (0,27g, 1 mmol) e 2-bromopiridina (0,51 mL, 2 mmol) dissolvidos em 20 mL de diclorometano, 0,3 mL de HCl 12M. A solução foi agitada por 2 horas sob atmosfera de argônio. O sólido formado foi filtrado e recristalizado a partir da adição 15 mL de tetrahidrofurano à quente. O sistema forneceu cristais prismáticos amarelos. Ponto de Fusão: 134°C (decomposição); Rendimento obtido: 95% (0,625 g)

5.3.14 Preparação de (2-Br-C₅H₅N)₂[TeBr₆] (9)

Tetrabrometo de telúrio(IV) (0,45 g, 1 mmol) e 2-bromopiridina (0,51 mL, 2 mmol) foram dissolvidos em 20 mL de diclorometano, e a este sistema adicionou-se 0,5 mL de HBr 47%. A solução foi agitada por 3 horas sob atmosfera de argônio e o precipitado formado foi filtrado. Ao sólido isolado adicionou-se uma solução à quente 3:1 (v/v) de metanol/diclorometano e agitou-se por 30 minutos. O sistema solubilizado foi filtrado e a solução vermelha foi armazenada sob condições de atmosfera de argônio. Após 2 semanas, a solução-mãe forneceu cristais retangulares avermelhados. Ponto de Fusão: 47°C (decomposição); Rendimento obtido: 72% (0,66 g)

5.4 Análise Elementar (CHN)

Estão demonstrados na tabela 35 os valores encontrados para a análise elementar e ponto de fusão/faixa de decomposição dos compostos **1** a **9**. Os resultados tabelados foram determinados em forma de réplicas.

Tabela 35. Valores de ponto de fusão (p.f.) e dados analíticos (CHN) para **1** a **9**.

Comp.	Fórmula	p.f.(°C)	%C	%H	%N
1	(2-Br-C ₅ H ₅ N)[PhTeI ₄]	133 (dec.)	15,22	1,26	1,54
			(15,16)	(1,15)	(1,61)
2	(2-Br-C ₅ H ₅ N)[PhTeBr ₄]	161 (dec.)	19,21	1,53	1,96
			(19,33)	(1,46)	(2,05)
3	(2-Br-C ₅ H ₅ N)[PhTeCl ₄]	141-143	25,9	2,2	2,5
			(26,1)	(2,0)	(2,8)
4	(C ₅ H ₆ N)[PhTeCl ₄]	242-245	31,2	2,4	3,0
			(31,0)	(2,6)	(3,3)
5	(2-Br-C ₅ H ₅ N)[CoCl ₂ (NH ₃) ₄][PhTeCl ₄] ₂	162-165	17,7	3,0	7,7
			(19,4)	(2,6)	(6,7)
6	Cs[PhTeCl ₄].CH ₃ OH	231 (dec.)	14,64	0,98	-
			(16,44)	(1,77)	-
7	Cs[PhTeBr ₄]	212 (dec.)	9,72	0,70	-
			(10,96)	(0,77)	-
8	(2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeCl ₆]	134 (dec.)	18,1	1,66	4,18
			(18,24)	(1,53)	(4,25)
9	(2-Br-C ₅ H ₅ N) ₂ [TeBr ₆]	47 (dec.)	14,19	1,15	3,12
			(14,10)	(1,08)	(2,99)

Obs. Os valores calculados estão entre parênteses.

5.5 Difractometria de raios X

As tabelas 36, 37 e 38 apresentam informações complementares referentes à coleta de dados, solução e refinamento das estruturas cristalinas e moleculares, bem como, dos programas utilizados para a *solução e refinamento*⁵⁸ e geração das *projeções gráficas (figuras)*⁷⁵ dos compostos **1** a **9**.

5.5.1 Parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos 1 a 3

Tabela 36. Dados da coleta, solução e refinamento das estruturas cristalinas de 1 a 3.

Parâmetros cristalográficos	1	2	3
Fórmula molecular	C ₁₁ H ₁₀ BrI ₄ NTe	C ₁₁ H ₁₀ Br ₅ NTe	C ₁₁ H ₁₀ BrCl ₄ NTe
Peso molecular (g)	871,33	683,33	505,52
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ (N° 4)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (N° 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (N° 14)
Parâmetros de cela (Å) (°)	a = 9,6696(7) b = 20,4444(16) c = 9,8235(8) β = 96,463(2)	a = 13,1228(18) b = 7,7098(11) c = 17,750(4) β = 108,669(1)	a = 10,3161(9) b = 14,1701(13) c = 14,2677(9) β = 128,563(4)
Volume da cela elementar (Å ³)	1929,66(5)	1701,35(9)	1630,8(2)
Hábitus cristalino	Prismas	Cubos	Cubos
Número de formulas elementares	Z = 4	Z = 4	Z = 4
Temperatura de coleta dos dados (K)	293	293	293
Radiação utilizada	Mo Kα / λ = 0,71073	Mo Kα / λ = 0,71073	Mo Kα / λ = 0,71073
Densidade calculada (Mg/m ³)	2,999	2,999	2,059
F(000)	1527,9	1239,8	952
Coeficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	9,998	13,475	4,911
Dimensões do cristal (mm)	0,20 x 0,18 x 0,16	0,23 x 0,22 x 0,15	0,15 x 0,15 x 0,12
Região de varredura angular, θ (°)	1,99 à 28,01	3,11 a 26,99	2,32 à 28,03
Índices de varredura	-12 ≤ h ≤ 10 -26 ≤ k ≤ 18 -12 ≤ l ≤ 12	-1 ≤ h ≤ 16 0 ≤ k ≤ 9 -22 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 8 -18 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 18
Reflexões coletadas	12045	4183	9414
Reflexões independentes	6344 [R(int)= 0,0795]	3699 [R(int)= 0,0795]	3674 [R(int)= 0,0459]
Reflexões observadas	4158	2546	2336
Critério de observação	[>2σ(I)]	[>2σ(I)]	[>2σ(I)]
Correção de absorção	DIFABS	DIFABS	SADABS
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa	Mínimos quadrados, matriz completa	Mínimos quadrados, matriz completa
Dado / restrições / parâmetros	6344 / 1 / 327	6344 / 1 / 327	3674 / 0 / 203
Goodness-of-fit on F ²	0,887	0,779	0,850
Densidade eletrônica residual (e.Å ³)	2,2 [0,95Å de Te2] -1,71 [0,91Å de I4]	0,78 [0,97Å de Br1] -1,22 [0,4Å de Te1]	0,7 [1,02Å de Br1] -0,78 [0,87Å de Br1]
Índices de discordâncias finais	R1=0,0721 wR2=0,0996	R1=0,0486 wR2=0,0887	R1=0,0352 wR2=0,0663
Difratômetro	SMART 1000 - CCD	Enraf-Nonius CAD4	SMART 1000 - CCD
Programas empregados na solução e refinamento das estruturas cristalinas	SHELXS97 SHELXL97	SHELXS97 SHELXL97	SHELXS97 SHELXL97
Programa empregado na geração das projeções gráficas (figuras)	DIAMOND	DIAMOND	DIAMOND

5.5.2 Parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos 4 a 6

Tabela 37. Dados da coleta, solução e refinamento das estruturas cristalinas de 4 a 6.

Parâmetros cristalográficos	4	5	6
Fórmula molecular	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₄ N ₁ Te	C ₁₇ H ₂₇ BrCl ₁₀ CoN ₅ Te ₂	C ₇ H ₉ CsOTeCl ₄
Peso molecular (g)	426,61	1050,02	511,470
Sistema Cristalino	Hexagonal	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> (N° 176)	<i>P</i> $\bar{1}$ (N° 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (N° 14)
Parâmetros de cela (Å) (°)	a = 14,5811(5) b = 14,5811(5) c = 12,0975(8) ; $\alpha = 90$; $\beta = 90$; $\gamma = 120$	a = 8,396(11) b = 14,116(2) c = 16,471(4) $\alpha = 67,414(11)$ $\beta = 75,370(18)$ $\gamma = 73,781(14)$	a = 12,402(2) b = 9,9140(16) c = 12,829(2) $\beta = 109,304(3)$
Volume da cela elementar (Å ³)	2227,44(18)	1707(2)	1488,7(4)
Hábitus cristalino	Cubos	Prismas	Blocos retangulares
Número de formulas elementares	Z = 6	Z = 2	Z = 4
Temperatura de coleta dos dados (K)	293	293	293
Radiação utilizada	Mo K α / $\lambda = 0,71073$	Mo K α / $\lambda = 0,71073$	Mo K α / $\lambda = 0,71073$
Densidade calculada (Mg/m ³)	1,908	2,043	2,282
F(000)	1224	1000	936
Coeficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	2,700	4,149	5,097
Dimensões do cristal (mm)	0,15 x 0,12 x 0,10	0,20 x 0,17 x 0,15	0,18 x 0,16 x 0,1
Região de varredura angular, θ (°)	1,61 à 28,0	2,41 à 26,16	1,74 à 30,52
Índices de varredura	-15 ≤ h ≤ 19 -19 ≤ k ≤ 19 -15 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 0 -17 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18
Reflexões coletadas	13830	7422	18110
Reflexões independentes	1875 [R(int)= 0,0462]	6931 [R(int)= 0,0149]	4542 [R _{int} = 0,0241]
Reflexões observadas	1507	4344	4294
Critério de observação	[>2 σ (I)]	[>2 σ (I)]	[>2 σ (I)]
Correção de absorção	SADABS	Psi-scan	SADABS
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa	Mínimos quadrados, matriz completa	Mínimos quadrados, matriz completa
Dado / restrições / parâmetros	1875 / 0 / 94	6931 / 0 / 294	4542 / 0 / 131
Goodness-of-fit on F ²	1,021	1,025	1,098
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³)	1,74 [1,75Å de Te1] -0,52 [0,88Å de N1]	0,82 [0,62Å de C45] -1,29 [0,64Å de H33]	0,87 [0,72Å de Cs] -1,18 [0,6Å de Cs]
Índices de discordâncias finais	R1=0,0316 wR2=0,0688	R1=0,0515 wR2 = 0,1398	R ₁ = 0,0193 wR ₂ = 0,0466
Difratômetro	SMART 1000 - CCD	Enraf-Nonius CAD4	SMART 1000 - CCD
Programas empregados na solução e refinamento das estruturas cristalinas	SHELXS97 SHELXL97	SHELXS97 SHELXL97	SHELXS97 SHELXL97
Programa empregado na geração das projeções gráficas (figuras)	DIAMOND	DIAMOND	DIAMOND

5.5.3 Parâmetros cristalográficos e de refinamento dos compostos 7 a 9

Tabela 38. Dados da coleta, solução e refinamento das estruturas cristalinas de 7 a 9.

