

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

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS  
DERIVADOS DE TELÚRIO**

**TESE DE DOUTORADO**

**Sailer Santos dos Santos**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2011**

# **ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DERIVADOS DE TELÚRIO**

**por**

**Sailer Santos dos Santos**

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

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2011**

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Tese

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS  
DERIVADOS DE TELÚRIO**

elaborada por  
**Sailer Santos dos Santos**

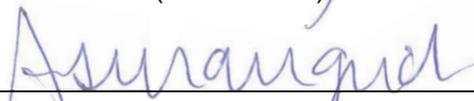
como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Doutor em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**



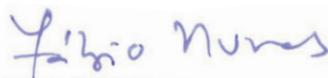
---

**Ernesto Schulz Lang, Prof. Dr.**  
(Orientador)



---

**Antonio Salvio Mangrich, Prof. Dr.**  
(UFPR)



---

**Fabio Souza Nunes, Prof. Dr.**  
(UFPR)



---

**Robert Alan Burrow, Prof. Dr.**  
(UFSM)



---

**Cristiano Giacomelli, Prof. Dr.**  
(UFSM)

Santa Maria, 18 de março de 2011.

*À minha família, minha fortaleza,  
razão maior deste esforço,  
fonte de amor e apoio incondicionais:  
meus pais, Alceomar e Maria Cleusa,  
minha irmã Saline, minha tia Nilza,  
e minha querida avó Alcy (in memoriam)*

*A todas as gerações de colegas  
do Laboratório de Materiais Inorgânicos - LMI,  
companheiros nesta jornada.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Criador, que me deu a oportunidade à vida, uma família maravilhosa, amigos valorosos e que sempre guiou meus passos, dando-me força para suportar os percalços em minha jornada.

À minha família, pelo amor, apoio e incentivo para continuar progredindo em meus estudos, principalmente no período que passei na Alemanha; apesar da distância, nossos corações estavam sempre em sintonia, o Oceano Atlântico se mostrou pequeno perto do tamanho do nosso afeto.

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, pela orientação, pela oportunidade de trabalho em pesquisa, pela liberdade na condução do trabalho, pelos conhecimentos transmitidos e, acima de tudo, pelo constante incentivo, pela total disponibilidade em ajudar quando preciso e pela amizade construída ao longo de quase uma década de convívio. Mais que um orientador, o Prof. Ernesto é um grande amigo.

Em especial ao Prof. Dr. Clovis Peppe, que acompanhou minha evolução no ramo científico desde os meus “primeiros passos” como aluno da UFSM, pela fundamental contribuição para a minha formação como cientista.

Ao Prof. Dr. Ulrich Abram, pela orientação, pela hospitalidade e generosidade em me receber no seu laboratório em Berlim.

Aos professores Dr. Robert Alan Burrow, Dr. Cristiano Giacomelli, Dr. Antonio Salvio Mangrich, Dr. Fábio Souza Nunes, por participarem da Banca Examinadora e, também ao Prof. Dr. Koiti Araki, pela participação no Exame de Qualificação, pelos conhecimentos transmitidos, e principalmente pela disponibilidade de avaliar este trabalho.

Ao Prof. Marcos Villetti, pelos conhecimentos transmitidos, pela amizade e pelo incentivo no tempo em que trabalhei como Professor Substituto na área de Físico-Química.

À minha “família adotiva”, os meus queridos colegas, integrantes do LMI, de todas as gerações, pelo companheirismo, pelo auxílio nas atividades de laboratório, pelos momentos de confraternização e, sobretudo, pela amizade. Não tenho palavras para agradecer a bela surpresa no final da defesa. Gostaria de mencionar alguns nomes, espero não esquecer nenhum:

- O pessoal da “Velha Guarda” do LMI, os primeiros integrantes, que contribuíram para minha formação: Edson Tarabal, Ramão Fernandez, Renato Zan, Marcelo Dias, Claudia Gatto, Gabriela Ledesma, Lenice Marques, Fabiano Andrade, Davi Back e Gleison Casagrande. Quero destacar a Claudia e o Davi, com os quais trabalhei diretamente como aluno I. C., a Gabriela, que me ensinou a usar a linha de vácuo, pelas discussões sobre conceitos de Química e “puxões de orelha”, e o Fabiano, que me ensinou a fazer ditelureto de difenila (marco inicial da minha carreira científica).

- Não tenho como não mencionar o Rafael Chagas e o Liérson Castro, que foram meus colegas por todo o período que passei na UFSM, pessoas exemplares, que aprendi a admirar; agradeço muito toda a ajuda, companheirismo e amizade.

- Em especial, à Vânia Schwade, Bárbara Tirloni e Melina Mello, pelo companheirismo e pela grande ajuda na “finaleira”, além, é claro, do empenho e competência nas medidas de difração de raios X.

- Aos colegas que passaram pelo laboratório 2024: Joviano Kleinert, Lisiane Perez, Aline Machado, Paola Mello, Lia Drehmer, Jaqueline Vargas, Manuela Cardoso, Carolina Guerra, Greice Tabarelli, Gabriel Cescon, Railander Barcellos, Felipe Wouters, Diego Pinto e Jonas Serres, que transformaram as intermináveis horas de trabalho em momentos agradáveis.

- Ao Eliandro Faoro, pela grande parceria firmada nos tempos de Pós-Graduação.

- À Roberta Cargnellutti e Bruno Cabral (vulgo Noschang), os únicos sobreviventes do árduo treinamento de iniciação científica que ministrei, pela ajuda nas tarefas de laboratório, principalmente na síntese dos materiais de partida (Roberta) e espectroscopia de infravermelho (Bruno).

- Às novas gerações de alunos de I.C. e Pós-Graduação: Rafael Stieler, Fabrício Bublitz, Poliana Reckziegel, Cristiéli Kopp, Luana Floriano, Thomaz Arruda, Mariéli Rockemback e Camila Cechin, pelo apoio na parte final do trabalho.

Aos colegas do grupo AG Abram, da *Freie Universität Berlin*, Adelheid Hagenbach, Samundeeswari Mariapan, Abdullah Abdulkader, Pham Thang, Jennifer Schroer, Jacqueline Grewe, Philip Schweighöfer, Ara Núñez, Jacob Jegatesh, e

Nguyen Huy. Em especial, aos meus grandes amigos André Gustavo de Araújo Fernandez e Juan Daniel Castillo Gómez, por toda ajuda e companheirismo na Alemanha. Sem a ajuda deles, talvez eu não conseguisse terminar o período de intercâmbio. Nos momentos que mais precisei, tive dois irmãos ao meu lado, que não me deixaram desamparado. Esta sólida amizade foi o melhor resultado que eu poderia obter.

Ao Harry, Silvana e Halyne, por terem me recebido em sua casa como se fosse membro da família. A hospitalidade ajudou muito nesta parte final do trabalho.

À Anilúcia Mainardi, por todos os conhecimentos transmitidos nas aulas de inglês, que possibilitaram minha viagem rumo à Europa. *Thank you very much!!!*

Aos professores que participaram da minha formação, desde o Ensino Fundamental (Escola Estadual Mário Deluy e Instituto Estadual de Educação Tiaraju), Médio (Colégio Estadual São Sepé), Superior e da Pós-Graduação (UFMS).

Aos funcionários da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria, pela seriedade e competência por estarem sempre dispostos a auxiliar “na lida” com a burocracia.

Ao Governo do Estado Brasileiro, representado pelo Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), pela bolsa de doutorado concedida (Processo 140349/2007-3), ao convênio CNPq/CAPES/DAAD pela concessão da bolsa de Doutorado Sandwich (Processo 290017/2009-2), e a parceria CNPq/Fapergs pelo financiamento da pesquisa via programa PRONEX.

*“Houve um tempo em que se fazia ciência a partir dos quatro elementos: fogo, ar, terra e água. Naquele tempo, não se sabia que era possível fazer qualquer coisa com apenas dois: VONTADE e IMAGINAÇÃO.”*

*Autoria desconhecida*

## RESUMO

Tese de Doutorado em Química  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DERIVADOS DE TELÚRIO

AUTOR: SAILER SANTOS DOS SANTOS

ORIENTADOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 18 de março de 2011.

Este trabalho apresenta a síntese e a análise estrutural de diferentes classes de complexos derivados de telúrio, com a obtenção de *zwitterions*, polímeros de coordenação, e também, complexos heteronucleares, a partir de ditelureto de bis-4-piridila (**4**) e do ligante  $N', N', N'', N'''$ -tetraetil- $N, N''$ -piridina-2,6-dicarbonil-bis(tioureia) (**12**). Os ligantes utilizados neste trabalho são capazes de formar complexos com telúrio permitindo a coordenação simultânea de metais de transição, de tal modo que as metodologias de síntese empregadas são capazes de fornecer compostos inéditos na literatura. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X em monocristal, espectroscopia no infravermelho, análise elementar, e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e de  $^{125}\text{Te}$  nos exemplos em que as técnicas são aplicáveis. As metodologias envolvendo o ligante **12** permitiram a obtenção de três classes distintas de compostos: complexos com telúrio inorgânico, com derivados orgânicos de telúrio e complexos em combinação com metais de transição. Os complexos envolvendo metais de transição têm especial destaque, pois o ligante **12** mostrou excelente seletividade, ocorrendo a coordenação ao átomo de telúrio exclusivamente pelo sítio macio (átomo de enxofre), deixando os outros sítios doadores livres para coordenação com outro centro metálico.

Palavras-chaves: Telúrio, *zwitterion*, polímero de coordenação, complexos heteronucleares, difração de raios-X.

## ABSTRACT

PhD Thesis on Chemistry  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### STRUCTURAL ANALYSIS OF TELLURIUM BASED COMPLEXES

AUTHOR: SAILER SANTOS DOS SANTOS  
ACADEMIC ADVISOR: ERNESTO SCHULZ LANG  
Date and Place: Santa Maria, March 18<sup>th</sup> 2011.

This work describes the synthesis and structural analysis of different kinds of tellurium based compounds, depicting the preparation of *zwitterions*, coordination polymers and also heteronuclear complexes, using 4-ditellurobispyridine (**4**) and *N', N', N''', N'''*-tetraethyl-*N,N''*-pyridine-2,6-dicarbonyl-bis(thiourea) (**12**) as starting materials. These ligands are able to form complexes with tellurium allowing the simultaneous coordination of transition metals, producing novel compounds. The materials were characterized by single crystal X-ray diffraction, vibrational spectroscopy and <sup>1</sup>H and <sup>125</sup>Te nuclear magnetic resonance (when applicable). The methodology using the ligand **12** provided the preparation of three different classes of compounds: complexes with inorganic tellurium, complexes with organic derivatives of tellurium and tellurium based complexes with transition metals. The later ones are the most interesting owing the selectivity of the ligand, that coordinates to tellurium just with the softer site (sulfur atom), leaving the other donor atoms free to coordinate to another metallic center.

Keywords: Tellurium, *zwitterions*, coordination polymers, X-ray diffraction.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1.</b> Energias de ligação E–C e E–E, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para os compostos de fórmula geral $(\text{PhE})_2$ .	4
<b>Tabela 2.1.</b> Raios covalentes (ligação simples) e raios de van der Waals, com valores dados em Å, para alguns elementos selecionados (adaptado da ref. 19).	10
<b>Tabela 2.2.</b> Distâncias máximas possíveis para as ligações covalentes simples (Te–X) e as ligações secundárias (Te...X), entre telúrio e os halogênios selecionados, tendo como base os valores dos raios covalentes e de van der Waals listados na Tabela 2.1	11
<b>Tabela 3.1.</b> Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão $Pbca$ (nº 61, <i>International Tables for Crystallography</i> ).	39
<b>Tabela 3.2.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>3</b> .	40
<b>Tabela 3.3.</b> Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1$ (nº 4, <i>International Tables for Crystallography</i> ).	43
<b>Tabela 3.4.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>5</b> .	44
<b>Tabela 3.5.</b> Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/n$ (alternativo, nº 14, <i>International Tables for Crystallography</i> ).	47
<b>Tabela 3.6.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>6</b> .	48
<b>Tabela 3.7.</b> Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão $P4_12_12$ (nº 92, <i>International Tables for Crystallography</i> ).	50
<b>Tabela 3.8.</b> Comparação entre as principais bandas de absorção no espectro de infravermelho encontradas para os compostos <b>7 – 10</b> .	52
<b>Tabela 3.9.</b> Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão $Pbcm$ (nº 57, <i>International Tables for Crystallography</i> ).	54
<b>Tabela 3.10.</b> Comparação entre os valores de deslocamento químico no espectro de RMN de $^{125}\text{Te}$ . O átomo de telúrio relacionado ao sinal aparece em negrito itálico. Nos compostos onde não há telúrio destacado, não é possível atribuir o sinal.	58
<b>Tabela 3.11.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>13</b> .	64
<b>Tabela 3.12.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>14</b> .	66
<b>Tabela 3.13.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>15</b> .	71
<b>Tabela 3.14.</b> Picos para a razão massa/carga característicos coletados para os complexos <b>15-18</b> por espectrometria de massas no modo ESI+.	72
<b>Tabela 3.15.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>19</b> .	76
<b>Tabela 4.1</b> Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos <b>3, 5 e 6</b> .	97
<b>Tabela 4.2.</b> Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos <b>7, 11 e 13</b> .	98
<b>Tabela 4.3.</b> Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos <b>14 e 19</b> .	99

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Gráfico que traz uma amostra da evolução do número de publicações descrevendo compostos derivados de telúrio. Dados obtidos através de pesquisa usando o programa *SciFinder Scholar*, tendo como palavra-chave “*tellurium*”, no dia 28 de janeiro de 2011, às 14 h 30 min. .... 3
- Figura 1.2.** Representação das formas mais comuns encontradas para os compostos derivados orgânicos de telúrio. Na figura, R é um substituinte orgânico e X, um halogênio. Os teluretos de diorganila ( $R_2Te$ ) – também conhecidos como teluroéteres – e os diteluretos de diorganila ( $R_2Te_2$ ) servem como materiais de partida para os demais derivados. Os pares de elétrons não-ligantes estão representados na forma de uma elipse com dois pontos inscritos. .... 4
- Figura 1.3.** Esquema representando a separação de cargas que ocorre no telúrio amorfo presente nos dispositivos de máquinas reprográficas, evidenciando a separação de cargas, com geração de cátions telurônio e ânions telureto (adaptado de 11). .... 5
- Figura 2.1.** Resumo das principais rotas sintéticas encontradas para o preparo dos derivados de telúrio. Dois pontos devem ser destacados: telúrio elementar pode ser usado como material de partida e, os diteluretos de diorganila –  $R_2Te_2$  – servem como precursores para praticamente todos os outros derivados. Legenda: R = grupamento orgânico qualquer; R\* = grupamento aromático com substituinte ativante; X = halogênio ( $X_2$  também equivale a  $SOCl_2$ ); L = base de Lewis (fosfinas ou tioureias); Red. = agente redutor tipo  $NaBH_4$ ,  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , dióxido de tioureia. .... 8
- Figura 2.2.** Esquema representando os diferentes haletos de organitелúrio conhecidos. Os pares de elétrons não-ligantes estão representados na forma de uma elipse com dois pontos inscritos. (R = substituinte orgânico, X = halogênio, Q = cátion, L = base de Lewis) .... 10
- Figura 2.3.** Esquema representando o diagrama de orbitais moleculares proposto para um sistema X–A...Y, através da aproximação da molécula X–A e do doador Y, que corresponde à formação da ligação secundária A...Y:  $\Psi_{X-A}$  = função de onda do orbital ligante X–A,  $\Psi_{X-A}^*$  = função de onda do orbital antiligante X–A,  $\Psi_Y$  = função de onda do orbital atômico do doador Y,  $\Psi_1$  = função de onda do orbital ligante da ligação secundária,  $\Psi_2$  = função de onda do orbital não-ligante,  $\Psi_3$  = função de onda do orbital antiligante. (X, A, Y = qualquer elemento representativo) (Adaptado da ref. 20). .... 12
- Figura 2.4.** Esquema representando alguns blocos de construção para a formação de ligações secundárias. A última linha traz em destaque os derivados halogenados de telúrio, em suas diferentes formas. (Adaptado da ref. 20) .... 13
- Figura 2.5.** Representação esquemática dos compostos contendo telúrio em diferentes formas funcionais: (a) composto contendo  $Te^{IV}$  aniônico e catiônico simultaneamente; (b) composto contendo espécies de telúrio em diferentes estados de oxidação, cátion de  $Te^{II}$  e ânion de  $Te^{IV}$ . .... 13
- Figura 2.6.** Projeção da unidade assimétrica para a estrutura cristalina do composto PhTel. Esse composto se apresenta na forma tetramérica no estado sólido. .... 15
- Figura 2.7.** Projeção das unidades assimétricas das estruturas cristalinas possíveis do composto PhTel<sub>3</sub>. Nas duas formas do composto, não ocorrem ligações secundárias Te...I. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 16
- Figura 2.8.** Projeção da estrutura cristalina do composto (HPy)[Mes\*Tel<sub>2</sub>], evidenciando as ligações secundárias Te...I e H...I. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto os pertencentes ao grupo NH. (Py = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N; Mes\* = 2,6-dimetil-fenil) .... 17
- Figura 2.9.** Projeção do composto (HPy)[PhTeCl<sub>4</sub>], representando as ligações secundárias (tracejadas). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto aquele que participa da ligação N–H. Py = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. .... 17

- Figura 2.10.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Me}_2\text{PhTe})\text{I}$ , representando as ligações secundárias. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 19
- Figura 2.11.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Me}_3\text{Te})[\text{MeTeI}_4]$ , o primeiro composto contendo cátion telurônio e íon telurato. As ligações secundárias estão representadas na forma tracejada. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 20
- Figura 2.12.** Comparação entre as estruturas possíveis para complexos que mesclam os derivados de  $\text{Te}^{\text{IV}}$ : (a) projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Me}_2\text{PhTe})[\text{PhTeBr}_4]$ ; (b) projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{PhTeBr}_4]$ . O cátion menor,  $(\text{Me}_2\text{PhTe})^+$ , proporciona um maior número de ligações secundárias entre os ânions, conduzindo a uma rede pseudo-polimérica, enquanto  $(\text{Ph}_3\text{Te})^+$  força a formação de pseudo-dímeros. .... 21
- Figura 2.13.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Ph}_3\text{Te})(\text{ToI}\text{Te})$ , representando o contato entre as diferentes espécies de telúrio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. [ToI = 4-metil-fenil (4-toluil)]. .... 21
- Figura 2.14.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $[(\text{Ph}_3\text{Te})_4\text{I}_2(\text{MesTeI}_2)_2]$ . Nesta projeção, podemos perceber que na parte central há uma forma dimérica do composto  $(\text{Ph}_3\text{Te})\text{I}$ , que interage simultaneamente com duas unidades do composto  $(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{MesTeI}_2]$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 22
- Figura 2.15.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $[\text{MesTe}(\text{Mes}_2\text{Te})\text{I}]$ , evidenciando o contato direto entre duas espécies diferentes de telúrio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 22
- Figura 2.16.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{PhTeBr}_2\text{TePh})$ . Apenas um dos átomos de telúrio está ligado covalentemente aos átomos de bromo, evidenciando que existem duas espécies de telúrio coexistindo e, também, ligadas entre si. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 23
- Figura 2.17.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{R}_2\text{TeTeR}_2)[\text{Te}_4\text{I}_{14}]$ , com R = 2,6-dimetóxi-fenil. As espécies apresentam-se independentes, não ocorrendo ligações secundárias cátion-ânion. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 24
- Figura 2.18.** Comparação entre os complexos da etilenotioureia formados com derivados bromados de  $\text{Te}^{\text{II}}$  e  $\text{Te}^{\text{IV}}$ : (a) complexo de  $\text{Te}^{\text{II}}$ <sup>40</sup>; (b) complexo de  $\text{Te}^{\text{IV}}$ <sup>42</sup>. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 25
- Figura 2.19.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $[\text{MesTe}(\text{e.t.u.})][\text{MesTeI}_2]$ , representando compostos com  $\text{Te}^{\text{II}}$  em diferentes formas, que interagem por ligações secundárias. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. (Mes = 2, 4, 6-trimetil-fenil, mesitil; e.t.u. = etilenotioureia). .... 26
- Figura 2.20.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $[\text{PhTe}(\text{t.m.t.u.})][\text{PhTeI}_4]$ , representando compostos contendo simultaneamente  $\text{Te}(\text{II})$  e  $\text{Te}(\text{IV})$ . As espécies interagem por ligações secundárias, gerando estruturas pseudo-diméricas. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. (t.m.t.u. = tetrametiltioureia). .... 26
- Figura 2.21.** Projeção da estrutura cristalina do *zwitterion* do tipo oxazolina obtido quando  $\text{TeCl}_4$  reage com uma acetilialilamina. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 27
- Figura 2.22.** Produto da reação do *cluster*  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Te}_2]$ , com  $\text{CBr}_4$ . (a) Diagrama do *cluster* para facilitar a visualização e interpretação da estrutura; (b) Projeção da estrutura cristalina do *cluster* zwitteriônico. .... 28
- Figura 2.23.** Projeção da estrutura cristalina do *zwitterion* obtido do acoplamento de  $\text{TeBr}_4$ ,  $\text{PPh}_3$  e THF. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 28

<b>Figura 2.24.</b> Projeção da estrutura cristalina do <i>zwitterion</i> obtido da reação de TeBr <sub>4</sub> com o dicetiminato de lítio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. ....	29
<b>Figura 2.25.</b> Estrutura do <i>zwitterion</i> derivado da reação de TeCl <sub>4</sub> com uma dicetimina na presença de 2,6-diisopropil-anilina. O que se observa é um produto da substituição eletrofílica aromática na posição <i>para</i> do anel anilínico. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para clareza, à exceção dos ligados ao átomo de nitrogênio. ....	30
<b>Figura 3.1.</b> Estruturas esperadas para os <i>zwitterions</i> de interesse. ....	33
<b>Figura 3.2.</b> Estruturas catiônicas contendo telúrio esperadas para as reações de alquilação, porém não observadas. ....	34
<b>Figura 3.3.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz) obtido para o composto <b>1</b> . ....	36
<b>Figura 3.4.</b> Expansão do espectro de RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz) obtido para o composto <b>1</b> , enfatizando a região onde aparecem os singletos. ....	36
<b>Figura 3.5.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz) obtido para o composto <b>2</b> , enfatizando a região onde aparecem os singletos. ....	37
<b>Figura 3.6.</b> Expansão do espectro de RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz) obtido para o composto <b>2</b> , enfatizando a região onde aparecem os singletos. ....	38
<b>Figura 3.7.</b> Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto <b>3</b> . As elipsóides térmicas foram traçadas com probabilidade de 50%. ....	40
<b>Figura 3.8.</b> Projeção da rede supramolecular obtida para a estrutura cristalino-molecular do complexo <b>2</b> . Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes (identificados): #1 = 0,5 - x; 0,5 + y; z; #2 = 0,5 - x; -0,5 + y; z. ....	41
<b>Figura 3.9.</b> Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio do composto <b>3</b> : (a) esfera de coordenação primária, geometria “gangorra”; (b) e (c), considerando as ligações secundárias com moléculas vizinhas, que resulta numa geometria octaédrica distorcida. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #1 = 0,5 - x; 0,5 + y; z; #2 = 0,5 - x; -0,5 + y; z. ....	41
<b>Figura 3.10.</b> Projeção da cela unitária monoclinica do composto <b>3</b> , com o diagrama de elementos de simetria para o grupo espacial <i>Pbca</i> , extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> . ....	42
<b>Figura 3.11.</b> Fórmula estrutural plana para o composto ditelureto de bis(4-piridila), Py <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> ( <b>4</b> ). ....	42
<b>Figura 3.12.</b> Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto <b>5</b> . As elipsóides térmicas foram traçadas com probabilidade de 50%. ....	44
<b>Figura 3.13.</b> Projeção da cela unitária monoclinica do composto <b>5</b> , com o diagrama de elementos de simetria extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> ....	45
<b>Figura 3.14.</b> Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio do composto <b>5</b> : (a) esfera de coordenação primária, geometria “T”; (b) e (c), considerando as ligações secundárias com moléculas vizinhas, que resulta numa geometria quadrática distorcida. ....	45
<b>Figura 3.15.</b> Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto <b>6</b> . As elipsóides térmicas foram traçadas com probabilidade de 50%. ....	46
<b>Figura 3.16.</b> Projeção da cela unitária monoclinica do composto <b>6</b> , com o diagrama de elementos de simetria extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> . ....	47

- Figura 3.17.** Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio do composto **6**: (a) esfera de coordenação primária, geometria “T”; (b) e (c), considerando as ligações secundárias com moléculas vizinhas, que resulta numa geometria quadrática distorcida. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #1 =  $-x; -y; 1-z$ ; #2 =  $-0,5+x; -0,5-y; -0,5+z$ . ..... 48
- Figura 3.18.** Projeção da rede supramolecular obtida para a estrutura cristalino-molecular do complexo **6**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto o hidrogênio referente à protonação do átomo de nitrogênio do grupamento piridila. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #1 =  $-x; -y; 1-z$ ; #2 =  $-0,5+x; -0,5-y; -0,5+z$ . ..... 48
- Figura 3.19.** Representação da unidade monomérica do polímero de coordenação obtido por Jung usando o ligante  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$ . ..... 49
- Figura 3.20.** Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto **7**, incluindo átomos derivados de operações de simetria para completar o fragmento molecular. A molécula de  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  que co-cristaliza e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes: <sup>i</sup> =  $-x+1/2, y-1/2, -z+7/4$ ; <sup>ii</sup> =  $-y+1, -x+1, -z+3/2$ ; <sup>iii</sup> =  $-x+1/2, y+1/2, -z+7/4$ . ..... 50
- Figura 3.21.** Representação da rede polimérica encontrada na estrutura cristalina do composto **7**. . 51
- Figura 3.22.** Projeção da rede polimérica obtida para a estrutura cristalino-molecular do complexo **7**, enfatizando o ambiente de coordenação para o átomo de cobalto. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 53
- Figura 3.23.** Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto **11**, incluindo átomos derivados de operações de simetria para completar o fragmento molecular. As moléculas de solventes que co-cristalizam e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes: <sup>i</sup> =  $x, y, -z+1/2$ ; <sup>ii</sup> =  $x, -y+3/2, -z+1$ . ..... 54
- Figura 3.24.** Projeção da cela unitária monoclinica do composto **11**, com o diagrama de elementos de simetria extraído da *International Tables for Crystallography*. ..... 55
- Figura 3.25.** Projeção da rede supramolecular obtida para a estrutura cristalino-molecular do complexo **11**, evidenciando a cadeia linear formada pelos ânions através de ligações secundárias  $\text{Te}\cdots\text{N}$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #2 =  $x, -y+3/2, -z+1$ . #3 =  $1+x, y, z$ . ..... 55
- Figura 3.26.** Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio aniônico do composto **11**: (a) esfera de coordenação primária, geometria de pirâmide de base quadrada; (b) considerando as ligações secundárias com os ânions vizinhos, que resulta numa geometria octaédrica distorcida. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #2 =  $x, -y+3/2, -z+1$ . #3 =  $1+x, y, z$ . ..... 56
- Figura 3.27.** Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio catiônico do composto **11**: (a) esfera de coordenação primária, geometria trigonal piramidal; (b) considerando as ligações secundárias com os ânions vizinhos, que resulta numa geometria e pirâmide de base quadrada distorcida. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #1 =  $x, y, -z+1/2$ . ... 57
- Figura 3.28.** Ligante utilizado neste trabalho:  $N', N', N''', N'''$ -tetraetil- $N, N''$ -piridina-2,6-dicarbonil-bis(tioureia) (composto **12**, ligante  $\text{H}_2\text{L}'$ ). ..... 61
- Figura 3.29.** Conjunto de etapas reacionais envolvidas na síntese do ligante **12**. ..... 61
- Figura 3.30.** Produtos esperados para o sistema de reações proposto. M = Te ou metais de transição ..... 62

- Figura 3.31.** Projeção da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **13**. Duas moléculas do complexo estão presentes na unidade assimétrica, mas para facilitar a visualização, apenas uma é mostrada. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 63
- Figura 3.32.** Projeção da cela unitária monoclinica do composto **13**, com o diagrama de elementos de simetria extraído da *International Tables for Crystallography*. .... 63
- Figura 3.33.** Projeção de uma molécula do composto **13**, com ênfase ao espaço vazio na parte central do complexo. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza. .... 64
- Figura 3.34.** Projeção da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **14**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 66
- Figura 3.35.** Projeção ORTEP de parte da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **15**. A unidade assimétrica é formada por quatro fórmulas unitárias do composto. Os átomos de hidrogênio e alguns códigos de identificação dos átomos foram omitidos para maior clareza. .... 68
- Figura 3.36.** Projeção da parte catiônica do complexo **15**. Os átomos de hidrogênio e alguns códigos de identificação dos átomos foram omitidos para maior clareza. .... 69
- Figura 3.37.** Representação do esquema de numeração utilizado para identificar os átomos que fazem parte da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **15**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 69
- Figura 3.38.** Projeção parcial da estrutura do complexo **15**, evidenciando o ambiente de coordenação octaédrico distorcido para o átomo de níquel. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As linhas tracejadas indicam a continuidade do esqueleto molecular. .... 70
- Figura 3.39.** Projeção parcial da estrutura do complexo **15**, evidenciando o ambiente de coordenação para o átomo de telúrio(II), com geometria em "T". Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As linhas tracejadas indicam a continuidade do esqueleto molecular. .... 71
- Figura 3.40.** Projeção ORTEP da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **19**. Os átomos de hidrogênio e a maior parte dos códigos de identificação dos átomos foram omitidos para maior clareza. .... 73
- Figura 3.41.** Representação do esquema de numeração utilizado para identificar os átomos que fazem parte da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **19**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 74
- Figura 3.42.** Projeção parcial da estrutura do complexo **19**, evidenciando o ambiente de coordenação octaédrico distorcido para o átomo de níquel. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As linhas tracejadas indicam a continuidade do esqueleto molecular. .... 75
- Figura 3.43.** Projeção parcial da estrutura do complexo **19**, evidenciando o ambiente de coordenação para dois átomos de telúrio(II), com geometria em "T", evidenciando a ponte de iodo que conecta dois átomos de telúrio através de uma ligação secundária. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As linhas tracejadas mais fragmentadas indicam a continuidade do esqueleto molecular. .... 75
- Figura 4.1.** Esquema ilustrando o aparato experimental utilizado para a preparação do  $\text{TeCl}_4$ . .... 81
- Figura 4.2.** Esquema ilustrando o aparato experimental utilizado para a preparação do  $(\text{Ph}_3\text{Te})\text{Cl}$ . . 85

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.1.</b> Representação da metodologia empregada para a preparação de compostos do tipo <i>zwitterion</i> . .....	6
<b>Esquema 1.2.</b> Representação da metodologia empregada para a preparação de compostos contendo telúrio em diferentes formas funcionais. ....	6
<b>Esquema 2.1.</b> Principais rotas sintéticas para a preparação de diteluretos de diorganila via reagentes organometálicos. ....	9
<b>Esquema 2.2.</b> Rotas sintéticas para a preparação haletos de organiltelúrio(II) e (IV). ....	14
<b>Esquema 2.3.</b> Representação das rotas de síntese para compostos $R\text{TeCl}_3$ a partir de substratos aromáticos ativados e naftaleno. ....	15
<b>Esquema 2.4.</b> Rotas convencionais para a síntese de espécies aniônicas de $\text{Te}^{\text{II}}$ e $\text{Te}^{\text{IV}}$ . ....	16
<b>Esquema 2.5.</b> Representação de uma reação alquilação para a formação de um sal contendo cátion telurônio. ....	18
<b>Esquema 2.6.</b> Sequência de reações que levam à formação do cloreto de trifeniltelurônio. ....	19
<b>Esquema 2.7.</b> Reações para a preparação dos adutos de tiourea com derivados de telúrio(II). ....	24
<b>Esquema 2.8.</b> Reações para a preparação dos adutos de tiourea com derivados de telúrio(IV). ....	25
<b>Esquema 2.9.</b> Reação para a obtenção do <i>zwitterion</i> oxazolinico derivado do telúrio. ....	27
<b>Esquema 2.10.</b> Reação para a obtenção do <i>zwitterion</i> derivado do telúrio, a partir de reação com um composto do tipo dicetiminato de lítio. ....	29
<b>Esquema 2.11.</b> <i>Zwitterion</i> obtido através do acoplamento de $\text{TeCl}_4$ com um derivado da anilina. ....	29
<b>Esquema 3.1.</b> Representação esquemática da metodologia empregada para a preparação de compostos dos diteluretos de diorganila <i>p</i> -substituídos. ....	32
<b>Esquema 3.2.</b> Representação esquemática da metodologia empregada para a preparação de compostos do ditelureto de bis(4-piridila). ....	33
<b>Esquema 3.3.</b> Representação esquemática da estratégia idealizada para a tentativa de preparação dos <i>zwitterions</i> de interesse. ....	34
<b>Esquema 3.4.</b> Representação esquemática dos produtos de alquilação com $\text{MeI}$ obtidos a partir de diteluretos de diorganila aromáticos <i>p</i> -substituídos como reagentes. ....	35
<b>Esquema 3.5.</b> Estratégia idealizada para a tentativa de preparação dos <i>zwitterions</i> de interesse, através da derivação dos diteluretos de diorganila para os respectivos tri-iodetos de organiltelurenila. ....	39
<b>Esquema 3.6.</b> Representação esquemática para o método reacional utilizada para a reação do tri-iodeto de <i>p</i> -tiometil-feniltelúrio(IV) com iodeto de metila. ....	39
<b>Esquema 3.7.</b> Metodologia utilizada para a síntese do composto <b>5</b> . ....	43
<b>Esquema 3.8.</b> Metodologia utilizada para a acidificação do composto <b>4</b> e formação do <i>zwitterion</i> <b>6</b> . ....	46

<b>Esquema 3.9.</b> Metodologia utilizada para as reações de formação de polímeros de coordenação. M = Co, Ni, Mn, Cu; X = Cl. ....	49
<b>Esquema 3.10.</b> Metodologia utilizada para a preparação do composto <b>11</b> . ....	53
<b>Esquema 3.11.</b> Rota tradicional para a obtenção de benzoiltioureias. ....	59
<b>Esquema 3.12.</b> Produto esperado para o aduto entre uma benzoiltiureia e um haleto de organiteltúrio(II). ....	59
<b>Esquema 3.13.</b> Produto esperado para o aduto entre uma benzoiltiureia e um haleto de organiteltúrio(IV). ....	59
<b>Esquema 3.14.</b> Rota sintética idealizada para um sistema <i>one-pot synthesis</i> , baseado na diferença nas características eletrônicas dos derivados de telúrio ( <i>weak link approach</i> ). ....	60
<b>Esquema 3.15.</b> Desprotonação de uma benzoiltiureia, para facilitar a formação do anel quelato. ....	60
<b>Esquema 3.16.</b> Representação da rota reacional para a síntese do complexo <b>13</b> . ....	62
<b>Esquema 3.17.</b> Representação da rota reacional para a síntese do complexo <b>14</b> . ....	65
<b>Esquema 3.18.</b> Representação do equilíbrio existente em solução, quando espécies aniônicas de Te(IV) estão dissolvidas em meio coordenante. ....	67
<b>Esquema 3.19.</b> Rota reacional utilizada na preparação dos complexos <b>15 – 18</b> (M = Ni, Mn, Co, Cu). ....	67
<b>Esquema 3.20.</b> Rota reacional utilizada na preparação do complexo <b>19</b> . ....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E	átomo de calcogênio (S, Se, Te)
R	substituinte orgânico qualquer
R*	substituinte orgânico aromático com grupamento ativante
Ar	substituinte orgânico aromático qualquer
X, X <sup>-</sup>	átomo de halogênio (Cl, Br, I); íon haleto (Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> )
Y, Y <sup>-</sup>	ânion qualquer
Q, Q <sup>+</sup>	cátion qualquer
Me	substituinte orgânico metila
Mes	substituinte orgânico mesitila (2,4,6-trimetil-fenila)
Mes*	substituinte orgânico 2, 6-dimetóxi-fenila
Ph	substituinte orgânico fenila
Py	Piridina
Py'	substituinte 4-piridila (4-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N·)
Tol	4-metil-fenil (4-toluil)
t.u.	tioureia
e.t.u.	etilenotioureia
t.m.t.u.	tetrametiltioureia
L	ligante da classe da tioureia ou trifenilfosfina
L'	base derivada do composto <b>12</b> , por remoção dos prótons N–H
H <sub>2</sub> L'	<i>N',N',N''',N'''</i> -tetraetil- <i>N,N'</i> -piridina-2,6-dicarbonil-bis-tioureia, composto <b>12</b>
THF	Tetraidrofurano
DMSO	Dimetilsulfóxido
s	singleto
d	dubleto
f	intensidade fraca
m	intensidade média
F	intensidade forte
δ	deslocamento químico
ppm	parte por milhão
I.V.	infravermelho
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

ORTEP *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program*

VSEPR Sigla inglesa para *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, método de determinação da geometria molecular pelo modelo de repulsão do par eletrônico não compartilhado na camada de valência

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	1
1.2 Introdução .....	2
1.2 Objetivos .....	6
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
2.1 Aspectos Gerais .....	8
2.2 Monoletos de organiteltúrio(II) – RTeX, trialetos de organiteltúrio(IV) – RTeX <sub>3</sub> , e seus ânions derivados .....	14
2.3 Halletos de triorganitelturônio – (R <sub>3</sub> Te)X .....	18
2.4 Teltúrio em diferentes formas funcionais e complexos com derivados de tiourea .....	20
2.5 Compostos do tipo <i>zwitterion</i> contendo teltúrio .....	26
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
3.1 Aspectos gerais .....	32
3.2 Bloco I – Experimentos para a produção de <i>zwitterions</i> .....	32
3.2.1 Metodologia e estratégia de ação .....	32
3.2.2 Apresentação e discussão dos resultados .....	33
3.3 Bloco II – Experimentos envolvendo benzoiltioureas .....	58
3.3.1 Metodologia e estratégia de ação .....	58
3.3.2 Apresentação e discussão dos resultados .....	62
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	77
4.1 Aspectos gerais .....	78
4.1.1 Análise elementar .....	78
4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H e <sup>125</sup> Te .....	78
4.1.3 Espectroscopia por difração de raios-X em monocristal .....	78
4.1.4 Espectroscopia de infravermelho .....	79
4.1.5 Espectrometria de massas .....	79
4.2 Procedimentos experimentais .....	79
4.2.1 Síntese dos reagentes de partida .....	79
4.2.1.1 Síntese do ditelureto de difenila — (PhTe) <sub>2</sub> .....	79
4.2.1.2 Síntese do tetracloreto de teltúrio — TeCl <sub>4</sub> .....	80

4.2.1.3 Síntese do tetrabrometo de telúrio — $\text{TeBr}_4$ .....	81
4.2.1.4 Síntese de brometo de feniltelúrio(IV) — $\text{PhTeBr}_3$ .....	81
4.2.1.5 Síntese de ditelureto de bis-4-piridila — $(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Te}_2$ .....	82
4.2.1.6 Síntese de iodeto de 4-piridiltelúrio(IV) — $\text{Py}'\text{TeI}_3$ .....	82
4.2.1.7 Procedimento geral para a síntese dos diteluretos substituídos — $[\textit{p}\text{-MeS}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}]_2$ e $[\textit{p}\text{-Me}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}]_2$ .....	83
4.2.1.8 Síntese de iodeto de 4-tiometil-feniltelúrio(IV) — $[\textit{p}\text{-MeS}(\text{C}_6\text{H}_4)]\text{TeI}_3$ .....	84
4.2.1.9 Síntese do cloreto de trifeniltelurônio — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{TeCl}$ .....	84
4.2.1.10 Síntese de iodeto de trifeniltelurônio — $(\text{Ph}_3\text{Te})\text{I}$ .....	85
4.2.1.11 Síntese de dicloreto de 2,6-dicarbonilpiridina — $2,6\text{-(COCl)}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$ .....	85
4.2.1.12 Síntese de <i>N,N</i> -dietiltiourea — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$ .....	86
4.2.1.13 Síntese de <i>N', N', N''', N'''</i> -tetraetil- <i>N,N''</i> -piridina-2,6-dicarbonil-bis(tiourea) (ligante $\text{H}_2\text{L}'$ , composto <b>12</b> ) .....	87
4.2.2 Síntese dos produtos de interesse .....	87
4.2.2.1 Procedimento geral para a síntese dos compostos salinos <b>1</b> e <b>2</b> — $\textit{p}\text{-[Me}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeMe}_2]\text{I}$ e $\textit{p}\text{-[MeS}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeMe}_2]\text{I}$ .....	87
4.2.2.2 Síntese do composto <b>3</b> — $\textit{p}\text{-MeS}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeMeI}_2$ .....	88
4.2.2.3 Síntese do <i>zwitterion</i> <b>5</b> — $\text{MePy}'\text{TeI}_2$ .....	89
4.2.2.4 Síntese do <i>zwitterion</i> <b>6</b> — $\text{HPy}'\text{TeCl}_2$ .....	89
4.2.2.5 Síntese do complexo <b>7</b> — $\{[\text{Co}(\text{Py}'_2\text{Te}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{Py}'_2\text{Te}_2\}_n$ .....	90
4.2.2.6 Síntese do complexo <b>11</b> — $(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{Py}'\text{TeI}_4]$ .....	91
4.2.2.7 Síntese do composto <b>13</b> - Reação de $\text{TeBr}_4$ com o ligante <b>12</b> ( $\text{H}_2\text{L}$ ) — $[\text{Te}(\text{H}_2\text{L}')\text{Br}_2]$ .....	92
4.2.2.8 Síntese do composto <b>14</b> - Reação de $\text{PhTeBr}_3$ com o ligante <b>12</b> — $[\text{PhTe}(\text{H}_2\text{L})][\text{PhTeBr}_4]$ .....	93
4.2.2.9 Procedimento geral para a síntese dos complexos do ligante <b>12</b> contendo telúrio e metais de transição (complexos <b>15–18</b> ) — $[\text{MPhTe}(\text{L}')_2][\text{PhTeBr}_4]$ .....	93
4.2.2.10 Síntese do complexo <b>19</b> — $[\text{Ni}(\text{L}')_2(\text{PhTe})_4\text{I}_2]$ .....	95