Parâmetros cristalográficos	7	8	9
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ CsTeBr ₄	C ₁₀ H ₁₀ Br ₂ Cl ₆ N ₂ Te	C ₁₀ H ₁₀ Br ₈ N ₂ Te
Peso molecular (g)	657,216	658,33	925,03
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (N° 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (N° 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (N° 2)
Parâmetros de cela (Å) (°)	a = 8,0018(8) b = 14,4815(15) c = 11,5823(12) β = 95,559(2)	a = 9,053(14) b = 10,7917(17) c = 10,6513(17) β = 110,009(3)	a = 7,4104(19) b = 8,426(3) c = 9,385(2) ; α =73,77(2) β =68,36(2); γ = 82,402(18)
Volume da cela elementar (Å ³)	1335,8(2)	977,8(8)	522,7(3)
Hábitus cristalino	Prismas	Prismas	Blocos retangulares
Número de formulas elementares	Z = 4	Z = 4	Z = 2
Temperatura de coleta dos dados (K)	293	293	293
Radiação utilizada	Mo K α / λ = 0,71073	Mo K α / λ = 0,71073	Mo K α / λ = 0,71073
Densidade calculada (Mg/m ³)	3,268	2,236	2,926
F(000)	1152	616	414
Coeficiente linear de absorção (mm ⁻¹)	16,832	6,420	16,701
Dimensões do cristal (mm)	0,15 x 0,1 x 0,08	0,07 x 0,05 x 0,035	0,13 x 0,1 x 0,09
Região de varredura angular, θ (°)	2,26 à 28,03	2,56 à 30,5	3,02 à 29,02
Índices de varredura	-10 ≤ h ≤ 6 -16 ≤ k ≤ 19 -15 ≤ l ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 15	-1 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 12
Reflexões coletadas	7609	11765	3392
Reflexões independentes	3018 [R(int)= 0,0655]	2963 [R(int)= 0,0254]	2779 [R(int)= 0,0263]
Reflexões observadas	1850	2731	2180
Critério de observação	[>2 σ (I)]	[>2 σ (I)]	[>2 σ (I)]
Correção de absorção	SADABS	SADABS	Psi-scan
Método de refinamento	Mínimos quadrados, matriz completa	Mínimos quadrados, matriz completa	Mínimos quadrados, matriz completa
Dado / restrições / parâmetros	3018 / 0 / 109	2963 / 0 / 98	2779 / 0 / 97
Goodness-of-fit on F ²	0,837	1,079	1,129
Densidade eletrônica residual (e.Å ³)	1,19 [0,91Å de Te1] -1,39 [0,9Å de Te1]	0,71 [0,65Å de Cl2] -1,4 [0,77Å de Te1]	1,25 [1,64Å de H3] -2,24 [0,77Å de Te1]
Índices de discordâncias finais	R1=0,0455 wR2 = 0,0996	R1=0,0213 wR2=0,057	R1=0,0435 wR2=0,1071
Difratômetro	SMART 1000 - CCD	SMART 1000 - CCD	Enraf-Nonius CAD4
Programas empregados na solução e refinamento das estruturas cristalinas	SHELXS97 SHELXL97	SHELXS97 SHELXL97	SHELXS97 SHELXL97
Programa empregado na geração das projeções gráficas (figuras)	DIAMOND	DIAMOND	DIAMOND

=====XXX=====

⁷⁰ Perrin, D.D.; Armarego, W.L. *Purification of Laboratory Chemical*, Pergamon Press, New York, **1980**.

⁷¹ Morita, T.; Assunção, R.M.V. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, **1972**.

⁷² Irgolic, K. *J. Organometal. Chem.* **1972**, 38, 97.

⁷³ Kohne, B.; Lohner, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 373.

⁷⁴ Brauer, G.; Hermann, W.A. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 4, **1997**, Thieme Verlag Stuttgart.

⁷⁵ Brandenburg, K. *DIAMOND-Informationssystem für Kristallstrukturen*, version 2.1 for Windows 98, Germany, **1999**.

6. CONCLUSÕES

Nesta Tese de Doutorado foram propostas novas sínteses de tetrahaloorganoteluratos(IV) monoaniônicos e hexahaloteluratos(IV) dianiônicos, vinculadas a análise estrutural dos compostos obtidos. Considerando os objetivos iniciais deste trabalho, e levando-se em consideração os resultados obtidos, conclui-se que:

1. Realizou-se a síntese e a análise estrutural de sete novos compostos para a classe dos tetrahaloorganoteluratos(IV), $Q[RTeX_4]$ (**1** a **7**) e dois novos compostos para a classe dos hexahaloteluratos(IV), $Q_2[TeX_6]$ (**8** e **9**).
2. As bases nitrogenadas piridina, (C_5H_5N) e 2-bromopiridina, ($2-Br-C_5H_4N$), mostraram-se eficazes na geração de seus respectivos cátions orgânicos, auxiliando na estabilização das unidades aniônicas $[PhTeX_4]^-$ e $[TeX_6]^{2-}$.
3. Os compostos poliméricos **1** e **2** apresentaram arquiteturas supramoleculares baseadas em ligações secundárias $Te \cdots X$, interações $X \cdots X$ e ligações de hidrogênio $H \cdots X$, onde $X = I$ e Br , sendo os primeiros exemplos para a classe contendo estes arranjos no estado sólido.
4. O composto **3** apresentou-se como dímero, e **4** como trímero, sendo este o primeiro exemplo para a classe contendo este tipo de empacotamento.
5. O composto **5** apresenta-se como pseudo-dímero e seu arranjo supramolecular baseado em ligações de hidrogênio multicentradas. Trata-se do primeiro exemplo para a classe contendo um íon-complexo de $Co(III)$.
6. Os compostos **6** e **7** são supramoléculas baseadas em interações entre unidades $[PhTeX_4]^-$ e o íon Cs^+ . São os dois primeiros exemplos com análise estrutural efetuada nesta classe.
7. Os compostos **8** e **9** são os primeiros exemplos de supramoléculas para a classe dos $Q_2[TeX_6]$. Em **8** o empacotamento é baseado em ligações de hidrogênio $H \cdots Cl$, e em **9** por fracas interações $Br \cdots Br$ e ligações de hidrogênio $H \cdots Br$.
8. Com base nos dados cristalográficos apresentados neste trabalho demonstramos que a ordenação destas arquiteturas no estado sólido sofrem influência direta das diferentes possibilidades de ligações secundárias, interações e ligações de hidrogênio que se formam.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Enciclopédia Delta Larousse*, 2.^a Ed., Delta S.A., Rio de Janeiro, **1964**, XII, 6218-6224.
2. Wöhler, F. *Ann. Chem.* **1840**, 35, 111.
3. Irgolic, K.Y. *In Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Müller, E. Ed., 4th Ed., vol. E12b; G. Thieme; Stuttgart, **1990**.
4. Alcock, N.W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
5. Alcock, N.W.; Harrison, W.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 869.
6. Bird, P.H.; Kumar, V.; Pant, B.C. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2487.
7. Lang, E.S.; Manzoni de Oliveira, G.; Silveira, E.T.; Burrow, R.A.; Vázquez-López, E.M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 306.
8. Knobler, C.; Mccullough, J.D. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 612.
9. Al-Salim, N.; West, A.A.; McWhinnie, W.R.; Hamor, T.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2363.
10. Cameron, T.S.; Amero, R.B.; Chan, C.; Cordes, R.E. *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, 9(2), 543.
11. Dakternieks, D.; O'Connell, J.; Tiekink, E.R.T. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 49.
12. Alcock, N.W.; Harrison, W.D. *Acta Cryst. Sec.B* **1982**, 38, 2677.
13. Alcock, N.W.; Harrison, W.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 251.
14. Einsten, F.W.B.; Jones, T. *Acta Cryst.* **1982**, B38, 617.
15. Pietikäinen, J.; Laitinen, R.S.; Konu, J.; Valkonen, J. *Z. Naturforsch., Teil B*, **2001**, 56, 1369.
16. Chadha, R.K.; Drake, J.E. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 37.
17. Ahmed, M.A.K.; McWhinnie, W.R.; Hamor, T.A. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 205.
18. Bergman, J.; Laitalainen, T.; Sundberg, M.R.; Uggla, R.; Kivekäs, R. *Polyhedron* **1998**, 17, 2153.
19. Mccullough, J.D. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2318.
20. Mccullough, J.D. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2669.
21. Hope, H.; Knobler, C.; Mccullough, J.D. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2665.
22. Mccullough, J.D. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1142.
23. Knobler, C.; Mccullough, J.D. Hope, H. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 797.
24. Chan, L.Y.Y.; Einsten, F.W.B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 316.
25. Chao, G.Y.; Mccullough, J.D. *Acta Cryst.* **1962**, 15, 887.
26. Cristofferson, G.D.; McCullough, T. *Acta Cryst.* **1958**, 11, 249.

27. Berry, F.J.; Edwards, A.J. *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2306.
28. Ziolo, R.F.; Troup, J.M. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2271.
29. Alcock, N.W.; Harrison, W.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2015.
30. Chadha, R.K.; Drake, J.E.; Khan, M.A. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 32.
31. Einstein, F.; Trotter, J.; Williston, C.S. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2018.
32. Bergman, J.; Siden, J.; Maraartmann–Moe, K. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1607.
33. Kunnari, S.M.; Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R.S.; Ahlgren, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3417.
34. Petragnani, N.; Castellanos, L.S.; Wynne, K.J.; Maxwell, W. *J. Organometal. Chem.* **1973**, *55*, 295.
35. Irgolic, K.J. *J. Organometal. Chem.* **1975**, *103*, 91.
36. Beattle, I.R.; Stokes, F.C.; Alexander, L.E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 465.
37. Hauge, S.; Vikane, O. *Acta Chem.Scand.* **1973**, *27*, 3596.
38. Krebs, B.; Paulat, V. *Eur. Cryst. Meeting* **1974**, 238.
39. Desjardins, C.D.; Lau, C.; Passmore, J. *Inorg. Nucl. Chem, Lett.* **1974**, *10*, 151.
40. L'Haridon, P.; Jedrzejczak, H.; Szwabski, S. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1843.
41. Ghozlen, M.H.B.; Bats, J.W. *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1308.
42. Ishida, H.; Kashino, S. *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1811.
43. Abriel, W. *Acta Cryst.* **1986**, *B42*, 449.
44. Kiriyaama, H.; Nishizaki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 2415.
45. Srivastava, P.C.; Schmidt, H.G.; Roesky, H.W. *Z. Naturforsch., Teil B* **1995**, *50*, 695.
46. Dahan, F.; Lefebvre-Soueyran, O. *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 2859.
47. Baker, L.J.; Rickard, C.E.F.; Taylor, M.J. *Polyhedron* **1995**, *14*, 401.
48. Berg, R.W.; Nielsen, K. *Acta Chem. Scand.* **1979**, *B33*, 157.
49. Chitsaz, S.; Neumuller, B.; Dehnicke, K. *Z. Naturforsch., Teil B* **1999**, *54*, 1092.
50. Abriel, W.; Du-bois, A. *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 2002.
51. Khodadad, P.; Viossat, B.; Toffoli, P.; Rodier, N. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 2896.
52. Michelet, A.; Toffoli, P.; Rodier, N. *Acta Cryst.* **1986**, *C42*, 413.
53. Willey, G.R.; Aris, D.R.; Aemaeg, W.; Ernington, W. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 304.
54. Das, A.K.; Brown, I.D. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 939.
55. Brown, I.D. *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2758.
56. Valle, G.; Russo, U.; Calogero, S. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L277.
57. Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space-Group Symmetry, **1987**, 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

58. Sheldrick, G.M. SHELXS97 and SHELXL97, *Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
59. Lang, E.S.; Fernandes Jr, R.M.; Silveira, E.T.; Abram, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1401.
60. Jeffrey, G.A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
61. Jeffrey, G.A. & Saenger, W. *Hydrogen Bonding in biological Structures*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
62. Desiraju, G.R. & Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
63. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3^{ra} Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
64. Kobelt, D.; Paulus, E.F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 74.
65. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd Ed. Academic Press, New York, **1975**.
66. Chadha, R.K.; Drake, J.E.; Khan, W. *Acta Cryst.* **1983**, C39, 45.
67. Ishida, H.; Kashino, S. *Acta Cryst.* **1992**, C48, 1673.
68. Norbert, K.; Abu-Rayyan, A.; Eichele, K.; Piludu, C.; Steiman, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 495.
69. Närhi, S.M.; Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R.S.; Ahlgrén, M. *Acta Cryst.* **2004**, E60, 798.
70. Perrin, D.D.; Armarego, W.L. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, **1980**.
71. Morita, T.; Assunção, R.M.V. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, **1972**.
72. Irgolic, K. *J. Organometal. Chem.* **1972**, 38, 97.
73. Kohne, B.; Lohner, W.; Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 373.
74. Brauer, G.; Hermann, W.A. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 4, **1997**, Thieme Verlag Stuttgart.
75. Brandenburg, K. *DIAMOND-Informationssystem für Kristallstrukturen*, version 2.1 for Windows 98, Germany, **1999**.

Tabela 1.1 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **1**. Desvio padrão entre parênteses. $U(eq)$ é definido com o um terço do traço de U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	$U(eq)$
Te (1)	7227(1)	4405(1)	4437(1)	33(1)
Te (2)	2595(2)	7338(1)	306(1)	35(1)
I (1)	7356(3)	5467(1)	2533(2)	76(1)
I (2)	10332(2)	4243(1)	4568(2)	54(1)
I (3)	7142(2)	3269(1)	6358(2)	61(1)
I (4)	4249(2)	4522(1)	4182(2)	66(1)
I (5)	3238(2)	8538(1)	-1176(2)	58(1)
I (6)	5591(2)	7043(1)	613(2)	57(1)
I (7)	2068(3)	6234(1)	2039(2)	81(1)
I (8)	-397(2)	7580(1)	-150(2)	57(1)
Br (1)	3634(3)	3795(2)	7754(3)	72(1)
Br (2)	11197(3)	2356(2)	6483(3)	70(1)
C (11)	7470(20)	5055(11)	6180(20)	38(5)
C (12)	6620(20)	4978(13)	7200(20)	39(5)
C (13)	6780(20)	5400(13)	8360(20)	45(6)
C (14)	7850(30)	5844(15)	8460(20)	56(8)
C (15)	8720(20)	5929(13)	7450(20)	52(7)
C (16)	8530(20)	5526(12)	6270(20)	44(6)
C (21)	2366(19)	6742(11)	-1530(20)	31(5)
C (22)	1840(20)	7055(14)	-2780(20)	43(6)
C (23)	1770(30)	6659(17)	-3940(20)	61(9)
C (24)	2220(30)	6034(15)	-3910(30)	56(7)
C (25)	2800(30)	5780(14)	-2700(20)	54(7)
C (26)	2920(20)	6120(11)	-1480(20)	40(5)
C (31)	2290(20)	4082(12)	8810(20)	44(6)
C (36)	2620(20)	4263(18)	10140(20)	64(8)
C (35)	1570(30)	4487(17)	10880(20)	77(10)
C (34)	140(30)	4528(19)	10240(30)	78(10)
C (33)	-60(30)	4353(17)	8890(30)	75(9)
N (32)	972(19)	4144(11)	8253(19)	50(5)
C (41)	12500(20)	2272(15)	5260(30)	50(6)
N (42)	13590(20)	1905(14)	5610(20)	66(7)
C (43)	14610(20)	1780(20)	4790(30)	86(13)
C (44)	14520(30)	2100(20)	3590(30)	76(11)
C (45)	13490(30)	2490(20)	3220(30)	82(11)
C (46)	12430(30)	2600(20)	3990(30)	80(10)

Tabela 1.2 Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para **1**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	38(1)	33(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	4(1)
Te(2)	47(1)	30(1)	27(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
I(1)	143(2)	45(1)	43(1)	12(1)	24(1)	20(1)
I(2)	41(1)	73(1)	49(1)	-4(1)	9(1)	11(1)
I(3)	87(1)	40(1)	56(1)	11(1)	12(1)	0(1)
I(4)	40(1)	102(2)	52(1)	-16(1)	-7(1)	14(1)
I(5)	70(1)	44(1)	58(1)	17(1)	-1(1)	-9(1)
I(6)	52(1)	68(1)	47(1)	-5(1)	-7(1)	20(1)
I(7)	152(2)	49(1)	45(1)	9(1)	29(1)	-12(1)
I(8)	41(1)	59(1)	71(1)	-18(1)	13(1)	0(1)
Br(1)	71(2)	61(2)	87(2)	5(2)	27(2)	1(2)
Br(2)	54(2)	90(3)	70(2)	-7(2)	20(1)	1(2)
C(11)	51(13)	22(13)	41(12)	3(10)	7(9)	0(11)
C(12)	31(10)	53(17)	31(10)	-6(10)	0(8)	-11(11)
C(13)	38(12)	46(16)	50(13)	-19(12)	6(9)	-8(12)
C(14)	69(17)	70(20)	32(11)	-1(13)	7(11)	29(16)
C(15)	57(15)	44(17)	58(15)	-12(13)	9(12)	-20(14)
C(16)	51(13)	38(15)	44(12)	-13(11)	10(10)	-11(12)
C(21)	28(10)	27(13)	36(10)	-1(9)	-3(8)	1(10)
C(22)	34(11)	52(17)	43(12)	10(11)	9(9)	-23(11)
C(23)	67(16)	100(30)	18(10)	10(13)	3(10)	-35(18)
C(24)	53(15)	50(20)	61(17)	-24(15)	-5(12)	-5(15)
C(25)	78(17)	43(17)	44(13)	-18(12)	24(12)	-1(15)
C(26)	59(14)	23(12)	42(12)	4(10)	21(10)	13(11)
C(31)	60(14)	25(14)	45(13)	5(10)	-1(10)	9(12)
C(36)	51(14)	90(20)	49(14)	22(16)	1(11)	-15(16)
C(35)	110(20)	80(20)	29(12)	-26(14)	-24(13)	-20(20)
C(34)	79(19)	100(30)	57(17)	13(18)	17(15)	20(20)
C(33)	61(16)	70(20)	90(20)	10(20)	-12(15)	10(17)
N(32)	51(11)	59(15)	42(10)	3(10)	10(8)	23(11)
C(41)	38(12)	60(19)	56(13)	0(13)	21(10)	8(13)
N(42)	55(12)	90(20)	58(13)	18(13)	17(10)	25(14)
C(43)	42(14)	150(40)	64(17)	50(20)	2(12)	59(19)
C(44)	44(14)	140(40)	46(14)	-9(18)	-4(11)	15(18)
C(45)	90(20)	110(30)	54(16)	31(19)	19(15)	30(20)
C(46)	73(19)	100(30)	61(18)	5(19)	0(14)	20(20)

Tabela 1.3 Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **1**.

	x	y	z	U(eq)
H(12)	5948	4651	7128	46
H(13)	6176	5374	9034	54
H(14)	7997	6101	9242	68
H(15)	9414	6245	7536	63
H(16)	9100	5571	5577	53
H(22)	1558	7490	-2811	51
H(23)	1390	6834	-4772	74
H(24)	2148	5783	-4709	67
H(25)	3126	5352	-2695	64
H(26)	3348	5940	-673	48
H(36)	3531	4237	10556	77
H(35)	1785	4613	11786	93
H(34)	-585	4664	10720	93
H(33)	-945	4383	8412	90
H(32)	788	4037	7405	60
H(42)	13662	1727	6407	79
H(43)	15336	1498	5061	103
H(44)	15210	2037	3009	91
H(45)	13474	2703	2383	99
H(46)	11692	2872	3693	96

Tabela 2.1 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **2**. Desvio padrão entre parênteses. $U(eq)$ é definido com o um terço do traço de U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	$U(eq)$
Te(1)	3148(1)	2975(1)	2029(1)	37(1)
Br(1)	3078(1)	3101(2)	499(1)	61(1)
Br(2)	3265(1)	2685(2)	3556(1)	57(1)
Br(3)	2031(1)	-93(1)	1698(1)	52(1)
Br(4)	4219(1)	5937(2)	2331(1)	71(1)
Br(5)	730(1)	-828(2)	-798(1)	66(1)
C(1)	1631(6)	4309(11)	1747(5)	39(2)
C(2)	1302(8)	5366(13)	1098(6)	54(2)
C(3)	293(8)	6167(14)	902(6)	59(3)
C(4)	-346(8)	5898(13)	1349(6)	54(2)
C(5)	-9(7)	4840(15)	1998(6)	62(3)
C(6)	982(7)	4049(12)	2198(5)	46(2)
C(11)	2137(7)	-1584(12)	-619(5)	45(2)
N(12)	2808(6)	-1388(11)	125(4)	53(2)
C(13)	3860(10)	-1885(17)	336(8)	77(3)
C(14)	4223(9)	-2650(14)	-205(7)	64(3)
C(15)	3540(9)	-2864(13)	-979(6)	58(3)
C(16)	2499(9)	-2320(14)	-1160(6)	58(3)

Tabela 2.2 Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para **2**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	28(1)	49(1)	38(1)	-1(1)	13(1)	1(1)
Br(1)	68(1)	79(1)	48(1)	1(1)	37(1)	5(1)
Br(2)	51(1)	80(1)	36(1)	6(1)	10(1)	8(1)
Br(3)	54(1)	49(1)	60(1)	-8(1)	29(1)	-5(1)
Br(4)	56(1)	74(1)	85(1)	-12(1)	26(1)	-28(1)
Br(5)	47(1)	85(1)	66(1)	0(1)	17(1)	14(1)
C(1)	29(4)	41(5)	49(5)	-4(4)	17(4)	2(3)
C(2)	57(6)	55(6)	56(6)	9(5)	29(5)	16(5)
C(3)	51(6)	60(6)	56(6)	13(5)	5(5)	20(5)
C(4)	41(5)	56(6)	62(6)	-6(5)	11(5)	8(5)
C(5)	34(5)	86(8)	70(7)	-3(6)	25(5)	5(5)
C(6)	41(5)	60(6)	37(4)	7(4)	16(4)	4(4)
C(11)	40(5)	48(5)	47(5)	-4(4)	15(4)	-5(4)
N(12)	47(5)	75(6)	37(4)	-6(4)	15(3)	4(4)
C(13)	52(6)	97(10)	83(8)	0(7)	22(6)	13(7)
C(14)	47(6)	70(7)	84(8)	0(6)	33(6)	8(5)
C(15)	62(7)	61(6)	62(6)	-10(5)	36(5)	0(5)
C(16)	67(7)	65(7)	44(5)	-7(5)	20(5)	-2(5)

Tabela 2.3 Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **2**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1743	5553	788	64
H(3)	65	6890	460	70
H(4)	-1017	6431	1216	65
H(5)	-452	4652	2306	74
H(6)	1209	3336	2644	55
H(12)	2570	-936	478	63
H(13)	4319	-1695	850	93
H(14)	4930	-3037	-63	77
H(15)	3785	-3366	-1365	69
H(16)	2032	-2468	-1674	69