<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>100</b>
<b>5.1 Conclusões .....</b>	<b>101</b>
<b>5.2 Perspectivas .....</b>	<b>102</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO: DADOS ESPECTROSCÓPICOS .....</b>	<b>110</b>

---

---

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

---

---

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 Introdução

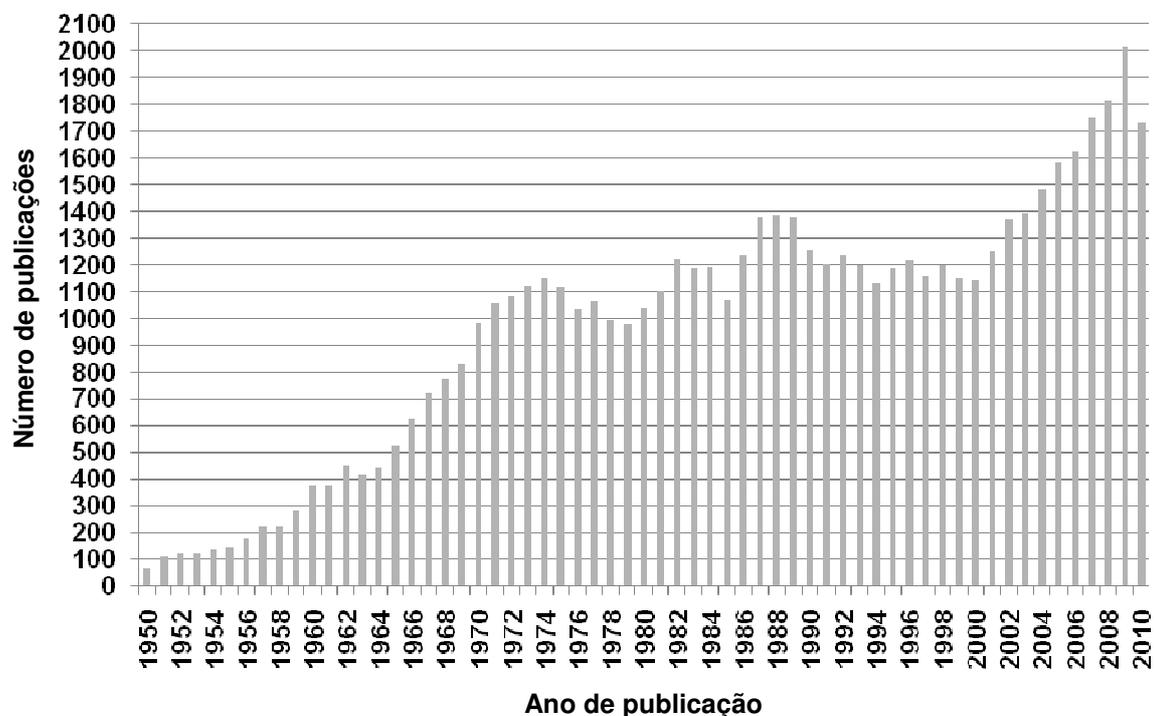
O telúrio é o quarto elemento da família dos calcogênios, tendo sido descoberto em 1783 por Franz von Reichstein, na região da Transilvânia. Seu nome é oriundo da palavra latina *tellus*, que significa terra, por ser encontrado principalmente na crosta terrestre, comumente associado a minérios do grupo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

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

No Brasil, a Química de telúrio teve seu início em 1933, quando o professor alemão Heinrich Rheinboldt iniciou suas atividades na recém-formada Universidade de São Paulo - USP. O Prof. Rheinboldt publicou um importante artigo de revisão sobre a preparação e reatividade de compostos orgânicos de telúrio no *Houben-Weyl-Methoden der Organischen Chemie*, Vol. IX, em 1955. A partir do trabalho pioneiro de Rheinboldt, seguido por Nicola Petragnani<sup>3</sup>, Marcelo de Moura Campos<sup>4</sup>, Geraldo Vicentini<sup>5</sup>, entre outros, diversos grupos de pesquisa foram criados para estudar a Química Orgânica desse elemento. O nosso país se tornou um referencial a nível internacional no desenvolvimento de derivados orgânicos de telúrio e na sua aplicação, principalmente em síntese orgânica.<sup>6</sup> O grupo da USP, liderado por Nicola Petragnani, conseguiu sistematizar metodologias de preparo desses materiais e, com isso, consolidou um novo ramo de pesquisa no Brasil: a química dos compostos orgânicos de telúrio.<sup>7</sup>

Logo em seguida, começaram a surgir as primeiras aplicações dos derivados de telúrio, como: intermediários químicos para a introdução ou modificação de

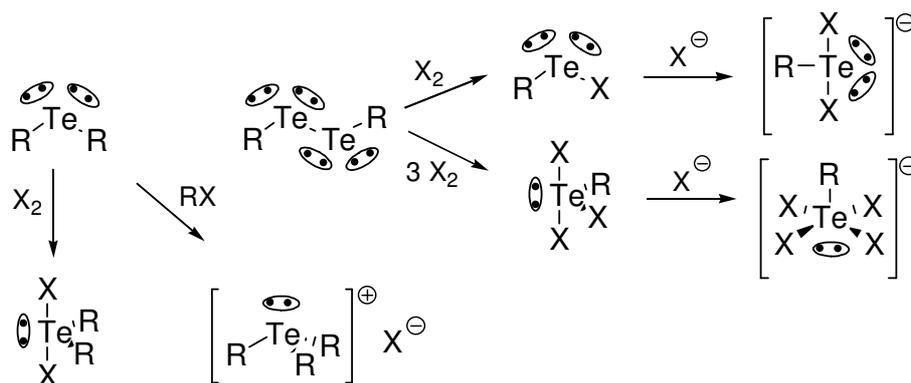
grupos funcionais, e na ciência dos materiais, como, por exemplo, no preparo de semicondutores, e na fabricação de sistemas de transferência de imagens.<sup>8</sup> Atualmente, as principais aplicações industriais do telúrio são voltadas à metalurgia, como aditivo para aumento da tenacidade do aço (60% do telúrio produzido), compostos químicos diversos (25%) e dispositivos termo- e fotoelétricos (8%). Essa variedade de aplicações tornou a química de telúrio objeto de estudo dos mais importantes centros de pesquisa mundiais, colocando o Brasil num cenário de destaque internacional no âmbito da Química, devido ao seu pioneirismo na pesquisa desses compostos. A Figura 1.1 traz um gráfico representando a evolução do número de publicações contendo o elemento telúrio nos últimos 60 anos.



**Figura 1.1.** Gráfico que traz uma amostra da evolução do número de publicações descrevendo compostos derivados de telúrio. Dados obtidos através de pesquisa usando o programa *SciFinder Scholar*, tendo como palavra-chave “*tellurium*”, no dia 28 de janeiro de 2011, às 14 h 30 min.<sup>9</sup>

Esta variedade de aplicações dos derivados de telúrio advém das propriedades peculiares deste elemento: o telúrio encontra-se numa região “especial” da tabela periódica, na qual os não-metais vão gradativamente perdendo suas características, até aparecerem os primeiros indícios de caráter metálico. Esta diferença de comportamento químico é bem pronunciada na família dos calcogênios, na qual oxigênio e enxofre são não-metais típicos, selênio e telúrio apresentam propriedades intermediárias, e polônio apresenta caráter metálico.

Estas características, aliadas ao tamanho relativamente grande dos átomos do elemento, permite ao telúrio “acomodar” tanto cargas positivas como negativas e, desse modo, é possível a obtenção de derivados de telúrio com características tanto eletrofílicas como nucleofílicas. Além disso, o telúrio pode exibir diferentes estados de oxidação e números de coordenação, o que permite a existência de diversos arranjos estruturais para seus derivados (Figura 1.2).<sup>10</sup>



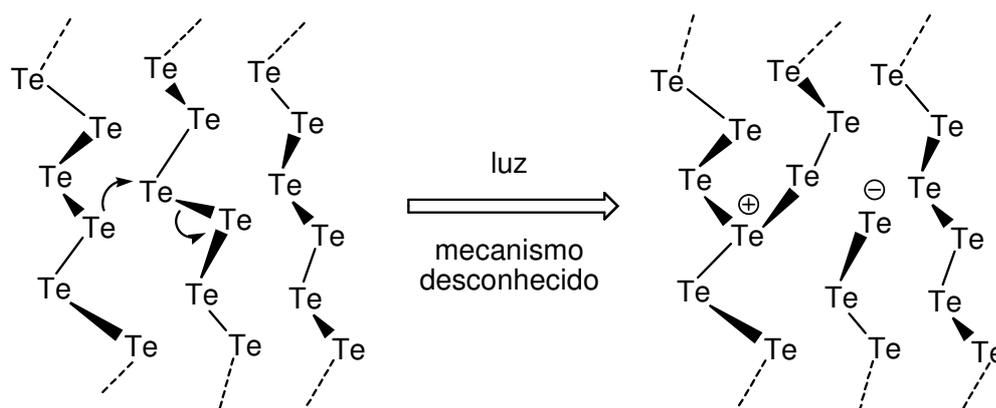
**Figura 1.2.** Representação das formas funcionais mais comuns encontradas para os derivados orgânicos de telúrio. Na figura, R é um substituinte orgânico e X, um halogênio. Os teluretos de diorganila ( $R_2Te$ ) – também conhecidos como teluroéteres – e os diteluretos de diorganila ( $R_2Te_2$ ) servem como materiais de partida para os demais derivados. Os pares de elétrons não-ligantes estão representados na forma de uma elipse com dois pontos inscritos.

Apesar da importância tecnológica que os derivados inorgânicos de telúrio apresentam, principalmente àquela relacionada às áreas de semicondutores, *quantum dots*, etc., a investigação de compostos desse elemento em nível nacional, na área de Química Inorgânica, foi deixada em segundo plano, pois o que se observa mais comumente é a geração *in situ* dos derivados de telúrio, sua ação como agente intermediário químico, e posterior remoção, para liberação do derivado orgânico de interesse. A grande vantagem do uso do telúrio na Química Orgânica Preparativa reside na relativa facilidade da ruptura da ligação C–Te (vide Tabela 1.1), de modo a permitir a troca de grupo funcional ou mesmo o aumento da cadeia carbônica.<sup>2, 6</sup>

**Tabela 1.1.** Energias de ligação E–C e E–E, em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para os compostos de fórmula geral  $(\text{PhE})_2$ .<sup>2</sup>

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

O atual interesse no estudo dos derivados de telúrio é devido a sua utilidade como modelo para o entendimento das reações de separação de cargas que ocorrem no processo reprográfico (fotocópia de imagens). Nestes processos, as cargas residuais, responsáveis pela produção de imagens, são geradas pela ação da luz sobre ligas “ricas” em Se ou Te elementar, na forma amorfa. Essas cargas são atribuídas à formação de cátions telurônio e íons telurato no estado sólido, através de um mecanismo que permanece desconhecido (Figura 1.3).<sup>11</sup>



**Figura 1.3.** Esquema representando a separação de cargas que ocorre no telúrio amorfo presente nos dispositivos de máquinas reprográficas, evidenciando a separação de cargas, com geração de cátions telurônio e ânions telurato (adaptado de 11).

Dessa maneira, o desenvolvimento de técnicas para a preparação de novos compostos “ricos” em telúrio, ou seja, compostos que apresentam mais de um átomo de telúrio por unidade formal, e em diferentes estados de oxidação, é uma linha de pesquisa que deve ser explorada devido à potencial aplicação destes compostos como materiais óticos ou semicondutores. Nas últimas décadas, a Química Estrutural tem sido objeto de grande interesse, produzindo um número crescente de publicações a cada ano. Os derivados de telúrio ocupam posição de destaque nesse campo, servindo como “compostos-modelo” devido aos diversificados arranjos que apresentam no estado sólido, sendo capazes de formar desde moléculas discretas até extensas redes supramoleculares.<sup>12</sup>

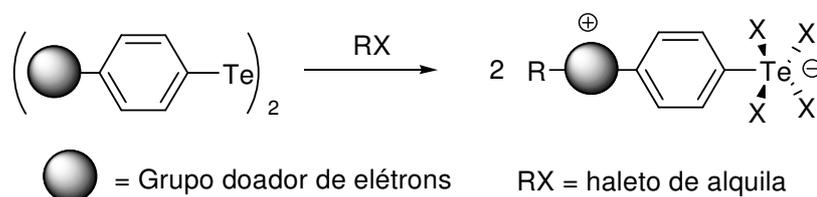
Neste contexto, este trabalho ateu-se em explorar métodos de preparo e caracterização de derivados de telúrio que contém este elemento em diferentes estados de oxidação no mesmo composto, a fim de averiguar a influência de cada espécie de telúrio no arranjo estrutural destes produtos, bem como a obtenção de derivados desse elemento que contenham separação interna de cargas, compostos conhecidos como *zwitterions*.<sup>13</sup>

## 1.2 Objetivos

Na tentativa de contribuir para o avanço da Química Estrutural dos derivados de telúrio, foram priorizados os seguintes objetivos:

1- Sintetizar compostos que apresentem espécies de telúrio com diferentes funções químicas, apropriadas para a formação de complexos e *zwitterions* (Esquema 1.1);

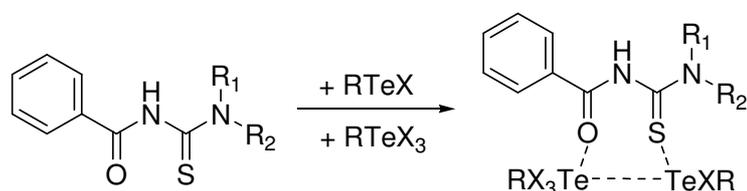
**Esquema 1.1.** Representação esquemática da metodologia empregada para a preparação de compostos do tipo *zwitterion*.



2- Caracterizar estes compostos através da técnica de difração de raios X em monocristal, bem como através de outras metodologias analíticas apropriadas para cada composto;

3- Sintetizar complexos que contenham átomos de telúrio com diferentes estados de oxidação, a partir do uso de ligantes do tipo benzoiltioureia, e avaliar a influência de cada espécie de telúrio no arranjo estrutural dos compostos sólidos (vide Esquema 1.2);

**Esquema 1.2.** Representação da metodologia empregada para a preparação de compostos contendo telúrio em diferentes formas funcionais.



4- A partir dos dados cristalográficos, avaliar a existência e o grau de extensão das ligações secundárias e analisar a ocorrência, ou não, de associações supramoleculares, através de interações intermoleculares.

---

---

**CAPÍTULO 2**  
**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

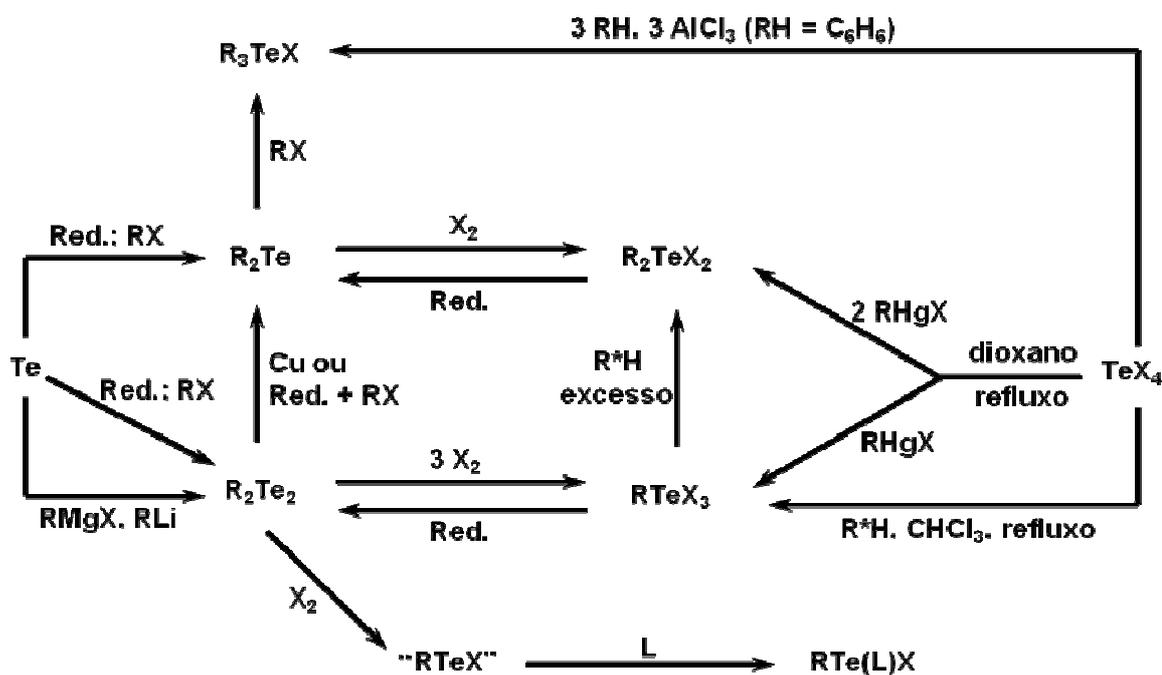
---

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aspectos Gerais

O telúrio é um elemento que tem a capacidade de apresentar vários estados de oxidação (-II, 0, I, II, IV e VI são os mais comuns), e também é possível a existência de diversos números de coordenação para esse elemento (de 2 até um máximo de 8, no caso do  $\text{TeF}_8^{2-}$ ), o que proporciona uma grande diversidade estrutural para os seus derivados.<sup>10, 14</sup>

As rotas sintéticas mais usadas para a preparação de compostos derivados do telúrio comumente envolvem o uso do elemento na forma de pó, ou então, o uso de  $\text{TeCl}_4$ . A Figura 2.1 sumariza estas rotas, mostrando também a capacidade de inter-conversão entre as diferentes espécies de telúrio.<sup>2, 15</sup>



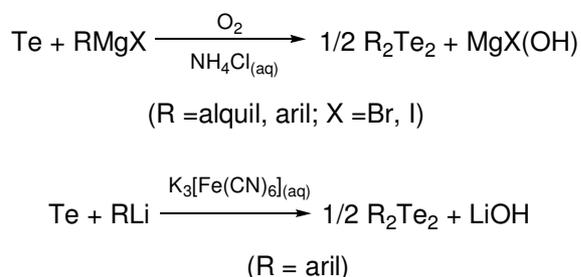
**Figura 2.1.** Resumo das principais rotas sintéticas encontradas para o preparo dos derivados de telúrio. Dois pontos devem ser destacados: telúrio elementar pode ser usado como material de partida e, os diteluretos de diorganila –  $\text{R}_2\text{Te}_2$  – servem como precursores para praticamente todos os outros derivados. Legenda: R = grupamento orgânico qualquer; R\* = grupamento aromático com substituinte ativante; X = halogênio ( $\text{X}_2$  também equivale a  $\text{SOCl}_2$ ); L = base de Lewis (fosfinas ou tioureias); Red. = agente redutor; exemplos:  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dióxido de tioureia.<sup>2, 15</sup>

Os diteluretos de diorganila –  $\text{R}_2\text{Te}_2$  – configuram a mais importante classe de compostos de telúrio, pois servem como precursores para quase todos os outros

derivados orgânicos de telúrio conhecidos. Além disso, quando R é um grupamento aromático, estes compostos são sólidos estáveis e não apresentam mau cheiro, de modo que podem ser armazenados por longo período, se não forem expostos diretamente à luz. Entretanto, quando em solução, podem sofrer oxidação ou decomposição fotoquímica, além de se apresentarem termicamente sensíveis, quando há um substituinte doador de elétrons (base de Lewis) no anel aromático.<sup>2, 15</sup>

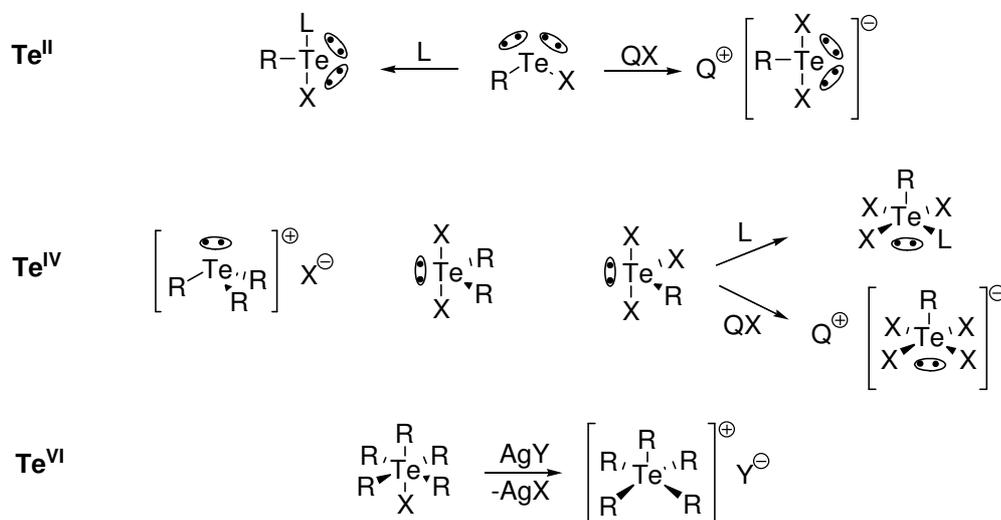
A reação de telúrio em pó com reagentes de Grignard ou organilítio consiste no método mais utilizado para a obtenção de derivados aromáticos de telúrio. As rotas sintéticas envolvendo os compostos de lítio são recomendadas para os derivados de telúrio que contêm substituintes ativantes, do tipo base de Lewis, no anel aromático (principalmente para grupamentos amino).<sup>16</sup> Após o consumo do telúrio, o sistema é exposto ao ar por algumas horas, ou colocado em contato com um agente oxidante para a formação do respectivo  $R_2Te_2$ , que é extraído em fase orgânica e depois isolado na forma sólida, cuja coloração típica varia de vermelho a vermelho-escuro.<sup>15</sup> O Esquema 2.1 representa estas duas rotas.

**Esquema 2.1.** Principais rotas sintéticas para a preparação de diteluretos de diorganila *via* reagentes organometálicos.<sup>2, 15, 16</sup>



Dentre os derivados de telúrio, os haletos de organitelúrio são os que conseguem exibir a maior variedade estrutural. Os haletos de organitelúrio mais comuns apresentam o átomo de telúrio nos estados de oxidação (II) e (IV);<sup>2, 10</sup> alguns raros exemplos de compostos desse tipo exibem o estado de oxidação (VI).<sup>17</sup> Esses compostos apresentam fórmula geral  $\text{RTeX}$  ou  $\text{RTe(L)X}$ , no caso dos derivados de telúrio(II), e as fórmulas  $\text{RTeX}_3$ ,  $\text{R}_2\text{TeX}_2$  e  $\text{R}_3\text{TeX}$ , no caso dos compostos de telúrio(IV) (R = substituinte orgânico, X = halogênio, L = base de Lewis).<sup>2, 10</sup> A Figura 2.2 traz uma representação das diferentes formas para  $\text{Te}^{\text{II}}$  e  $\text{Te}^{\text{IV}}$ . Nos últimos anos, a busca por novos haletos de organitelúrio têm recebido grande destaque, pois se acredita que um profundo entendimento das forças intra-

ou intermoleculares, presentes na estrutura destes compostos, é fundamental para o progresso da engenharia de cristais.<sup>18</sup>



**Figura 2.2.** Esquema representando os diferentes haletos de organiteltúrio conhecidos. Os pares de elétrons não-ligantes estão representados na forma de uma elipse com dois pontos inscritos. (R = substituinte orgânico, X = halogênio, L = base de Lewis, Q = cátion, Y = ânion permutável)<sup>2, 10, 17</sup>

As estruturas no estado sólido dos haletos de organiteltúrio são muito interessantes, devido a ocorrência de ligações secundárias telúrio-halogênio (Te...X). Em 1972, Nathaniel Alcock apresentou, pela primeira vez, o conceito de ligações secundárias, para explicar a ocorrência de certos arranjos estruturais do estado sólido. Segundo Alcock, caracterizam-se como ligações secundárias as distâncias interatômicas cujos valores numéricos são maiores do que a soma dos raios covalentes e menores do que a soma dos raios de van der Waals.<sup>19</sup> A Tabela 2.1 traz valores de raios covalentes e de van der Waals para elementos selecionados.

**Tabela 2.1.** Raios covalentes (ligação simples) e raios de van der Waals, com valores dados em Å, para alguns elementos selecionados (adaptado da ref. 19).

	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
$r_{cov}$	0,70	0,66	0,64
$r_{vdW}$	1,55	1,52	1,47
	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
$r_{cov}$	1,10	1,04	0,99
$r_{vdW}$	1,80	1,80	1,75
	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>
$r_{cov}$	1,18	1,14	1,10
$r_{vdW}$	1,85	1,90	1,85
	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>
$r_{cov}$	1,36	1,32	1,28
$r_{vdW}$	2,05	2,06	1,98

A Tabela 2.2 traz os valores encontrados para a soma dos raios covalentes e para a soma dos raios de van der Waals, calculados a partir dos valores apresentados na Tabela 2.1, e utilizados para a discussão das ligações secundárias existentes entre os átomos de telúrio e os de halogênios.

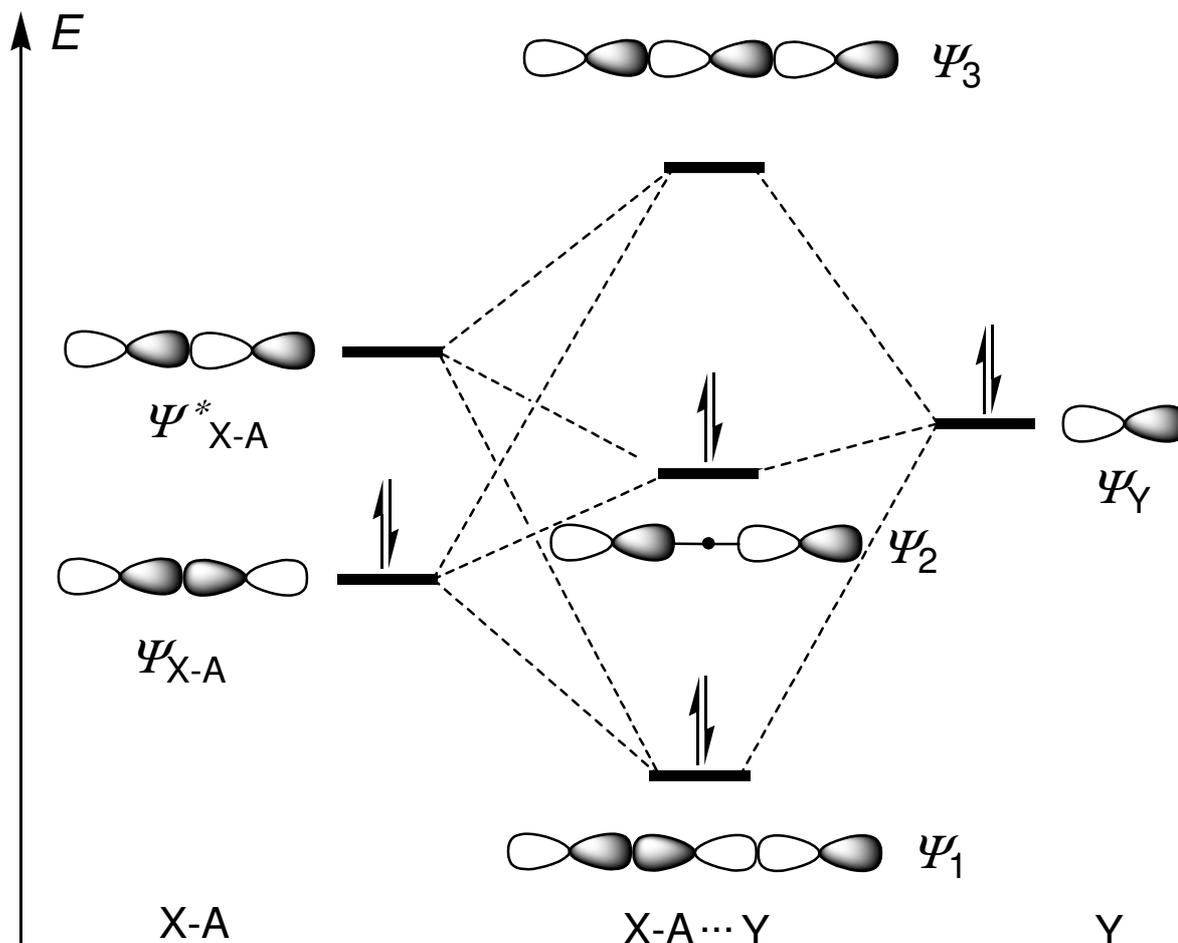
**Tabela 2.2.** Distâncias máximas possíveis para as ligações covalentes simples (Te–X) e as ligações secundárias (Te···X), entre telúrio e os halogênios selecionados, tendo como base os valores dos raios covalentes e de van der Waals listados na Tabela 2.1.

	Cl	Br	I
Te–X	2,31	2,42	2,60
Te···X	3,81	3,91	4,04

Essas interações são bem mais fracas do que as ligações covalentes e coordenativas, mas fortes o suficiente para desempenhar um papel fundamental na determinação de estruturas no estado sólido. As ligações secundárias podem ser intra- ou intermoleculares; no contexto da Química Supramolecular, de Jean-Marie Lehn, as ligações secundárias intermoleculares levam à formação de estruturas derivadas da “auto-montagem” e “auto-organização”, através da conexão entre moléculas discretas - que atuam como blocos de construção, denominados tectons - produzindo supermoléculas ou arranjos supramoleculares poliméricos, tanto em sistemas inorgânicos como organometálicos.<sup>20</sup>

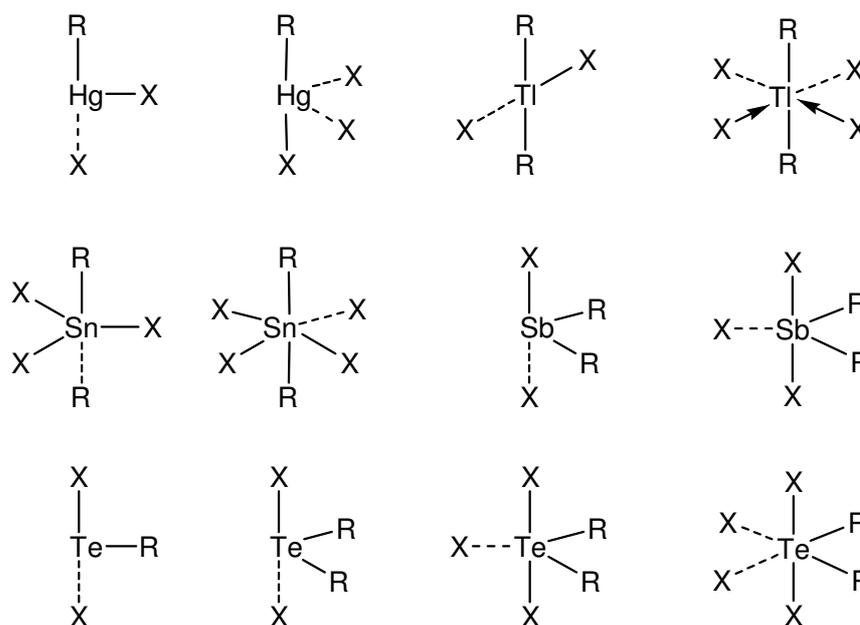
As ligações secundárias, na maioria das vezes, se apresentam na forma de um arranjo *quasi*-linear de um sistema de três centros X–A···Y, no qual X–A consiste numa ligação covalente comum e A···Y é uma interação mais fraca, caracterizada como ligação secundária. Nos sistemas mais simples, os átomos X e Y têm a mesma natureza.

A ligação secundária pode ser descrita como um modelo de interação do tipo três centros – quatro elétrons (3c-4e<sup>-</sup>). Nesse tipo de sistema, considera-se que a ligação secundária seja originada da interação de um orbital preenchido com par de elétrons da espécie Y, com o conjunto de orbitais moleculares oriundos da ligação covalente X–A, resultando numa interação ligante. A Figura 2.3 representa o esquema de orbitais originados da ligação secundária X–A···Y.



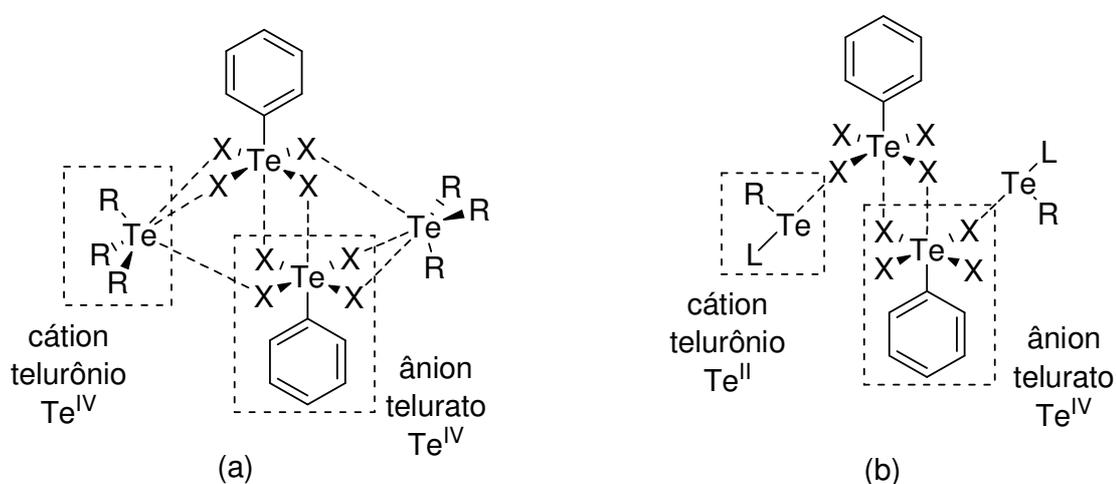
**Figura 2.3.** Esquema representando o diagrama de orbitais moleculares proposto para um sistema X-A...Y, através da aproximação da molécula X-A e do doador Y, que corresponde à formação da ligação secundária A...Y:  $\Psi_{X-A}$  = função de onda do orbital ligante X-A,  $\Psi_{X-A}^*$  = função de onda do orbital antiligante X-A,  $\Psi_Y$  = função de onda do orbital atômico do doador Y,  $\Psi_1$  = função de onda do orbital ligante da ligação secundária,  $\Psi_2$  = função de onda do orbital não-ligante,  $\Psi_3$  = função de onda do orbital antiligante. (X, A, Y = qualquer elemento representativo) (Adaptado da ref. 20).

A formação de ligações secundárias ocorre principalmente nos elementos representativos mais pesados, podendo ser interações homonucleares ou heteronucleares, nas quais comumente um dos elementos é um halogênio. A Figura 2.4 traz uma representação dos téctons mais comuns para a construção de estruturas supramoleculares através de ligações secundárias, evidenciando o comportamento dos elementos representativos mais pesados, mostrando que tanto elementos metálicos como não-metálicos são capazes de formar tais interações. Através deste diagrama, pode-se perceber que os derivados halogenados de telúrio ocupam posição de destaque no âmbito da Química Estrutural, devido às variadas possibilidades de formação de ligações secundárias proporcionadas por esta classe de compostos.



**Figura 2.4.** Esquema representando alguns blocos de construção para a formação de ligações secundárias. A última linha traz em destaque os derivados halogenados de telúrio, em suas diferentes formas. (Adaptado da ref. 20)

Neste sentido, a pesquisa em nosso laboratório esteve dedicada à preparação e caracterização estrutural de derivados de haletos de organitелúrio<sup>21</sup> ou organiselênio,<sup>22</sup> com o desenvolvimento de rotas sistemáticas para a síntese de compostos que contém Te na forma de diferentes funções químicas (cátions “telurônio” e ânions “telurato” simultaneamente) e até mesmo compostos de valência mista.<sup>23</sup> A Figura 2.5 traz representações dessas classes de compostos.



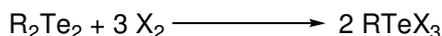
**Figura 2.5.** Representação esquemática dos compostos contendo telúrio em diferentes formas funcionais: (a) composto contendo  $\text{Te}^{\text{IV}}$  aniônico e catiônico simultaneamente; (b) composto contendo espécies de telúrio em diferentes estados de oxidação, cátion de  $\text{Te}^{\text{II}}$  e ânion de  $\text{Te}^{\text{IV}}$ .<sup>23</sup>

Nos subitens seguintes desta revisão bibliográfica, serão enfatizadas as classes de compostos derivados do telúrio que estão relacionadas diretamente com o trabalho desenvolvido nesta tese.

## 2.2 Monoaleto de organitелúrio(II) – RTeX, trialeto de organitелúrio(IV) – RTeX<sub>3</sub>, e seus ânions derivados

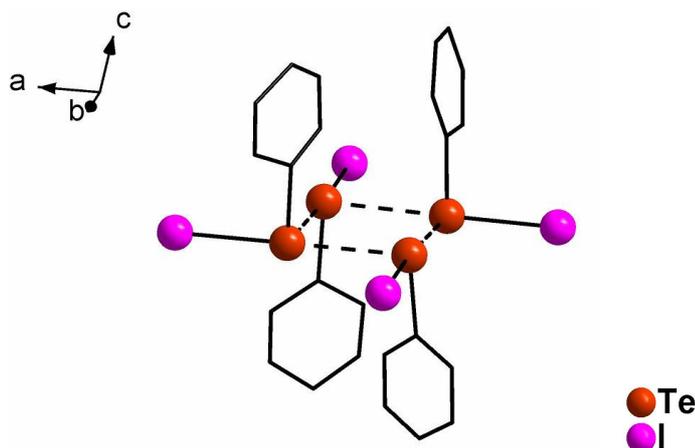
Tanto os monoaleto de organitелúrio(II) como os trialeto de organitелúrio(IV) podem ser obtidos pela clivagem oxidativa da ligação Te–Te de diteluretos de diorganila através de halogenólise (ou, no caso do cloro, com cloreto de tionila – SOCl<sub>2</sub>), como pode ser visto no Esquema 2.2.<sup>2, 10, 15</sup>

**Esquema 2.2.** Rotas sintéticas para a preparação haleto de organitелúrio(II) e (IV).<sup>2, 10, 15</sup>



(R = alquil, aril; X = Cl, Br, I)

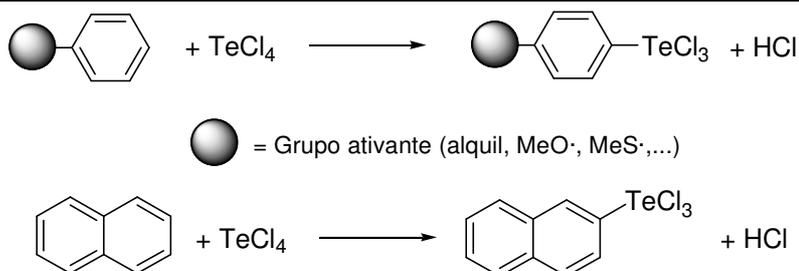
Entretanto, os monoaleto de organitелúrio(II) são espécies instáveis, difíceis de isolar, de tal maneira que o composto iodeto de  $\beta$ -naftil-telúrio(II) permaneceu por muitos anos como único exemplo desta classe de compostos. Apesar dessa instabilidade intrínseca, esses compostos podem ser gerados *in situ*, sendo rapidamente capturados por um ligante ou substrato orgânico de interesse. Em 1999, o iodeto de feniltelúrio(II) foi isolado e caracterizado por difração de raios X em monocristal. No estado sólido, este composto se apresenta na forma de um tetrâmero, conforme representado na Figura 2.6.<sup>24</sup>



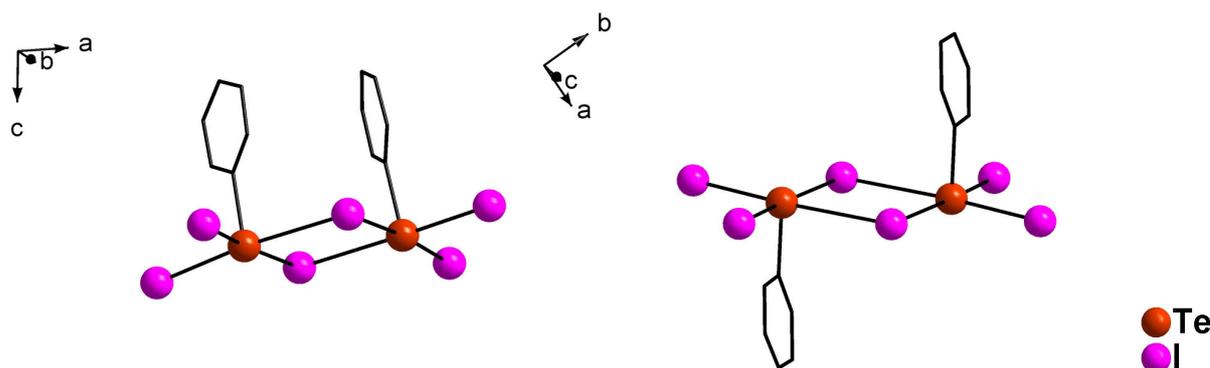
**Figura 2.6.** Projeção da unidade assimétrica para a estrutura cristalina do composto PhTeI. Esse composto se apresenta na forma tetramérica no estado sólido.<sup>24</sup>

Alternativamente, naftaleno ou substratos aromáticos com substituintes doadores de elétrons podem servir de reagente de partida para espécies  $R\text{TeX}_3$ , através de sua reação com tetracloreto de telúrio,  $\text{TeCl}_4$ , fornecendo o produto *para*-substituído (Esquema 2.3). Espécies como haletos de organílmércúrio(II) –  $\text{RHgX}$  – também reagem com haletos inorgânicos de telúrio –  $\text{TeX}_4$  – para produzir  $R\text{TeX}_3$  e  $\text{HgX}_2$ , mas esta rota está em desuso em virtude da elevada toxicidade dos compostos orgânicos de mercúrio.<sup>2, 15</sup>

**Esquema 2.3.** Representação das rotas de síntese para compostos  $R\text{TeCl}_3$  a partir de substratos aromáticos ativados e naftaleno.<sup>2, 15</sup>



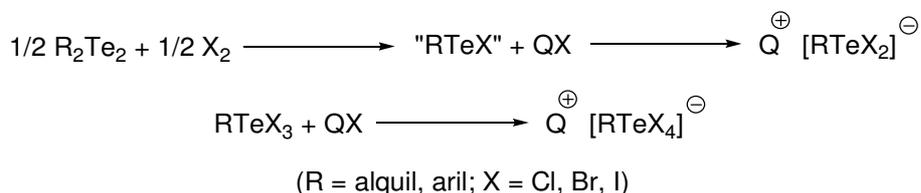
Os trialeto de organítelúrio(IV) ocorrem de forma associada no estado sólido, formando desde estruturas poliméricas a dímeros discretos, como visto na Figura 2.7, através do compartilhamento de átomos de halogênio entre as unidades distintas. Para cada átomo de telúrio é observada a geometria de pirâmide de base quadrada, uma vez que o telúrio(IV) nestas espécies apresenta um par de elétrons não-ligantes estereoquimicamente ativo, como o previsto pelo método VSEPR.<sup>10</sup>



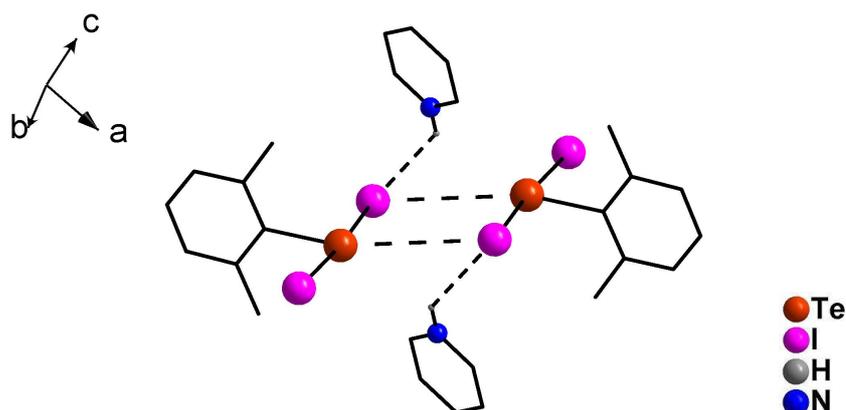
**Figura 2.7.** Projeção das unidades assimétricas das estruturas cristalinas possíveis do composto  $\text{PhTeI}_3$ . Nas duas formas do composto, não ocorrem ligações secundárias  $\text{Te}\cdots\text{I}$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>25</sup>

Tanto espécies  $\text{RTeX}$  como  $\text{RTeX}_3$  podem dar origem a ânions através da reação direta de  $\text{RTeX}$  (gerado *in situ*) ou  $\text{RTeX}_3$  com um composto iônico do tipo  $\text{Q}^+\text{X}^-$ , no qual  $\text{Q}^+$  é um cátion derivado, mais comumente, de piridônio, amônio, fosfônio ou arsônio, ou também um cátion de metal alcalino;  $\text{X}^-$  é um íon haleto. Ambos os métodos estão resumidos no Esquema 2.4.<sup>2, 15</sup>

**Esquema 2.4.** Rotas convencionais para a síntese de espécies aniônicas de  $\text{Te}^{\text{II}}$  e  $\text{Te}^{\text{IV}}$ .<sup>2, 15</sup>

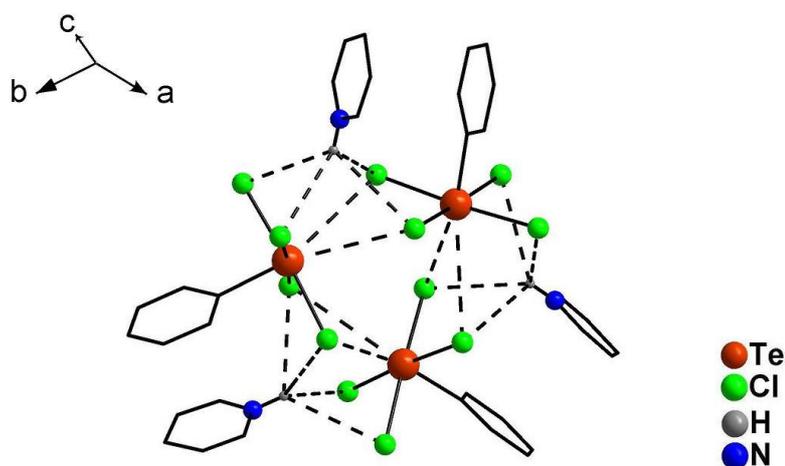


Os ânions  $[\text{RTeX}_2]^-$  apresentam geometria de "T", e são comumente estabilizados por cátions bastante volumosos. Como consequência do uso deste tipo de cátions, são poucos os exemplos que apresentam ligações secundárias.<sup>15</sup> Entretanto, quando o cátion planar piridônio é utilizado, os ânions se organizam aos pares através de ligações secundárias, que proporcionam uma geometria de coordenação quadrática, como é o caso do composto  $(\text{HPy})[\text{Mes}^*\text{TeI}_2]$  ( $\text{Mes}^* = 2,6$ -dimetil-fenil), cuja estrutura cristalina está representada na Figura 2.8.<sup>26</sup>



**Figura 2.8.** Projeção da estrutura cristalina do composto (HPy)[Mes\*TeI<sub>2</sub>], evidenciando as ligações secundárias Te...I e H...I. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto os pertencentes ao grupo NH. (Py = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N; Mes\* = 2,6-dimetil-fenil)<sup>26</sup>

As espécies [RTeX<sub>4</sub>]<sup>-</sup> têm por característica uma geometria de pirâmide de base quadrada, com os átomos de halogênio formando a base da pirâmide e o substituinte orgânico ocupando a posição apical. Quando o cátion Q<sup>+</sup> é volumoso, os ânions [RTeX<sub>4</sub>]<sup>-</sup> aparecem completamente isolados na estrutura. Entretanto, quando não há este bloqueio estérico, começam a ocorrer as ligações secundárias.<sup>2, 15</sup> As espécies [RTeX<sub>4</sub>]<sup>-</sup> são capazes de formar ligações secundárias de duas maneiras distintas: como receptoras de um átomo de halogênio, levando a um número de coordenação seis para o telúrio, ou atuando como doador de átomo de halogênio para a espécie vizinha. Ambas as maneiras ocorrem simultaneamente e resultam em uma geometria octaédrica distorcida, conforme mostra a Figura 2.9.<sup>27</sup>

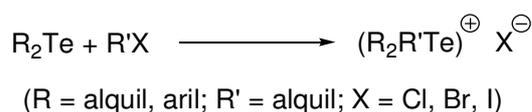


**Figura 2.9.** Projeção do composto (HPy)[PhTeCl<sub>4</sub>], representando as ligações secundárias (tracejadas). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto aquele que participa da ligação N-H. Py = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.<sup>27</sup>

### 2.3 Haletos de triorganiltelurônio – (R<sub>3</sub>Te)X

Os haletos de triorganiltelurônio, (R<sub>3</sub>Te)X, configuram uma das classes de compostos de telúrio mais antigas já conhecidas, tendo sido preparados pela primeira vez em 1865, por Cahours. Estes compostos são sólidos essencialmente iônicos, formados por íons discretos (R<sub>3</sub>Te)<sup>+</sup> e X<sup>-</sup>, sujeitos a reações de troca iônica, insolúveis em solventes apolares, mas solúveis em solventes como água, álcoois e DMSO.<sup>10</sup> A maneira clássica de obtenção dos haletos de triorganiltelurônio é através da reação entre teluretos de diorganila e haletos de alquila, que é exotérmica e fornece o produto na forma de precipitado (Esquema 2.5).<sup>2</sup>

**Esquema 2.5.** Representação de uma reação alquilação para a formação de um sal contendo cátion telurônio.<sup>2</sup>

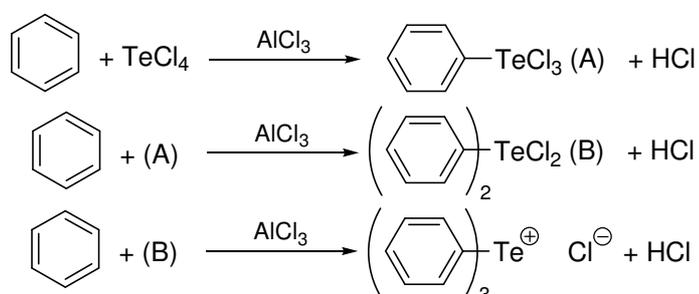


O preparo dos derivados triaril-substituídos é mais trabalhoso, exigindo condições mais enérgicas; são raros os exemplos nos quais os grupamentos aromáticos são diferentes, e ainda não sendo conhecidos triariltelurônios com os três substituintes diferentes.

Os sais que contêm os três substituintes aromáticos iguais podem ser preparados através da reação do substrato com TeCl<sub>4</sub> na presença de AlCl<sub>3</sub>, que atua como ácido de Lewis num mecanismo de substituição eletrofílica aromática similar ao da reação de Friedel-Crafts, porém, a quantidade de AlCl<sub>3</sub> deve ser estequiométrica (o processo não é catalítico). Não é exigência que o composto aromático de partida possua um substituinte ativante, como no preparo dos trialetos de organiltelúrio. Isto ocorre devido ao aumento da eletrofilicidade do telúrio, na presença do AlCl<sub>3</sub>, pois há a formação *in situ* da espécie [TeCl<sub>3</sub>][AlCl<sub>4</sub>], a qual contém o cátion [TeCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, que ataca o anel aromático de modo mais eficiente. No caso do cloreto de trifeniltelurônio, o próprio benzeno atua como solvente e substrato. Nesse caso, a reação só ocorre a uma taxa considerável quando TeCl<sub>4</sub> e AlCl<sub>3</sub> estão numa proporção de 1:3. A reação global pode ser interpretada como uma sequência de três reações de substituição eletrofílica aromática, em que cada

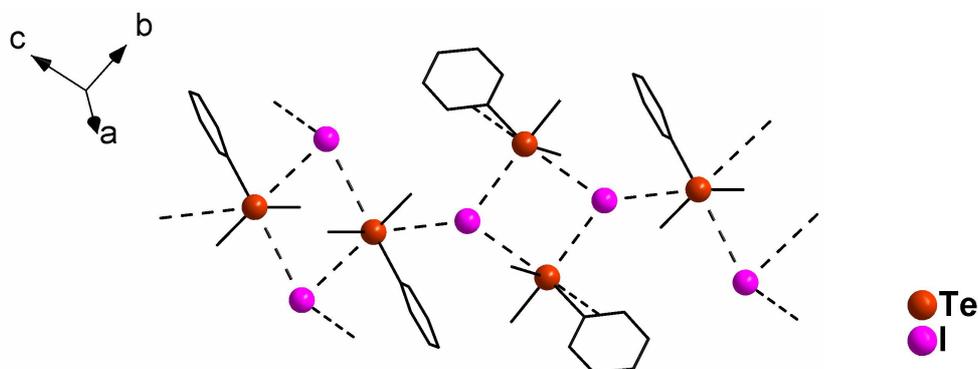
reação corresponde à inserção de um grupamento fenila no átomo de telúrio (Esquema 2.6).<sup>28</sup>

**Esquema 2.6.** Sequência de reações que levam à formação do cloreto de trifeniltelurônio.<sup>28</sup>



A partir das reações mencionadas e de reações de troca iônica, muitos sais derivados dos cátions triorganiltelurônio foram preparados, sendo os mais comuns os haletoes, sulfatos, nitratos e de alguns ânions complexos como  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  e  $[\text{AuCl}_4]^-$ .<sup>29</sup> Em todos os casos, a geometria primária de coordenação apresentada pelos cátions é trigonal piramidal, com um par de elétrons isolado completando a posição vacante do tetraedro.

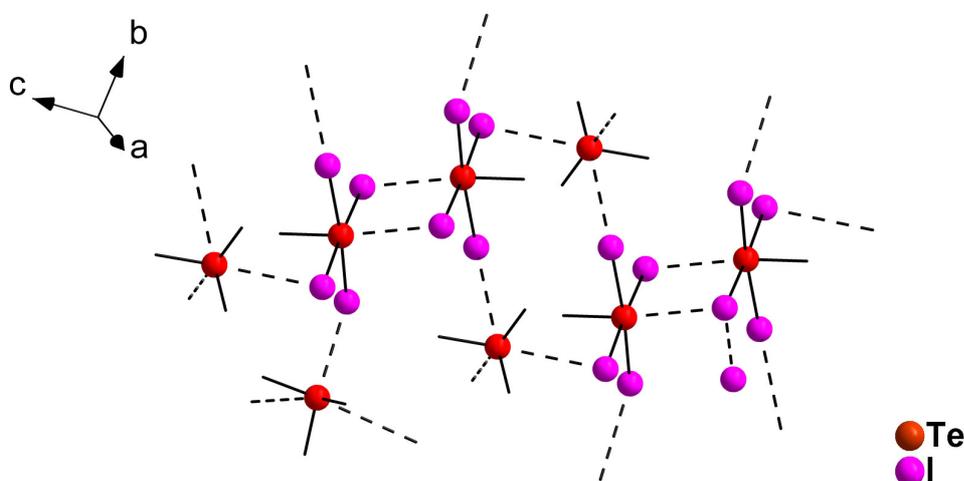
Entretanto, quando o contra-íon é capaz de permitir a formação de ligações secundárias, diversas outras geometrias de coordenação de esfera secundária são possíveis, tais como a observada para o composto  $(\text{Me}_2\text{PhTe})\text{I}$ , cuja projeção da estrutura cristalina aparece na Figura 2.10.<sup>30</sup> Essa capacidade de poder realizar diferentes tipos de ligações secundárias vem a conferir um caráter tectônico aos cátions triorganiltelurônio, pois as diferentes formas de ocorrência de ligações secundárias implicam diferentes arranjos estruturais.



**Figura 2.10.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Me}_2\text{PhTe})\text{I}$ , representando as ligações secundárias. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>30</sup>

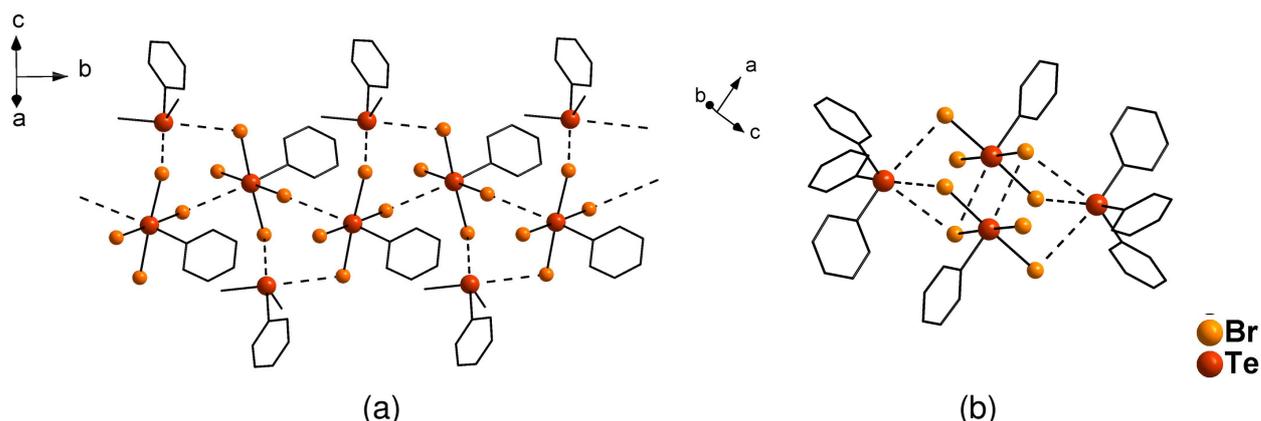
## 2.4 Telúrio em diferentes formas funcionais e complexos com derivados de tioureia

O primeiro exemplo de um composto contendo telúrio em diferentes formas funcionais simultaneamente foi o  $(\text{Me}_3\text{Te})[\text{MeTeI}_4]$ , que apresenta o cátion  $(\text{Me}_3\text{Te})^+$  e o ânion  $[\text{MeTeI}_4]^-$ , ambos  $\text{Te}^{\text{IV}}$  (Figura 2.11). Esse composto era obtido em mistura com  $\text{Me}_2\text{TeI}_2$ , a partir da reação de  $\text{Me}_2\text{Te}$  e  $\text{I}_2$ , e, justamente por conter duas formas funcionais diferentes de telúrio, é considerado um marco histórico na química deste elemento.<sup>31</sup> A partir das interações  $\text{Te}\cdots\text{I}$ , há a formação de uma rede polimérica bidimensional.



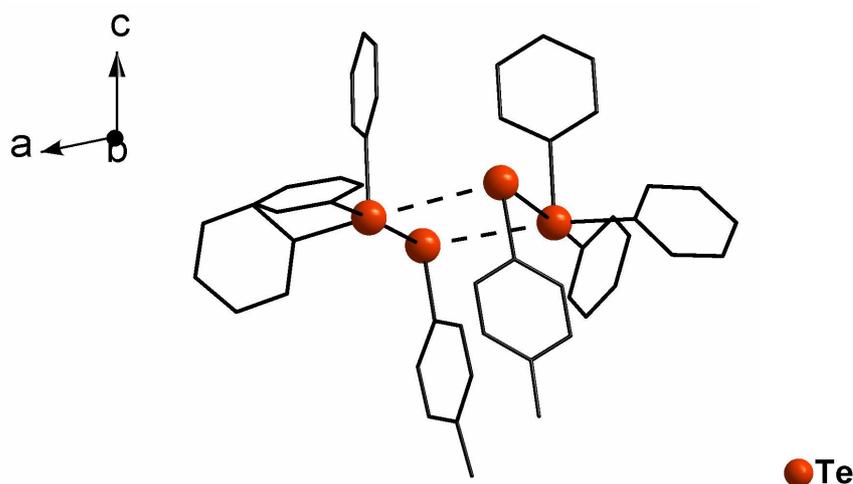
**Figura 2.11.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Me}_3\text{Te})[\text{MeTeI}_4]$ , o primeiro composto contendo cátion telurônio e íon telurato. As ligações secundárias estão representadas na forma tracejada. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>31</sup>

Os complexos do tipo  $(\text{R}_3\text{Te})[\text{RTeX}_4]$  e  $(\text{R}_3\text{Te})_2[\text{TeX}_6]$  são conhecidos desde 1973, tendo sido sintetizados pelos métodos descritos na seção 2.2 (vide Esquema 2.4), com  $\text{Q}^+$  sendo um cátion telurônio  $(\text{R}_3\text{Te})^+$ .<sup>32</sup> Entretanto, apenas décadas depois tiveram suas estruturas cristalinas elucidadas. Lang e colaboradores descreveram uma série destes compostos, nos quais se observa a capacidade de interação *via* ligações secundárias entre as diferentes espécies de telúrio. Nesta série, observa-se que o tamanho do cátion influencia no tipo de rede de ligações secundárias formada, de modo que cátions de menor tamanho conduzem a estruturas pseudo-poliméricas e, os de maior volume, a estruturas pseudo-diméricas (Figura 2.12.).<sup>33</sup>



**Figura 2.12.** Comparação entre as estruturas possíveis para complexos que mesclam os derivados de  $\text{Te}^{\text{IV}}$ : (a) projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Me}_2\text{PhTe})[\text{PhTeBr}_4]$ ; (b) projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{PhTeBr}_4]$ . O cátion menor,  $(\text{Me}_2\text{PhTe})^+$ , proporciona um maior número de ligações secundárias entre os ânions, conduzindo a uma rede pseudo-polimérica, enquanto  $(\text{Ph}_3\text{Te})^+$  força a formação de pseudo-dímeros.<sup>33</sup>

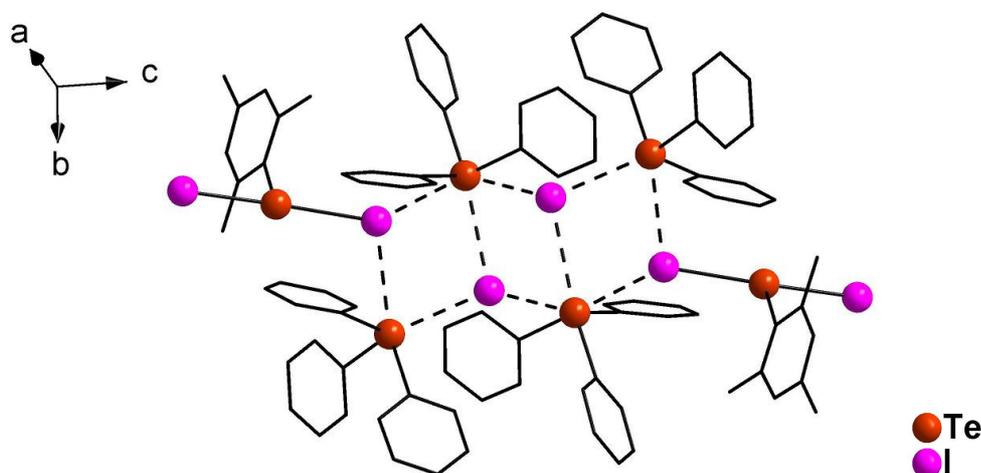
Apesar de mais raros, existem também compostos envolvendo telúrio em diferentes estados de oxidação. Os primeiros exemplos foram relatados por Du Mont e colaboradores, que isolaram espécies do tipo  $(\text{R}_3\text{Te})(\text{RTe})$ , que contêm um cátion triorganiltelurônio  $(\text{R}_3\text{Te})^+ - \text{Te}^{\text{IV}}$  - e um ânion organilteluroato  $(\text{RTe})^- - \text{Te}^0$ . Esses complexos são obtidos a partir da redução de um ditelureto de diorganila com  $\text{NaBH}_4$ , e subsequente adição de um haleto de triorganiltelurônio. O composto exibe contatos diretos entre as duas espécies de telúrio, como pode ser visto na Figura 2.13.<sup>34</sup>



**Figura 2.13.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{Ph}_3\text{Te})(\text{TolTe})$ , representando o contato entre as diferentes espécies de telúrio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Tol = 4-metil-fenil (4-toluil).<sup>34</sup>

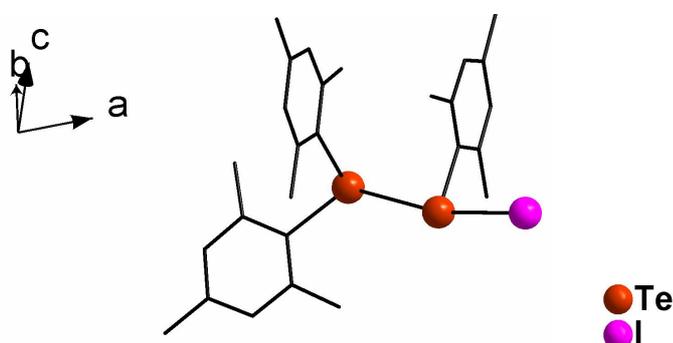
Além destes complexos, Du Mont e colaboradores também relatam um exemplo que mescla um cátion  $(\text{R}_3\text{Te})^+$  e um ânion tipo  $[\text{RTeX}_2]^- - \text{Te}^{\text{II}}$ , no composto

$[(\text{Ph}_3\text{Te})_4\text{I}_2(\text{MesTeI}_2)_2]$ . Este composto pode ser considerado um aduto entre duas unidades do sal  $(\text{Ph}_3\text{Te})\text{I}$  com duas unidades do sal complexo  $(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{MesTeI}_2]$ , como pode ser visualizado na Figura 2.14.<sup>35</sup>



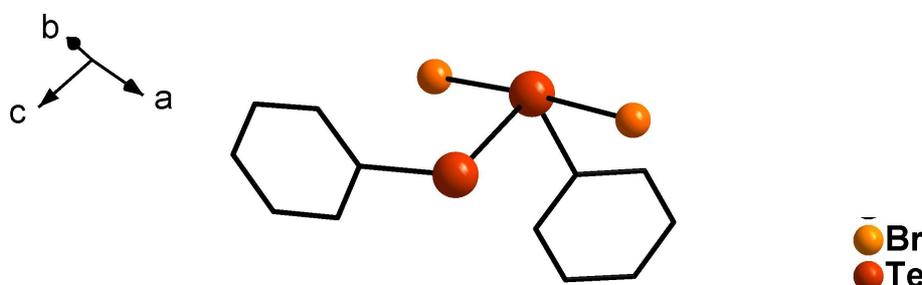
**Figura 2.14.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $[(\text{Ph}_3\text{Te})_4\text{I}_2(\text{MesTeI}_2)_2]$ . Nesta projeção, podemos perceber que na parte central há uma forma dimérica do composto  $(\text{Ph}_3\text{Te})\text{I}$ , que interage simultaneamente com duas unidades do composto  $(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{MesTeI}_2]$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>35</sup> Mes = 2,4,6-trimetilfenil (mesitil)

Outro tipo de contato direto entre átomos de telúrio em diferentes espécies ocorre no composto  $[\text{MesTe}(\text{Mes}_2\text{Te})\text{I}]$ . Esse complexo foi obtido através da tentativa de recristalização do  $\text{MesTeI}_3$ , e consiste no primeiro aduto no qual um teluroéter se coordena a uma espécie  $\text{RTeX}$ , portanto, um complexo que exhibe a coexistência de duas espécies de  $\text{Te}^{\text{II}}$  diferentes. Uma projeção da estrutura deste composto pode ser vista na Figura 2.15.<sup>36</sup>



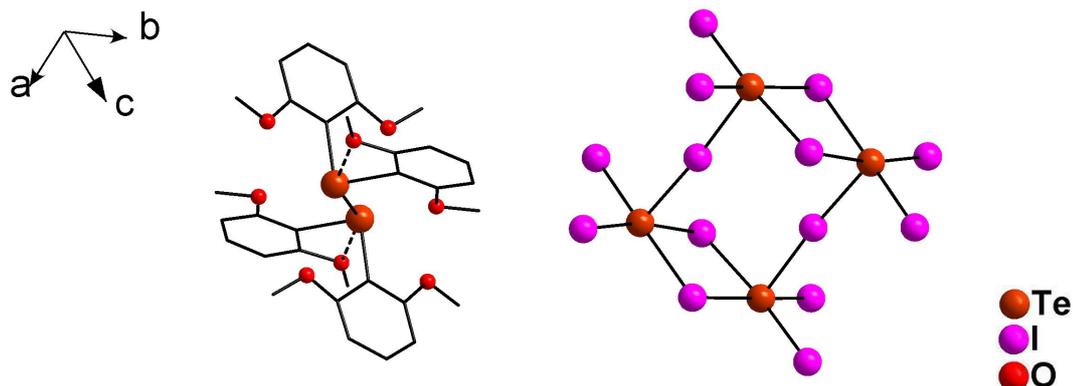
**Figura 2.15.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $[\text{MesTe}(\text{Mes}_2\text{Te})\text{I}]$ , evidenciando o contato direto entre duas espécies diferentes de telúrio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>36</sup>

Alguns compostos com valências incomuns são conhecidos:  $\text{RTeX}_2\text{TeR}$ , no qual se observa  $\text{Te}^{\text{I}}$  e  $\text{Te}^{\text{III}}$ ;  $(\text{R}_2\text{TeTeR}_2)[\text{Te}_4\text{I}_{14}]$ , onde ocorrem duas formas distintas de  $\text{Te}^{\text{III}}$ . Os compostos do tipo  $\text{RTeX}_2\text{TeR}$  podem ser isolados a partir de reações 1:1 de  $\text{R}_2\text{Te}_2$  ( $\text{R}$  = aril) com halogênios. Normalmente, esta rota reacional é usada para a geração *in situ* de espécies  $\text{RTeX}$  (como descrito no Esquema 2.2), mas trabalhos de Beckmann<sup>37</sup> e Lang<sup>38</sup> mostraram que esta classe de compostos de valência mista pode ser isolada do meio reacional com bons rendimentos. O complexo apresenta um átomo de  $\text{Te}^{\text{III}}$ , identificado pelas ligações com os átomos de halogênio, ligado a um átomo de  $\text{Te}^{\text{I}}$ . A Figura 2.16 traz um exemplo desta classe de compostos, na qual se pode observar claramente as duas espécies de telúrio em coexistência.<sup>37</sup>



**Figura 2.16.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(\text{PhTeBr}_2\text{TePh})$ . Apenas um dos átomos de telúrio está ligado covalentemente aos átomos de bromo, evidenciando que existem duas espécies de telúrio coexistindo e, também, ligadas entre si. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>37</sup>

O composto  $(\text{R}_2\text{TeTeR}_2)[\text{Te}_4\text{I}_{14}]$ , com  $\text{R}$  = 2,6-dimetóxi-fenil, exibe dois átomos de  $\text{Te}^{\text{III}}$  na espécie catiônica e quatro átomos de  $\text{Te}^{\text{III}}$  no fragmento aniônico. Esse composto é obtido a partir da reação do ditelureto de diorganila correspondente e iodo molecular, com produção conjunta do derivado  $\text{R}_2\text{TeI}_2$ , através de um complicado sistema de desproporcionamento, cujo mecanismo é desconhecido. A estrutura cristalino-molecular deste complexo está representada na Figura 2.17.<sup>39</sup>

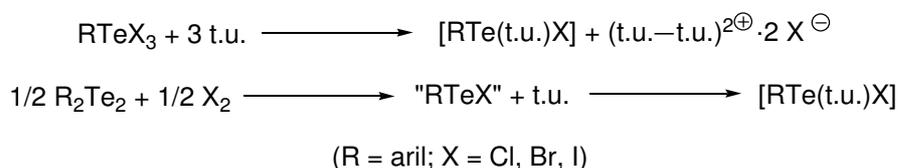


**Figura 2.17.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $(R_2TeTeR_2)[Te_4I_{14}]$ , com R = 2,6-dimetóxi-fenil. As espécies apresentam-se independentes, não ocorrendo ligações secundárias cátion-ânion. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>39</sup>

A formação de adutos de haletos de organitелúrio com derivados de tioureia consiste num ponto-chave para a preparação de compostos que contêm telúrio em diferentes formas funcionais, incluindo, compostos que contêm  $Te^{II}$  e  $Te^{IV}$  simultaneamente, de uma maneira eficaz e sistemática, como será demonstrado nos parágrafos seguintes.<sup>40</sup>

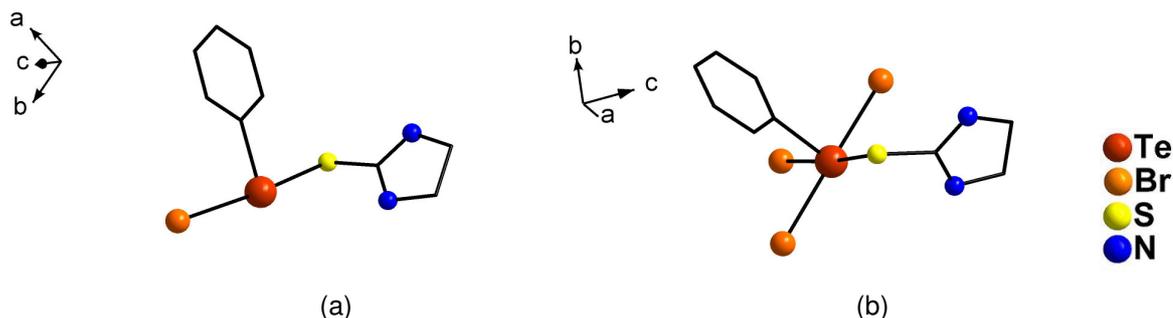
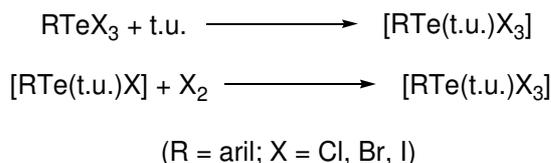
As reações de haletos de organitелúrio com derivados de tioureia foram estudadas no trabalho pioneiro de Foss. Neste trabalho, ele descreve a formação de adutos de tioureias com  $Te^{II}$ , a partir da redução de trialetos de organitелúrio.<sup>40</sup> Além destes procedimentos, estes compostos podem ser obtidos através da reação de tioureias com  $RTeX$ , gerado *in situ* a partir de diteluretos de diorganila e halogênios (Esquema 2.7).<sup>40, 41</sup>

**Esquema 2.7.** Reações para a preparação dos adutos de tioureia com derivados de telúrio(II).<sup>40, 41</sup>



Os derivados de  $Te^{IV}$  –  $RTeX_3$  – também formam complexos com tioureia (t.u.). Estes compostos podem ser obtidos a partir da reação direta de  $RTeX_3$  com tioureias, ou então a partir da reação dos complexos de  $Te^{II}$  –  $RTe(\text{t.u.})X$  – com leve excesso de halogênio molecular (Esquema 2.8).<sup>42, 43</sup> Uma comparação entre os adutos formados com  $Te^{II}$  e  $Te^{IV}$  é mostrada na Figura 2.18.<sup>41, 43</sup>

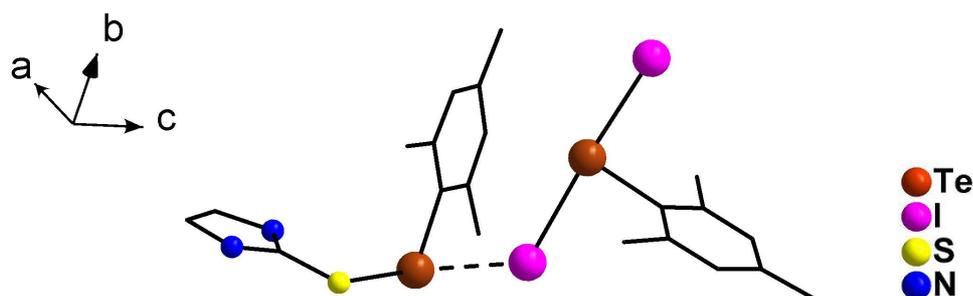
**Esquema 2.8.** Reações para a preparação dos adutos de tioureia com derivados de telúrio(IV).<sup>42, 43</sup>



**Figura 2.18.** Comparação entre os complexos da etilenotioureia formados com derivados bromados de  $\text{Te}^{\text{II}}$  e  $\text{Te}^{\text{IV}}$ : (a) complexo de  $\text{Te}^{\text{II}}$ <sup>41</sup>; (b) complexo de  $\text{Te}^{\text{IV}}$ .<sup>43</sup> Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

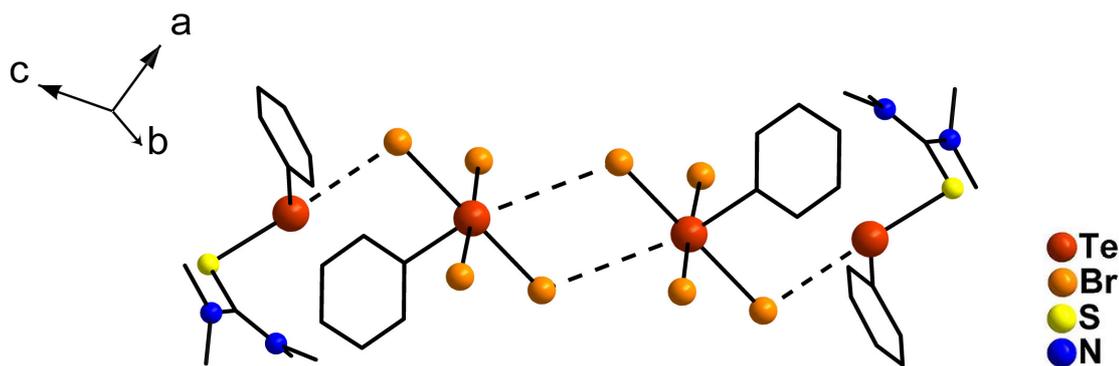
O trabalho de Lang e colaboradores demonstra que as espécies  $[\text{RTe}(\text{t.u.})\text{X}]$  servem como fonte de cátions complexos de  $\text{Te}^{\text{II}}$  -  $[\text{RTe}(\text{t.u.})]^+$ , através do deslocamento do íon haleto para uma espécie receptora contendo telúrio, podendo formar adutos  $[\text{RTeX}_2]^-$  e também  $[\text{RTeX}_4]^-$ , ou seja, dando origem, respectivamente, a compostos com  $\text{Te}^{\text{II}}$  em diferentes formas e, também, com telúrio em diferentes estados de oxidação.<sup>39</sup>

Uma observação importante é que a maioria dos complexos envolvendo as espécies aniônicas de  $\text{Te}^{\text{II}}$  contém substituintes nas posições 2 e 6. Espécies de  $\text{Te}^{\text{II}}$  são susceptíveis à decomposição, porém, quando esses substituintes estão presentes, há um aumento da estabilidade, o que facilita a obtenção de monocristais. Acredita-se que os substituintes exercem um efeito estérico que impede ou dificulta os processos de decomposição por oxidação. Um exemplo de aduto mesclando duas formas de  $\text{Te}^{\text{II}}$  é mostrado na Figura 2.19.<sup>39</sup>



**Figura 2.19.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $[\text{MesTe}(\text{e.t.u.})][\text{MesTeI}_2]$ , representando compostos com  $\text{Te}^{\text{II}}$  em diferentes formas, que interagem por ligações secundárias. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. (Mes = 2, 4, 6-trimetil-fenil, mesitol; e.t.u. = etilenotiureia).<sup>39</sup>

Em contrapartida, as espécies de  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ,  $\text{RTeX}_3$ , interagem de maneira bastante efetiva com compostos  $[\text{RTe}(\text{t.u.})\text{X}]$ , e vários exemplos de adutos estáveis  $[\text{RTe}(\text{t.u.})][\text{RTeX}_4]$  são conhecidos. A Figura 2.20 traz uma projeção da estrutura de um exemplo dessa classe de compostos.<sup>39</sup>