Tabela 3.1 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **3**. Desvio padrão entre parênteses. $U(eq)$ é definido com o um terço do traço de U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	$U(eq)$
Te(1)	0.8944(1)	0.1056(1)	0.8608(1)	43(1)
Cl(3)	1.1388(1)	0.0554(1)	0.8977(1)	51(1)
Cl(1)	0.8786(1)	0.0054(1)	0.6766(1)	61(1)
Cl(4)	0.9273(1)	0.2127(1)	1.0413(1)	60(1)
Cl(2)	0.6615(1)	0.1507(1)	0.8140(1)	65(1)
C(2)	0.8836(4)	0.3092(3)	0.7683(4)	54(1)
C(6)	1.0450(4)	0.2149(3)	0.6867(4)	53(1)
C(5)	1.0808(5)	0.2935(4)	0.6257(4)	67(2)
C(3)	0.9212(5)	0.3859(3)	0.7053(5)	66(1)
C(4)	1.0188(5)	0.3782(4)	0.6346(5)	70(2)
C(1)	0.9475(4)	0.2235(3)	0.7590(4)	42(1)
Br(1)	0.8426(1)	0.4394(1)	0.1108(1)	80(1)
C(11)	0.7754(4)	0.5612(3)	0.1044(4)	50(1)
C(12)	0.6791(4)	0.5797(3)	0.1700(3)	55(1)
N(12)	0.6791(4)	0.5797(3)	0.1700(3)	55(1)
C(13)	0.8813(5)	0.1648(4)	1.3317(4)	60(1)
C(14)	1.3412(5)	0.2659(3)	0.9007(4)	56(1)
C(15)	1.2414(5)	0.2825(3)	0.9677(4)	57(1)
C(16)	0.8167(4)	0.6306(4)	0.0342(4)	56(1)
N(16)	0.8167(4)	0.6306(4)	0.0342(4)	56(1)

Tabela 3.2 Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para **3**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	46(1)	35(1)	48(1)	0(1)	13(1)	-1(1)
Cl(3)	56(1)	42(1)	54(1)	2(1)	3(1)	3(1)
Cl(1)	61(1)	55(1)	65(1)	-16(1)	-2(1)	8(1)
Cl(4)	75(1)	56(1)	53(1)	-8(1)	22(1)	-7(1)
Cl(2)	45(1)	63(1)	90(1)	-14(1)	18(1)	-4(1)
C(2)	54(3)	40(3)	69(3)	2(2)	11(2)	0(2)
C(6)	49(3)	62(3)	50(3)	10(2)	12(2)	8(2)
C(5)	52(3)	90(5)	61(3)	26(3)	16(2)	-5(3)
C(3)	78(4)	37(3)	84(4)	7(3)	8(3)	3(2)
C(4)	74(4)	60(4)	72(4)	30(3)	-7(3)	-18(3)
C(1)	40(3)	40(2)	46(3)	5(2)	7(2)	-1(2)
Br(1)	76(1)	54(1)	115(1)	11(1)	29(1)	9(1)
C(11)	46(3)	48(3)	56(3)	-1(2)	6(2)	-7(2)
C(12)	60(3)	50(3)	57(2)	4(2)	18(2)	-12(2)
N(12)	60(3)	50(3)	57(2)	4(2)	18(2)	-12(2)
C(13)	61(3)	56(3)	68(3)	9(3)	23(3)	11(2)
C(14)	55(3)	43(3)	67(3)	-7(2)	0(3)	-2(2)
C(15)	66(3)	49(3)	54(3)	6(2)	3(2)	-17(2)
C(16)	48(3)	61(3)	63(3)	1(2)	18(2)	-9(2)
N(16)	48(3)	61(3)	63(3)	1(2)	18(2)	-9(2)

Tabela 3.3 Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **3**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	8168	3147	8162	65
H(6)	10861	1572	6790	64
H(5)	11479	2887	5780	81
H(3)	8795	4436	7111	80
H(4)	10432	4304	5925	84
H(12)	6545	5359	2151	66
H(13)	9492	1751	12861	73
H(14)	13812	2070	9028	67
H(15)	12132	2345	10147	68
H(16)	8837	6190	-119	68

Tabela 4.1 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **4**. Desvio padrão entre parênteses. $U(eq)$ é definido com o um terço do traço de U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	$U(eq)$
Te(1)	0.2533(1)	0.4428(1)	0.2500	38(1)
Cl(2)	0.3196(1)	0.3637(1)	0.3951(1)	54(1)
Cl(3)	0.1785(1)	0.5085(1)	0.3970(1)	59(1)
C(1)	0.1061(4)	0.2956(4)	0.2500	40(1)
C(2)	0.0614(3)	0.2489(3)	0.3494(3)	52(1)
C(4)	-0.0751(5)	0.1007(5)	0.2500	71(2)
C(3)	0.1808(4)	0.0309(4)	0.3485(4)	69(1)
N(1)	0.4156(8)	0.4878(7)	0.7500	125(3)
C(9)	0.3720(10)	0.4834(7)	0.6562(5)	126(3)
C(10)	0.2809(11)	0.4687(9)	0.6519(11)	175(6)
C(11)	-0.2367(9)	0.2243(10)	0.2500	223(14)

Tabela 4.2 Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para **4**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te(1)	39(1)	34(1)	41(1)	0	0	18(1)
Cl(2)	62(1)	63(1)	45(1)	-1(1)	-7(1)	38(1)
Cl(3)	66(1)	57(1)	60(1)	-13(1)	0(1)	36(1)
C(1)	38(2)	37(2)	47(3)	0	0	21(2)
C(2)	52(2)	47(2)	50(2)	6(2)	9(2)	21(2)
C(4)	44(3)	41(3)	105(6)	0	0	3(3)
C(3)	78(3)	60(3)	79(3)	-23(3)	-8(3)	42(2)
N(1)	95(6)	103(6)	192(12)	0	0	59(5)
C(9)	213(11)	134(7)	53(4)	-12(4)	0(5)	104(8)
C(10)	234(14)	141(8)	190(13)	-69(8)	-151(12)	125(10)
C(11)	49(6)	72(7)	490(4)	0	0	-12(5)

Tabela 4.3 Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **4**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1903	-922	845	57(11)
H(3)	1798	624	853	120(20)
H(4)	1696	1348	2500	66(17)
H(1)	-4820(60)	-4920(50)	2500	110(30)
H(9)	-4077	-4909	900	360(80)
H(10)	-2474	-4624	838	430(120)
H(11)	-1566	-4520	2500	310(80)

Tabela 5.1 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **5**. Desvio padrão entre parênteses. $U(eq)$ é definido com o um terço do traço de U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	$U(eq)$
Te(1)	4301(1)	5918(1)	681(1)	43(1)
Te(2)	4074(1)	977(1)	5642(1)	46(1)
Co(1)	-11(1)	2540(1)	2528(1)	30(1)
Cl(1)	-961(3)	3597(2)	3340(2)	55(1)
Cl(2)	947(3)	1488(2)	1714(2)	58(1)
Cl(11)	7231(3)	6197(2)	355(2)	78(1)
Cl(12)	3847(3)	7155(2)	-875(2)	65(1)
Cl(13)	1299(4)	5708(2)	1006(2)	82(1)
Cl(14)	4723(4)	4774(2)	2225(2)	70(1)
Cl(21)	3573(4)	2428(3)	4187(2)	79(1)
Cl(22)	7069(3)	1209(2)	5273(2)	71(1)
Cl(23)	4729(4)	-400(2)	7079(2)	78(1)
Cl(24)	1055(4)	822(3)	6035(2)	80(1)
C(11)	3457(10)	7236(6)	1125(5)	37(2)
C(12)	2232(12)	7190(8)	1865(6)	54(2)
C(13)	1687(15)	8009(10)	2172(8)	73(3)
C(14)	2370(20)	8857(10)	1762(10)	98(5)
C(15)	3617(17)	8925(8)	1018(9)	76(4)
C(16)	4150(13)	8096(7)	686(6)	52(2)
C(21)	3412(10)	2141(6)	6255(5)	37(2)
C(22)	2040(11)	2940(7)	6066(7)	54(2)
C(23)	1606(13)	3695(8)	6477(8)	65(3)
C(24)	2585(14)	3642(8)	7058(7)	64(3)
C(25)	3933(16)	2856(8)	7232(7)	68(3)
C(26)	4356(12)	2094(7)	6843(6)	51(2)
N(1)	-752(9)	3690(5)	1483(5)	44(2)
N(2)	2177(8)	2935(6)	2213(5)	44(2)
N(3)	742(9)	1392(5)	3566(5)	45(2)
N(4)	-2209(9)	2146(6)	2856(5)	49(2)
Br(1)	-2074(4)	61(3)	1256(2)	102(1)
C(31)	-502(17)	450(10)	303(8)	53(2)
N(32)	162(14)	1351(8)	-40(7)	53(2)
C(33)	1445(14)	1477(8)	-772(7)	53(2)
C(34)	2064(13)	702(9)	-1162(7)	53(2)
C(35)	1400(16)	-198(9)	-820(8)	53(2)
C(36)	117(19)	-325(9)	-87(10)	53(2)
Br(2)	2224(5)	6057(6)	4291(3)	241(4)
C(41)	4037(17)	5383(13)	4755(11)	73(2)
N(42)	4502(17)	5798(10)	5281(10)	73(2)
C(43)	5893(18)	5268(12)	5705(9)	73(2)
C(44)	6817(15)	4325(12)	5603(10)	73(2)
C(45)	6352(18)	3911(10)	5077(10)	73(2)
C(46)	4960(20)	4440(13)	4653(10)	73(2)

Tabela 5.2 Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para **5**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te(1)	51(1)	36(1)	43(1)	-20(1)	-8(1)	-3(1)
Te(2)	49(1)	46(1)	51(1)	-29(1)	4(1)	-15(1)
Co(1)	31(1)	25(1)	33(1)	-7(1)	-5(1)	-7(1)
Cl(1)	63(1)	46(1)	56(1)	-28(1)	-1(1)	-5(1)
Cl(2)	83(2)	42(1)	51(1)	-25(1)	-9(1)	-6(1)
Cl(11)	38(1)	88(2)	78(2)	-7(2)	-3(1)	-1(1)
Cl(12)	71(2)	83(2)	40(1)	-19(1)	-15(1)	-10(1)
Cl(13)	71(2)	71(2)	118(3)	-23(2)	-24(2)	-40(2)
Cl(14)	88(2)	50(1)	53(2)	-6(1)	-14(1)	1(1)
Cl(21)	92(2)	106(2)	47(2)	-22(2)	-23(1)	-26(2)
Cl(22)	39(1)	91(2)	70(2)	-23(2)	8(1)	-12(1)
Cl(23)	85(2)	40(1)	80(2)	-5(1)	0(2)	-2(1)
Cl(24)	60(2)	89(2)	116(2)	-58(2)	5(2)	-40(2)
C(11)	45(5)	32(4)	34(4)	-13(3)	-12(4)	-1(3)
C(12)	51(5)	59(6)	54(6)	-32(5)	-1(4)	-4(4)
C(13)	77(8)	75(8)	65(7)	-42(6)	-7(6)	8(6)
C(14)	152(14)	53(7)	109(11)	-53(8)	-75(11)	33(8)
C(15)	111(10)	35(5)	91(9)	-10(6)	-58(8)	-9(6)
C(16)	69(6)	38(5)	49(5)	-7(4)	-18(5)	-17(4)
C(21)	41(4)	30(4)	43(5)	-16(4)	3(4)	-16(3)
C(22)	42(5)	54(6)	73(7)	-29(5)	-14(5)	-3(4)
C(23)	52(6)	44(5)	89(8)	-28(6)	0(6)	1(4)
C(24)	82(8)	54(6)	63(7)	-30(5)	5(6)	-24(6)
C(25)	99(9)	63(7)	55(6)	-27(5)	-30(6)	-13(6)
C(26)	65(6)	46(5)	49(5)	-18(4)	-23(5)	-9(4)
N(1)	46(4)	35(4)	43(4)	-2(3)	-12(3)	-7(3)
N(2)	38(4)	48(4)	42(4)	-7(3)	-2(3)	-17(3)
N(3)	48(4)	39(4)	42(4)	-5(3)	-14(3)	-9(3)
N(4)	43(4)	54(5)	49(4)	-7(4)	-9(3)	-22(4)
Br(1)	84(2)	126(3)	75(2)	-26(2)	4(2)	-13(2)
Br(2)	93(3)	429(10)	117(3)	24(5)	-51(3)	-58(4)