**Figura 2.20.** Projeção da estrutura cristalina do composto  $[\text{PhTe}(\text{t.m.t.u.})][\text{PhTeBr}_4]$ , representando compostos contendo simultaneamente  $\text{Te}^{\text{II}}$  e  $\text{Te}^{\text{IV}}$ . As espécies interagem por ligações secundárias, gerando estruturas pseudo-diméricas. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. (t.m.t.u. = tetrametiltiureia).<sup>39</sup>

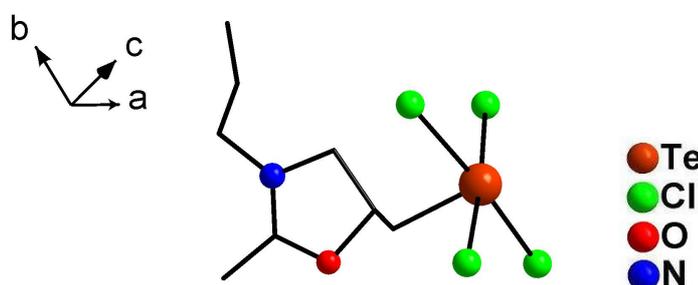
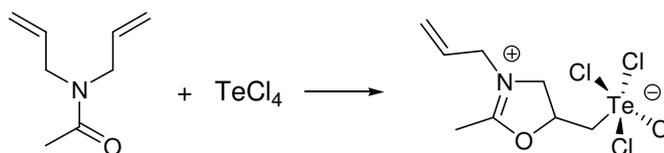
## 2.5 Compostos do tipo *zwitterion* contendo telúrio

Os *zwitterions*, também conhecidos “sais internos” ou “íons dipolares” são substâncias eletricamente neutras, mas que possuem átomos com cargas opostas na sua estrutura.<sup>13</sup> Tratando-se de derivados de telúrio, somente cinco compostos desta classe têm suas estruturas conhecidas.<sup>44</sup>

Não existe nenhuma rota sistemática para a obtenção de compostos zwitteriônicos derivados de telúrio. A maioria dos exemplos conhecidos advém de reações paralelas ou inesperadas. O primeiro composto comprovadamente

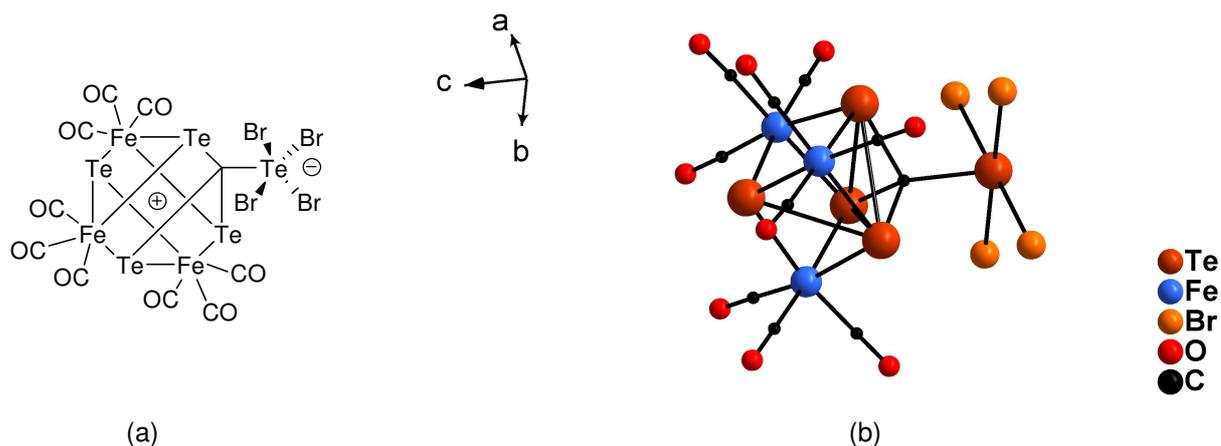
zwitteriônico de telúrio foi sintetizado em 1984 por Bergman e colaboradores, numa reação envolvendo uma acetildialilamina e  $\text{TeCl}_4$ . Os autores esperavam uma reação de ciclo-funcionalização, com formação de um anel de seis membros com incorporação de telúrio, através do acoplamento do  $\text{TeCl}_4$  com as duplas ligações. Entretanto, o que se observa é a formação de uma oxazolina zwitteriônica derivada de telúrio. O Esquema 2.9 ilustra o produto da reação e a Figura 2.21 traz uma representação da estrutura cristalina deste *zwitterion*, no qual a carga negativa está atribuída ao telúrio, pela formação de um ânion complexo do tipo  $[\text{RTeX}_4]^-$ , e a carga positiva ao nitrogênio do núcleo oxazolínico, que realiza quatro ligações (duas simples e uma dupla).<sup>44a</sup>

**Esquema 2.9.** Reação para a obtenção do *zwitterion* oxazolínico derivado do telúrio.<sup>44a</sup>



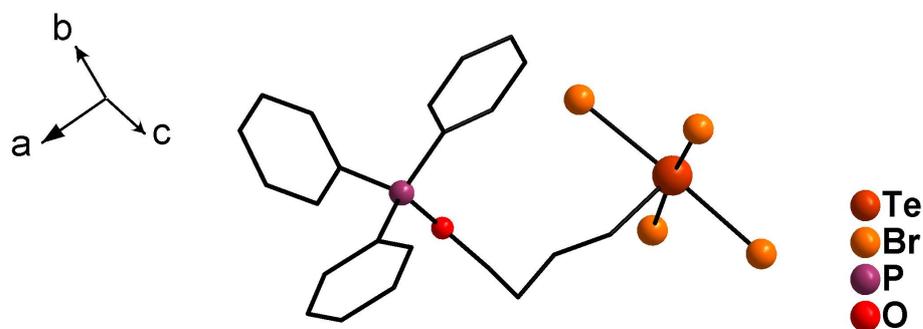
**Figura 2.21.** Projeção da estrutura cristalina do *zwitterion* do tipo oxazolina obtido quando  $\text{TeCl}_4$  reage com uma acetildialilamina. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>44a</sup>

Em 1997, Whitmire e colaboradores, ao estudar as reações do *cluster*  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Te}_2]$  com compostos halogenados, conseguiram isolar o complexo zwitteriônico que está representado na Figura 2.22. Novamente, o telúrio aparece com a carga negativa devido à formação de um ânion tipo  $[\text{RTeX}_4]^-$ , e a carga positiva é atribuída ao fragmento remanescente do *cluster*.<sup>44b</sup>



**Figura 2.22.** Produto da reação do *cluster*  $[Fe_2(CO)_6Te_2]$ , com  $CBr_4$ . (a) Diagrama do *cluster* para facilitar a visualização e interpretação da estrutura; (b) Projeção da estrutura cristalina do *cluster* zwitteriônico.<sup>44b</sup>

Na tentativa de isolar compostos de coordenação do tipo  $TeX_4L_2$ , no qual L é o ligante trifenilfosfina e X é bromo, a partir da reação de  $TeBr_4$  e trifenilfosfina em THF, Laitinen e colaboradores isolaram o *zwitterion* descrito na Figura 2.23. O produto advém do ataque da fosfina ao oxigênio da molécula de solvente, gerando o cátion fosfônio, com a clivagem da ligação C–O e sub-sequente ataque do carbânion ao  $TeBr_4$ , resultando, novamente, num ânion  $[RTeX_4]^-$ .<sup>44c</sup>

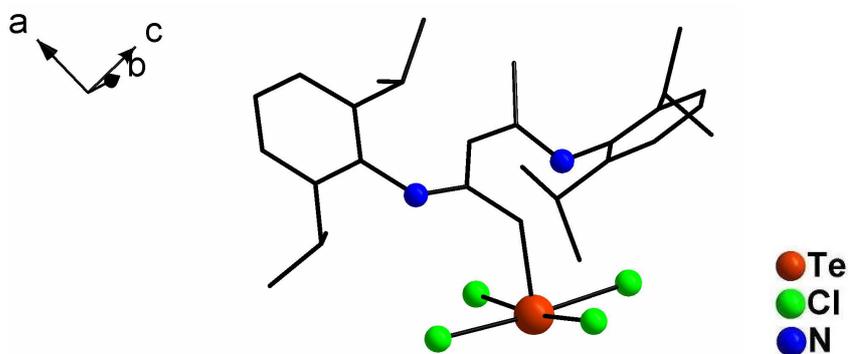
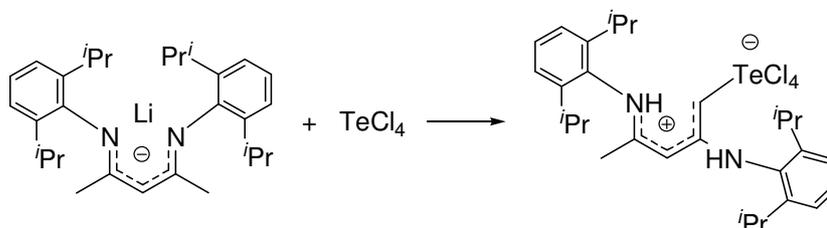


**Figura 2.23.** Projeção da estrutura cristalina do *zwitterion* obtido do acoplamento de  $TeBr_4$ ,  $PPh_3$  e THF. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>44c</sup>

Os outros dois *zwitterions* conhecidos foram sintetizados através do uso de ligantes do tipo dicetiminas (análogas às 1,3-dicetonas, porém com átomos de nitrogênio substituindo átomos de oxigênio) em dois trabalhos independentes. No primeiro, de 2006, Richards e colaboradores descrevem a reação de  $TeBr_4$  com um dicetiminato de lítio, na tentativa de acoplamento do telúrio no átomo central do ligante. Entretanto, o que se observa é o ataque de um carbono metílico ao telúrio, formando o ânion  $[RTeX_4]^-$ , e um cátion derivado da protonação de um átomo de

nitrogênio (Esquema 2.10). A estrutura do *zwitterion* está representada na Figura 2.24.<sup>44d</sup>

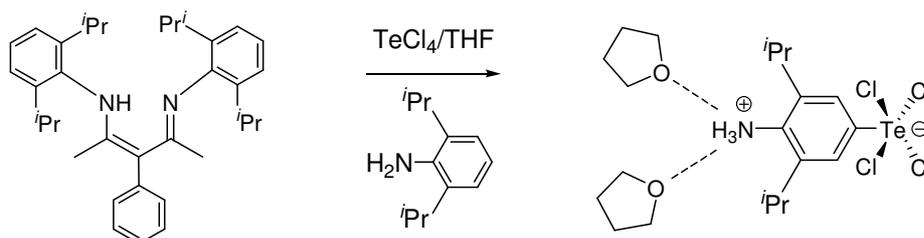
**Esquema 2.10.** Reação para a obtenção do *zwitterion* derivado do telúrio, a partir de reação com um composto do tipo dicetiminato de lítio.<sup>44d</sup>

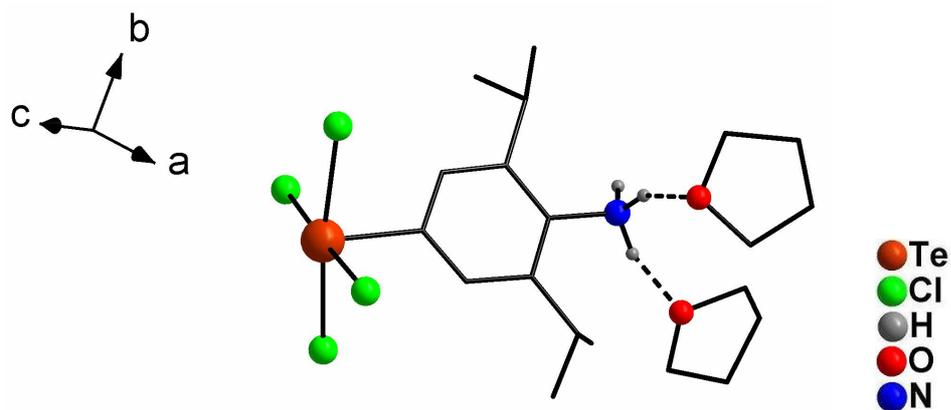


**Figura 2.24.** Projeção da estrutura cristalina do *zwitterion* obtido da reação de  $\text{TeBr}_4$  com o dicetiminato de lítio. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.<sup>44d</sup>

No último exemplo, Lappert e colaboradores usaram uma dicetimina para a formação de um complexo com  $\text{TeCl}_4$ , na presença da 2,6-diisopropil-anilina. Neste caso, a anilina mostrou-se mais reativa, ocorrendo uma substituição eletrofílica aromática, com incorporação do telúrio na posição *para* do anel aromático da anilina (Esquema 2.11). Como ocorre liberação de  $\text{HCl}$  no meio reacional, o átomo de N da anilina aparece protonado e o íon cloreto se coordena ao telúrio, o que acarreta a formação do *zwitterion*, representado na Figura 2.25.<sup>44e</sup>

**Esquema 2.11.** *Zwitterion* obtido através do acoplamento de  $\text{TeCl}_4$  com um derivado da anilina.<sup>44e</sup>





**Figura 2.25.** Estrutura do *zwitterion* derivado da reação de  $\text{TeCl}_4$  com uma dicetimina na presença de 2,6-diisopropil-anilina. O que se observa é um produto da substituição eletrofílica aromática na posição *para* do anel anilínico. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para clareza, à exceção dos ligados ao átomo de nitrogênio.<sup>44e</sup>

---

---

**CAPÍTULO 3**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

---

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Aspectos gerais

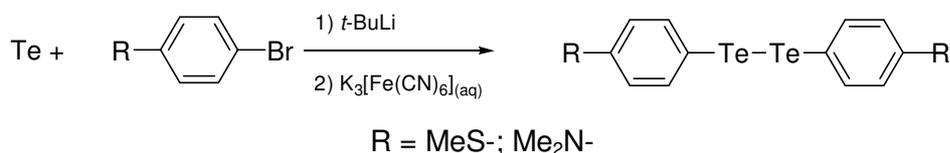
Os procedimentos adotados para a composição desta tese podem ser divididos em dois blocos de experimentos: no primeiro, um conjunto de experimentos envolvendo o uso de derivados de telúrio com substituintes orgânicos contendo grupos doadores de elétrons, com a finalidade de produzir *zwitterions* (Esquema 1.1); no segundo, um bloco de experimentos com derivados de benzoiltioureas, para produção de compostos contendo telúrio em diferentes estados de oxidação (Esquema 1.2).

#### 3.2 Bloco I – Experimentos para a produção de *zwitterions*

##### 3.2.1 Metodologia e estratégia de ação

Os materiais derivados do telúrio foram preparados a partir de telúrio elementar, produzindo os diteluretos de diorganila de interesse, que foram utilizados como principais reagentes de partida. O ditelureto de difenila foi preparado através do método *via* reagente de Grignard, e os diteluretos derivados da *N,N*-dimetil-anilina e do tioanisol *via t*-butillítio, a partir dos respectivos brometos na posição *para* do anel aromático, usando-se o método descrito por Engman.<sup>16</sup> (conforme o Esquema 2.1.)<sup>2, 15</sup>

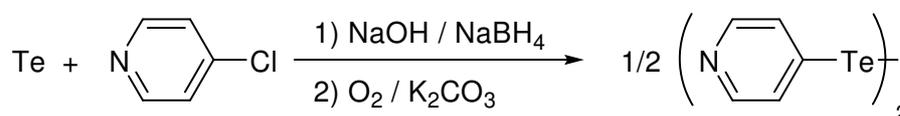
**Esquema 3.1.** Representação esquemática da metodologia empregada para a preparação de compostos dos diteluretos de diorganila *p*-substituídos.<sup>16</sup>



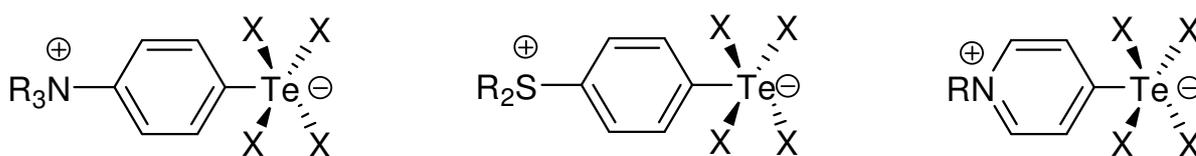
No caso dos derivados de piridina, o material de partida, ditelureto de bis(4-piridila), foi sintetizado a partir do cloridrato da 4-cloro-piridina, através de uma adaptação do método desenvolvido por Nagy-Felsobuki. Nesse procedimento, o ditelureto de sódio é gerado *in situ* a partir de uma suspensão alcalina de telúrio

elementar em pó e boridreto de sódio em etanol, sob atmosfera de argônio, ocorrendo uma substituição nucleofílica aromática no anel piridínico. Após oxidação por exposição ao ar, o material é isolado por extração em diclorometano em pequenas frações.<sup>45</sup> A remoção do solvente deve ser feita em alto-vácuo devido à rápida decomposição do composto quando submetido a aquecimento. O ditelureto de bis(4-piridila) também se mostrou instável quando permanece em solução, com a produção de um sólido de coloração amarelo-esbranquiçada, cuja composição não foi determinada.

**Esquema 3.2.** Representação esquemática da metodologia empregada para a preparação de compostos do ditelureto de bis(4-piridila).<sup>45</sup>



O foco deste trabalho foi a exploração da reatividade dos diteluretos de diarila *para*-substituídos, especificamente derivados da *N,N*-dimetil-anilina, tioanisol e piridina, na tentativa de obtenção de *zwitterions* derivados de telúrio, através de reações de alquilação ou protonação (nos casos onde há o átomo de N), cujas estruturas esperadas estão representadas na Figura 3.1. (conforme proposta exposta no Esquema 1.1).



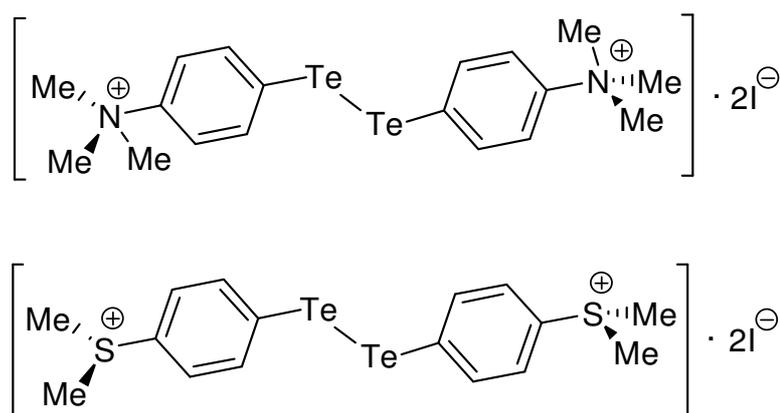
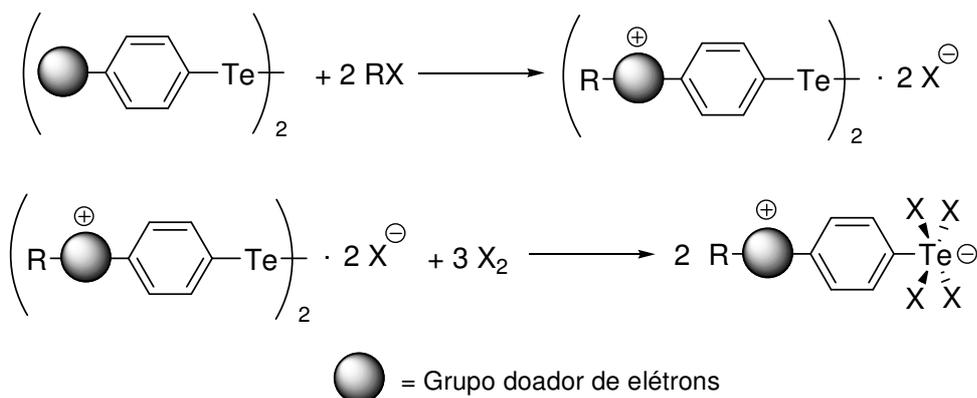
**Figura 3.1.** Estruturas esperadas para os *zwitterions* de interesse.

### 3.2.2 Apresentação e discussão dos resultados

As primeiras reações utilizando estes compostos foram conduzidas através da tentativa de alquilação com iodeto de metila. Dessa maneira, esperava-se obter a metilação do heteroátomo (N ou S) e a manutenção da ligação Te–Te, com a formação de uma estrutura catiônica, que seria utilizada para a posterior síntese do *zwitterion* de interesse (Figura 3.2). Este tipo de composto salino já foi observado e

utilizado como agente inibidor de corrosão para aços, entretanto, o procedimento experimental para a preparação destes compostos está protegido por uma patente russa.<sup>46</sup>

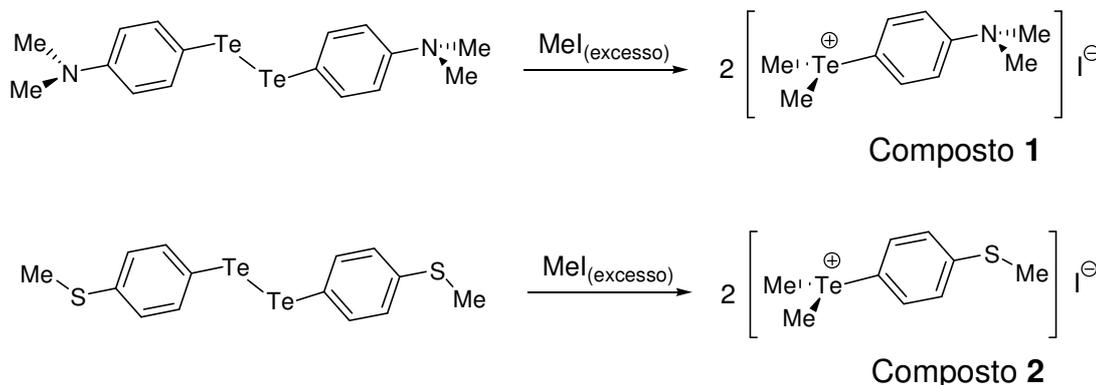
**Esquema 3.3.** Representação esquemática da estratégia idealizada para a tentativa de preparação dos *zwitterions* de interesse.



**Figura 3.2.** Estruturas catiônicas contendo telúrio esperadas para as reações de alquilação com iodeto de metila, porém não observadas.

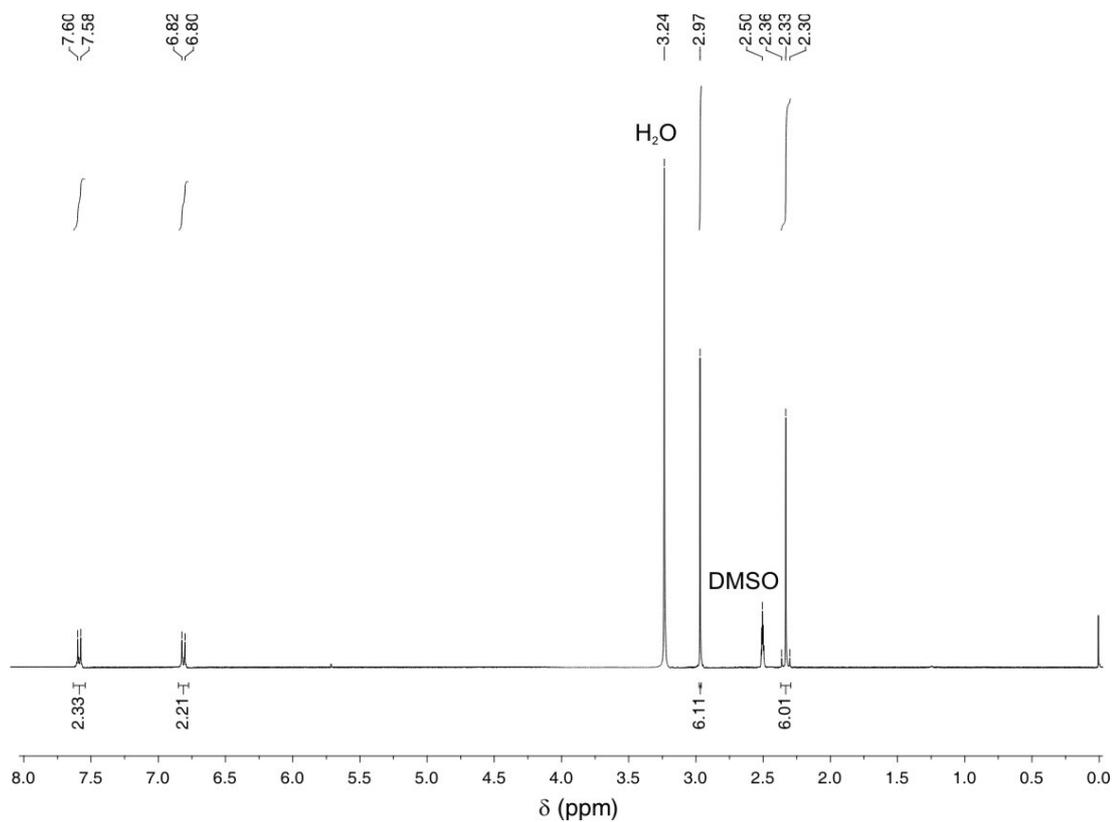
Nos ensaios realizados no presente trabalho, o que se observou é a metilação completa dos átomos de telúrio, através da clivagem da ligação Te–Te presente no reagente de partida, com a formação dos sais de telurônio  $[\text{p}-(\text{Me}_2\text{N})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeMe}_2]\text{I}$  (**1**) e  $[\text{p}-(\text{MeS})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{TeMe}_2]\text{I}$  (**2**), evidenciando que os átomos de telúrio presentes na estrutura de ambos compostos são mais nucleofílicos que os doadores nitrogênio do grupamento amino e enxofre do grupamento tioéter (Esquema 3.4).

**Esquema 3.4.** Representação esquemática dos produtos de alquilação com MeI obtidos a partir de diteluretos de diorganila aromáticos *p*-substituídos como reagentes.

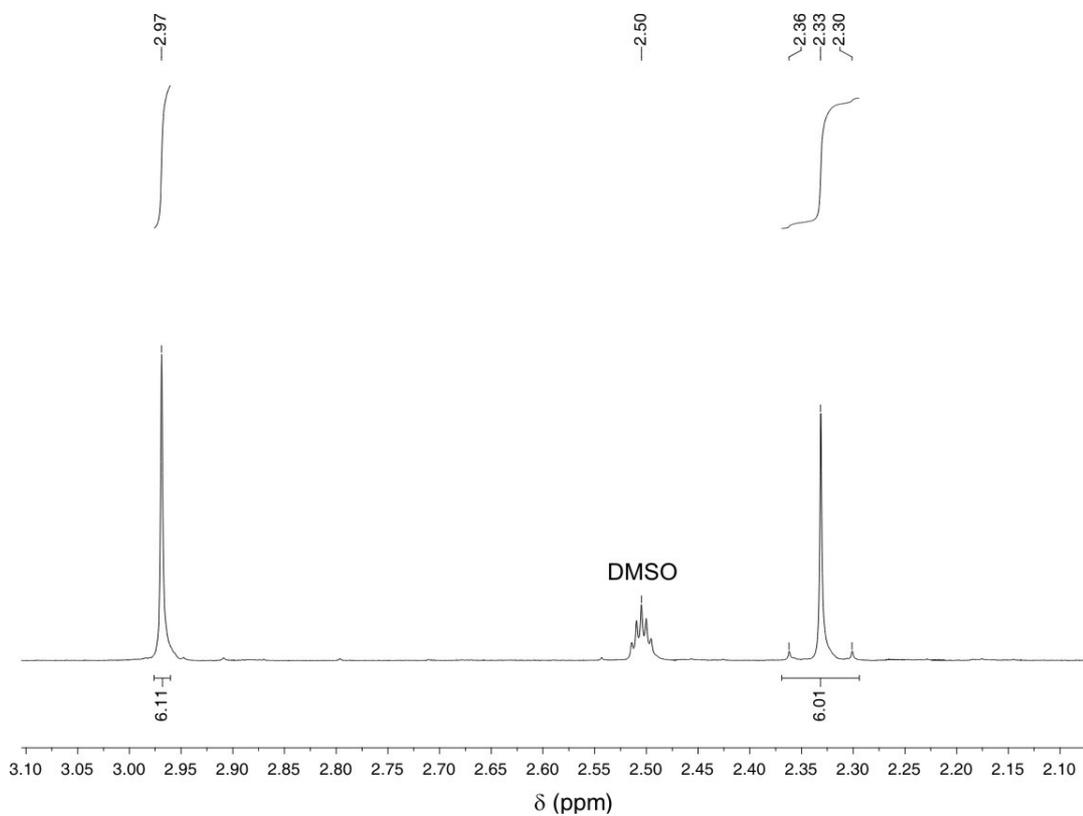


Esta conclusão foi feita baseada na interpretação dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz), que mostram o sinal singlete com bandas satélites, típico para grupamentos metila ligados ao telúrio. Essas bandas são decorrentes do acoplamento do átomo  $^1\text{H}$  com um nuclídeo de  $^{125}\text{Te}$ , que é ativo para RMN e apresenta abundância natural de 7,10%, com spin  $\frac{1}{2}$ . Desse modo, o sinal que se observa é um nítido singlete, centrado entre os picos do dubleto gerado pelo acoplamento entre o núcleo de  $^1\text{H}$  e o núcleo de  $^{125}\text{Te}$ .<sup>15, 47</sup>

Para o composto **1**, este sinal aparece com deslocamento químico igual a 2,33 ppm, com constante de acoplamento de 24,40 Hz. No espectro, também se observa o singlete para os grupamentos metilas ligados ao átomo de nitrogênio da posição *para* do anel aromático (2,97 ppm) e os dois dubletos atribuídos aos átomos de hidrogênio, com padrão típico para compostos 1,4-dissubstituídos (6,81 e 7,59 ppm).<sup>48</sup> A integração dos sinais leva à proporção esperada para o composto **1**: seis átomos de hidrogênio para a metila ligada ao telúrio, seis átomos de hidrogênio para a metila ligada ao nitrogênio e quatro átomos para a região dos aromáticos. As Figuras 3.3 e 3.4 trazem representações dos espectros obtidos.

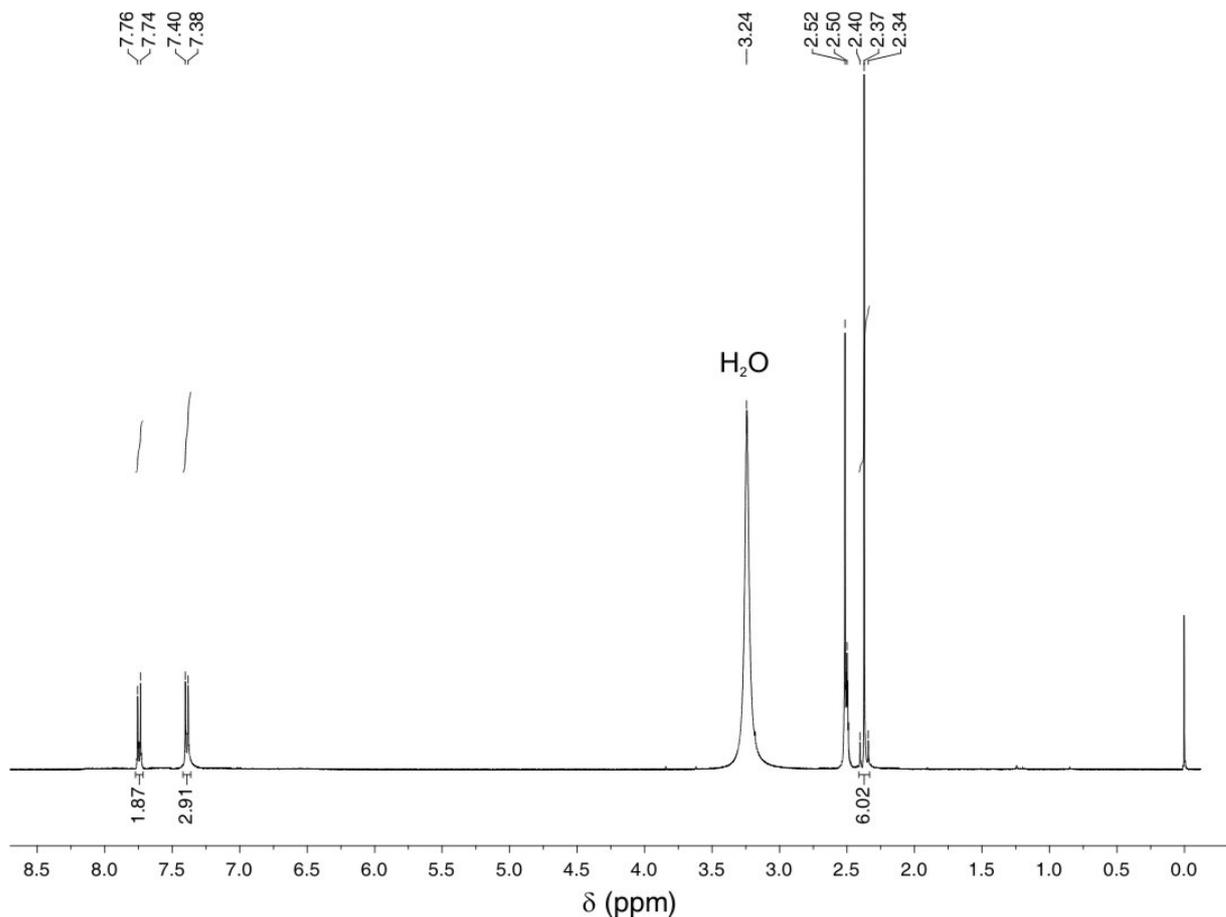


**Figura 3.3.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) obtido para o composto **1**.

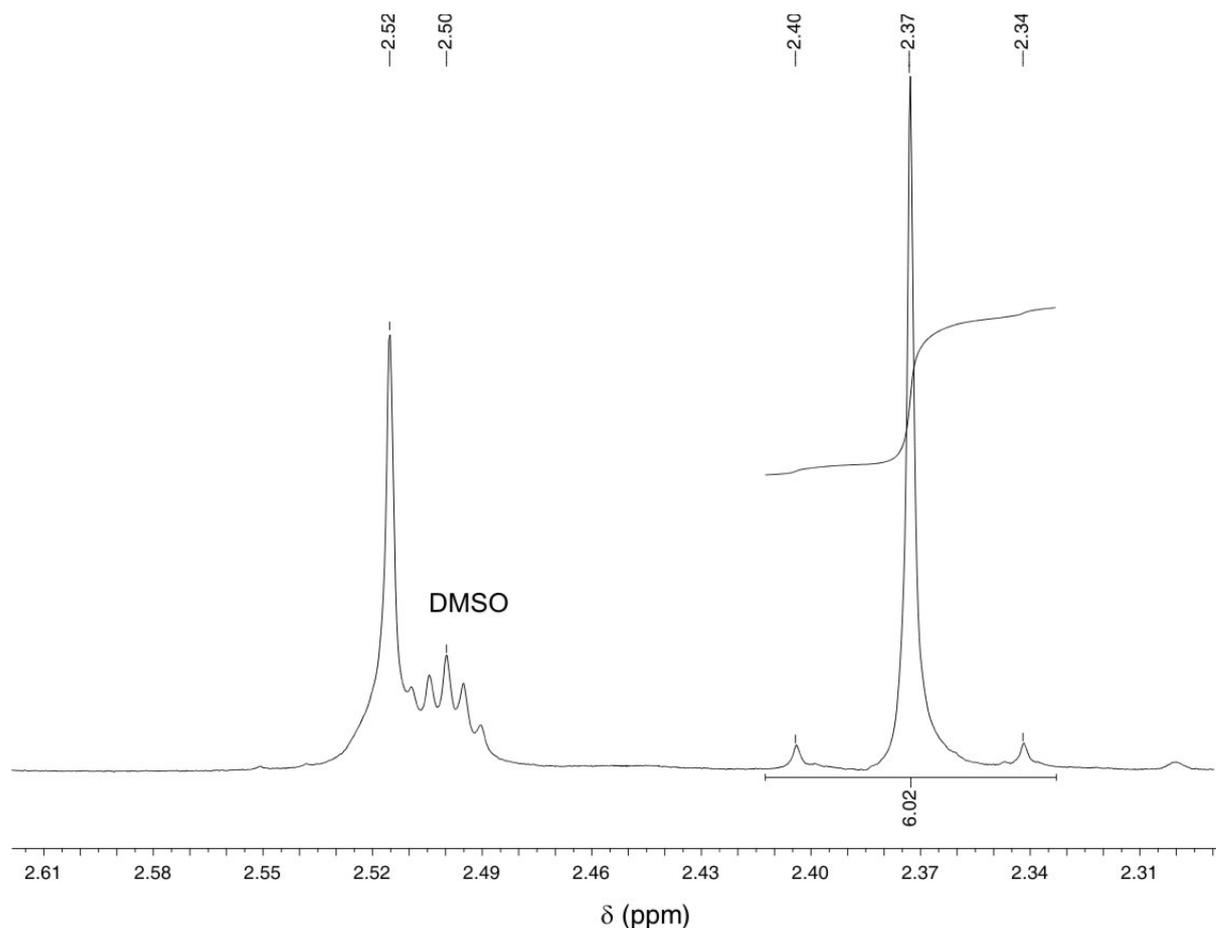


**Figura 3.4.** Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) obtido para o composto **1**, enfatizando a região onde aparecem os singletos.

No espectro do composto **2**, o sinal característico da metila ligada ao telúrio aparece em 2,37 ppm, com constante de acoplamento igual a 24,93 Hz para o satélite, e a metila ligada ao enxofre em 2,52 ppm, de modo que o sinal aparece na mesma região do quintuplete típico do solvente DMSO (pico residual produzido pelo DMSO- $d_5$ , utilizado para a dissolução da amostra no experimento de RMN), o que impediu a integração do sinal. Entretanto, a integração relativa entre o sinal da metila ligada ao telúrio e os dois dubletos do grupamento aromático (7,39 e 7,75 ppm) está em concordância com o esperado para a estrutura (6:2:2, respectivamente). As Figuras 3.5 e 3.6 trazem representações dos espectros obtidos.



**Figura 3.5.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) obtido para o composto **2**, enfatizando a região onde aparecem os singletos.

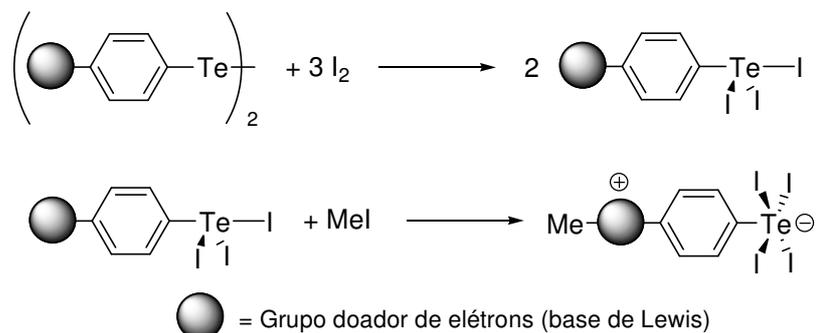


**Figura 3.6.** Expansão do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) obtido para o composto **2**, enfatizando a região onde aparecem os singletos.

Dessa maneira, com a finalidade de reduzir o caráter nucleofílico do telúrio, derivatizamos os diteluretos de diarila para o seu respectivo tri-iodeto (Esquema 3.5). Os tri-iodetos de organitelúrio(IV) normalmente são mais estáveis que os demais derivados orgânicos de telúrio, resistindo até mesmo à hidrólise a frio, devido à baixa diferença de eletronegatividade entre telúrio e iodo e, também, pela similaridade de raios covalentes, o que proporciona uma interação mais intensa entre os orbitais atômicos de Te e I, quando em comparação com os demais halogênios.<sup>47</sup>

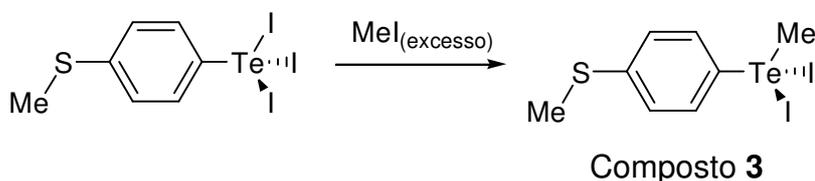
Seguindo este raciocínio, ao se utilizar um derivado do tipo  $\text{RTeI}_3$  como reagente de partida, o átomo de telúrio teria sua capacidade de atuar como nucleófilo bastante reduzida, visto que estaria “blindado” pelos volumosos átomos de iodo, de maneira que somente os grupos funcionais na posição *para* do anel aromático estariam livres para reação com MeI.

**Esquema 3.5.** Estratégia idealizada para a tentativa de preparação dos *zwitterions* de interesse, através da derivação dos diteluretos de diorganila para os respectivos tri-iodetos de organiltelurenila.



Apesar dessas características, o telúrio também se mostrou bastante nucleofílico, ocorrendo, também, metilação no átomo de telúrio. Nos ensaios realizados, foi possível o isolamento e caracterização do di-iodeto de (*p*-tiometil-fenil)metiltelúrio(IV) – *p*-MeS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TeMeI<sub>2</sub> (composto **3**), representado no Esquema 3.6.

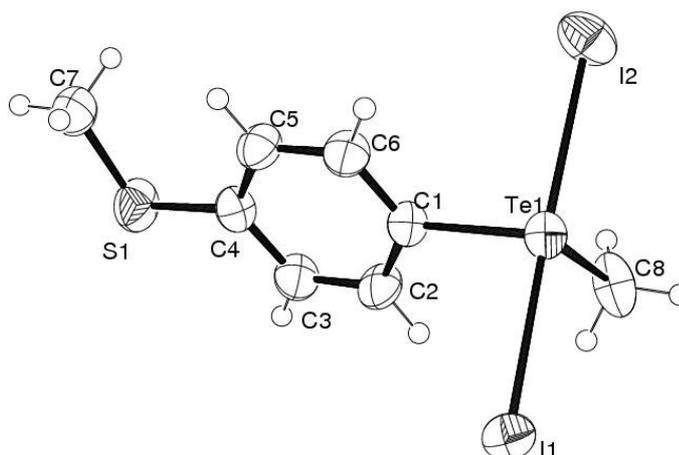
**Esquema 3.6.** Representação esquemática para o método reacional utilizada para a reação do tri-iodeto de *p*-tiometil-feniltelúrio(IV) com iodeto de metila.



Uma representação da unidade assimétrica da estrutura cristalina calculada para o composto **3** é mostrada na Figura 3.7. A substância cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial *Pbca*. A Tabela 3.1 traz a relação das condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial.

**Tabela 3.1.** Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão *Pbca* (n° 61, *International Tables for Crystallography*).<sup>49</sup>

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	<i>hkl</i>	-	Tipo Bravais <i>P</i>
Zonal	<i>0kl</i>	$k = 2n$	Operador <i>b</i>
	<i>h0l</i>	$l = 2n$	Operador <i>c</i>
	<i>hk0</i>	$h = 2n$	Operador <i>a</i>
Serial	<i>h00</i>	$h = 2n$	Operador 2 <sub>1</sub>
	<i>0k0</i>	$k = 2n$	Operador 2 <sub>1</sub>
	<i>00l</i>	$l = 2n$	Operador 2 <sub>1</sub>



**Figura 3.7.** Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto **3**. As elipsóides térmicas foram traçadas com probabilidade de 50%.

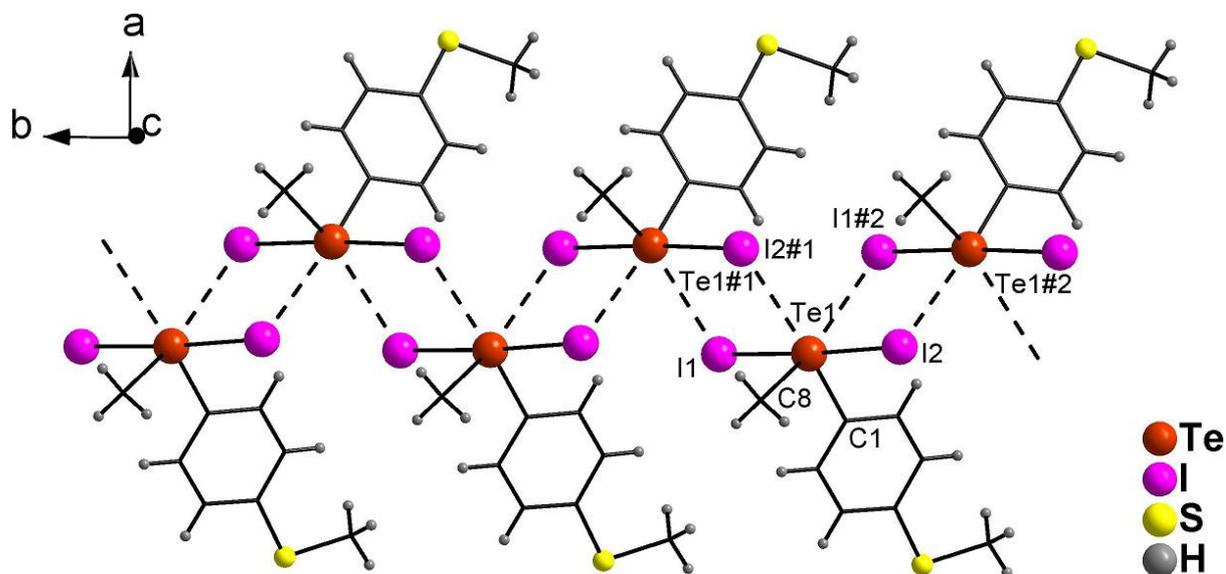
A Tabela 3.2 traz uma relação dos principais comprimentos e ângulos de ligação para este composto.

**Tabela 3.2.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **3**.

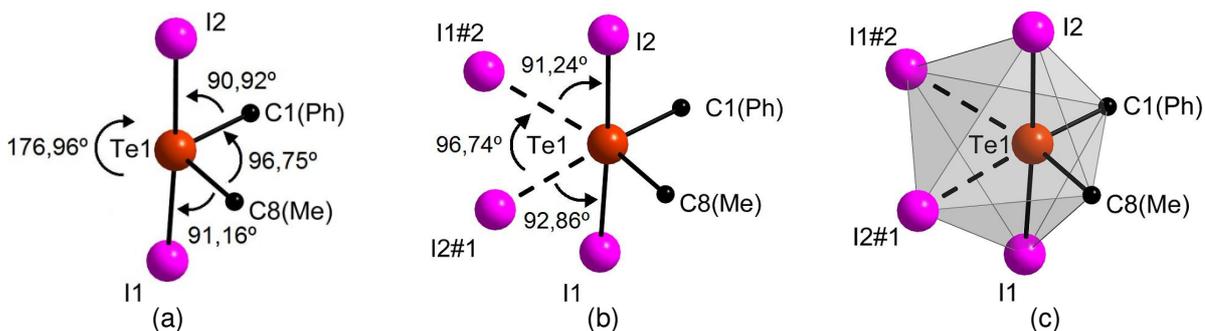
Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
C1-Te1	2,129(4)	C2-C1-Te1	120,9(3)
C8-Te1	2,199(5)	C6-C1-Te1	119,3(3)
S1-C4	1,745(4)	C3-C4-S1	117,8(3)
S1-C7	1,790(6)	C5-C4-S1	124,4(4)
Te1-I1	2,9028(7)	C4-S1-C7	103,9(2)
Te1-I2	2,9379(7)	C1-Te1-C8	96,72(17)
Te1...I2#1	3,8326(6)	C1-Te1-I1	91,56(11)
Te1#1...I1	3,8841(6)	C1-Te1-I2	90,95(11)
		C8-Te1-I1	90,37(15)
		C8-Te1-I2	91,05(15)
		I1-Te1-I2	176,955(13)
		C1-Te1...I2#1	170,336(7)

As ligações covalentes entre os átomos de telúrio e iodo se encontram entre 2,9028(7) e 2,9379(7) Å, faixa típica para este tipo de ligação. O átomo de telúrio apresenta uma geometria de coordenação na forma de gangorra, que é característica para esta classe de compostos. Também se observa a formação de ligações secundárias Te...I, na faixa entre 3,8326(6) e 3,8841(6) Å, que conduzem a um arranjo supramolecular, no qual o átomo de telúrio apresenta uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, formando uma cadeia de associações intermoleculares na forma de um “zig-zag”, na direção do eixo cristalográfico **b**. Cada molécula interage com duas moléculas vizinhas, através das ligações secundárias

Te...I, como pode ser visto na Figura 3.8. Na Figura 3.9, há uma representação do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio, evidenciando o arranjo obtido quando se consideram as ligações secundárias.

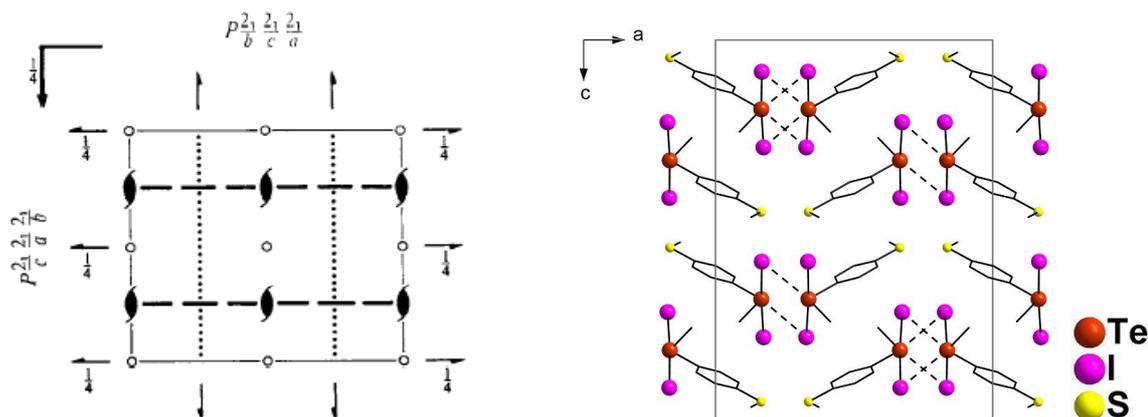


**Figura 3.8.** Projeção da rede supramolecular obtida para a estrutura cristalino-molecular do complexo **2**. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes (identificados): #1 =  $0,5 - x$ ;  $0,5 + y$ ;  $z$ ; #2 =  $0,5 - x$ ;  $-0,5 + y$ ;  $z$ .



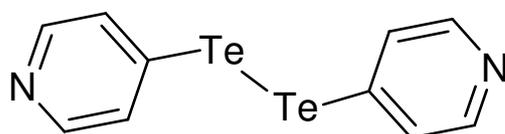
**Figura 3.9.** Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio do composto **3**: (a) esfera de coordenação primária, geometria "gangorra"; (b) e (c), considerando as ligações secundárias com moléculas vizinhas, que resulta numa geometria octaédrica distorcida. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #1 =  $0,5 - x$ ;  $0,5 + y$ ;  $z$ ; #2 =  $0,5 - x$ ;  $-0,5 + y$ ;  $z$ .

A Figura 3.10 traz uma representação dos elementos de simetria contidos na cela unitária.



**Figura 3.10.** Projeção da cela unitária monoclinica do composto **3**, com o diagrama de elementos de simetria para o grupo espacial  $Pbca$ , extraído da *International Tables for Crystallography*.<sup>49</sup>

Paralelamente, também foi explorada a química do composto ditelureto de bis(4-piridila) –  $(4-C_5H_4N)_2Te_2$ , abreviado como  $Py'_2Te_2$  (composto **4**, Figura 3.11). Este composto foi preparado em 1993 e sua química foi pouco explorada, apesar de suas características estruturais peculiares: este composto pode atuar como ligante para ácidos duros e moles simultaneamente, graças à presença de uma base macia, o telúrio, e uma base dura, o nitrogênio, podendo assim ser útil para a formação de complexos em variados sistemas.<sup>45, 50</sup>



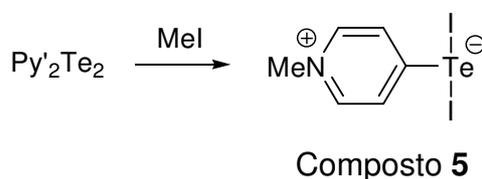
**Figura 3.11.** Fórmula estrutural plana para o composto ditelureto de bis(4-piridila),  $Py'_2Te_2$  (**4**).

Num primeiro momento, exploramos a reatividade do composto  $Py'_2Te_2$  frente a receptores de elétrons. O átomo de nitrogênio do grupamento piridila é um forte doador de par eletrônico, sendo útil para reações com nucleófilos ou ácidos de Lewis. Ao reagir com essas espécies, o grupamento piridila adquire caráter catiônico. Com a clivagem da ligação Te–Te, pode ocorrer formação de carga negativa, e conseqüente produção de um *zwitterion*.

Neste trabalho, foi conduzida a reação do composto  $Py'_2Te_2$  com iodeto de metila (Esquema 3.7). A reação só ocorre de maneira efetiva quando se utiliza grande excesso deste haleto de alquila. Após 24 h de reação, observa-se a formação de um sólido, que consiste em dois produtos: um pó amarelo, bastante insolúvel, e um pó de coloração vermelho-escuro. Os sólidos apresentaram

solubilidades bastante distintas (o sólido amarelo é insolúvel em todos os solventes testados, exceto DMSO), de modo que foi possível a sua separação por dissolução em acetonitrila, no qual o composto vermelho é solúvel. O sólido amarelo, cuja composição exata não foi possível determinar, consiste numa mistura complexa de sal de telurônio  $\text{Py}'\text{Me}_2\text{TeI}$ ,  $\text{Te}^0$  e  $(\text{MePy}')_2\text{TeI}_2$ . À exceção do  $\text{Te}^0$ , não foi possível separar e identificar com exatidão a composição destes materiais. Os cristais vermelho-escuros foram coletados para difração de raios X em monocristal, resultando na estrutura do composto **5** (abreviado como  $\text{MePy}'\text{TeI}_2$ ), que se apresenta na forma de um *zwitterion*, como pode ser visto na Esquema 3.7.

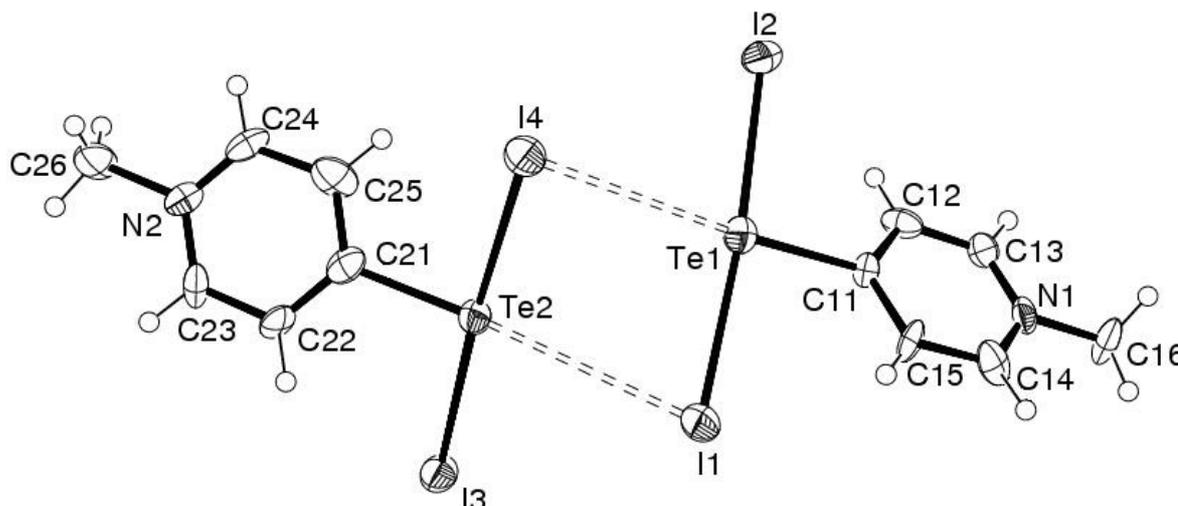
**Esquema 3.7.** Metodologia utilizada para a síntese do composto **5**.



A Figura 3.12 traz uma projeção da unidade assimétrica encontrada para o composto, que cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial enantiomórfico  $P2_1$  (4), com parâmetro de Flack igual a 0,12(10), o que indica que a disposição espacial encontrada para a estrutura molecular corresponde à configuração correta. As condições de reflexão observadas estão listadas na Tabela 3.3. A Figura 3.13 traz uma representação dos elementos de simetria contidos na cela unitária.

**Tabela 3.3.** Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão  $P2_1$  (n° 4, *International Tables for Crystallography*).<sup>49</sup>

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

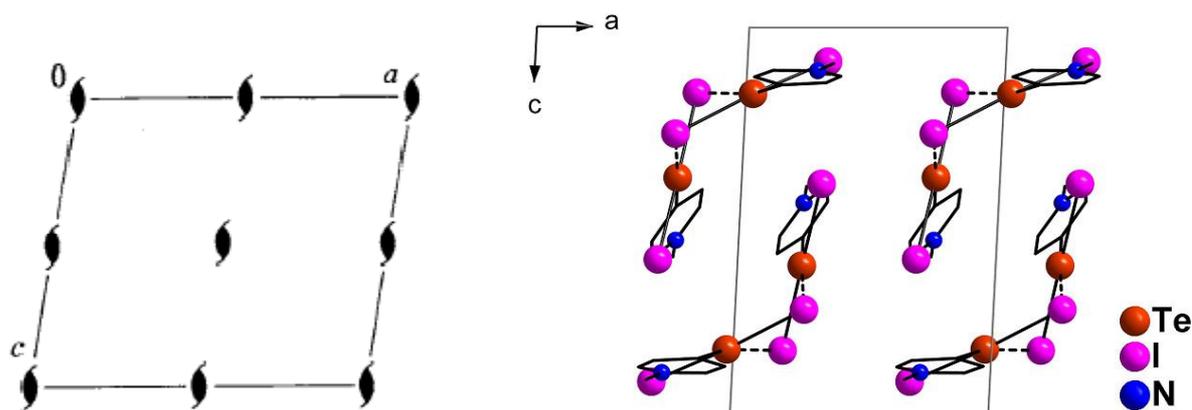


**Figura 3.12.** Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto **5**. As elipsóides térmicas foram traçadas com probabilidade de 50%.

A unidade assimétrica do composto é pseudo-dimérica, com duas unidades monoméricas de *zwitterion* interconectadas por ligações secundárias entre átomos de iodo e telúrio. As distâncias de ligação Te–I se encontram na faixa de 2,9049(15) – 2,9941(15) Å e as ligações secundárias Te...I na faixa de 3,790(15) – 3,829(15) Å (a soma dos raios de van der Waals é 4,04 Å). A Tabela 3.4 traz uma relação de comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**.

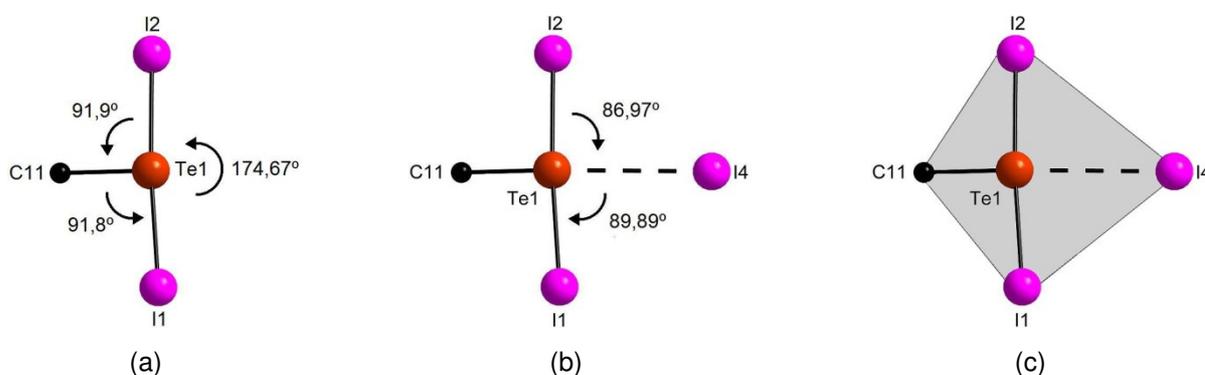
**Tabela 3.4.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
<i>Molécula 1</i>			
C11-Te1	2,145(13)	C13-N1-C14	121,3(14)
C13-N1	1,293(19)	C13-N1-C16	121,5(13)
C14-N1	1,358(18)	C14-N1-C16	117,1(14)
C16-N1	1,465(19)	C15-C14-N1	119,4(15)
Te1-I1	2,9941(15)	C15-C11-Te1	118,2(11)
Te1-I2	2,9049(15)	C11-Te1-I1	91,8(3)
Te1...I4	3,790(15)	C11-Te1-I2	91,9(4)
		I1-Te1-I2	174,67(5)
		C11-Te1...I4	171,592(6)
<i>Molécula 2</i>			
C21-Te2	2,152(16)	C23-N2-C24	121,5(13)
C23-N2	1,35(2)	C23-N2-C26	121,2(12)
C24-N2	1,30(2)	C24-N2-C26	117,2(13)
N2-C26	1,50(2)	C25-C24-N2	120,1(14)
Te2-I3	2,9450(14)	C25-C21-Te2	119,4(12)
Te2-I4	2,9510(14)	C21-Te2-I3	92,1(4)
Te2...I1	3,829(15)	C21-Te2-I4	91,8(4)
		I3-Te2-I4	176,09(5)
		C21-Te2...I1	176,120(6)



**Figura 3.13.** Projeção da célula unitária monoclinica do composto **5**, com o diagrama de elementos de simetria extraído da *International Tables for Crystallography*.<sup>49</sup>

Levando-se em consideração somente as ligações covalentes, ambos átomos de telúrio possuem uma geometria de coordenação na forma de “T”, que é característica para espécies aniônicas de  $\text{Te}^{\text{II}}$ . Entretanto, ao se analisar em conjunto as ligações secundárias, a geometria passa para quadrática distorcida, que também é possível para  $\text{Te}^{\text{II}}$ . O anel piridínico se mostra cerca de  $22,61^\circ$  inclinado em relação ao alinhamento regular I–Te–I. A Figura 3.14 traz uma representação gráfica enfatizando o ambiente de coordenação para o átomo de Te1.



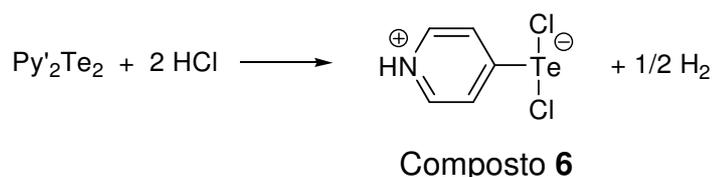
**Figura 3.14.** Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio do composto **5**: (a) esfera de coordenação primária, geometria “T”; (b) e (c), considerando as ligações secundárias com moléculas vizinhas, que resulta numa geometria quadrática distorcida.

O espectro de infravermelho para o composto **5** traz as bandas de absorção dentro dos parâmetros típicos para os derivados da piridina: entre  $2964$  e  $3094\text{ cm}^{-1}$ , sinais fracos correspondentes às bandas de estiramento C–H aromático; entre  $1400$  e  $1615\text{ cm}^{-1}$ , sinais intensos referentes às bandas de absorção atribuídas ao estiramento C=C e C=N do anel aromático piridínico (bandas de “esqueleto” da piridina) e, entre  $600$  e  $810\text{ cm}^{-1}$ , as bandas de deformação C–H fora do plano (“CH

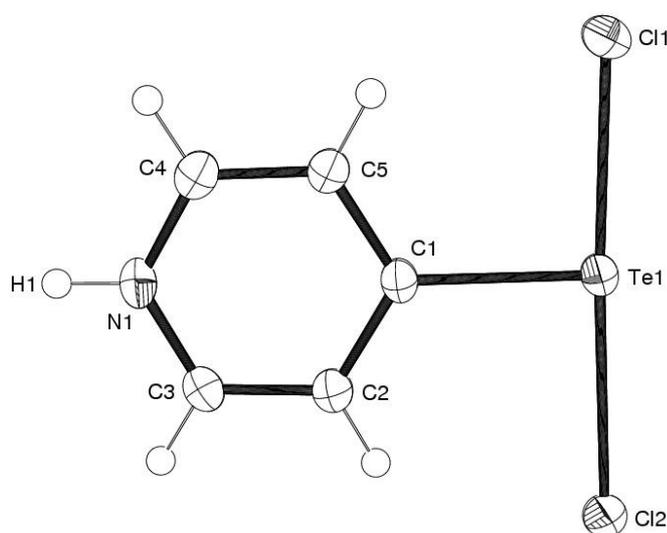
wag”).<sup>51</sup> O sinal típico para o estiramento C–Te também pode ser visualizado em  $471\text{ cm}^{-1}$ .<sup>47, 51</sup>

A reatividade do composto **4** agindo como base foi testada mediante reação com ácido clorídrico concentrado (37%), através da adição do ácido a uma solução do ditelureto **4** em diclorometano, à temperatura ambiente (Esquema 3.8). Nessas condições, também só se observa reação quando se utiliza um excesso de ácido.

**Esquema 3.8.** Metodologia utilizada para a acidificação do composto **4** e formação do *zwitterion* **6**.



Nesse caso, se obtém um sistema bifásico devido à dissolução do  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  em diclorometano e a fase aquosa da solução. Após 3 h de agitação, formou-se um sólido amarelo na interface das duas fases, e uma solução amarelada na fase aquosa. O sólido amarelo foi dissolvido em metanol e misturado com a fase aquosa. Desta mistura, conseguiu-se isolar o composto **6**, que consiste num *zwitterion* similar ao complexo **5**, formado devido à protonação do átomo de nitrogênio do grupamento piridila e a clivagem da ligação Te–Te, com a inserção de íons cloreto. Uma projeção da unidade assimétrica do composto **6** é encontrada na Figura 3.15.



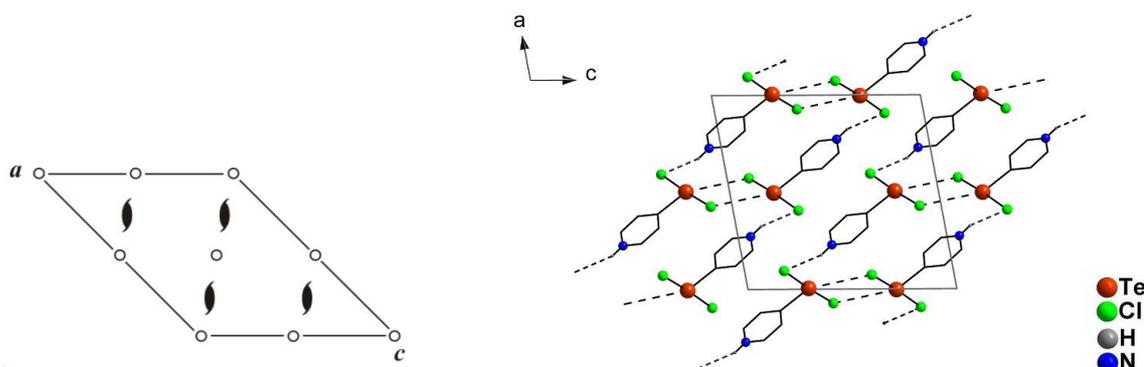
**Figura 3.15.** Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto **6**. As elipsóides térmicas foram traçadas com probabilidade de 50%.

O material cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (14), a unidade assimétrica consiste numa molécula discreta do *zwitterion*. As condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial se encontram listadas na Tabela 3.5. Uma projeção contendo os elementos de simetria da cela monoclinica é encontrada na Figura 3.16. O plano formado pelos átomos do anel piridínico se encontra levemente distorcido em relação ao alinhamento regular Cl–Te–Cl, aproximadamente  $4,13^\circ$ , de tal modo que a molécula é praticamente planar.

Essa conformação permite com que as moléculas de *zwitterion* fiquem “empilhadas”, formando uma extensa rede supramolecular, através de ligações de hidrogênio H...Cl de  $2,533(1)$  Å e ligações secundárias Te...Cl da ordem de  $3,763(1)$  Å (Figuras 3.17 e 3.18). O átomo de Cl2, que participa de uma ligação de hidrogênio, possui uma distância de ligação Te–Cl levemente maior que a apresentada pelo átomo de Cl1, que não realiza ligação de hidrogênio, mas participa da formação de ligação secundária Te...Cl. A Tabela 3.6 traz os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **6**.

**Tabela 3.5.** Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão  $P2_1/n$  (alternativo, n° 14, *International Tables for Crystallography*).<sup>49</sup>

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

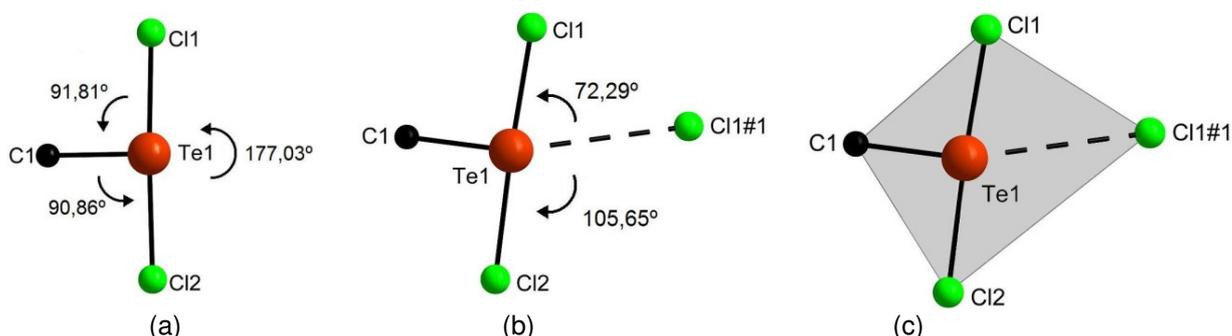


**Figura 3.16.** Projeção da cela unitária monoclinica do composto **6**, com o diagrama de elementos de simetria extraído da *International Tables for Crystallography*.<sup>49</sup>

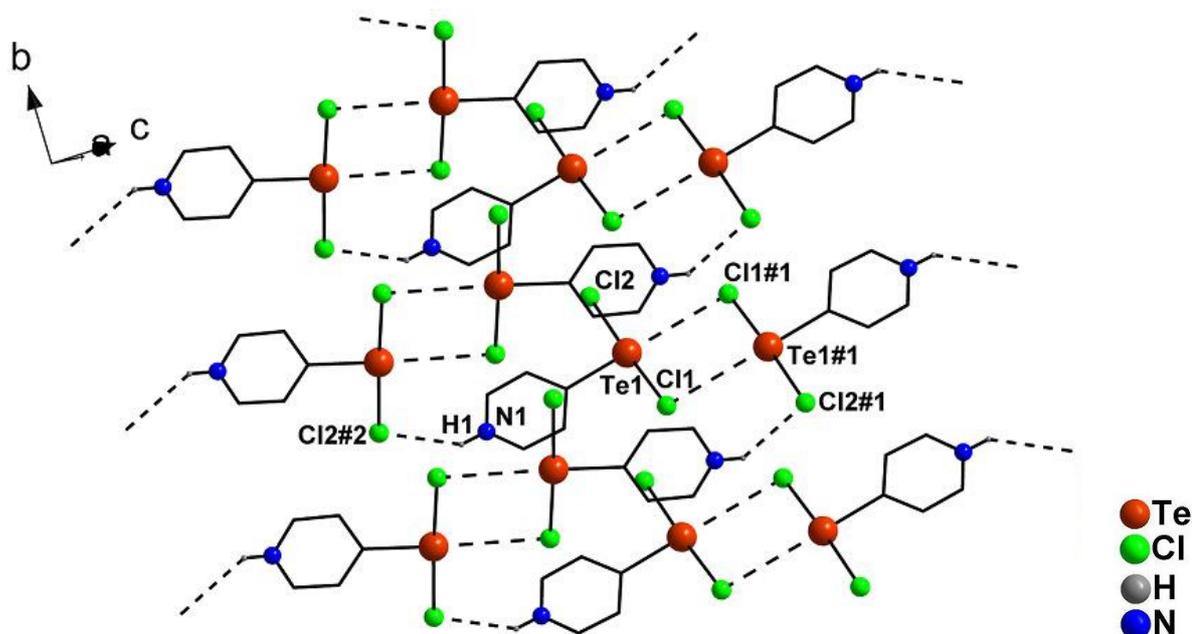
**Tabela 3.6.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
C1-Te1	2,121(3)	C2-C1-Te1	120,8(2)
C3-N1	1,341(5)	C3-N1-C4	121,7(3)
C4-N1	1,332(5)	C5-C4-N1	120,5(3)
N1-H1	0,8600	C5-C1-Te1	121,3(2)
Te1-Cl1	2,5211(8)	C1-Te1-Cl1	91,78(9)
Te1-Cl2	2,6228(9)	C1-Te1-Cl2	90,91(9)
H1#2...Cl2	2,533(1)	Cl1-Te1-Cl2	177,02(3)
Te1...Cl1#1	3,763(1)	Cl1-Te1-Cl1#1	72,29(3)
		Cl2-Te1-Cl1#1	105,65(3)

Operação de simetria para gerar os átomos equivalentes: #1 = -x; -y; 1-z



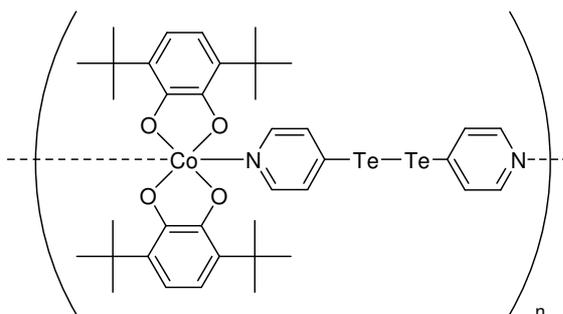
**Figura 3.17.** Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio do composto **6**: (a) esfera de coordenação primária, geometria “T”; (b) e (c), considerando as ligações secundárias com moléculas vizinhas, que resulta numa geometria quadrática distorcida. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #1 = -x; -y; 1-z; #2 = -0,5+x; -0,5-y; -0,5+z.



**Figura 3.18.** Projeção da rede supramolecular obtida para a estrutura cristalino-molecular do complexo **6**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto o hidrogênio referente à protonação do átomo de nitrogênio do grupamento piridila. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #1 = -x; -y; 1-z; #2 = -0,5+x; -0,5-y; -0,5+z.

O espectro de infravermelho para o composto **6** apresenta o mesmo padrão do composto **5**, visto que o principal grupo funcional, o grupamento piridila é comum a ambos. A principal diferença é a existência de um pico intenso  $3216\text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza o estiramento N–H, confirmando a protonação do átomo de nitrogênio, que é responsável pela formação da carga positiva, que dá origem à parte catiônica do *zwitterion*.<sup>51</sup>

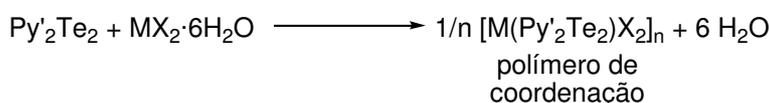
O composto  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  também foi utilizado como ligante em reações com sais de metais de transição, devido à elevada capacidade de coordenação do grupamento piridila, já observada em trabalhos de Jung e colaboradores.<sup>50</sup> Nestes trabalhos, o ligante  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  aparece fazendo uma ponte entre os núcleos de cobalto, dando origem a polímeros de coordenação. (Figura 3.19)



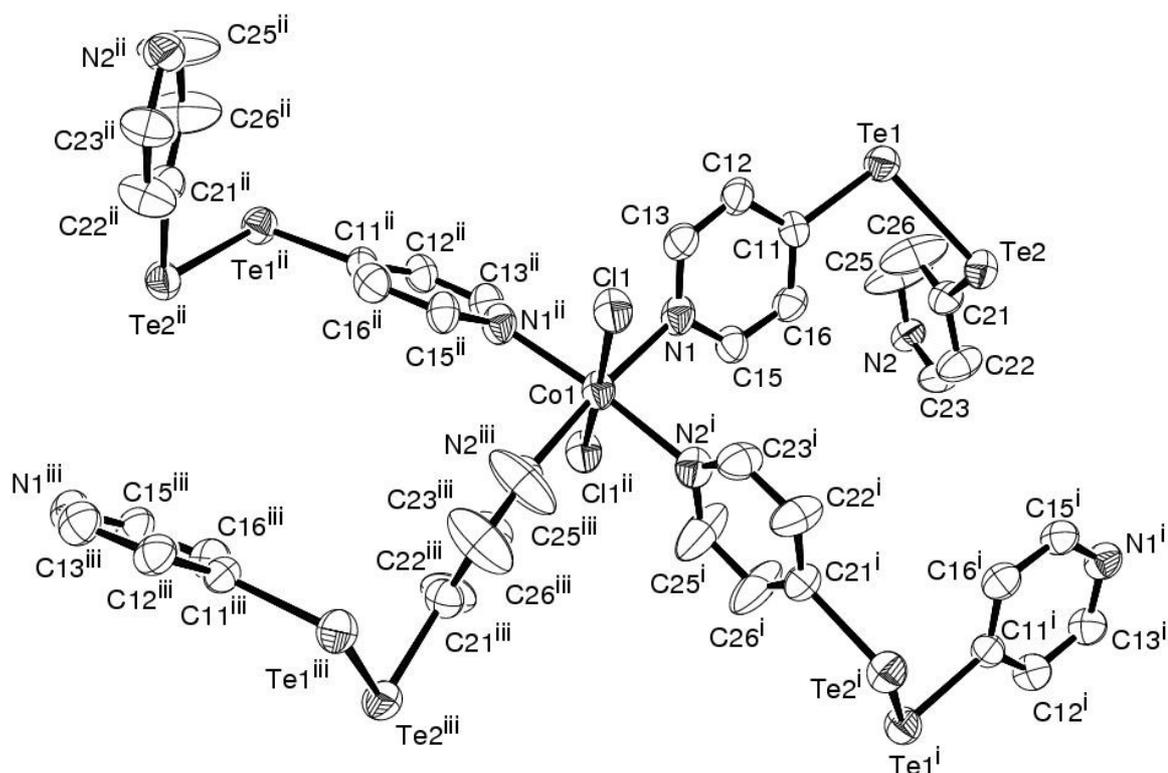
**Figura 3.19.** Representação da unidade monomérica do polímero de coordenação obtido por Jung usando o ligante  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$ .<sup>49</sup>

No presente trabalho, as reações foram conduzidas utilizando-se os cloretos hidratados dos metais de interesse:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Esquema 3.9). Em todos os casos, ocorre a precipitação de sólidos de coloração característica para cada metal, porém insolúveis em todos os solventes disponíveis. Entretanto, no caso da reação com cloreto de cobalto hexaidratado, foi possível isolar monocristais apropriados para difração de raios X quando se adicionou uma solução diluída de  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  em metanol, gota-a-gota, a uma solução diluída de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água.

**Esquema 3.9.** Metodologia utilizada para as reações de formação de polímeros de coordenação. M = Co, Ni, Mn, Cu; X = Cl.



É importante frisar que a adição de uma solução à outra deve ser feita com bastante cuidado, pois pode ocorrer precipitação imediata do produto na forma amorfa. Após 4 h se observa a formação dos primeiros cristais de coloração vermelha bastante escura (os cristais parecem ser de coloração preta a olho nu) do polímero de coordenação  $\{[\text{Co}(\text{Py}'_2\text{Te}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{Py}'_2\text{Te}_2\}_n$  (**7**), pertencentes ao sistema cristalino tetragonal, grupo espacial  $P4_12_12$  (92), com parâmetro de Flack igual a 0,0876, que indica que a estrutura calculada apresenta a conformação correta. A unidade assimétrica deste composto está representada na Figura 3.20, e as condições de reflexão para determinação do grupo espacial estão descritas na Tabela 3.7.

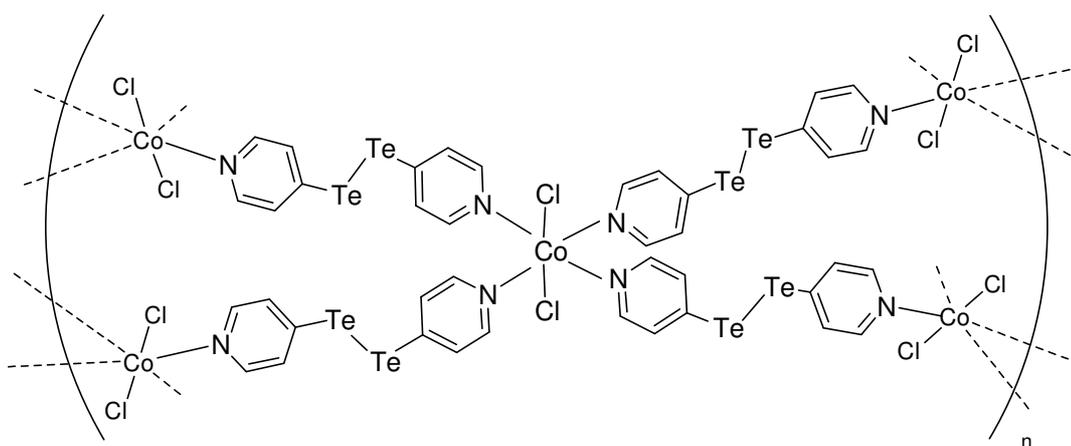


**Figura 3.20.** Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto **7**, incluindo átomos derivados de operações de simetria para completar o fragmento molecular. A molécula de  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  que co-cristaliza e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes: <sup>i</sup> =  $-x+1/2, y-1/2, -z+7/4$ ; <sup>ii</sup> =  $-y+1, -x+1, -z+3/2$ ; <sup>iii</sup> =  $-x+1/2, y+1/2, -z+7/4$ .