Tabela 5.3 Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **5**.

	x	y	z	U(eq)
H(12)	1772	6594	2160	64
H(13)	840	7982	2664	87
H(14)	2006	9412	1979	116
H(15)	4083	-482	743	90
H(16)	4960	8132	178	62
H(22)	1406	2973	5665	64
H(23)	654	4225	6363	79
H(24)	2323	4144	7334	77
H(25)	4595	2825	7619	80
H(26)	5293	1551	6973	60
H(1A)	127	3940	1123	66
H(1B)	-1490	4193	1657	66
H(1C)	-1241	3453	1198	66
H(2A)	2517	2870	2705	67
H(2B)	2090	3595	1847	67
H(2C)	2922	2516	1943	67
H(3A)	-3	973	3807	68
H(3B)	824	1647	3967	68
H(3C)	1737	1025	3403	68
H(4A)	-2062	1454	3016	73
H(4B)	-2746	2451	2387	73
H(4C)	-2810	2356	3305	73
H(32)	-278	1891	60	64
H(33)	2092	1991	-967	64
H(34)	2759	1036	-1604	64
H(35)	1739	-744	-1041	64
H(36)	-326	-1000	46	64
H(42)	226	421	-381	88
H(43)	226	421	-381	88
H(44)	226	421	-381	88
H(45)	226	421	-381	88
H(46)	226	421	-381	88

Tabela 6.1 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **6**. Desvio padrão entre parênteses. $U(eq)$ é definido com o um terço do traço de U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	$U(eq)$
Te	3362(1)	255(1)	4556(1)	20(1)
Cs	5318(1)	4198(1)	6756(1)	35(1)
Cl(2)	3331(1)	1566(1)	6213(1)	32(1)
Cl(4)	3273(1)	-1015(1)	2820(1)	35(1)
Cl(1)	4431(1)	2211(1)	4028(1)	28(1)
Cl(3)	2326(1)	-1554(1)	5178(1)	35(1)
C(6)	1642(2)	1716(3)	2622(2)	32(1)
C(1)	1781(2)	1178(2)	3654(2)	23(1)
C(3)	-65(2)	1960(4)	3562(2)	49(1)
C(2)	933(2)	1279(3)	4129(2)	34(1)
C(4)	-215(2)	2513(4)	2539(3)	53(1)
C(5)	628(2)	2383(3)	2060(2)	47(1)
O(1)	3325(2)	5509(2)	4873(2)	46(1)
C(11)	2239(3)	4872(3)	4565(4)	67(1)

Tabela 6.2 Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para **6**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te	18(1)	20(1)	23(1)	2(1)	8(1)	1(1)
Cs	48(1)	28(1)	32(1)	-4(1)	18(1)	-4(1)
Cl(2)	38(1)	33(1)	22(1)	-4(1)	8(1)	-1(1)
Cl(4)	42(1)	33(1)	39(1)	-8(1)	23(1)	1(1)
Cl(1)	26(1)	26(1)	32(1)	5(1)	10(1)	-4(1)
Cl(3)	39(1)	26(1)	48(1)	4(1)	25(1)	-5(1)
C(6)	26(1)	45(1)	27(1)	7(1)	11(1)	5(1)
C(1)	18(1)	28(1)	23(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(3)	27(1)	75(2)	50(2)	11(1)	19(1)	16(1)
C(2)	26(1)	49(1)	31(1)	5(1)	15(1)	6(1)
C(4)	28(1)	79(2)	49(2)	16(2)	8(1)	20(1)
C(5)	33(1)	72(2)	35(1)	19(1)	8(1)	13(1)
O(1)	51(1)	31(1)	62(1)	-6(1)	24(1)	0(1)
C(11)	52(2)	40(2)	100(3)	1(2)	14(2)	1(1)

Tabela 6.3 Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **6**.

	x	y	z	U(eq)
H(6)	2216	1633	2308	39
H(3)	-640	2045	3875	59
H(2)	1031	897	4817	41
H(4)	-885	2975	2168	64
H(5)	518	2742	1363	57
H(11A)	1959	4885	5179	100
H(11B)	2310	3955	4356	100
H(11C)	1715	5345	3953	100
H(1)	3220(40)	6170(40)	4990(40)	66(13)

Tabela 7.1 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **7**. Desvio padrão entre parênteses. U(eq) é definido com o um terço do traço de U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(11)	3664(9)	2347(5)	2155(6)	30(2)
C(12)	5241(10)	2593(6)	2619(7)	36(2)
C(13)	5938(12)	3413(7)	2319(8)	51(3)
C(14)	5065(13)	4022(6)	1576(9)	55(3)
C(15)	3480(13)	3783(6)	1151(8)	51(3)
C(16)	2735(11)	2964(6)	1417(7)	42(2)
Br(1)	5443(1)	154(1)	2253(1)	52(1)
Br(2)	-329(1)	1887(1)	2839(1)	60(1)
Br(3)	3632(1)	1233(1)	4758(1)	50(1)
Br(4)	1750(2)	891(1)	234(1)	67(1)
Te(1)	2592(1)	1043(1)	2538(1)	31(1)
Cs	3123(1)	-1500(1)	63(1)	66(1)

Tabela 7.2 Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para **7**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(11)	27(4)	27(4)	37(4)	-3(4)	8(3)	4(3)
C(12)	26(5)	35(5)	46(5)	-1(4)	5(4)	-2(4)
C(13)	35(5)	63(7)	57(6)	-2(5)	12(4)	-9(5)
C(14)	64(7)	21(5)	83(8)	-2(5)	23(6)	-3(5)
C(15)	57(7)	36(6)	60(6)	16(5)	5(5)	7(5)
C(16)	34(5)	33(5)	58(6)	5(4)	-3(4)	6(4)
Br(1)	46(1)	47(1)	65(1)	4(1)	11(1)	17(1)
Br(2)	27(1)	74(1)	79(1)	-8(1)	5(1)	7(1)
Br(3)	56(1)	55(1)	38(1)	1(1)	0(1)	4(1)
Br(4)	86(1)	63(1)	50(1)	-11(1)	-14(1)	-1(1)
Te(1)	26(1)	30(1)	38(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
Cs	92(1)	45(1)	58(1)	6(1)	0(1)	-14(1)

Tabela 7.3 Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **7**.

	x	y	z	U(eq)
H(12)	5844	2200	3141	43
H(13)	7022	3561	2625	61
H(14)	5542	4577	1371	66
H(15)	2870	4194	657	61
H(16)	1645	2824	1115	51

Tabela 8.1 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **8**. Desvio padrão entre parênteses. $U(eq)$ é definido com o um terço do traço de U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	$U(eq)$
C(1)	1687(2)	6286(2)	5257(2)	19(1)
C(2)	761(2)	6579(2)	6004(2)	30(1)
C(3)	-340(3)	7522(2)	5547(2)	39(1)
C(4)	-479(3)	8153(2)	4383(2)	36(1)
C(5)	460(2)	7823(2)	3674(2)	31(1)
N(6)	1511(2)	6900(2)	4122(2)	24(1)
Cl(1)	2453(1)	349(1)	3041(1)	27(1)
Cl(2)	4870(1)	2204(1)	5809(1)	27(1)
Cl(3)	6570(1)	769(1)	3594(1)	22(1)
Te	5000	0	5000	13(1)
Br	3200(1)	5040(1)	5741(1)	32(1)

Tabela 8.2 Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para **8**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	18(1)	18(1)	21(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(2)	30(1)	34(1)	30(1)	4(1)	16(1)	7(1)
C(3)	34(1)	43(1)	47(1)	-4(1)	21(1)	11(1)
C(4)	28(1)	25(1)	48(1)	-1(1)	1(1)	10(1)
C(5)	30(1)	25(1)	31(1)	6(1)	0(1)	-1(1)
N(6)	24(1)	27(1)	22(1)	1(1)	9(1)	2(1)
Cl(1)	20(1)	36(1)	22(1)	7(1)	4(1)	-1(1)
Cl(2)	31(1)	16(1)	41(1)	-6(1)	20(1)	0(1)
Cl(3)	22(1)	23(1)	23(1)	2(1)	11(1)	-1(1)
Te	14(1)	12(1)	14(1)	0(1)	5(1)	2(1)
Br	31(1)	32(1)	34(1)	5(1)	11(1)	15(1)

Tabela 8.3 Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **8**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	869	6159	6793	36
H(3)	-988	7731	6029	47
H(4)	-1203	8793	4087	44
H(5)	376	8233	2884	37
H(6)	2091	6697	3662	29

Tabela 9.1 Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **9**. Desvio padrão entre parênteses. U(eq) é definido com o um terço do traço de U_{ij} ortogonalizado.

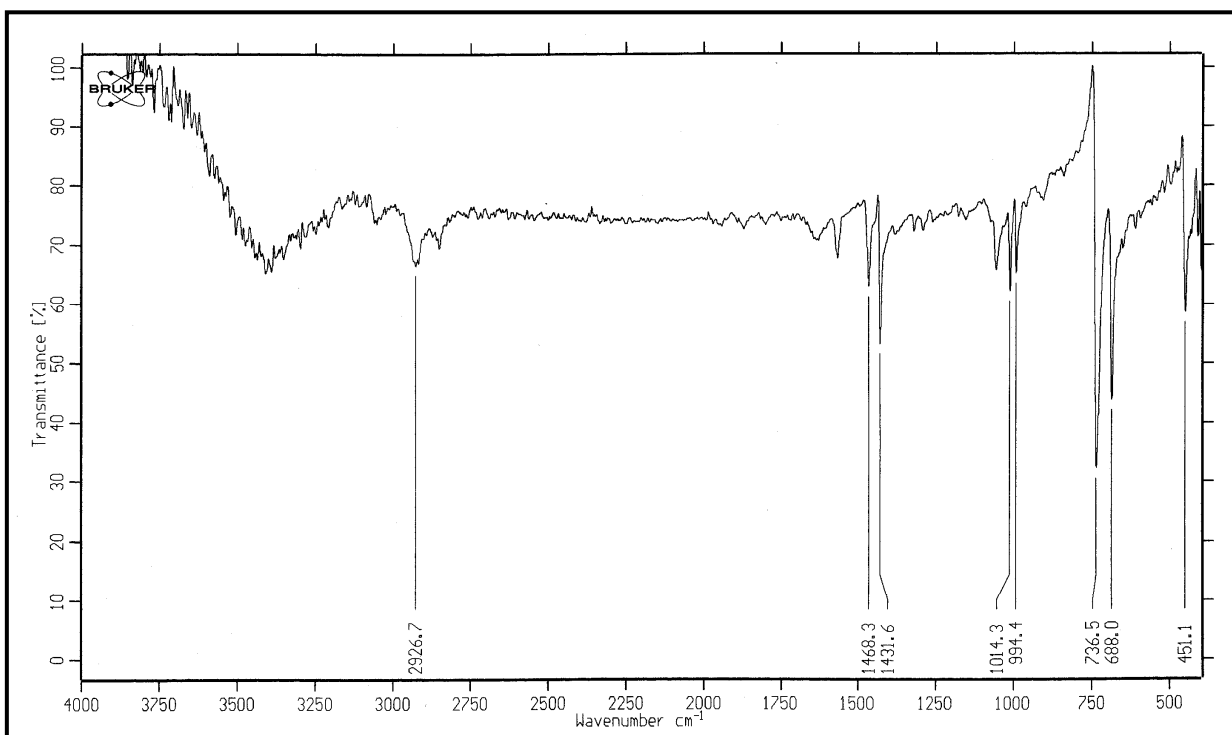
	x	y	z	U(eq)
C(1)	2872(9)	6116(9)	4248(8)	42(1)
C(2)	2584(10)	4467(8)	4683(8)	42(1)
C(3)	3628(11)	3493(9)	3654(9)	53(2)
C(4)	4991(12)	4198(10)	2223(9)	57(2)
C(5)	5242(13)	5881(12)	1856(10)	67(2)
C(6)	4187(10)	6761(8)	2834(8)	40(1)
Br(2)	3154(1)	163(1)	-2661(1)	39(1)
Br(3)	622(1)	-3279(1)	1002(1)	41(1)
Br(4)	2207(1)	666(1)	1487(1)	44(1)
Br(1)	1544(2)	7504(1)	5548(1)	71(1)
Te(1)	0	0	0	26(1)