**Tabela 3.7.** Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão  $P4_12_12$  (n° 92, *International Tables for Crystallography*).<sup>47</sup>

Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	$hkl$	-	Tipo Bravais $P$
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1$
	$00l$	$l = 4n$	Operador $4_1$

Este complexo consiste num polímero de coordenação neutro, no qual o átomo de cobalto apresenta geometria de coordenação octaédrica, com quatro grupamentos piridila coordenados na posição equatorial e dois átomos de cloro numa disposição *trans*. Ocorre a manutenção da ligação Te–Te, o que permite com que o ligante Py<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> faça uma ponte entre diferentes átomos de cobalto, gerando então o polímero de coordenação. Além disso, uma molécula do ligante livre também faz parte da estrutura. A Figura 3.21 traz uma representação da rede polimérica existente na estrutura do composto **7**.



**Figura 3.21.** Representação da rede polimérica encontrada na estrutura cristalina do composto **7**.

Os materiais obtidos para os demais metais, todos sólidos insolúveis, foram analisados por análise elementar e espectroscopia de infravermelho: complexo **8**, derivado de níquel, com coloração amarelada; complexo **9**, derivado de manganês, de coloração amarelo-esbranquiçada e complexo **10**, derivado de cobre, de coloração marrom. O resultado das análises elementares sugere que os compostos apresentam algum tipo de contaminação, provavelmente devido a algum processo de hidratação, pois há um decréscimo dos valores esperados para C e N.

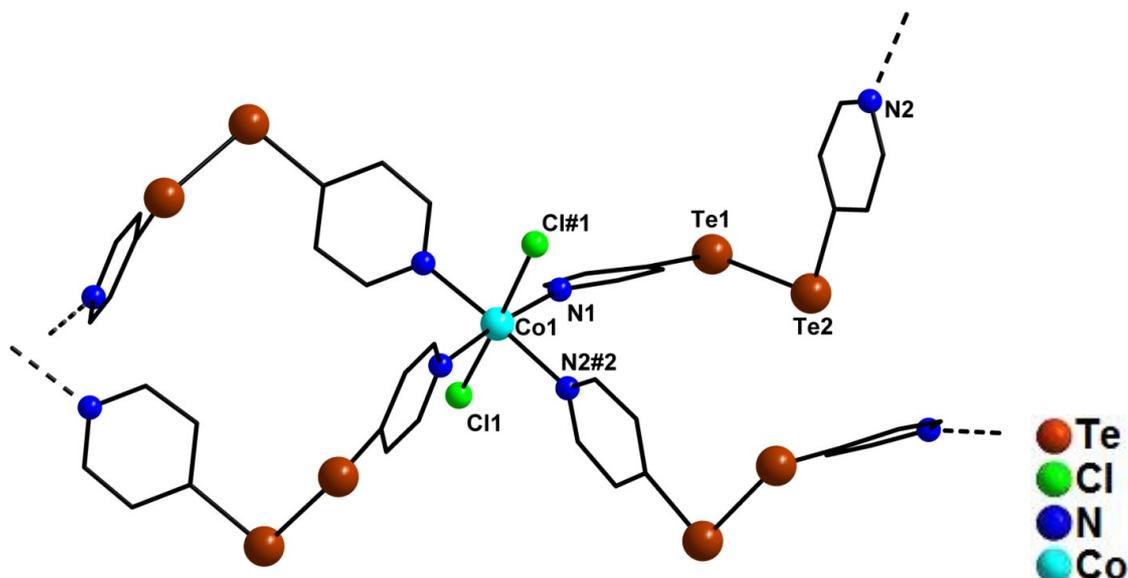
Os espectros de infravermelho, registrados entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , obtidos para este grupo de compostos são bastante similares, apresentando o mesmo aspecto de distribuição de bandas de absorção. De modo geral, são encontrados quatro picos de absorção na região entre 1400 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem às bandas de estiramento do anel piridínico -  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , “bandas de esqueleto” - e mais dois picos em destaque na região que compreende de 650 a 810  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem às bandas de deformação C–H fora do plano.<sup>51</sup>

Outro pico importante a destacar nos espectros obtidos, é o que se encontra na região entre 460 e 480  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à banda de absorção do estiramento C–Te. As bandas referentes à coordenação ao centro metálico pelo átomo de nitrogênio do grupamento piridila, bem como as bandas referentes ao estiramento Te–Te não puderam ser caracterizadas, visto que se encontram fora da janela espectral utilizada (comumente encontradas entre 250-350 e 170  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente).<sup>51</sup> A Tabela 3.8 traz uma relação comparativa dos sinais observados para esses complexos.

**Tabela 3.8.** Comparação entre as principais bandas de absorção no espectro de infravermelho encontradas para os compostos **7** – **10**.

Atribuição	Composto <b>7</b> (Co)	Composto <b>8</b> (Ni)	Composto <b>9</b> (Mn)	Composto <b>10</b> (Cu)
<i>Região entre 1400 e 1640 <math>\text{cm}^{-1}</math>: estiramento do anel piridínico (C=C, C=N)</i>	1637 (f, largo) 1572 (F) 1553 (F) 1531 (F) 1474 (F) 1399 (m) 811 (m)	1636 (f, largo) 1579 (F) 1534 (f) 1476 (m) 1406 (m)	1636 (f, largo) 1572 (F) 1553 (m) 1531(m) 1476 (m) 1403 (m)	1634 (f, largo) 1585 (F) 1530 (f) 1479 (m) 1409 (m)
<i>Região entre 650 a 810 <math>\text{cm}^{-1}</math>: deformação C–H fora do plano</i>	792 (m) 721 (f) 667 (F) 650 (m)	805 (m) 722 (f) 673 (m)	810 (m) 722 (f) 666 (m)	807 (m) 722 (m) 680 (m)
Estiramento C–Te	483; 465 (F)	477 (m)	479 (m)	482 (m)

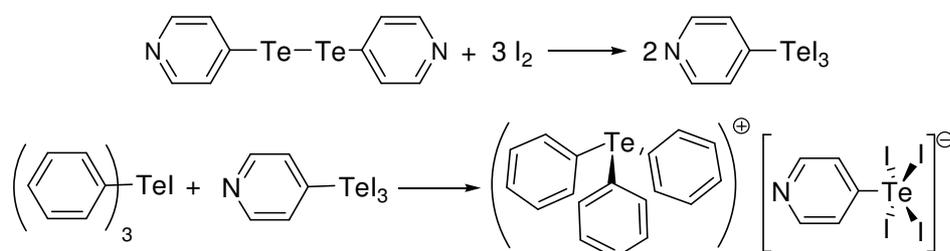
A Figura 3.22 traz uma projeção da rede polimérica formada, enfatizando o ambiente de coordenação do átomo de cobalto.



**Figura 3.22.** Projeção da rede polimérica obtida para a estrutura cristalino-molecular do complexo **7**, enfatizando o ambiente de coordenação para o átomo de cobalto. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

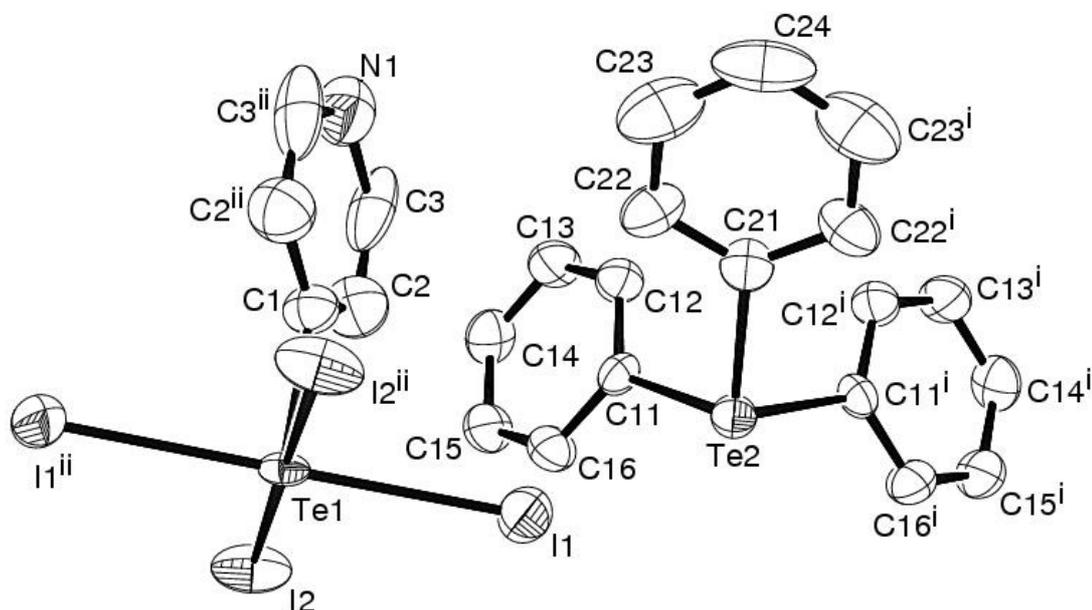
A reação do composto  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  com halogênios também foi explorada, através da adição de di-halogênio a soluções metanólicas do ditelureto de partida, na tentativa de formação de compostos do tipo  $\text{Py}'\text{TeX}$  e  $\text{Py}'\text{TeX}_3$ , onde X é um halogênio. O único composto que se conseguiu isolar deste tipo de reações foi o derivado  $\text{Te}^{\text{IV}}$  com iodo –  $\text{Py}'\text{TeI}_3$ . Este composto é bastante insolúvel, entretanto é capaz de reagir com  $(\text{Ph}_3\text{Te})\text{I}$ , quando esses compostos são misturados numa suspensão em metanol. Um sólido de coloração escura é obtido em alto rendimento, e monocristais do composto  $(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{Py}'\text{TeI}_4]$  (**11**) são obtidos mediante recristalização em acetonitrila (Esquema 3.10).

**Esquema 3.10.** Metodologia utilizada para a preparação do composto **11**.



A substância cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial  $Pbcm$  (57). A Tabela 3.9 apresenta as condições de reflexão observadas para a determinação do grupo espacial e a Figura 3.23 traz uma projeção da unidade assimétrica do

composto **11**, e a Figura 3.24 traz uma projeção com os elementos de simetria pertinente ao grupo.

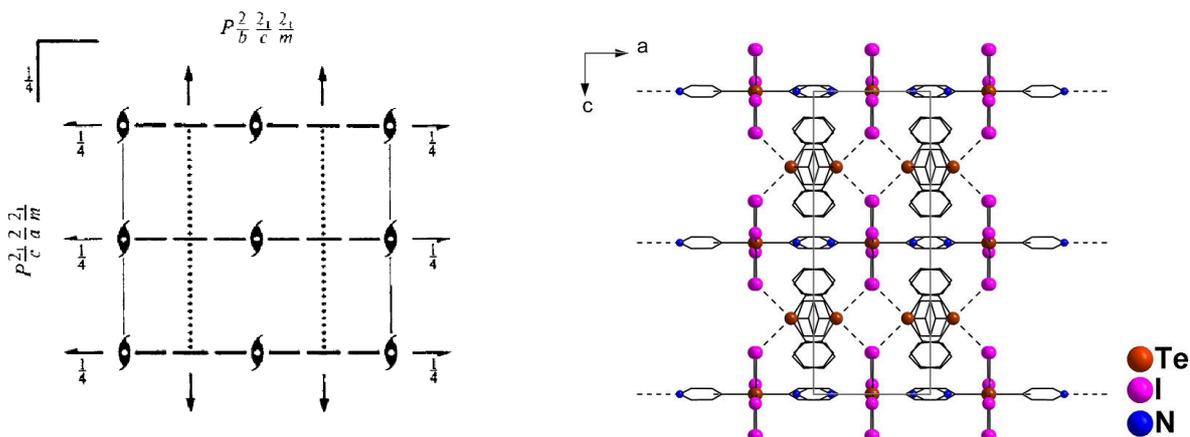


**Figura 3.23.** Projeção ORTEP para a unidade assimétrica do composto **11**, incluindo átomos derivados de operações de simetria para completar o fragmento molecular. As moléculas de solventes que co-cristalizam e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria usadas para gerar os átomos equivalentes: <sup>i</sup> =  $x, y, -z+1/2$ ; <sup>ii</sup> =  $x, -y+3/2, -z+1$ .

**Tabela 3.9.** Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico padrão *Pbcm* (n° 57, *International Tables for Crystallography*).<sup>48</sup>

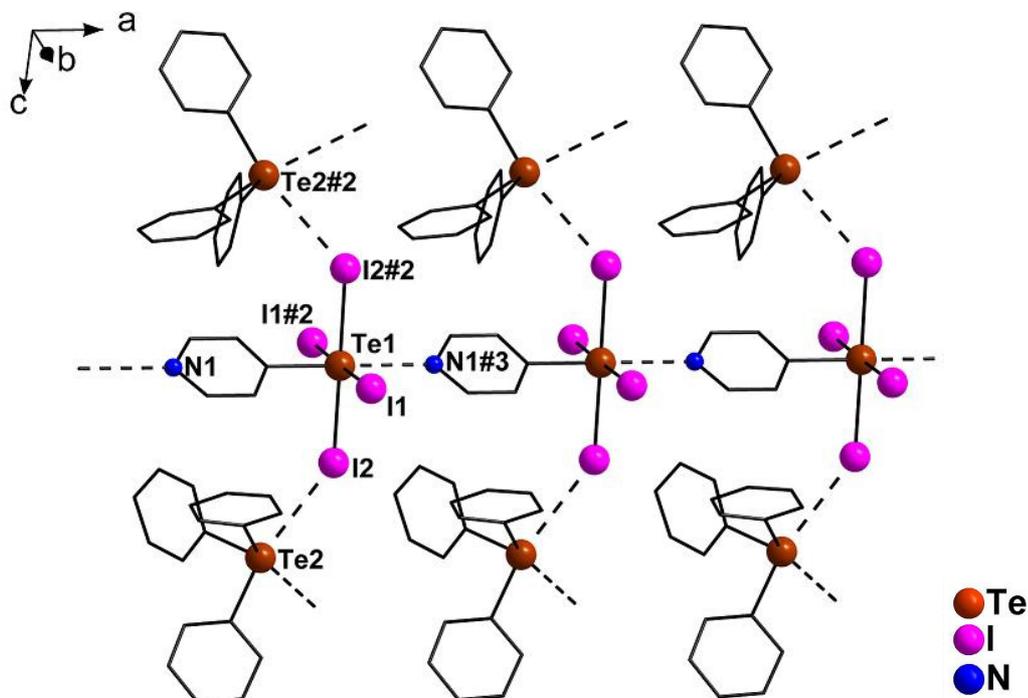
Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	$hkl$	-	Tipo Bravais <i>P</i>
Zonal	$0kl$	$k = 2n$	Operador <i>b</i>
	$h0l$	$l = 2n$	Operador <i>c</i>
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1$
	$00l$	$l = 2n$	Operador $2_1$

O composto obtido tem fórmula do tipo  $(R_3Te)[RTeX_4]$ , um sal que contém  $Te^{IV}$  nas formas aniônica e catiônica simultaneamente, classe de compostos já discutida na Seção 2.4 da Revisão Bibliográfica. Entretanto, o composto **11** exibe uma rede cristalina bastante diferente daquelas relatadas para compostos da mesma classe, pois o átomo de nitrogênio do grupo piridínico é capaz de interagir com o átomo de telúrio de um ânion vizinho, formando uma cadeia linear de ânions, através de ligações secundárias  $Te \cdots N$ , da magnitude de 2,8684(3) Å, que substituem as ligações secundárias envolvendo telúrio e halogênio, que se observam mais comumente entre os ânions.<sup>33, 39</sup>



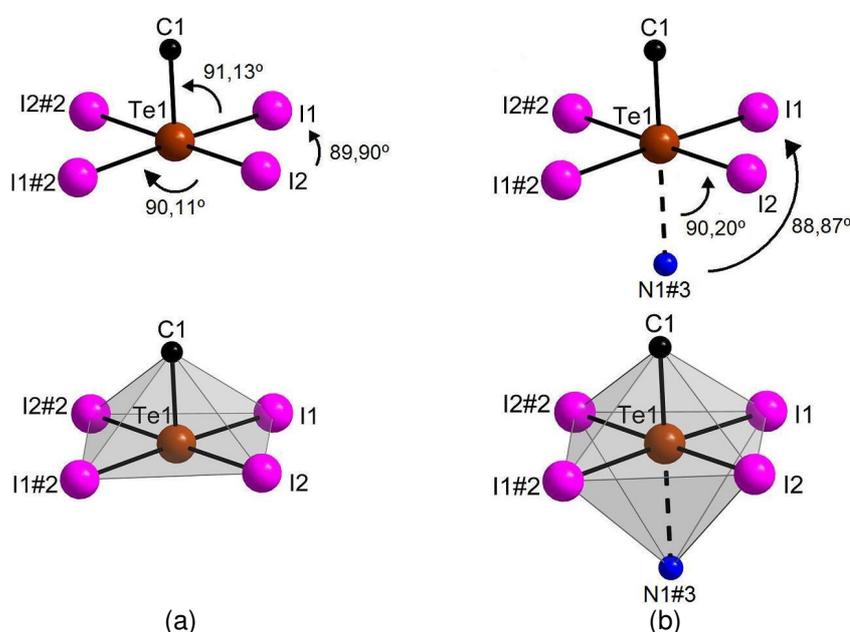
**Figura 3.24.** Projeção da célula unitária monoclinica do composto **11**, com o diagrama de elementos de simetria extraído da *International Tables for Crystallography*.<sup>49</sup>

A cadeia aniônica formada se estende ao longo do eixo cristalográfico *a*. Os cátions complementam a estrutura se orientando ao redor da cadeia aniônica, com a formação de ligações secundárias entre o átomo de telúrio catiônico e um átomo de iodo pertencente ao ânion. A Figura 3.25 traz uma projeção do arranjo supramolecular observado no composto **11**.



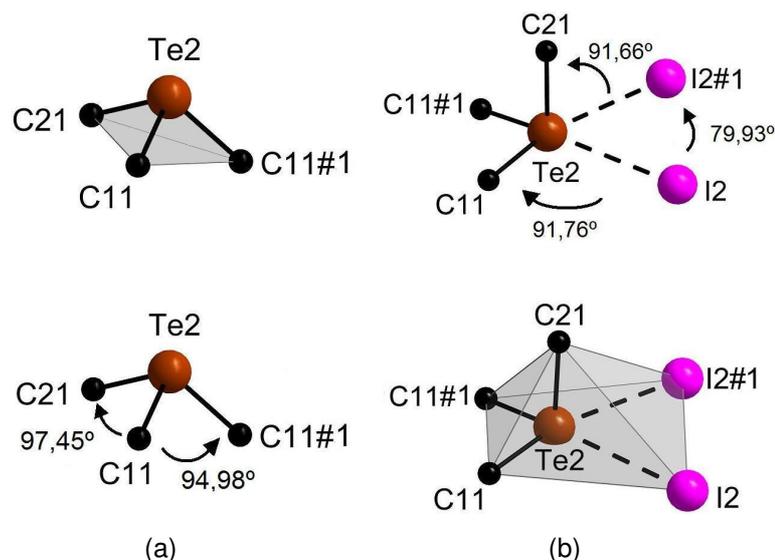
**Figura 3.25.** Projeção da rede supramolecular obtida para a estrutura cristalino-molecular do complexo **11**, evidenciando a cadeia linear formada pelos ânions através de ligações secundárias Te...N. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #2 =  $x, -y+3/2, -z+1$ . #3 =  $1+x, y, z$ .

A geometria de coordenação primária para o átomo de telúrio aniônico é de pirâmide de base quadrada, típica para os ânions  $[\text{RTeX}_4]^-$ . No entanto, ao se levar em conta a ligação secundária  $\text{Te}\cdots\text{N}$ , a geometria passa para octaédrica distorcida, como pode ser visto na Figura 3.26. Essa configuração é bastante comum para essa classe de ânions, pois os mesmos apresentam tendência em formar ligações secundárias pela aproximação do átomo ligante no sítio livre da pirâmide de base quadrada, porém, o que se observa comumente é a interação através do compartilhamento de átomos de halogênio. Por isso, a interação  $\text{Te}\cdots\text{N}$  presente no composto **11** torna o mesmo um exemplo diferenciado para essa classe de compostos.



**Figura 3.26.** Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio aniônico do composto **11**: (a) esfera de coordenação primária, geometria de pirâmide de base quadrada; (b) considerando as ligações secundárias com os ânions vizinhos, que resulta numa geometria octaédrica distorcida. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #2 =  $x, -y+3/2, -z+1$ . #3 =  $1+x, y, z$ .

Os cátions  $(\text{Ph}_3\text{Te})^+$  completam a estrutura intercalando as cadeias lineares de ânions, através de ligações secundárias do átomo de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  catiônico em ponte com os átomos de iodo do ânion, da magnitude de 3,637 Å. A Figura 3.27 traz uma representação do ambiente de coordenação para o telúrio catiônico.



**Figura 3.27.** Representações do ambiente de coordenação para o átomo de telúrio catiônico do composto **11**: (a) esfera de coordenação primária, geometria trigonal piramidal; (b) considerando as ligações secundárias com os ânions vizinhos, que resulta numa geometria e pirâmide de base quadrada distorcida. Operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: #1 =  $x, y, -z+1/2$ .

A geometria de coordenação primária para o telúrio catiônico é trigonal piramidal, que passa para pirâmide de base quadrada, bastante distorcida, quando se leva em consideração as ligações secundárias Te...I. O elevado grau de distorção para esta geometria é devido à grande diferença de raios existente entre os átomos ligantes.

Uma característica bastante peculiar deste complexo é seu espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{125}\text{Te}$ . Como existem duas espécies diferentes de Te no composto, são observados dois sinais: um a 801,5 ppm, característico para a espécie catiônica  $(\text{Ph}_3\text{Te})^+$  e outro em 1600,4 ppm, atribuído à espécie aniônica.

Este valor é bastante superior àqueles encontrados na revisão bibliográfica para compostos que contêm na sua estrutura ânions do tipo  $[\text{RTeX}_4]^-$ , cujos valores de deslocamento químico ocorrem na maioria das vezes entre 850 e 1000 ppm. Porém, apesar da técnica de RMN de  $^{125}\text{Te}$  estar consolidada desde a década de 1970, com um número considerável de artigos trazendo exemplos de aplicação desta técnica, verifica-se uma escassez de exemplos de espécies  $[\text{RTeX}_4]^-$  examinados por esta metodologia analítica, sendo raros os artigos que trazem espectros desta classe de compostos.<sup>15, 33, 39</sup>

**Tabela 3.10.** Comparação entre os valores de deslocamento químico no espectro de RMN de  $^{125}\text{Te}$ . O átomo de telúrio relacionado ao sinal aparece em negrito itálico. Nos compostos onde não há telúrio destacado, não é possível atribuir o sinal.

<i>Composto</i>	<i>Deslocamento químico (<math>\delta</math>, em ppm)</i>
<i>Compostos com <math>\text{Te}^{\text{IV}}</math> aniônico</i>	
$(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{Py}'\text{Te}_4]$ ( <b>11</b> )	1600
$[\rho\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{etu})][\rho\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te}_4]$ <sup>39*</sup>	979
$(\text{PhMe}_2\text{Te})[\text{Ph}\text{Te}_4]$ <sup>33</sup>	951
$[\rho\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{tu})][\rho\text{-PhOC}_6\text{H}_4\text{Te}_4]$ <sup>39*</sup>	895
$[\text{PhTe}(\text{etu})\text{I}(\text{etu})\text{TePh}][\text{PhTe}_4]$ <sup>39*</sup>	864
<i>Compostos com <math>\text{Te}^{\text{IV}}</math> catiônico</i>	
$(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{Py}'\text{Te}_4]$ ( <b>11</b> )	802
$(\text{Ph}_3\text{Te})\text{N}_3$ <sup>52</sup>	795
$(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{AuCl}_4]$ <sup>29</sup>	788
$(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ <sup>52</sup>	773

\* Nos espectros de RMN de  $^{125}\text{Te}$  para estes compostos só aparece um pico, apesar de mais de um núcleo de telúrio estar presente no material. Os autores interpretam esse fato como decorrência de um equilíbrio entre as diferentes formas em solução, de modo que não é possível a atribuição deste sinal a uma espécie ou outra.

Este valor incomum pode ser considerado como um indício de que a cadeia linear de ânions observada no estado sólido para a estrutura cristalino-molecular do complexo **11** se mantém, pelo menos parcialmente, em solução. O átomo de nitrogênio do grupo piridínico, por ser bem mais eletronegativo que o átomo de telúrio, desblinda intensamente o átomo de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  aniônico, fazendo com que o sinal seja deslocado para uma região espectral de campo bem mais baixo do que o que se observa normalmente.

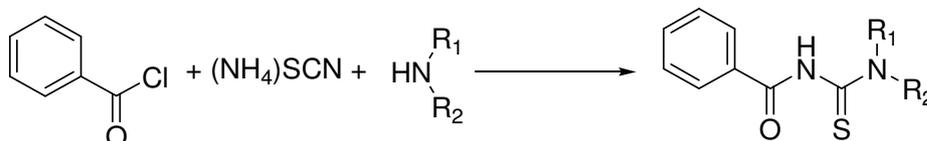
### 3.3 Bloco II – Experimentos envolvendo benzoiltioureias

#### 3.3.1 Metodologia e estratégia de ação

Neste trabalho, também incluímos a utilização de ligantes derivados de benzoiltioureias, motivados pelo trabalho em conjunto com o grupo de pesquisa do Prof. Ulrich Abram, da Universidade Livre de Berlim (*Freie Universität Berlin*).

Os ligantes benzoiltiurêias são comumente preparados *via one-pot synthesis* a partir de cloreto de benzoíla, tiocianato de amônio e aminas (principalmente secundárias), conforme mostrado na Esquema 3.11.<sup>53</sup>

**Esquema 3.11.** Rota tradicional para a obtenção de benzoiltiurêias.



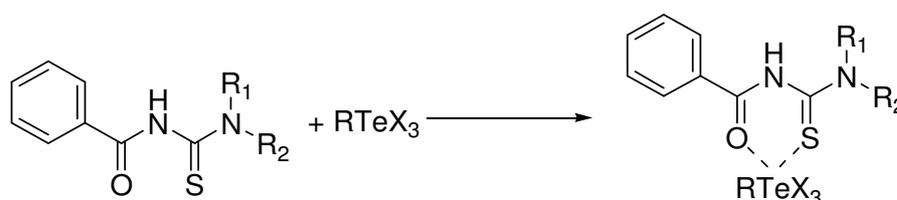
Essa metodologia é capaz de oferecer uma boa variedade de modificações na periferia do sistema de coordenação do ligante, o que pode promover a formação de diferentes arranjos estruturais.

Uma vez de posse desses materiais, foram realizados os testes para reações de coordenação entre os reagentes de telúrio e os ligantes benzoiltiurêia. Esperava-se obter os produtos conforme as ilustrações contidas nos Esquemas 3.12 e 3.13.

**Esquema 3.12.** Produto esperado para o aduto entre uma benzoiltiurêia e um haleto de organitелúrio(II).



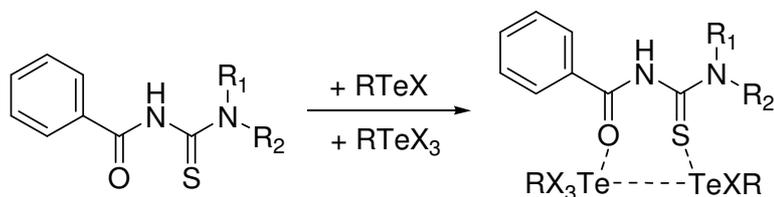
**Esquema 3.13.** Produto esperado para o aduto entre uma benzoiltiurêia e um haleto de organitелúrio(IV).



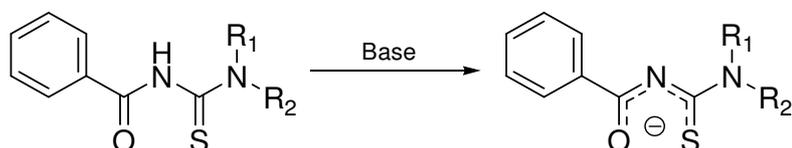
Os produtos descritos nos Esquemas 3.12 e 3.13 são os produtos termodinâmicos esperados devido ao efeito quelato. Outra possibilidade é a formação de adutos com derivados de Te<sup>II</sup> e Te<sup>IV</sup> de modo simultâneo. Isso é

possível devido ao fato de que os sítios doadores do ligante são eletronicamente distintos. Os derivados de  $\text{Te}^{\text{II}}$  comumente não interagem com oxigênio, em contrapartida, na literatura encontram-se descritos vários exemplos de adutos  $\text{Te}^{\text{IV}}$ -oxigênio. O anel quelato – se formado – no produto do Esquema 3.12 pode ser rompido pelo acréscimo do derivado de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  (*weak link approach*). Esse experimento foi testado num sistema *one-pot synthesis*, conforme o Esquema 3.14. Assim, compostos com telúrio em estado de oxidação misto poderiam ser obtidos. O ligante benzoiltioureia pode ainda ser desprotonado para facilitar a reação de coordenação. (Esquema 3.15)<sup>53</sup>

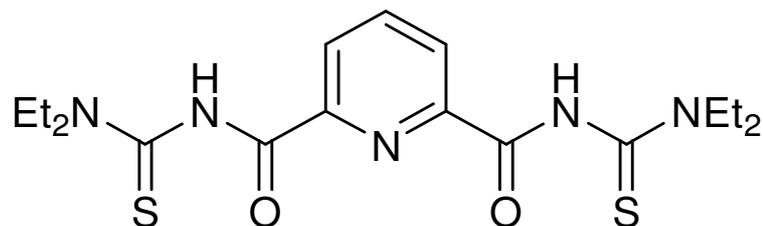
**Esquema 3.14.** Rota sintética idealizada para um sistema *one-pot synthesis*, baseado na diferença nas características eletrônicas dos derivados de telúrio (*weak link approach*):



**Esquema 3.15.** Desprotonação de uma benzoiltioureia, para facilitar a formação do anel quelato.<sup>53</sup>

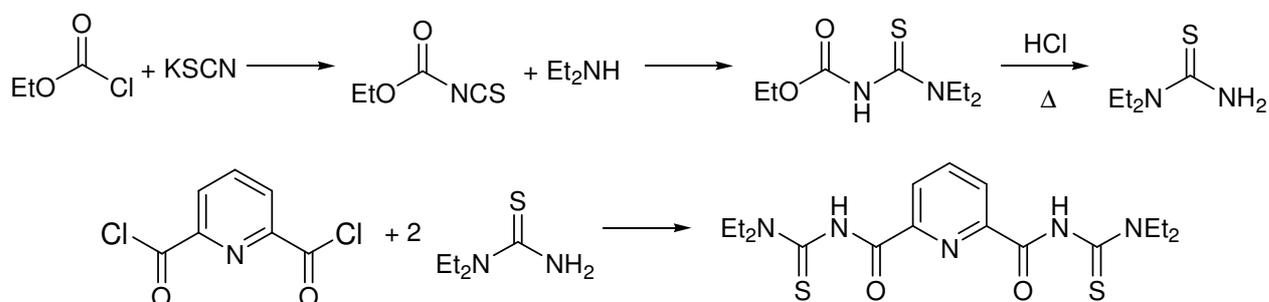


Entretanto, ao se conduzir reações dos derivados de telúrio com esses ligantes, obtivemos apenas misturas complexas não cristalinas de produtos, que não permitiram sua caracterização completa. Devido a esses problemas, modificamos a estrutura do ligante para uma bis(benzoiltioureia) derivada da piridina, que é mais reativa (composto **12**, abreviado como  $\text{H}_2\text{L}'$ , Figura 3.28).<sup>54</sup> As bis(benzoiltioureias) são ligantes muito interessantes pela possibilidade de formação de metalomacrociclos devido ao grande número de átomos doadores em sua estrutura molecular, de modo que podem ser utilizadas para formação de complexos com variados metais.<sup>55</sup>



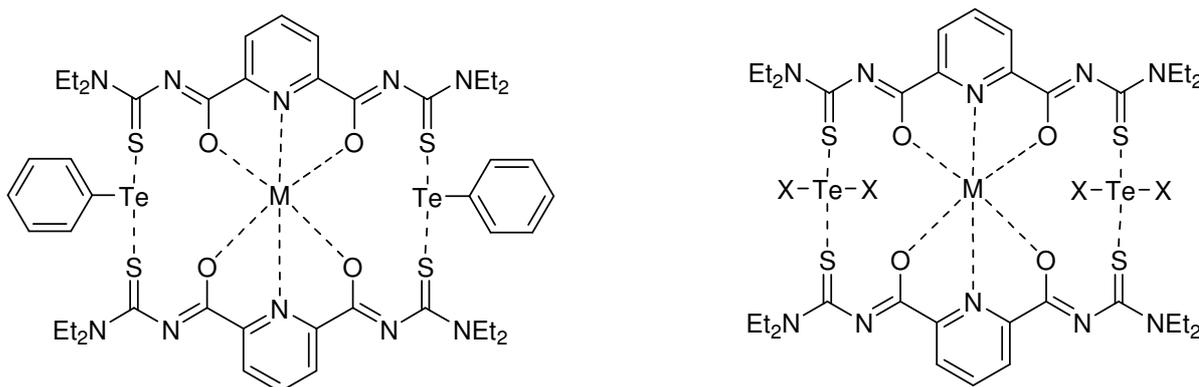
**Figura 3.28.** Ligante utilizado neste trabalho: *N', N', N'', N''*-tetraetil-*N,N'*-piridina-2,6-dicarbonil-bis(tiourea) (composto **12**, ligante  $H_2L'$ ).

A síntese do ligante de interesse é relativamente trabalhosa, com processos reacionais demorados e com a necessidade de isolamento de intermediários que não estão disponíveis comercialmente (*N,N*-diethylthiourea).<sup>56</sup> A Figura 3.29 ilustra as etapas reacionais envolvidas.



**Figura 3.29.** Conjunto de etapas reacionais envolvidas na síntese do ligante **12**.<sup>53,55</sup>

Entretanto, só existe um trabalho na literatura no qual se explora o ligante em questão, onde um complexo de prata é descrito. Como o íon prata(I) é um ácido mole, a coordenação ocorre somente no sítio doador de S.<sup>54</sup> O uso do substituinte piridina é estratégico, pois proporciona um ambiente de coordenação com doadores O, N, O, relativamente mais duro, com a presença dos doadores S, capazes de se coordenarem a ácidos de Lewis mais macios. Fazendo-se uso desta estratégia, podemos combinar derivados de telúrio(II) e (IV), ou até mesmo incluir no sistema metais de transição. Os produtos esperados para este tipo de reação estão representados na Figura 3.30.

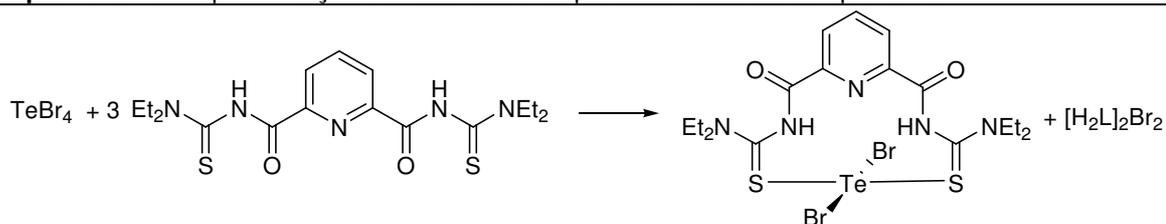


**Figura 3.30.** Produtos esperados para o sistema de reações proposto. M = Te ou metais de transição.

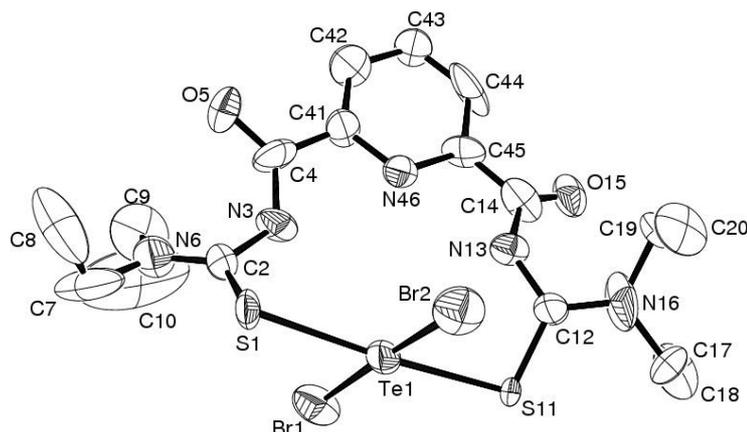
### 3.3.2 Apresentação e discussão dos resultados

Os primeiros ensaios em laboratório envolvendo o ligante **12** foram feitos através de reações com tetrabromo de telúrio. A intenção nestas reações era a obtenção de um complexo no qual o telúrio(IV), espécie que apresenta caráter de ácido duro, estivesse coordenado na parte central do ligante, de tal modo que duas moléculas do ligante **12** estivessem dispostas com orientação adequada para oferecer uma geometria de coordenação octaédrica. Entretanto, o que se obtém é uma espécie de quelato, no qual uma molécula do ligante **12** se coordena a um átomo de  $\text{Te}^{\text{II}}$  –  $[\text{Te}(\text{H}_2\text{L}')\text{Br}_2]$  (complexo **13**, Esquema 3.16).

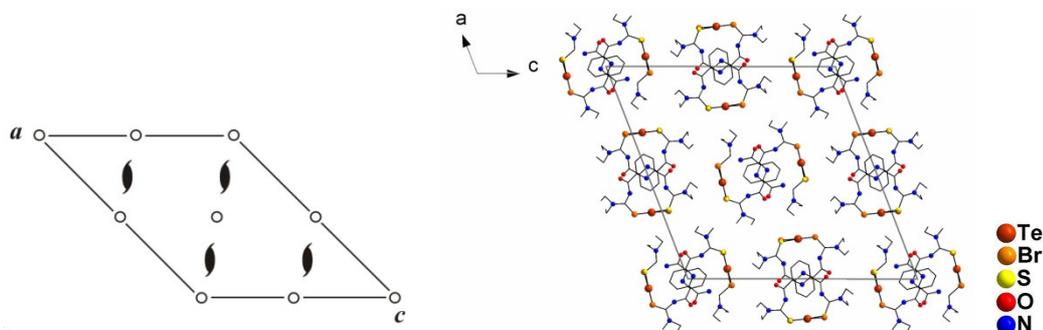
**Esquema 3.16.** Representação da rota reacional para a síntese do complexo **13**.



Não foi possível controlar esse processo redox, mas os rendimentos são maximizados quando se usa a proporção de 3:1 do ligante **12** para o  $\text{TeBr}_4$ , indicando que o ligante exibe um comportamento similar ao descrito por Foss, com sistemas redox promovidos por derivados da tioureias mais simples (conforme já discutido na Seção 2.4).<sup>40</sup> A Figura 3.31 traz uma projeção da unidade assimétrica do composto **13**, que cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (14) (condições de reflexão já listadas na Tabela 3.5). A Figura 3.32 traz uma projeção mostrando os elementos de simetria pertinentes ao grupo.



**Figura 3.31.** Projeção da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **13**. Duas moléculas do complexo estão presentes na unidade assimétrica, mas para facilitar a visualização, apenas uma é mostrada. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



**Figura 3.32.** Projeção da célula unitária monoclinica do composto **13**, com o diagrama de elementos de simetria extraído da *International Tables for Crystallography*.