Tabela 9.2 Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para **9**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

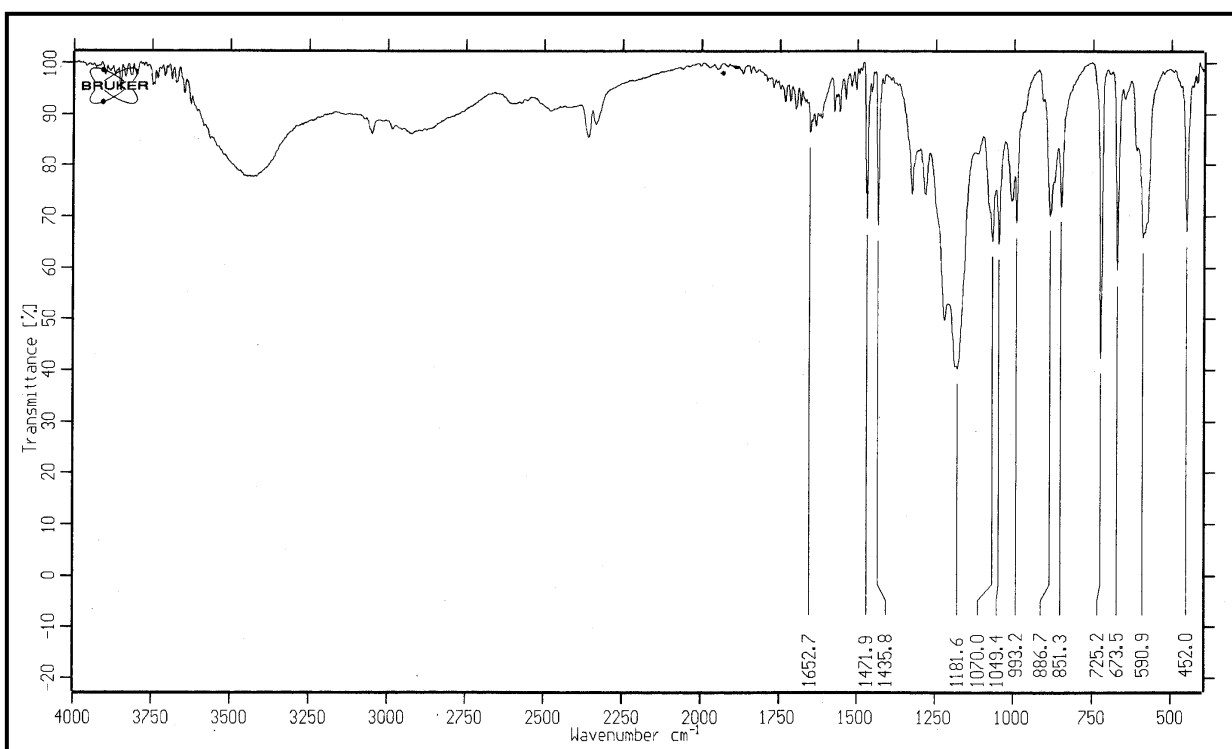
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	43(3)	47(4)	51(4)	-23(3)	-28(3)	3(3)
C(2)	42(3)	39(3)	41(3)	-9(3)	-8(3)	-2(3)
C(3)	58(4)	38(4)	51(4)	-13(3)	-7(3)	9(3)
C(4)	57(4)	61(5)	38(4)	-8(3)	-8(3)	11(4)
C(5)	61(5)	78(6)	48(5)	10(4)	-12(4)	-28(5)
C(6)	56(4)	34(3)	35(3)	-1(2)	-21(3)	-17(3)
Br(2)	39(1)	38(1)	36(1)	-15(1)	-4(1)	-4(1)
Br(3)	45(1)	30(1)	40(1)	-8(1)	-8(1)	4(1)
Br(4)	49(1)	47(1)	45(1)	-13(1)	-26(1)	-2(1)
Br(1)	114(1)	55(1)	60(1)	-33(1)	-37(1)	6(1)
Te(1)	28(1)	26(1)	25(1)	-8(1)	-9(1)	0(1)

Tabela 9.3 Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10^4) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **9**.

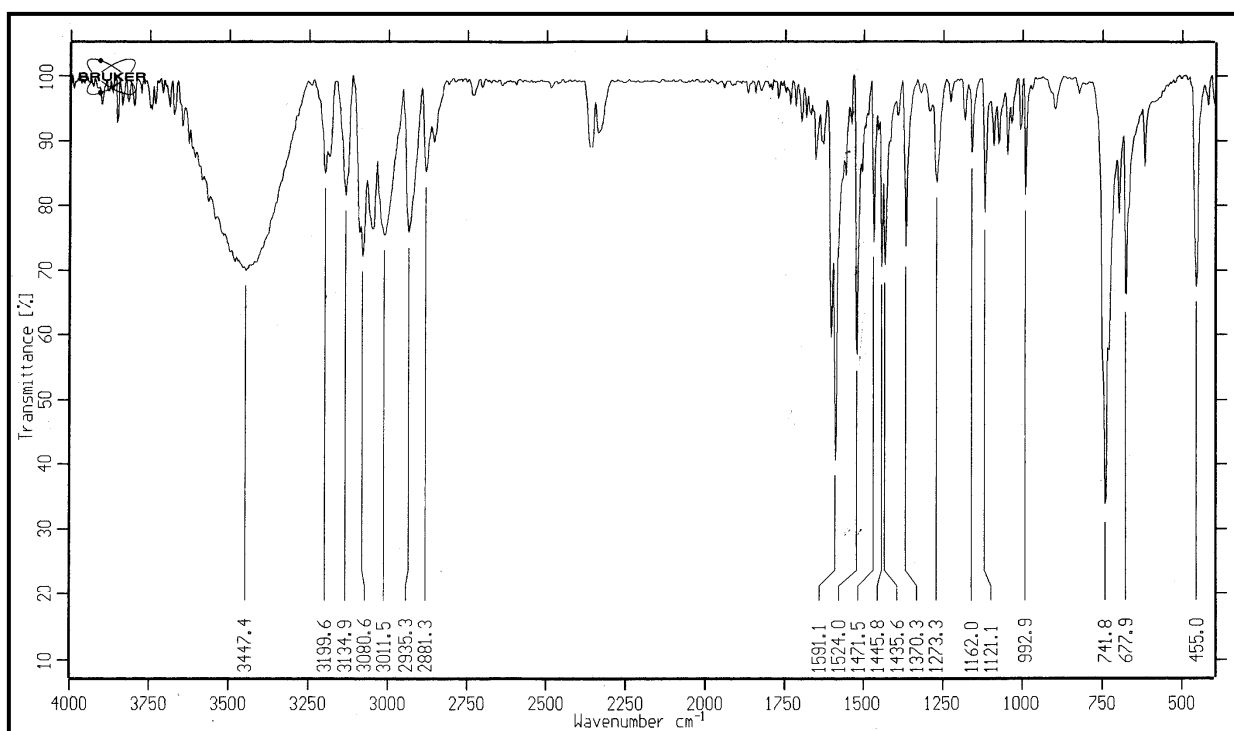
	x	y	z	U(eq)
H(2)	1691	3990	5667	51
H(3)	3406	2368	3932	64
H(4)	5721	3565	1525	68
H(5)	6170	6389	904	81
H(6)	4358	7896	2532	48



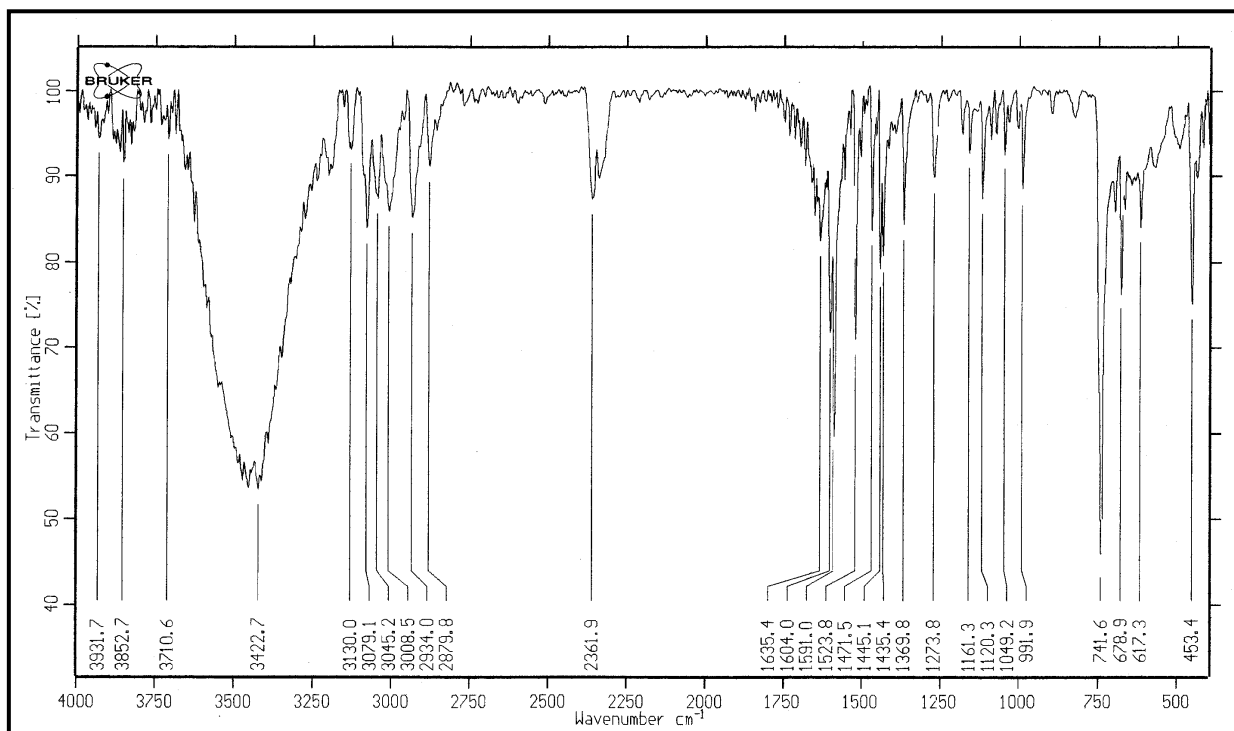
Espectro de IR do composto $[\text{PhTe}]_2$ na região espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



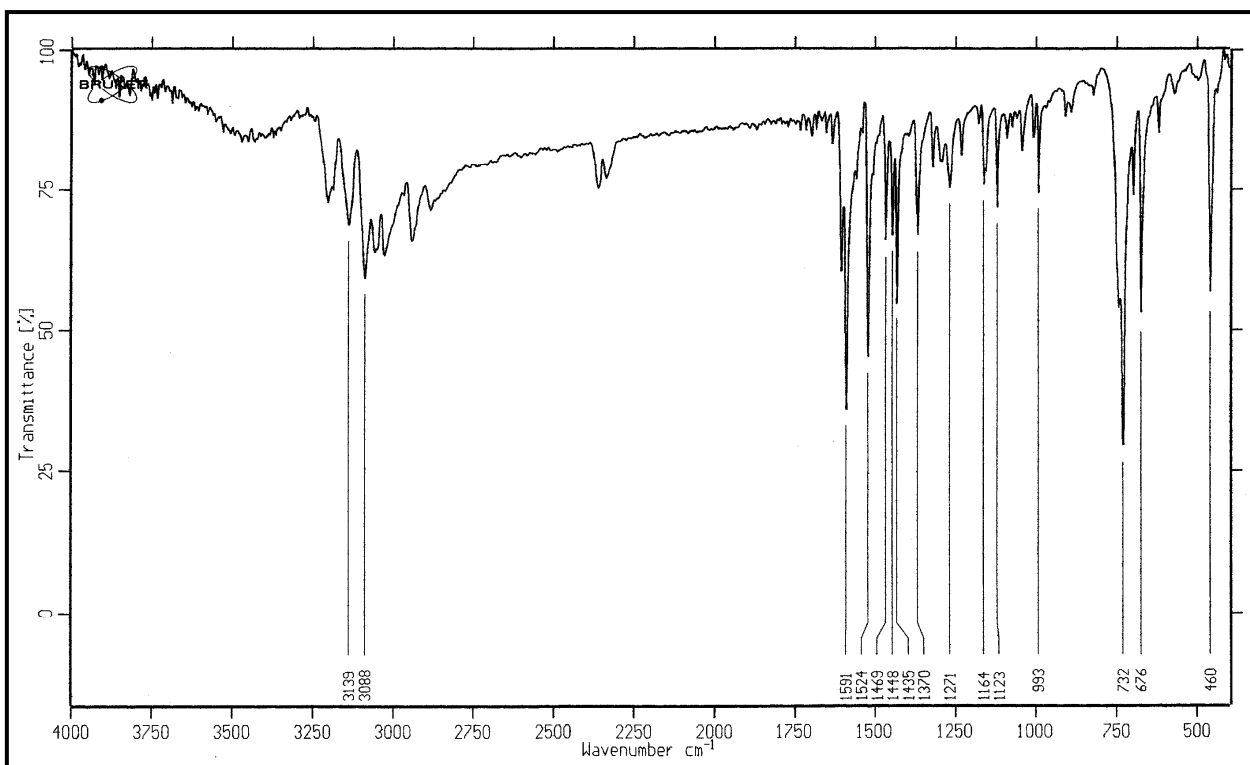
Espectro de IR do composto PhTeCl_3 na região espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



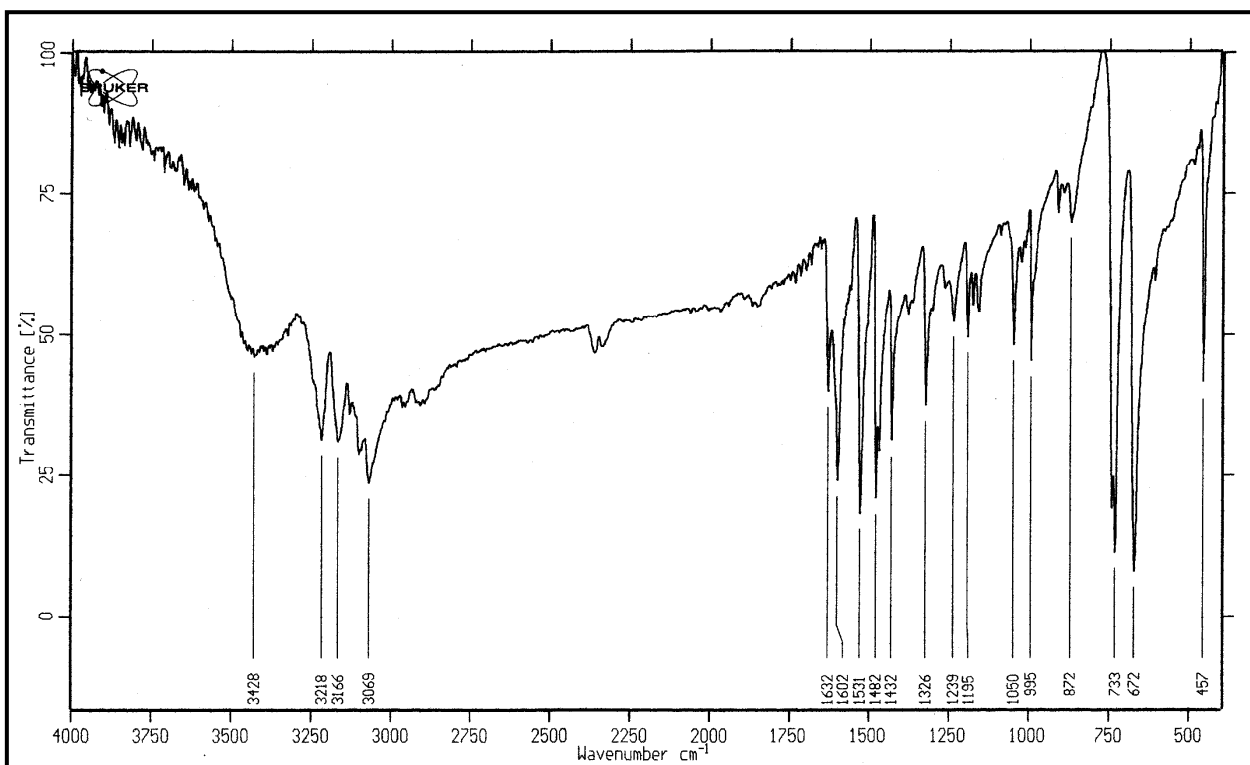
Espectro de IR de (2-Br-C₅H₅N)[PhTeI₄] (1) na região espectral de 4000-400 cm⁻¹.



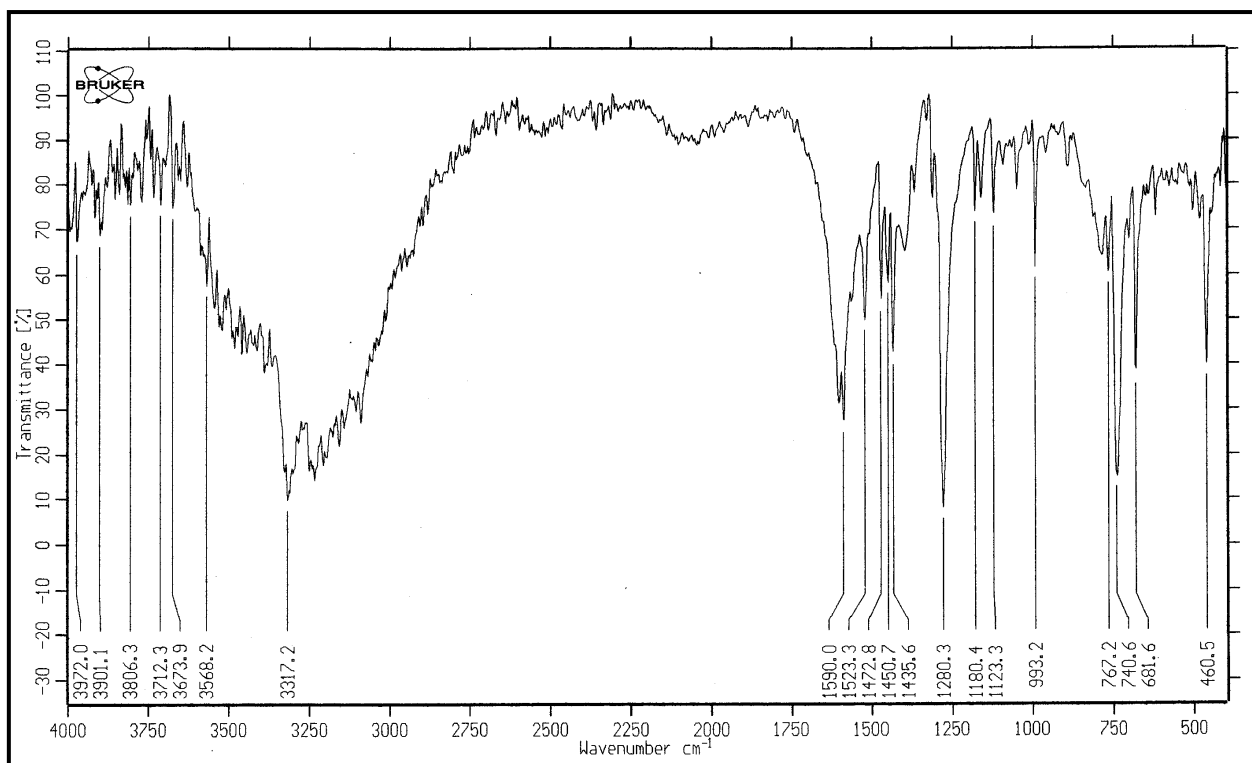
Espectro de IR de (2-Br-C₅H₅N)[PhTeBr₄] (2) na região espectral de 4000-400 cm⁻¹.



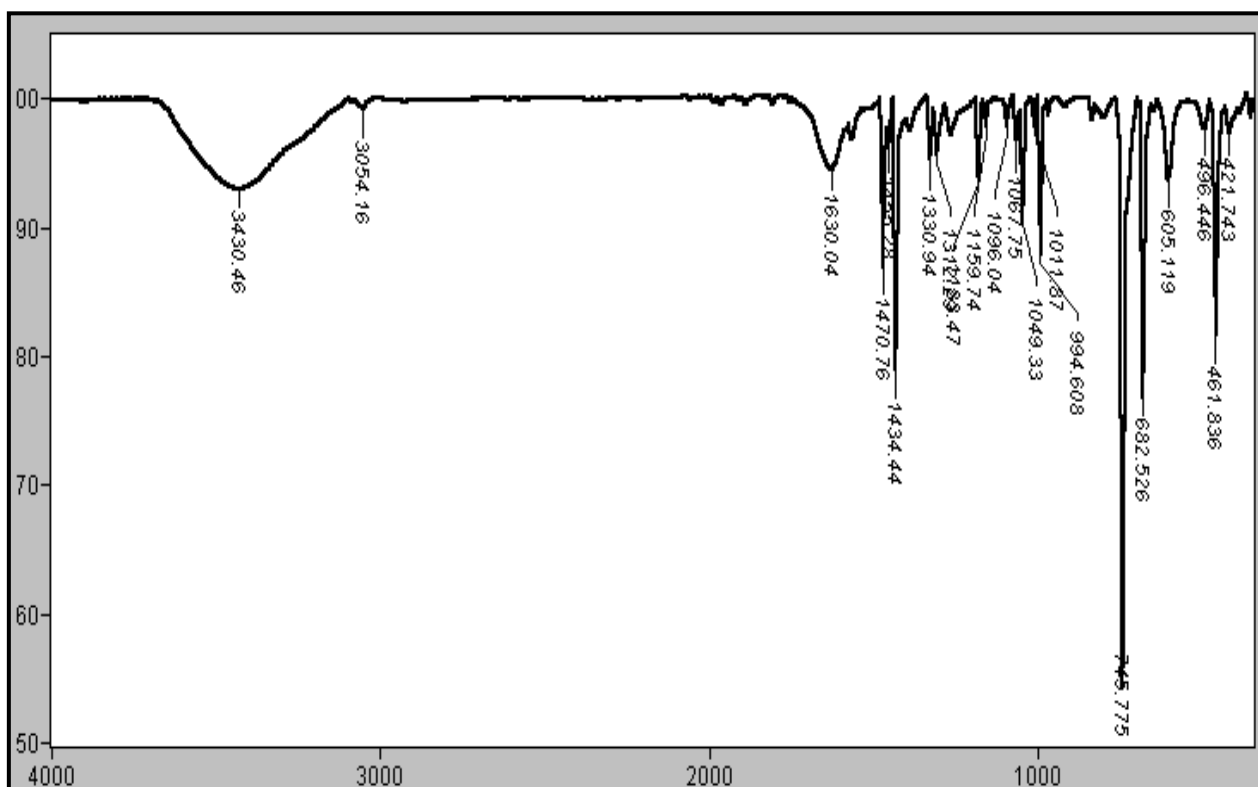
Espectro de IR de (2-Br-C₅H₅N)[PhTeCl₄] (**3**) na região espectral de 4000-400 cm⁻¹.