O ligante se coordena ao centro de  $\text{Te}^{\text{II}}$ , de modo a formar uma espécie de anel quelato de doze membros. A geometria de coordenação para o átomo de telúrio é quadrada. Ocorre formação exclusiva do isômero no qual os átomos de bromo se encontram em posição *trans*. Essa conformação se justifica pela estrutura do ligante, que não é capaz de proporcionar uma disposição espacial *cis*, devido à rigidez do anel aromático piridínico, que impede a torção dos fragmentos tioureia para coordenação a  $90^\circ$ . A neutralidade do ligante coordenado é confirmada pela forte banda de absorção na região do infravermelho em  $3194\text{ cm}^{-1}$ , que indica a presença de ligação N–H.<sup>48, 51</sup>

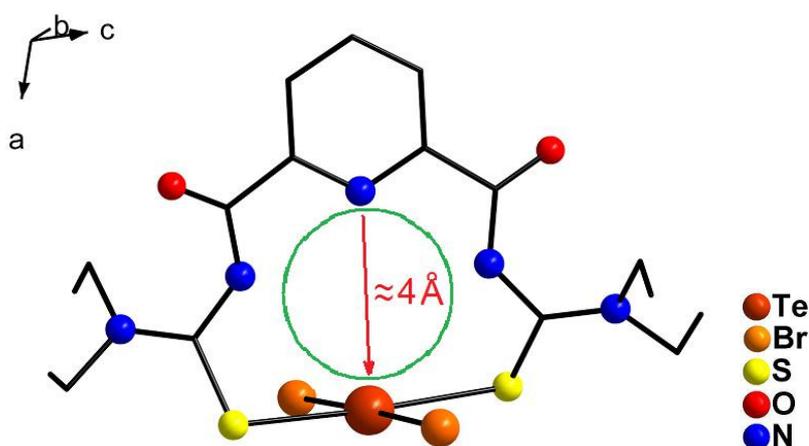
As distâncias de ligação Te–S e Te–Br se encontram entre  $2,641(5) - 2,800(5)\text{ \AA}$  e  $2,666(3) - 2,763(3)\text{ \AA}$ , respectivamente, e concordam com os valores encontrados na literatura.<sup>39, 41</sup> As distâncias entre o átomo de telúrio e os átomos de nitrogênio, entre  $3,356 - 3,378\text{ \AA}$  para os átomos do fragmento tioureia e  $3,972\text{ \AA}$  para o N piridínico, são maiores que a soma dos raios covalentes, o que demonstra

que não há qualquer ligação química entre este tipo de átomos. Também não se observa a formação de ligações secundárias com outras moléculas, pois não há contatos intermoleculares que se encontrem abaixo da soma dos raios de van der Waals. A Tabela 3.11 traz uma lista dos principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo **13**.

**Tabela 3.11.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **13**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
C2-S1	1,75(2)	C2-S1-Te1	98,5(7)
C12-S11	1,74(2)	C12-S11-Te1	100,6(8)
C22-S21	1,66(3)	C22-S21-Te2	95,0(7)
C32-S31	1,76(3)	C32-S31-Te2	101,0(7)
Br1-Te1	2,763(3)	Br1-Te1-Br2	177,79(11)
Br2-Te1	2,666(3)	Br1-Te1-S1	90,17(14)
Br3-Te2	2,673(3)	Br2-Te1-S1	91,59(15)
Br4-Te2	2,738(3)	Br3-Te2-Br4	177,52(11)
S1-Te1	2,782(5)	Br3-Te2-S21	92,37(13)
S11-Te1	2,641(5)	Br4-Te2-S21	89,73(13)
S21-Te2	2,800(5)	S11-Te1-Br2	85,01(13)
S31-Te2	2,636(5)	S11-Te1-Br1	93,29(14)
		S11-Te1-S1	175,66(17)
		S31-Te2-Br3	85,65(12)
		S31-Te2-Br4	92,31(13)
		S31-Te2-S21	176,90(16)

A disposição dos átomos de nitrogênio nesta estrutura sugere a possibilidade de formação de complexos com metais ocupando o espaço vazio existente na parte central desta estrutura, entretanto, os átomos de Te e N estão próximos o suficiente para impedir a aproximação e conseqüente coordenação por outro elemento no centro do anel quelato. A Figura 3.33 coloca em evidência esta característica.

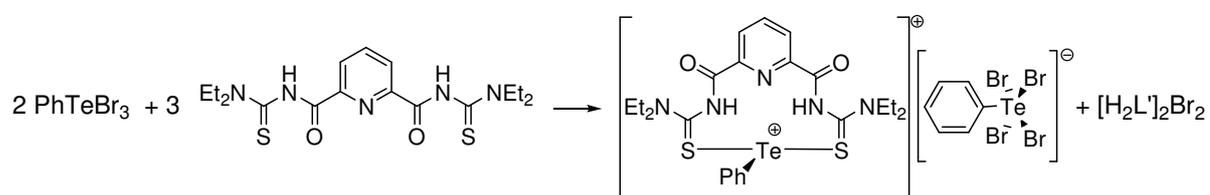


**Figura 3.33.** Projeção de uma molécula do composto **13**, com ênfase ao espaço vazio na parte central do complexo. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza.

Tentativas de obtenção de espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) para este complexo não obtiveram sucesso devido à baixa solubilidade em solventes como  $\text{CHCl}_3$ , MeOH, MeCN e rápida decomposição quando dissolvido em acetona ou DMSO, com precipitação de Te elementar.

Quando se trabalha com o derivado orgânico de telúrio, tribrometo de feniltelúrio(IV) –  $\text{PhTeBr}_3$ , também se observa a ocorrência de um processo de oxidação-redução envolvendo telúrio e ligante, com a formação do complexo  $[\text{PhTe}(\text{H}_2\text{L}')][\text{PhTeBr}_4]$  (**14**) (Esquema 3.17).

**Esquema 3.17.** Representação da rota reacional para a síntese do complexo **14**.

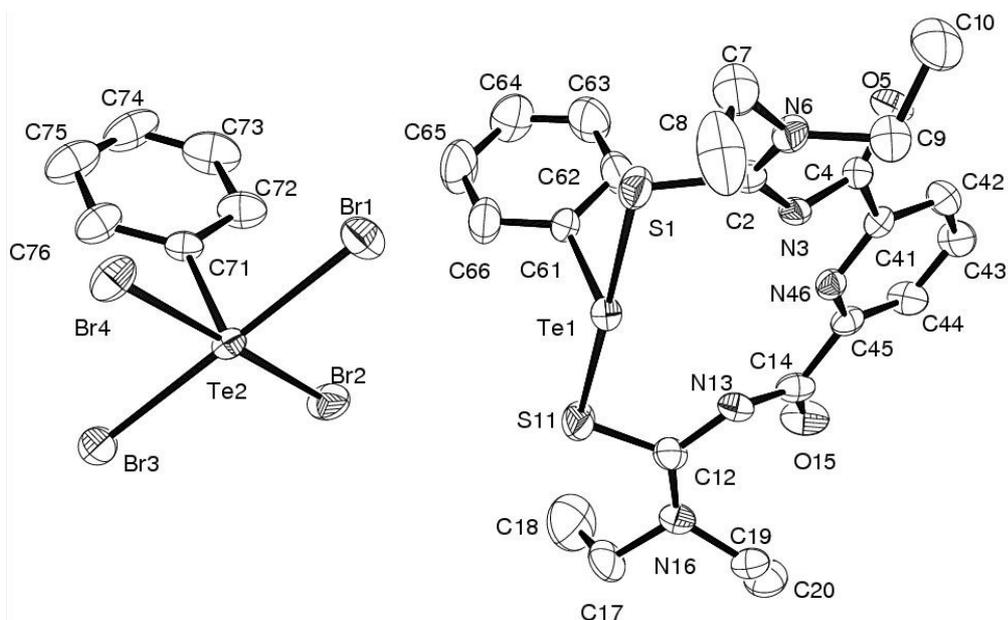


A conformação do ligante nesta estrutura é similar ao caso anterior (complexo **13**), porém, neste caso se observa a coordenação do ligante a uma espécie de telúrio(II) ligada ao grupamento orgânico fenila. Observa-se redução parcial do derivado de telúrio, de modo a formar um cátion complexo de  $\text{Te}^{\text{II}}$  com o ligante, estabilizado pela formação de um ânion complexo de  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ,  $[\text{PhTeBr}_4]^-$ .

A Figura 3.34 traz uma projeção da estrutura deste complexo. A substância cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (2). A Tabela 3.12 traz uma lista dos comprimentos e ângulos de ligação mais relevantes para este composto.

Neste caso, o átomo de  $\text{Te}^{\text{II}}$  apresenta uma geometria de coordenação na forma de “T”, que é característica para compostos de  $\text{Te}^{\text{II}}$  com número de coordenação igual a três. O espectro de infravermelho para o complexo **14** mostra uma banda de absorção em  $3189\text{ cm}^{-1}$ , o que confirma a existência da ligação N–H, indicando a neutralidade da molécula de ligante coordenada e, conseqüentemente, a existência do  $\text{Te}^{\text{II}}$  na parte catiônica.<sup>48,51</sup>

A espécie de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  adota a geometria de pirâmide de base quadrada, típica para este tipo de ânion. As unidades apresentam-se isoladas, visto que não ocorre a formação de ligações secundárias com espécies vizinhas, pois não há nenhum contato intermolecular que se encontre abaixo da soma dos raios de van der Waals.



**Figura 3.34.** Projeção da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **14**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

**Tabela 3.12.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **14**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
<i>Braço 1 do ligante</i>			
C4-C41	1,497(8)	C2-N3-C4	128,3(5)
C4-O5	1,210(7)	N3-C2-S1	118,9(4)
C4-N3	1,387(8)	N3-C4-C41	113,7(5)
C2-N3	1,368(7)	O5-C4-N3	124,8(5)
C2-S1	1,716(7)	O5-C4-C41	121,6(6)
C2-N6	1,328(7)	N6-C2-N3	120,5(6)
		N6-C2-S1	120,6(4)
<i>Braço 2 do ligante</i>			
C14-C45	1,497(9)	C12-N13-C14	128,8(6)
C14-O15	1,218(7)	N13-C12-S11	117,3(5)
C14-N13	1,377(9)	N13-C14-C45	114,5(5)
C12-N13	1,379(9)	O15-C14-N13	124,6(6)
C12-S11	1,719(7)	O15-C14-C45	120,9(6)
C12-N16	1,305(8)	N16-C12-N13	121,1(6)
		N16-C12-S11	121,6(5)
<i>Fragmento com Te catiônico</i>			
C61-Te1	2,121(6)	C2-S1-Te1	106,1(2)
Te1-S1	2,6921(18)	C12-S11-Te1	106,4(2)
Te1-S11	2,6712(19)	C61-Te1-S1	89,89(17)
		C61-Te1-S11	86,95(17)
		S11-Te1-S1	176,78(7)
<i>Fragmento com Te aniônico</i>			
C71-Te2	2,144(6)	C71-Te2-Br1	89,95(17)
Te2-Br1	2,6775(9)	C71-Te2-Br2	90,74(16)
Te2-Br2	2,6551(8)	C71-Te2-Br3	89,58(17)
Te2-Br3	2,6821(9)	C71-Te2-Br4	88,78(16)
Te2-Br4	2,7055(8)	Br1-Te2-Br2	89,46(3)
		Br1-Te2-Br3	179,52(3)
		Br1-Te2-Br4	91,50(3)
		Br2-Te2-Br3	90,66(3)
		Br2-Te2-Br4	178,93(3)
		Br3-Te2-Br4	88,38(3)

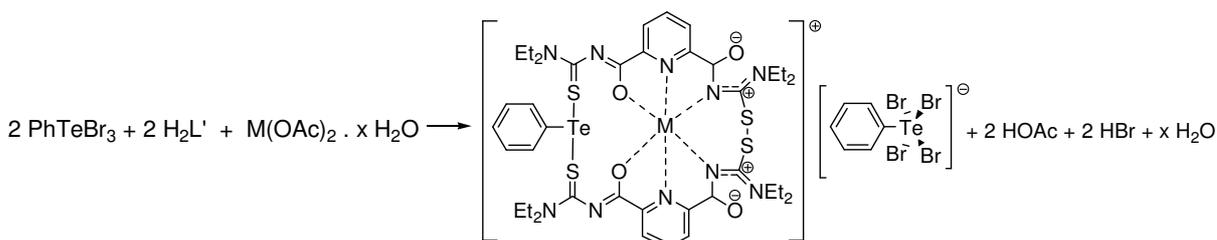
O espectro de RMN de  $^{125}\text{Te}$  para o complexo mostra um padrão já conhecido para compostos de fórmula  $[\text{PhTe}(\text{L})][\text{PhTeX}_4]$ , cujas estruturas foram discutidas na Seção 2.4. Para o complexo **14**, são observados três sinais: 1209,1, 1490,7 e 1523,2 ppm. O sinal na região menos desblindada do espectro (1209,1 ppm) pode ser atribuído à espécie de  $\text{Te}^{\text{II}}$ , baseado nos dados da literatura referentes a complexos de derivados de tioureias. Os outros dois sinais são, então, atribuídos ao  $\text{Te}^{\text{IV}}$  aniônico, devido ao equilíbrio existente com a solvatação, conforme o Esquema 3.18. Desse modo, é possível detectar em solução a presença de duas espécies de  $\text{Te}^{\text{IV}}$ , o que acarreta o aparecimento de dois sinais nesta região.<sup>39</sup>

**Esquema 3.18.** Representação do equilíbrio existente em solução, quando espécies aniônicas de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  estão dissolvidas em meio coordenante.<sup>39</sup>



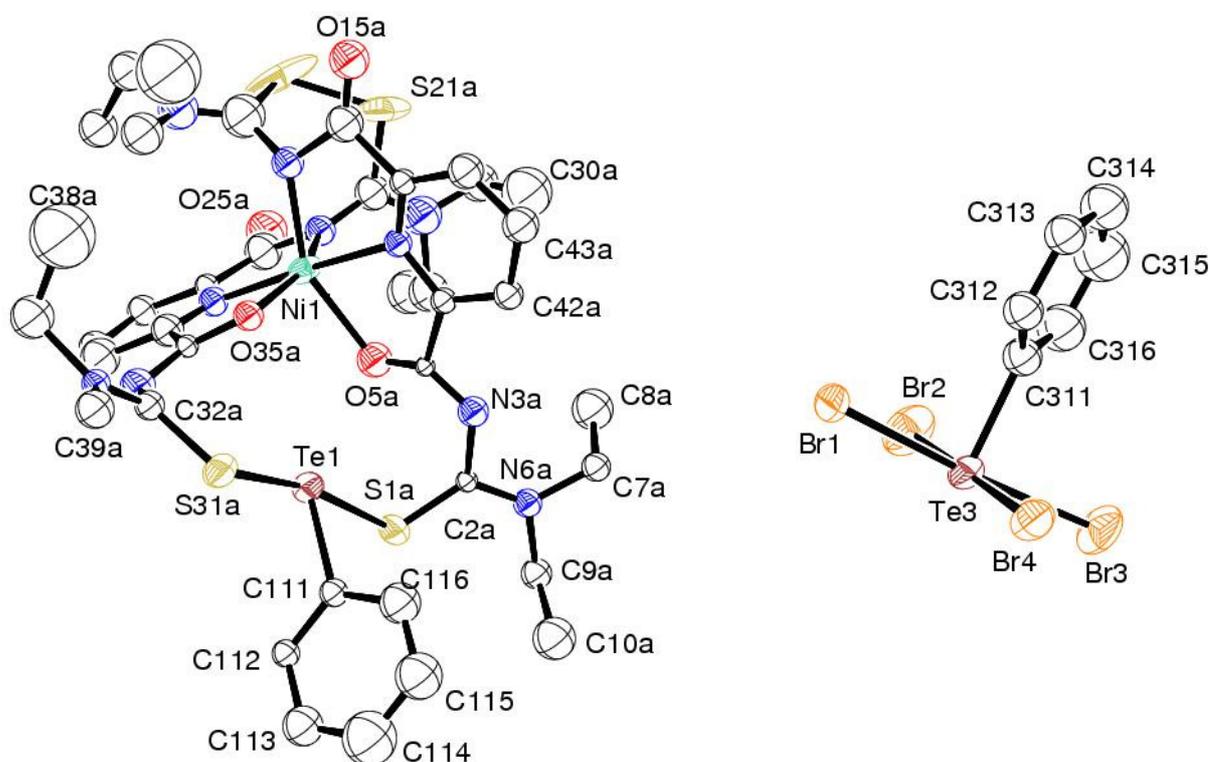
Quando se conduz a reação de  $\text{PhTeBr}_3$  com **12** na presença de um metal (na forma de sal de acetato), o complexo obtido apresenta uma estrutura bastante diferente (complexo **15**). Nesse caso, ocorre um processo de oxidação do ligante **12** com a formação de uma ponte de dissulfeto entre duas moléculas de ligante, sobrando dois sítios de enxofre para coordenação da espécie de  $\text{Te}^{\text{II}}$  gerada no processo de redução (Esquema 3.19).

**Esquema 3.19.** Rota reacional utilizada na preparação dos complexos **15** – **18** ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$ ).



Desse modo, as duas moléculas de ligante estão próximas o suficiente para oferecer um ambiente de coordenação octaédrico para um metal de transição. O complexo formado é monocatiônico, pois o derivado orgânico de telúrio(II) contribui com uma carga positiva, o metal é divalente positivo, e o processo de oxidação para formação da ponte S–S contribui com duas cargas positivas, mas os ligantes se apresentam desprotonados (confirmado pelo desaparecimento da banda de

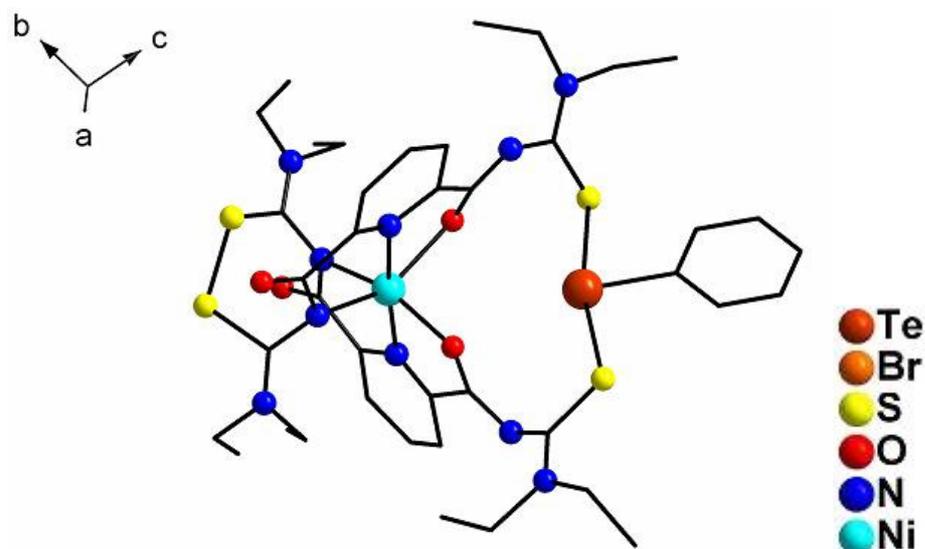
absorção N–H em  $3189\text{ cm}^{-1}$ ), contabilizando quatro cargas negativas. O ânion  $[\text{PhTeBr}_4]^-$  aparece como contra-íon. A Figura 3.35 traz uma projeção da unidade assimétrica, evidenciando uma unidade formal do sal complexo formado.



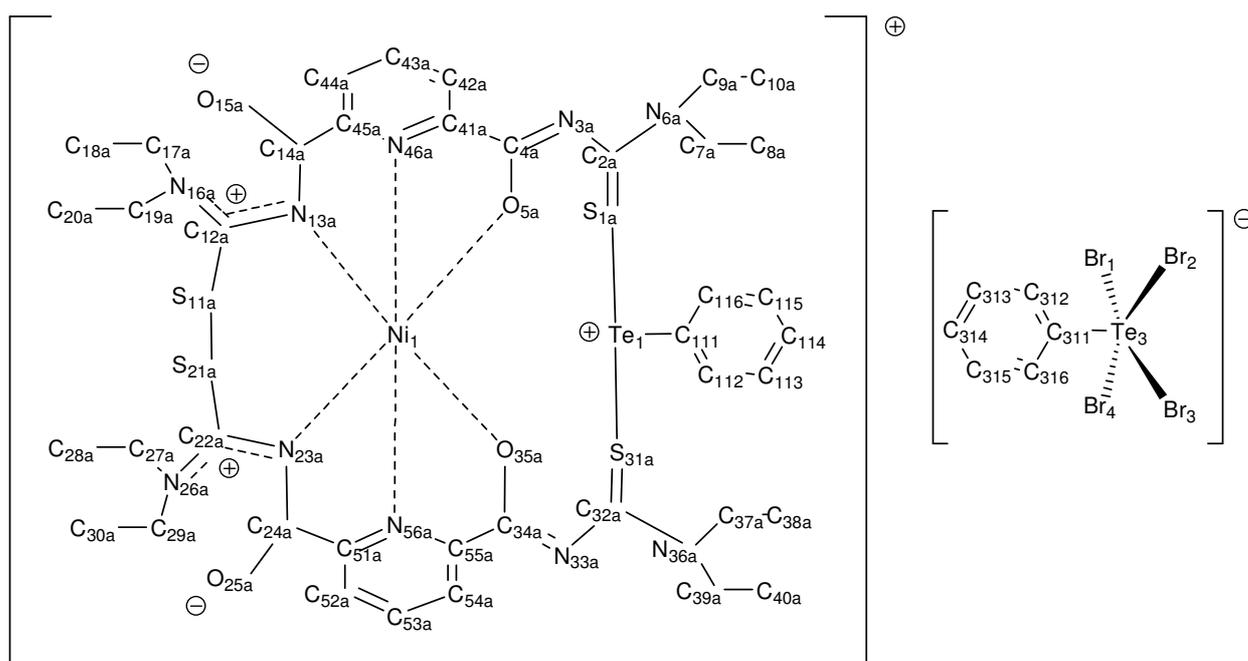
**Figura 3.35.** Projeção ORTEP de parte da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **15**. A unidade assimétrica é formada por quatro fórmulas unitárias do composto. Os átomos de hidrogênio e alguns códigos de identificação dos átomos foram omitidos para maior clareza.

Assim como no caso em que não utiliza sal metálico, as unidades se encontram completamente independentes, sem formação de ligações secundárias. A substância cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (2). Os cristais formados não apresentaram boa qualidade, de modo que a resolução da estrutura não pode ser finalizada dentro dos parâmetros usuais.

A Figura 3.36 traz outra projeção para o composto **15**, mostrando apenas o cátion, para facilitar a visualização da disposição espacial dos átomos, e a Figura 3.37 traz uma fórmula estrutural plana do complexo, dando evidência ao modo de numeração utilizado para a identificação dos diferentes átomos presentes na estrutura.

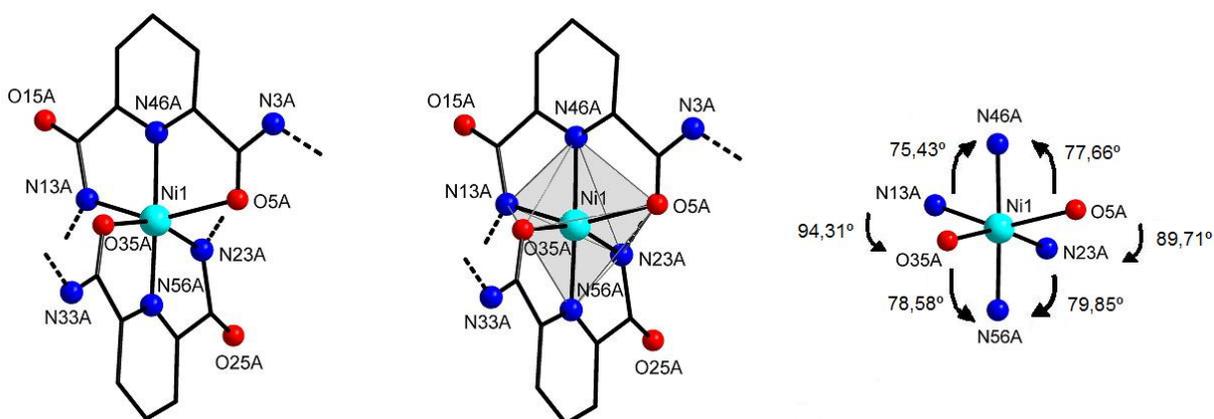


**Figura 3.36.** Projeção da parte catiônica do complexo **15**. Os átomos de hidrogênio e alguns códigos de identificação dos átomos foram omitidos para maior clareza.



**Figura 3.37.** Representação do esquema de numeração utilizado para identificar os átomos que fazem parte da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **15**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

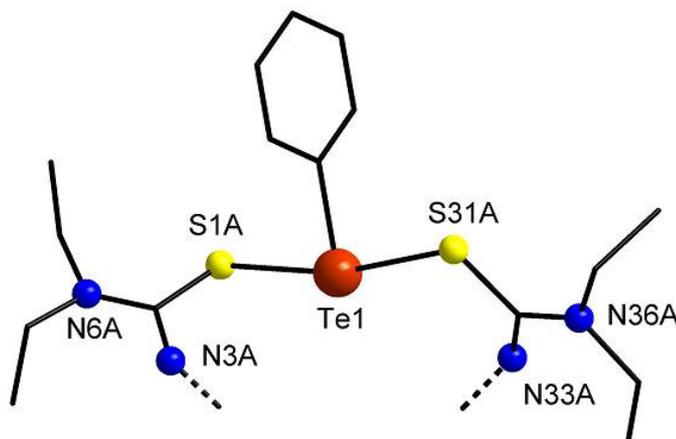
A Figura 3.38 traz uma representação evidenciando o ambiente de coordenação octaédrico distorcido para o átomo de níquel.



**Figura 3.38.** Projeção parcial da estrutura do complexo **15**, evidenciando o ambiente de coordenação octaédrico distorcido para o átomo de níquel. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As linhas tracejadas indicam a continuidade do esqueleto molecular.

O ambiente de coordenação para o átomo de níquel é octaédrico bastante distorcido, cada ligante está coordenado através de um átomo de N piridínico e um átomo de N do grupo tiourea e, também, com um átomo de O do fragmento benzoíla. As distâncias de ligação Ni1-N46A e Ni1-N56A (Ni-N<sub>Py</sub>) se encontram na faixa de 1,995–2,050 Å, enquanto que as ligações Ni1-N13A e Ni1-N23A (Ni-N<sub>tiourea</sub>) são um pouco mais longas, entre 2,086 e 2,129 Å. Os ângulos de ligação para os átomos diametralmente opostos confirmam a geometria octaédrica irregular: N13A–Ni1–O5A = 151,29°; N23A–Ni1–O35A = 158,10° e N46–Ni1–N56 = 173,68°. Outros ângulos se encontram representados na Figura 3.41 e todos que envolvem o centro de níquel estão listados na Tabela 3.13.

Para o átomo de Te<sup>II</sup>, pertencente ao complexo catiônico, a geometria de coordenação em “T” novamente aparece. As distâncias de ligação Te–S se encontram entre 2,619(7) – 2,714(7) Å, com um ângulo de ligação S–Te–S de 167,39°. (Figura 3.39). A espécie aniônica, que contém Te<sup>IV</sup>, apresenta a geometria de pirâmide de base quadrada, clássica para este tipo de espécie de telúrio, com distâncias de ligação Te–Br entre 2,657(5) – 2,696(3) Å. A Tabela 3.13 traz uma lista com os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **15**.



**Figura 3.39.** Projeção parcial da estrutura do complexo **15**, evidenciando o ambiente de coordenação para o átomo de telúrio(II), com geometria em “T”. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As linhas tracejadas indicam a continuidade do esqueleto molecular.

**Tabela 3.13.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **15**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
<i>Fragmento ligado ao Te1 (catiônico)</i>			
C2A-S1A	1,63(2)	C2A-S1A-Te1	106,4(8)
C111-Te1	2,102(12)	C111-Te1-S1A	84,4(5)
S1A-Te1	2,619(7)	C111-Te1-S31A	83,0(5)
S31A-Te1	2,714(7)	S1A-Te1-S31A	167,4(2)
<i>Fragmento ligado ao Te3 (aniônico)</i>			
Te3-C311	2,121(14)	C311-Te3-Br1	86,0(5)
Te3-Br1	2,696(3)	C311-Te3-Br2	89,1(6)
Te3-Br2	2,657(5)	C311-Te3-Br3	90,3(6)
Te3-Br3	2,668(3)	C311-Te3-Br4	90,8(6)
Te3-Br4	2,695(4)	Br2-Te3-Br4	179,27(15)
		Br2-Te3-Br3	90,07(14)
		Br3-Te3-Br4	89,20(12)
		Br2-Te3-Br1	89,70(13)
		Br3-Te3-Br1	176,26(13)
<i>Núcleo com níquel</i>			
Ni1-N13A	2,07(2)	N56A-Ni1-N46A	173,4(8)
Ni1-N23A	2,14(2)	N56A-Ni1-N13A	106,8(8)
Ni1-N46A	2,05(2)	N46A-Ni1-N13A	75,2(8)
Ni1-N56A	2,00(2)	N56A-Ni1-O35A	78,7(8)
Ni1-O5A	2,172(18)	N46A-Ni1-O35A	95,0(7)
Ni1-O35A	2,090(16)	N13A-Ni1-O35A	93,9(7)
		N56A-Ni1-N23A	80,2(8)
		N46A-Ni1-N23A	106,2(8)
		N13A-Ni1-N23A	88,4(8)
		O35A-Ni1-N23A	158,5(8)
		N56A-Ni1-O5A	100,8(8)
		N46A-Ni1-O5A	78,1(7)
		N13A-Ni1-O5A	151,7(8)
		O35A-Ni1-O5A	97,6(7)

Monocristais apropriados para a difração de raios X são de difícil obtenção, pois os complexos obtidos através da metodologia exposta no Esquema 3.19 (complexo **15**, com níquel; **16**, manganês; **17**, cobalto; **18**, cobre) só apresentam boa

solubilidade em solventes de baixo ponto de ebulição, como por exemplo, diclorometano e clorofórmio, e com isso, a alta taxa de evaporação dificulta a formação de cristais de qualidade. Além disso, os cristais não são estáveis fora da solução-mãe, mas o material na forma de pó se mantém estável ao ar por alguns dias, mostrando-se sensível à hidrólise.

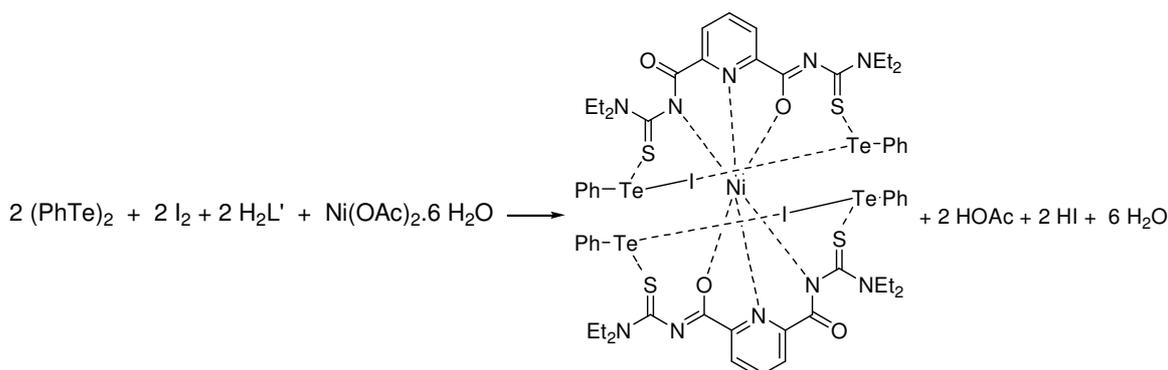
Entretanto, os complexos puderam ser caracterizados por espectrometria de massas, modo ESI+, apresentando o pico característico para a razão massa/carga ( $m/z$ ) da espécie catiônica. Os valores para cada composto estão listados na Tabela 3.14. Pode-se perceber que a mudança de massa observada é oriunda da diferença de massa molar dos elementos metálicos utilizados em cada composto, confirmando que o esqueleto catiônico formado pelo ligante **12** se mantém o mesmo para os complexos **15** a **18**.

**Tabela 3.14.** Picos para a razão massa/carga característicos coletados para os complexos **15-18** por espectrometria de massas no modo ESI+.

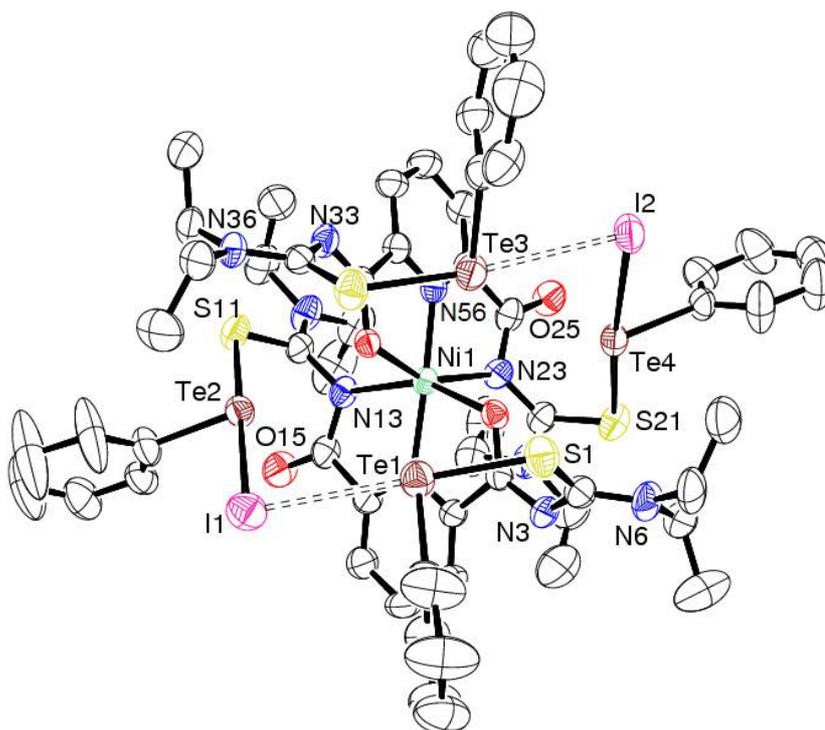
<i>Complexo</i>	<i>Metal</i>	<i>Pico m/z</i>
<b>15</b>	Ni	1051,1387
<b>16</b>	Mn	1048,1481
<b>17</b>	Co	1052,1355
<b>18</b>	Cu	1056,1346

Com a finalidade de evitar o processo de oxidação-redução envolvendo o ligante **12** e os compostos de Te, também foi estudado um sistema de reação utilizando-se um derivado de Te<sup>II</sup>, PhTel - gerado *in situ* no meio reacional. Os derivados de tioureia podem provocar a redução de Te<sup>IV</sup> para Te<sup>II</sup>, mas quando reagem com compostos organiteltúrio(II), formam adutos estáveis sem a ocorrência de processo redox.

A partir do sistema reacional exemplificado no Esquema 3.20, ocorre a formação de um complexo neutro, composto **19**, abreviado como [Ni(L')<sub>2</sub>(PhTe)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>], e não se observa nenhum processo redox.

**Esquema 3.20.** Rota reacional utilizada na preparação do complexo **19**.

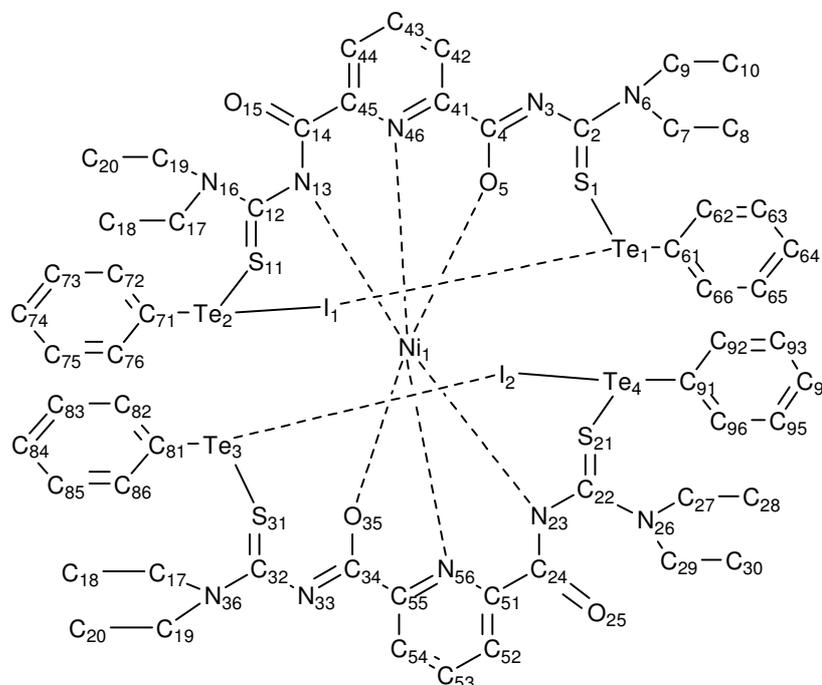
Os sítios de enxofre se apresentam coordenados a quatro unidades  $\text{PhTe}^+$ , interconectadas aos pares por meio de pontes de iodo. O sistema de coordenação do centro metálico é similar ao caso anterior, de modo que o metal também apresenta geometria de coordenação octaédrica. A unidade assimétrica pode ser vista na Figura 3.40.



**Figura 3.40.** Projeção ORTEP da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **19**. Os átomos de hidrogênio e a maior parte dos códigos de identificação dos átomos foram omitidos para maior clareza.

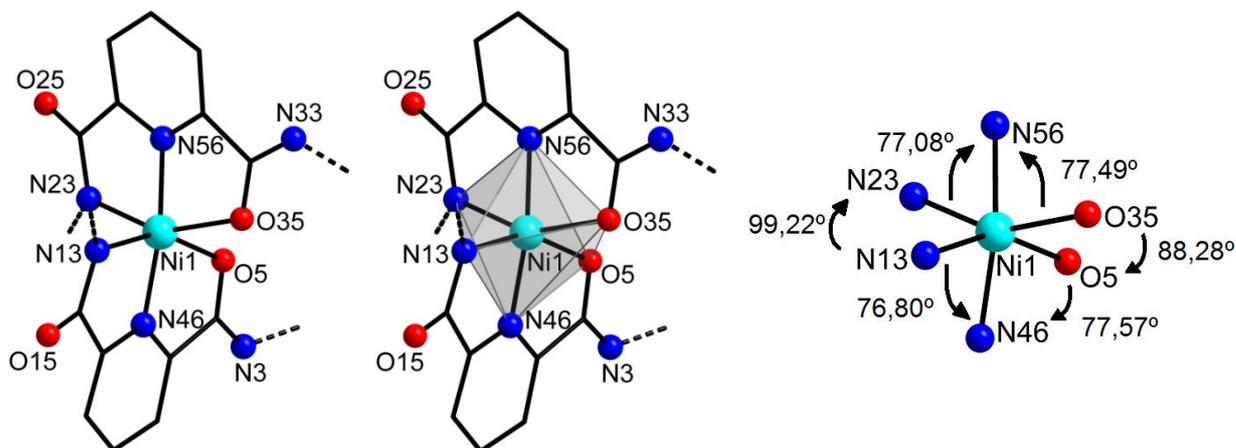
O complexo se apresenta na forma neutra, com os ligantes também desprotonados, o que é comprovado pela ausência do estiramento N–H no espectro de infravermelho, e cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (2). A Figura

3.41 traz uma projeção da fórmula estrutural plana encontrada para a unidade assimétrica para o complexo **19**. Com a finalidade de proporcionar maior clareza para os códigos identificadores dos átomos presentes na estrutura do complexo.



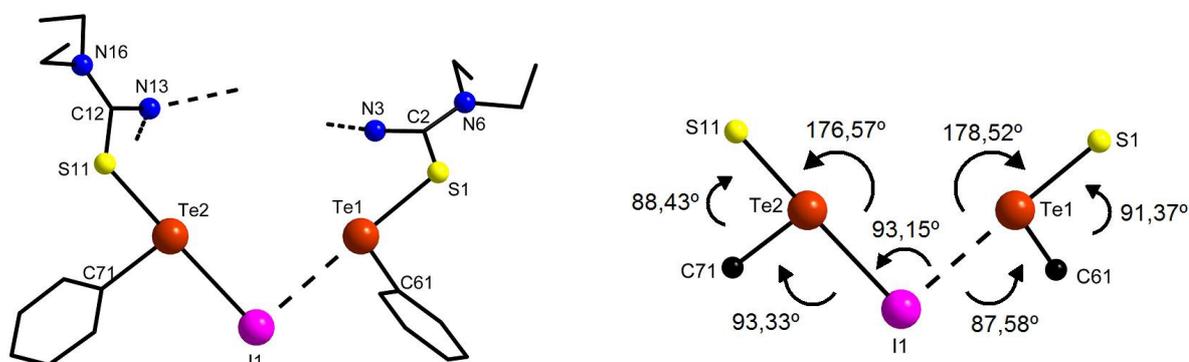
**Figura 3.41.** Representação do esquema de numeração utilizado para identificar os átomos que fazem parte da unidade assimétrica calculada para a estrutura cristalino-molecular do complexo **19**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

As distâncias de ligação Ni–N se encontram entre 1,981(5) e 1,989(5) Å para o N piridínico e 2,176(5) e 2,189(5) Å para o átomo de N do fragmento tiourea. As distâncias Ni–O ficam na faixa de 2,131(4) a 2,138(4) Å. Os ângulos de ligação entre os átomos ligantes opostos comprovam um elevado grau de distorção da geometria octaédrica: N13–Ni1–O5 = 153,40°; N23–Ni1–O35 = 152,80° e N46–Ni1–N56 = 171,13°. Essa distorção se deve principalmente à estrutura rígida do ligante, que dificulta o “ajuste” do sistema quelato. Uma representação do ambiente de coordenação para o átomo de níquel pode ser vista na Figura 3.42.