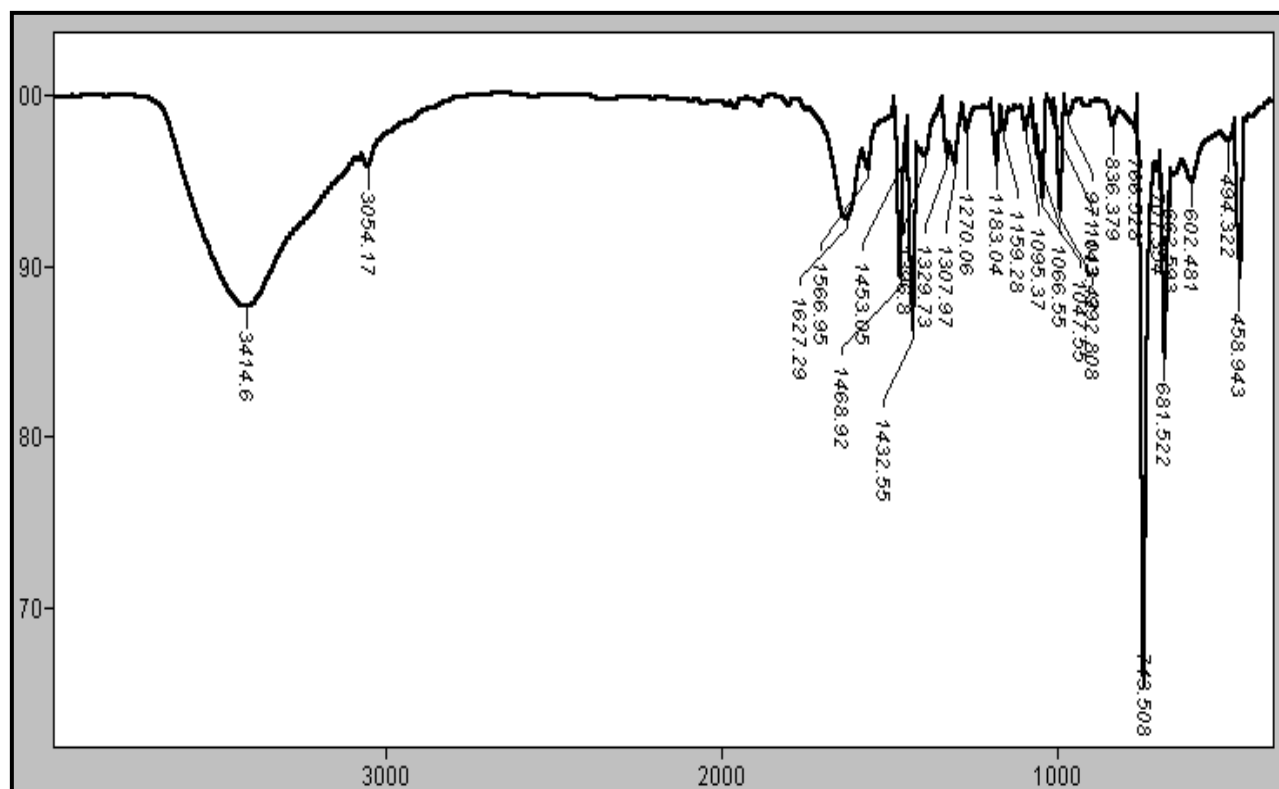
Espectro de IR de (C₅H₆N)[PhTeCl₄] (**4**) na região espectral de 4000-400 cm⁻¹.



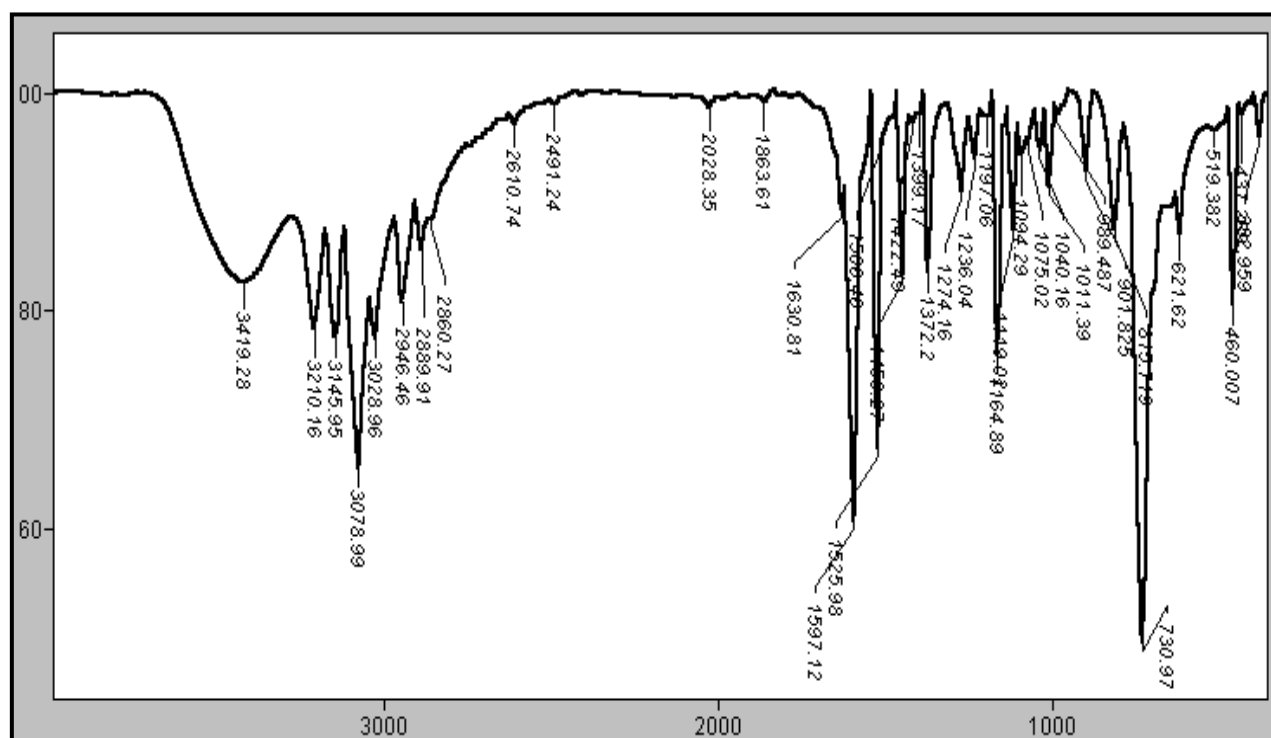
Espectro de IR de (2-Br-C₅H₅N)[CoCl₂(NH₃)₄][PhTeCl₄]₂ (5) na região espectral de 4000-400 cm⁻¹.



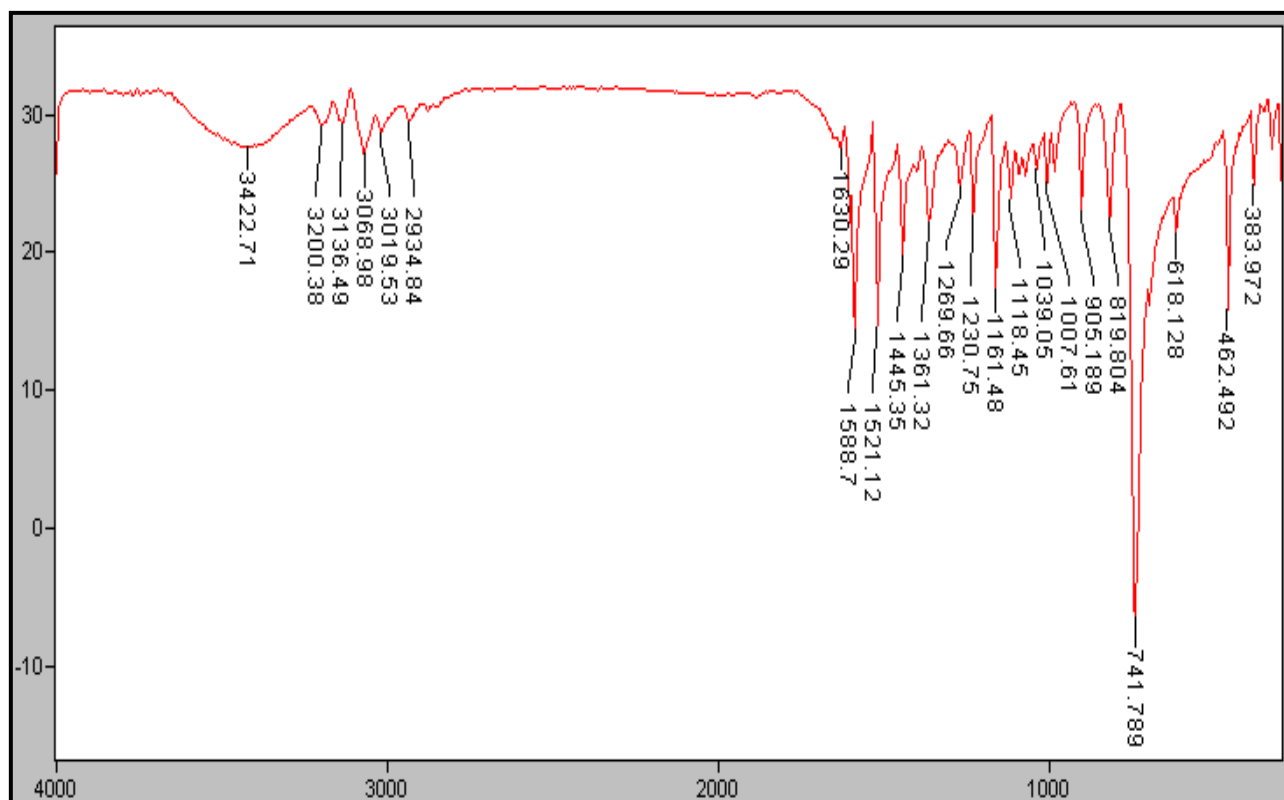
Espectro de IR de Cs[PhTeCl₄]₂·CH₃OH (6) na região espectral de 4000-400 cm⁻¹.



Espectro de IR de Cs[PhTeBr₄] (7) na região espectral de 4000-400 cm⁻¹.



Espectro de IR de (2-Br-C₅H₅N)₂[TeCl₆] (8) na região espectral de 4000-400 cm⁻¹.



Espectro de IR de (2-Br-C₅H₅N)₂[TeBr₆] (**9**) na região espectral de 4000-400 cm⁻¹.