**Figura 3.42.** Projeção parcial da estrutura do complexo **19**, evidenciando o ambiente de coordenação octaédrico distorcido para o átomo de níquel. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As linhas tracejadas indicam a continuidade do esqueleto molecular.

O ambiente de coordenação para o átomo de telúrio no complexo **19** é na forma de um “T”, e sua configuração é composta pela coordenação de um átomo de enxofre do fragmento tiourea e um átomo de iodo, além do grupamento fenila. A Figura 3.43 traz uma projeção destacando o ambiente de coordenação para o átomo de Te1.



**Figura 3.43.** Projeção parcial da estrutura do complexo **19**, evidenciando o ambiente de coordenação para dois átomos de telúrio(II), com geometria em “T”, evidenciando a ponte de iodo que conecta dois átomos de telúrio através de uma ligação secundária. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. As linhas tracejadas mais fragmentadas indicam a continuidade do esqueleto molecular.

O átomo de iodo aparece tanto como ligante via ligação coordenada como via ligação secundária. As distâncias de ligação Te–S se encontram entre 2,459 e 2,540 Å, e as ligações Te–I e Te⋯I ficam entre 3,1246(9) - 3,1882(8) Å e 3,3195(11) - 3,4083(10) Å, respectivamente. Os ângulos de ligação indicam que a geometria em “T” para o telúrio está levemente distorcida: S–Te–I = 174,57(4) - 176,56(5)° e

S–Te...I = 173,121(6) - 178,516(6)°. Uma listagem dos principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **19** é encontrada na Tabela 3.15.

**Tabela 3.15.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **19**.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
<i>Fragmento ligado ao Te1</i>			
C2-S1	1,756(9)	C61-Te1-S1	91,5(2)
Te1-C61	2,122(8)	S1-Te1...I1	178,516(6)
Te1-S1	2,459(2)	Te1...I1-Te2	93,154(6)
Te1...I1	3,4083(10)		
<i>Fragmento ligado ao Te2</i>			
C12-S11	1,739(7)	C71-Te2-S11	88,4(2)
Te2-C71	2,138(7)	C71-Te2-I1	93,4(2)
Te2-S11	2,526(2)	S11-Te2-I1	176,56(5)
Te2-I1	3,1882(8)		
<i>Fragmento ligado ao Te3</i>			
C22-S21	1,734(7)	C81-Te3-S31	94,42(19)
Te3-C81	2,121(7)	S31-Te3...I2	173,121(6)
Te3-S31	2,4678(19)	Te3...I2-Te4	88,479(3)
Te3...I2	3,3195(11)		
<i>Fragmento ligado ao Te4</i>			
C32-S31	1,755(7)	C91-Te4-S21	87,8(2)
Te4-C91	2,138(6)	C91-Te4-I2	88,0(2)
Te4-S21	2,540(2)	S21-Te4-I2	174,57(4)
Te4-I2	3,1246(9)		
<i>Núcleo com níquel</i>			
Ni1-N13	2,176(5)	N46-Ni1-N13	76,8(2)
Ni1-N46	1,989(5)	N46-Ni1-N23	98,6(2)
Ni1-O5	2,131(4)	N46-Ni1-N56	171,2(2)
Ni1-N23	2,189(5)	N46-Ni1-O5	77,56(18)
Ni1-N56	1,981(5)	N46-Ni1-O35	107,89(19)
Ni1-O35	2,138(4)	N56-Ni1-N13	96,1(2)
		N56-Ni1-N23	77,1(2)
		N56-Ni1-O5	110,07(19)
		N56-Ni1-O35	77,41(19)
		N13-Ni1-N23	99,2(2)
		O5-Ni1-N13	153,41(18)
		O5-Ni1-N23	91,45(19)
		O5-Ni1-O35	88,32(17)
		O35-Ni1-N23	152,76(18)

---

---

**CAPÍTULO 4**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

---

---

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Aspectos gerais

Os solventes empregados foram tratados para remoção de umidade pelas técnicas usuais, destilados no momento da execução dos experimentos.<sup>57</sup> Telúrio elementar na forma de pó (Aldrich) foi seco em estufa por 12 horas antes do uso. Magnésio metálico em raspas (Aldrich) foi ativado com solução diluída de HCl (5%), lavado com etanol e seco sob alto-vácuo por 6 h. Tiocianato de potássio foi recristalizado com acetona e seco em alto-vácuo por 6 h. A solução-padrão de NaOH utilizada foi padronizada com um padrão secundário de HCl 0,4951 M fornecido pelo setor de Química Analítica. Os demais reagentes comerciais empregados foram utilizados sem purificação prévia. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera protetora com gás inerte de argônio, à exceção dos procedimentos realizados em meio aquoso e dos procedimentos de recristalização.

#### 4.1.1 Análise elementar

A análise elementar (C, H, N) dos compostos foi realizada em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*), pertencente à Universidade de São Paulo – SP.

#### 4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os dados espectrais de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos num espectrômetro Bruker DPX 400, à frequência de 400 MHz, e os espectros de  $^{125}\text{Te}$  foram obtidos num espectrômetro Jeol ECX/400 à frequência de 126,12 MHz, pertencente à Universidade Livre de Berlim (*Freie Universität Berlin*). Em ambos os casos, as amostras foram dissolvidas em DMSO- $d_6$ , em tubos de 5 mm, e os espectros medidos à temperatura de 298 K.

#### 4.1.3 Espectroscopia por difração de raios X em monocristal

A coleta dos dados de difração de raios X em monocristal foi realizada num difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria, ou num difratômetro STOE IPDS 2T, pertencente à Universidade Livre de

Berlim (*Freie Universität Berlin*), usando radiação de Mo K $\alpha$  (0,71073 Å) e monocromador de grafite. As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, usando-se o programa SHELXS-97<sup>58</sup>. Os refinamentos foram feitos com o pacote de programas SHELXL-97<sup>59</sup> através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através dos programas ORTEP e DIAMOND.<sup>60, 61</sup>

#### 4.1.4 Espectroscopia de infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bruker Tensor 27, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria, usando-se pastilhas de KBr, na janela espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Abreviaturas utilizadas para interpretação do espectro: F (forte), para bandas intensas; m (média), para bandas de média intensidade; f (fraca), para bandas de baixa intensidade.

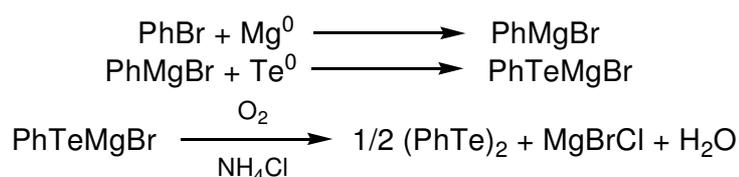
#### 4.1.5 Espectrometria de massas

A espectrometria de massa foi conduzida num equipamento Agilent 6210 ESI-TOF, no modo ESI+ (detecção de fragmentos catiônicos), pertencente à Universidade Livre de Berlim (*Freie Universität Berlin*).

## 4.2 Procedimentos experimentais

### 4.2.1 Síntese dos reagentes de partida

#### 4.2.1.1 Síntese de ditelureto de difenila — (PhTe)<sub>2</sub><sup>2</sup>



A um balão de 500 mL com três bocas, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, foi adicionado magnésio ativado (2,37 g; 98

mmol) em 250 mL de THF anidro, e alguns cristais de iodo elementar. Em seguida, foi feita a adição lenta de bromobenzeno (15,34 g; 98 mmol), através de um funil de adição de líquidos, com leve aquecimento para o início da reação. Após o consumo do magnésio (a solução foi gradualmente tornando-se acinzentada), telúrio elementar (12,47g; 98 mmol) foi adicionado em porções, mantendo-se o sistema em refluxo brando. Após a adição total do telúrio, a mistura permaneceu sob agitação por mais 30 min, à temperatura ambiente. Posteriormente, o sistema foi submetido à agitação em atmosfera normal para oxidação. Em seguida, foi realizada a neutralização da reação com solução de NH<sub>4</sub>Cl saturada. A mistura foi extraída com éter etílico e o solvente foi removido através de rotaevaporação, resultando um óleo de coloração vermelha-escura. O material foi recristalizado através da adição de hexano, e os cristais vermelhos de ditelureto de difenila obtidos foram secos sob alto-vácuo.

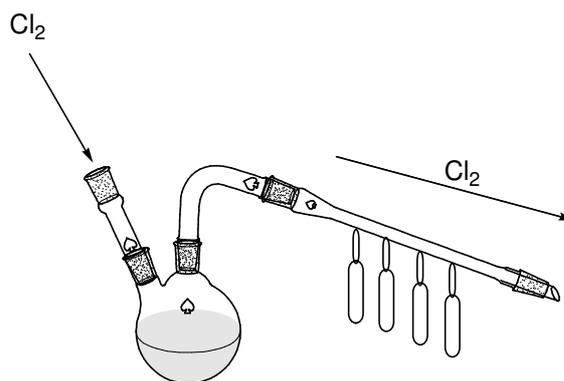
Rendimento: 75% (30,09 g; 73,5 mmol)

#### 4.2.1.2 Síntese do tetracloreto de telúrio — TeCl<sub>4</sub><sup>2</sup>



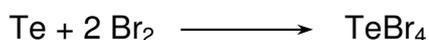
Para a síntese do TeCl<sub>4</sub> foi utilizado um reator especial, conforme o sistema representado na Figura 4.1. Adicionou-se ao sistema 100 g de telúrio elementar (784 mmol) previamente seco e conectou-se uma entrada para cloro gasoso, previamente seco por borbulhamento em ácido sulfúrico concentrado. Após a saturação do reator com gás cloro, o sistema foi aquecido pela chama de um bico de Bunsen. Gradualmente, o telúrio sólido foi convertido a um líquido de cor escura, que adquiriu coloração âmbar após o consumo de todo o sólido e liquefação completa da mistura reacional. A mistura reacional foi destilada sob fluxo contínuo de Cl<sub>2</sub> e forte aquecimento para o interior das ampolas, onde o produto se solidificou. As ampolas foram destacadas do restante do aparelho por fusão do vidro com o uso de um maçarico. (*CAUIDADO! Experimento demanda experiência prática com maçarico e fusão do vidro!*)

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



**Figura 4.1.** Esquema ilustrando o aparato experimental utilizado para a preparação do  $\text{TeCl}_4$ .

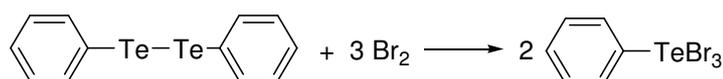
#### 4. 2.1.3 Síntese de tetrabrometo de telúrio — $\text{TeBr}_4$



Numa ampola de vidro, foi feita a adição de 2,50 mL de bromo líquido (7,80 g; 49 mmol) e o sistema foi resfriado à temperatura de  $-70^\circ\text{C}$  (usando mistura de gelo seco e etanol) até a solidificação completa (“congelamento”) do bromo. (*CAUIDADO! Bromo líquido reage vigorosamente com telúrio!*) Em seguida, foi adicionado telúrio elementar (3,00 g; 23,5 mmol) e a ampola foi selada sob alto-vácuo. A ampola foi submetida à temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 12 h em forno de cerâmica. Após atingir a temperatura ambiente, a ampola foi resfriada a  $-70^\circ\text{C}$  e conectada a uma entrada de alto-vácuo. Removeu-se o resfriamento, e o excesso de bromo foi eliminado por evaporação em alto-vácuo, resultando como produto um sólido amarelo-alaranjado.

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

#### 4.2.1.4 Síntese de brometo de feniltelúrio(IV) — $\text{PhTeBr}_3$

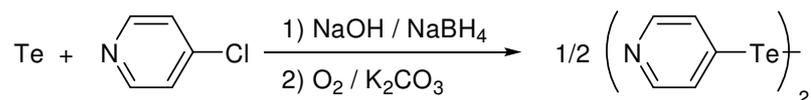


A um balão de 100 mL, contendo uma solução de ditelureto de difenila,  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$ , (2,047 g; 5,00 mmol) em 20 mL de clorofórmio, resfriado com banho de gelo, foi feita a adição de um leve excesso de solução de bromo,  $\text{Br}_2$ , em clorofórmio, por meio de um funil de adição de líquidos. Com a saturação da solução, ocorreu a

precipitação do produto. Após um período de 40 min, o produto sólido foi recolhido por filtração a vácuo, e recristalizado de metanol.

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

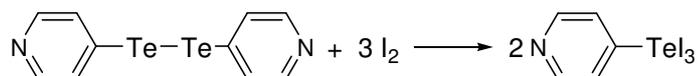
#### 4.2.1.5 Síntese de ditelureto de bis-4-piridila — $(C_5H_4N)_2Te_2$ <sup>45</sup>



A um balão de 250 mL, contendo uma suspensão de telúrio em pó 200 mesh (2,55 g; 20 mmol) e hidróxido de sódio (0,8 g; 20 mmol) em 200 mL de etanol, foi feita a adição rápida de boroidreto de sódio (5,00 g; 132 mmol) para evitar a entrada de ar no sistema. A mistura reacional foi mantida sob forte agitação e aquecida à temperatura de refluxo, até a dissolução completa do telúrio e obtenção de uma solução incolor (aproximadamente 2 h). Após o sistema atingir a temperatura ambiente, cloridato de 4-cloro-piridina (6,02 g; 40 mmol) foi adicionado em uma única porção (*CAUIDADO! Reação fortemente exotérmica, pode ocorrer superaquecimento do sistema*). A mistura reacional foi aquecida à temperatura de refluxo por 8 h (o sistema vai adquirindo coloração avermelhada). Após resfriamento, foram adicionados 400 mL de uma solução de carbonato de potássio 0,5 mol/L. O sistema foi então extraído em clorofórmio (5 vezes de 100 mL), e o solvente foi removido em alto-vácuo (o extrato deposita telúrio em pó quando aquecido), resultando como produto um sólido de cor avermelhada. O sólido foi lavado com hexano a quente (ebulição) e seco em alto-vácuo por 2 h.

Rendimento: 92% (3,80 g; 9,25 mmol)

#### 4.2.1.6 Síntese de iodeto de 4-piridiltelúrio(IV) — $Py'TeI_3$



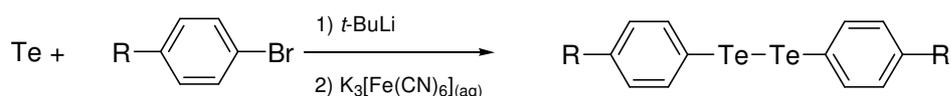
A um balão de 100 mL, contendo uma solução de ditelureto de bis-4-piridila,  $Py'_2Te_2$ , (2,057 g; 5,00 mmol), em 50 mL de tolueno, resfriado com banho de gelo, foi feita a adição de leve excesso de solução de iodo ressublimado,  $I_2$ , em tolueno, por meio de um funil de adição de líquidos. Com a saturação da solução, ocorreu a

precipitação do produto de coloração escura. Após um período de 2 h, o produto sólido foi recolhido por filtração a vácuo, lavado com tolueno e seco sob alto-vácuo.

Rendimento: 95% (5,57 g; 9,50 mmol)

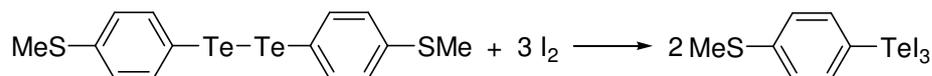
#### 4.2.1.7 Procedimento geral para a síntese dos diteluretos substituídos —

$[\rho\text{-MeS}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}]_2$  e  $[\rho\text{-Me}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}]_2$ <sup>16</sup>



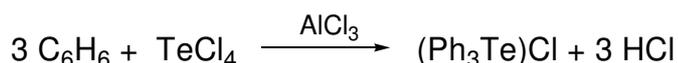
A um balão de 500 mL com três bocas, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, resfriado a  $-78^\circ\text{C}$  através de um banho de gelo seco e etanol, contendo uma solução do brometo aromático de interesse (17 mmol) em 250 mL de THF anidro, foi adicionado, vagarosamente, 20 mL de uma solução 1,7 M de *t*-butil-lítio (34 mmol, coletada com uma seringa), através de um funil de adição de líquidos, sob atmosfera de argônio. (*CAUIDADO! O reagente *t*-BuLi inflama quando exposto ao ar!*) O sistema evoluiu de incolor para levemente amarelado. Após o término da adição do *t*-BuLi, o sistema foi deixado em agitação por mais 1 h a  $-78^\circ\text{C}$ . Em seguida, o resfriamento foi removido para o sistema atingir a temperatura ambiente, com agitação constante, por 30 min. O sistema foi resfriado a  $0^\circ\text{C}$  com banho de gelo comum, e foi feita adição de telúrio em pó (2,16 g; 17 mmol), em pequenas porções, por meio de um tubo de Schlenk. (*CAUIDADO! Reação fortemente exotérmica, pode ocorrer superaquecimento do sistema!*). Após a adição completa do telúrio, a mistura foi agitada por mais 1 h à temperatura ambiente. Posteriormente, o sistema foi transferido para um funil de separação contendo uma solução de hexacianoferrato(III) de potássio,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , (5,60 g; 17 mmol), em 300 mL de água destilada. A mistura foi extraída com diclorometano (5 vezes de 100 mL) e o solvente foi removido através de rotaevaporador. O material foi lavado com hexano e seco sob alto-vácuo.

Rendimento:  $\approx 72\%$  (12,25 mmol)

4.2.1.8 Síntese de iodeto de 4-tiometil-feniltelúrio(IV) —  $[p\text{-MeS}(\text{C}_6\text{H}_4)]\text{TeI}_3$ 

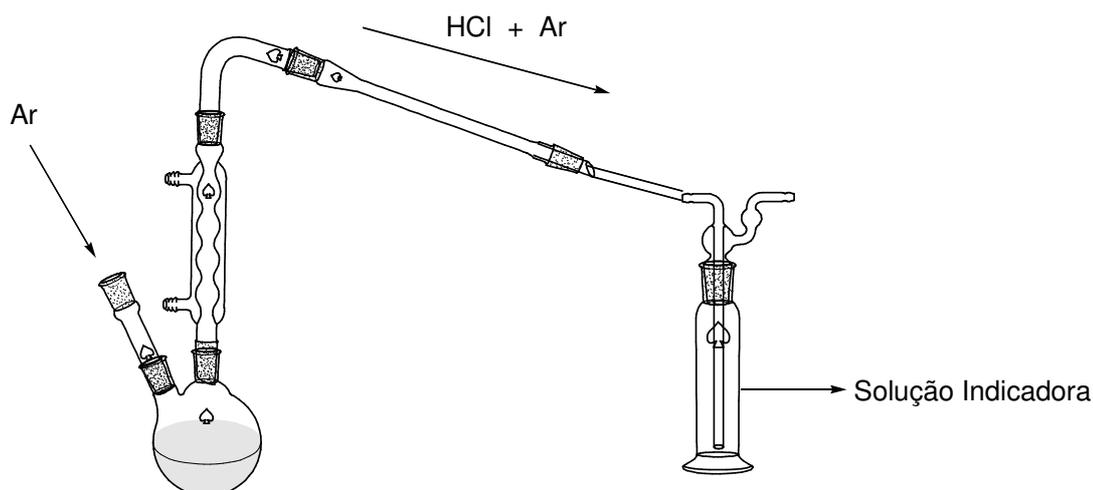
A um balão de 100 mL, contendo uma solução de ditelureto de 4-tiometil-fenila,  $\{[p\text{-MeS}(\text{C}_6\text{H}_4)]\text{Te}\}_2$ , (2,51 g; 5,00 mmol), em 50 mL de tolueno, resfriado com banho de gelo, foi adicionado um leve excesso de solução de iodo ressublimado,  $\text{I}_2$ , em tolueno, por meio de um funil de adição de líquidos. Com a saturação da solução, ocorreu a precipitação do produto de coloração escura. Após um período de 2 h, o produto sólido foi recolhido por filtração a vácuo, lavado com tolueno e seco sob alto-vácuo.

Rendimento: 98% (4,98 g; 9,80 mmol)

4.2.1.9 Síntese do cloreto de trifeniltelurônio —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{TeCl}^{27}$ 

A um balão de três bocas, munido de uma entrada para fluxo de argônio, condensador de refluxo e sistema de agitação magnética, foram adicionados  $\text{TeCl}_4$  (6,610 g; 24,55 mmol),  $\text{AlCl}_3$  (9,860 g; 73,95 mmol) e 150 mL de benzeno anidro. O sistema foi conectado por meio de mangueiras a um frasco contendo 165 mL de solução padrão de  $\text{NaOH}$  0,4473 M com indicador misto de verde de bromocresol e vermelho de metila (3:1), para o acompanhamento da evolução de  $\text{HCl}$  gasoso (Figura 4.2). O sistema foi mantido à temperatura de refluxo por três horas, de modo a ocorrer a mudança de coloração da solução indicadora de azul para vermelho, correspondente à liberação de três equivalentes de  $\text{HCl}$ . Em seguida, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente, e foram adicionados, lentamente, 200 g de gelo moído (*CUIDADO! Reação fortemente exotérmica, pode ocorrer superaquecimento do sistema*). O produto bruto foi coletado por filtração, na forma de um sólido escuro. O sólido foi lavado com água fervente (3 vezes de 100 mL), fornecendo uma solução incolor. A solução foi submetida a aquecimento para redução do volume até a metade. Em seguida, a solução foi levada à geladeira, ocorrendo a cristalização imediata do produto na forma de um sólido incolor.

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



**Figura 4.2.** Esquema ilustrando o aparato experimental utilizado para a preparação do  $(\text{Ph}_3\text{Te})\text{Cl}$ .

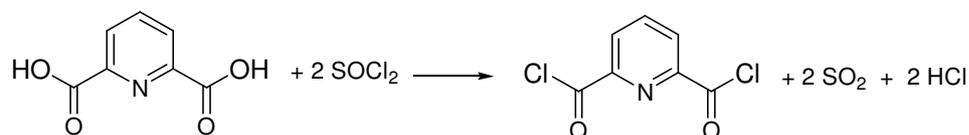
#### 4.2.1.10 Síntese de iodeto de trifeniltelurônio — $(\text{Ph}_3\text{Te})\text{I}$



A uma solução de  $(\text{Ph}_3\text{Te})\text{Cl}$  (1,97 g; 5,00 mmol) em 25 mL de água fervente, foi adicionado iodeto de potássio (0,85 g; 5,10 mmol) (reagente em excesso). Ocorreu a imediata precipitação do produto, que foi coletado por filtração. A solução-mãe ainda forneceu monocristais do produto mediante resfriamento com banho de gelo.

Rendimento: 89,5% (2,16 g; 4,48 mmol)

#### 4.2.1.11 Síntese de dicloreto de 2,6-dicarbonilpiridina — $2,6\text{-(COCl)}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$ <sup>61</sup>

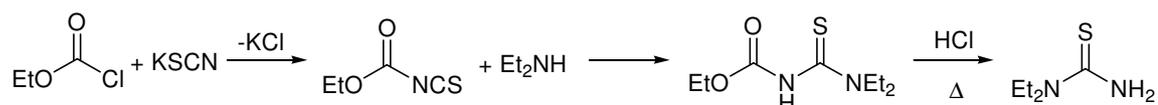


A um balão de 250 mL, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, contendo ácido 2,6-piridina-dicarboxílico (10,03 g; 60 mmol), adicionou-se 100 mL de cloreto de tionila (reagente em excesso, utilizado como solvente), sob atmosfera de argônio. (*CAUIDADO! O cloreto de tionila reage vigorosamente com água e compostos hidroxilados!*) O sistema foi mantido sob refluxo pelo período de 4 h. Após o resfriamento do sistema, o sólido esbranquiçado

obtido foi filtrado em funil de vidro sinterizado, lavado com éter dietílico, coletado e seco sob alto-vácuo por 4 h. O produto mostrou-se sensível à umidade, e foi armazenado em dessecador.

Rendimento: 98% (11,98 g; 58,70 mmol)

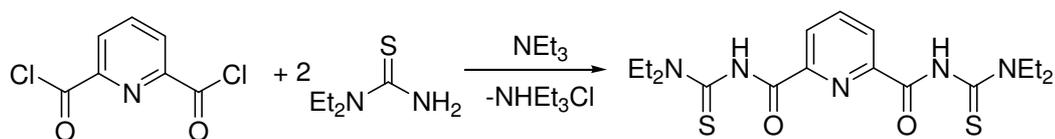
#### 4.2.1.12 Síntese de *N,N*-dietiltiourea — $(C_2H_5)_2NC(S)NH_2$ <sup>56</sup>



A um balão de 250 mL, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, contendo uma suspensão de tiocianato de potássio (9,70 g; 100 mmol) em 100 mL de acetona anidra, foi adicionado, cuidadosamente, 10 mL de cloroformiato de etila (11,35 g; 105 mmol) por meio de um funil de adição de líquidos. No decorrer da adição, a mistura reacional passou de incolor para amarela. Após o término da adição, o sistema foi aquecido à temperatura de refluxo por 2 h. A mistura reacional foi resfriada com banho de gelo, e adicionou-se 12 mL de dietilamina (8,78 g; 120 mmol). Após o término da adição, o sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente por 2 h. Foram adicionados 200 mL de uma solução de HCl 6 mol/L e foi feita extração com acetato de etila. O solvente foi removido com rotaevaporador, resultando como produto um óleo de coloração alaranjada. Foram adicionados 80 mL de ácido clorídrico concentrado (37%), com subsequente aquecimento à temperatura de refluxo por 10 h. Após a mistura reacional atingir a temperatura ambiente, o sistema foi resfriado com banho de gelo e a mistura foi neutralizada com bicarbonato de sódio, adicionado em pequenas porções, até a obtenção de pH igual a 7 (verificado com papel indicador de pH). Em seguida, foi feita extração com acetato de etila (3 vezes de 100 mL). O solvente foi removido em rotaevaporador e o produto foi purificado por recristalização em uma mistura de éter dietílico e metanol 4:1. Os cristais do produto foram secos em alto-vácuo por 4 h.

Rendimento: 55% (7,26 g; 55,00 mmol)

#### 4.2.1.13 Síntese de *N', N', N''', N'''*-tetraetil-*N,N'*-piridina-2,6-dicarbonil-bis(tioureia) (ligante $H_2L'$ , composto **12**)<sup>53</sup>

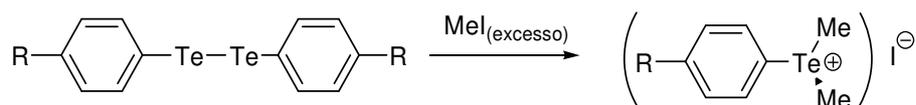


A um balão de 250 mL, contendo uma solução de *N,N*-dietiltioureia (5,00 g; 37,80 mmol) em 100 mL de THF anidro, foram adicionados 9,30 mL de trietilamina (6,75 g; 66,72 mmol) previamente destilada, por meio de uma seringa. A esta solução, foi adicionada lentamente uma suspensão de cloreto de 2,6-dicarbonilpiridina (3,86 g; 18,92 mmol) em 50 mL de THF através de um funil de adição de líquidos. Com o término da adição, o sistema foi mantido sob agitação por 1 h. Em seguida, o sistema foi aquecido entre 50 e 60°C com banho de óleo por duas horas. O cloreto de trietilamônio foi removido por filtração em funil de vidro sinterizado, o filtrado foi coletado (solução de coloração amarelada) e a amostra foi concentrada até a formação de um produto de aspecto gelatinoso e coloração âmbar. Foram adicionados 50 mL de éter dietílico e 5 mL de metanol, ocorrendo a formação de um precipitado esbranquiçado, que foi coletado por filtração em funil de vidro sinterizado, lavado com éter etílico e seco em alto-vácuo por 4 h. (NOTA: às vezes é necessário repetir o procedimento de lavagem, com a mistura éter etílico/metanol, para a obtenção do produto na forma pura).

Rendimento: 77% (5,76 g; 13,50 mmol)

### 4.2.2 Síntese dos produtos de interesse

#### 4.2.2.1 Procedimento geral para a síntese dos compostos salinos **1** e **2** — *p*-[Me<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TeMe<sub>2</sub>]I e *p*-[MeS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TeMe<sub>2</sub>]I



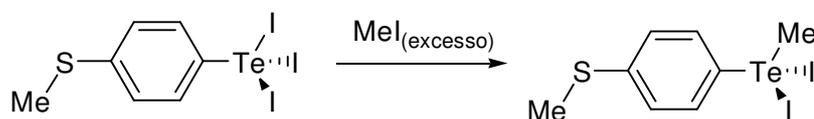
A um tubo de Schlenk, contendo uma solução do ditelureto de diorganila (1,00 mmol) em 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, foram adicionados 5 mL de iodeto de metila. O sistema foi mantido fechado, a fim de evitar a evaporação do reagente, e sob vigorosa

agitação por 24 h, resultando na formação de um sólido amarelo. O sólido foi coletado por filtração e lavado com diclorometano.

*p*-[Me<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TeMe<sub>2</sub>]I (1). Propriedades: estável ao ar, substância de coloração amarela, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>INTe (404,75 g/mol). Rendimento: 90% baseado no *p*-[Me<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Te]<sub>2</sub> utilizado. <sup>1</sup>H NMR (δ/ppm): 2,33 (s), 2,97 (s), 6,81(d) e 7,59 (d). I.V. (cm<sup>-1</sup>): 2916 (f), 2362 (f), 1593 (F), 1544 (F), 1444 (m), 1378 (F), 1304 (f), 1231 (m), 1199 (m), 1070 (m), 867 (m), 806 (m), 793 (m), 538 (f), 506 (f).

*p*-[MeS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TeMe<sub>2</sub>]I (2). Propriedades: estável ao ar, substância de coloração amarela, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ISTe (407,77 g/mol). Rendimento: 86% baseado no *p*-[Me<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Te]<sub>2</sub> utilizado. <sup>1</sup>H NMR (δ/ppm): 2,37 (s), 2,52 (s), 7,39 (d) e 7,75 (d). I.V. (cm<sup>-1</sup>): 2917 (f), 2360 (f), 1634 (f, largo), 1571 (F), 1477 (m), 1432 (f), 1385 (F), 1227 (f), 1194 (f), 1096 (F), 1059 (F), 1005 (f), 961 (f), 848 (f), 805 (F), 733 (m), 668 (F, largo), 490 (F).

#### 4.2.2.2 Síntese do composto 3 — *p*-MeS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TeMeI<sub>2</sub>



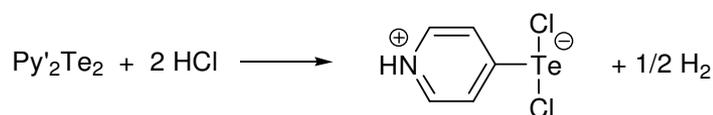
A um tubo de Schlenk, contendo uma solução de *p*-MeS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TeI<sub>3</sub> (0,631 g; 1,00 mmol) em 5 mL de acetona, foram adicionados 5 mL de iodeto de metila. O sistema foi mantido fechado, a fim de evitar a evaporação do reagente, e sob vigorosa agitação por 24 h, resultando numa solução vermelho-escuro intenso. Monocristais apropriados para difração por raios X foram obtidos a partir da solução-mãe e também por redissolução em acetonitrila.

*p*-MeS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TeMeI<sub>2</sub> (3). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração preta; C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>I<sub>2</sub>STe (519,64 g/mol). Rendimento: 84% baseado no MeS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)TeI<sub>3</sub> utilizado. Sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial *Pbca*, com parâmetros de cela: *a* = 15,514 Å, *b* = 7,909 Å e *c* = 21,315 Å. I.V. (cm<sup>-1</sup>): 2913 (f), 2361 (f), 1625 (f, largo), 1561 (F), 1471 (m), 1424 (m), 1383 (F), 1124 (m), 1096 (F), 1052 (F), 952 (f), 796 (F), 482 (m)

4.2.2.3 Síntese do *zwitterion* **5** — MePy'TeI<sub>2</sub>

A um tubo de Schlenk, contendo uma solução de Py'<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (0,412 g; 1,00 mmol) em 5 mL de diclorometano, foram adicionados 5 mL de iodeto de metila. O sistema foi mantido fechado, a fim de evitar a evaporação do reagente, e sob vigorosa agitação por 24 h. Ocorreu a precipitação de um sólido de coloração vermelho-alaranjada que foi coletado por filtração. Foram adicionados 20 mL de acetonitrila ao sólido, resultando numa solução vermelho-escuro intenso e um precipitado amarelo. Monocristais apropriados para difração por raios X foram obtidos a partir da dissolução do composto vermelho em acetonitrila.

[MePy'TeI<sub>2</sub>] (**5**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração preta; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>I<sub>2</sub>NTe (474,54 g/mol). Rendimento: 32% baseado no Py'<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> utilizado (o produto principal desta reação é um sólido amarelo, cuja composição exata não foi possível determinar, pois consiste numa mistura complexa de sal de telurônio Py'Me<sub>2</sub>TeI, Te<sup>0</sup> e (MePy')<sub>2</sub>TeI<sub>2</sub>). Sistema cristalino: monoclinico, grupo espacial *P*2<sub>1</sub> (4), parâmetros de cela: *a* = 8,088 Å, *b* = 10,919 Å, *c* = 12,236 Å e β = 92,87°. Análise elementar: experimental (%): C = 15,39; H = 1,47; N = 3,02; teórico (%): C = 15,19; H = 1,49; N = 2,95. I.V. (cm<sup>-1</sup>): 3094 (f), 3048 (f), 2964 (f), 1615 (F), 1547 (m), 1482 (F), 1445 (m), 1324 (f), 1262 (m), 1196 (m), 1095 (m, largo), 1050 (F), 960 (m, largo), 807 (F), 693 (m), 471 (m).

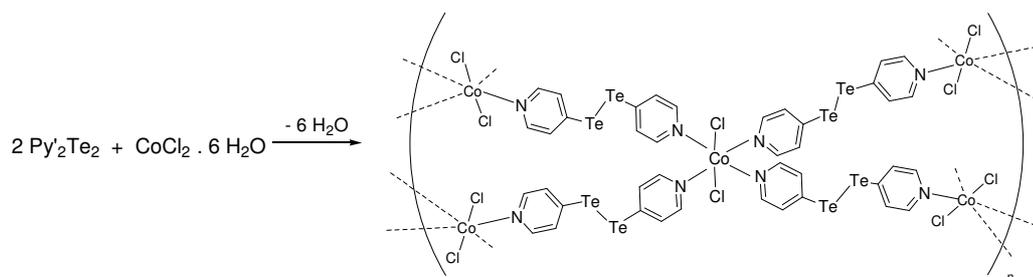
4.2.2.4 Síntese do *zwitterion* **6** — HPy'TeCl<sub>2</sub>

A um tubo de ensaio, contendo uma solução de Py'<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (0,412 g; 1 mmol) em 5 mL de diclorometano, foram adicionados 5 mL de ácido clorídrico concentrado (37%). O sistema foi mantido sob vigorosa agitação por 3 h. Ocorreu a formação de um sistema bifásico no qual se obteve uma solução de coloração amarela na fase aquosa, e um sólido de coloração também amarela na superfície. O sólido foi

coletado e dissolvido em metanol. Monocristais apropriados para difração por raios X foram obtidos a partir desta solução.

$[HPy'TeCl_2]$  (**6**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração amarelada intensa; (277,61 g/mol). Rendimento: 45% baseado no  $Py'_2Te_2$  utilizado. Sistema cristalino: monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (14), parâmetros de cela:  $a = 11,334 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,781 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,895 \text{ \AA}$  e  $\beta = 100,32^\circ$ . Análise elementar: experimental (%): C= 21,71; H= 1,83; N= 5,02; teórico (%): C= 21,63; H= 1,82; N= 5,05. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3217 (m), 3133 (m), 3049 (f), 2916 (f), 1615 (F), 1580 (F), 1470 (F), 1262 (f), 1233 (f), 1204 (f), 1104 (f), 1053 (f), 804 (f, largo), 762 (m), 453 (f).

#### 4.2.2.5 Síntese do complexo **7** — $\{[Co(Py'_2Te_2)_2Cl_2] \cdot Py'_2Te_2\}_n$



A um tubo de ensaio, contendo  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,068 g; 0,25 mmol) dissolvido em 10 mL de  $H_2O$ , foi adicionada, vagorosamente, uma solução de  $Py'_2Te_2$  (0,204 g; 0,5 mmol) em 15 mL de metanol, através de uma pipeta de Pasteur, de modo a evitar a mistura das fases. O sistema foi deixado em repouso por 24 h. Após a difusão das soluções, ocorreu a formação de monocristais de coloração escura. O produto foi insolúvel em todos os solventes disponíveis no laboratório. Os cristais foram coletados e separados para difração de raios X em monocristal.

$\{[Co(Py'_2Te_2)_2Cl_2] \cdot Py'_2Te_2\}_n$  (**7**). Propriedades: estável ao ar, insolúvel, substância cristalina de coloração preta (vermelho escuro no microscópio);  $C_{30}H_{24}Cl_2CoN_6Te_6$  (1363,99 g/mol). Rendimento: 60% baseado no  $Py'_2Te_2$  utilizado. Sistema cristalino: tetragonal, grupo espacial  $P4_22_1$  (92), parâmetros de cela:  $a = b = 9,484 \text{ \AA}$ ,  $c = 40,575 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ . Análise elementar: experimental (%): C= 26,95; H= 1,71; N= 6,21; teórico (%): C= 26,42; H= 1,77; N= 6,16. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1579 (F), 1534 (f), 1476 (m), 1406 (m), 1220 (m), 1114 (f), 1055 (f), 805 (m), 673 (m), 477 (m).

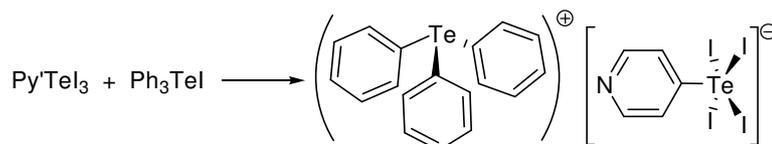
O procedimento utilizado para a síntese do composto **7** também foi aplicado para a síntese dos compostos **8**, **9** e **10**, com a utilização, no lugar de cloreto de cobalto, cloreto de níquel(II) ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de manganês(II) ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto de cobre(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), respectivamente. Entretanto, estes materiais não são cristalinos.

$\{[\text{Ni}(\text{Py}'_2\text{Te}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{Py}'_2\text{Te}_2\}_n$  (**8**). Propriedades: estável ao ar, insolúvel, substância de coloração amarela;  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{NiN}_6\text{Te}_6$  (1363,77 g/mol). Rendimento: 63% baseado no  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  utilizado. Análise elementar: experimental (%): C= 25,80; H= 2,41; N= 5,74; teórico (%): C= 25,22; H= 1,69; N= 5,88. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1579 (F), 1534 (f), 1476 (m), 1406 (m), 1220 (m), 1114 (f), 1055 (f), 805 (m), 673 (m), 477 (m).

$\{[\text{Mn}(\text{Py}'_2\text{Te}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{Py}'_2\text{Te}_2\}_n$  (**9**). Propriedades: estável ao ar, insolúvel, substância de coloração amarela esbranquiçada;  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{MnN}_6\text{Te}_6$  (1360,01 g/mol). Rendimento: 65% baseado no  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  utilizado. Análise elementar: experimental (%): C= 27,58; H= 2,10; N= 6,23; teórico (%): C= 25,32; H= 1,70; N= 5,91. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1636 (f, largo), 1572 (F), 1553 (m), 1531 (m), 1476 (m), 1403 (m), 1219 (m), 1085 (f), 1054 (f), 1006 (f) 810 (m), 722 (f), 666 (m), 479 (m).

$\{[\text{Cu}(\text{Py}'_2\text{Te}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{Py}'_2\text{Te}_2\}_n$  (**10**). Propriedades: estável ao ar, insolúvel, substância de coloração vermelho tijolo;  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{Te}_6$  (1368,61 g/mol). Rendimento: 70% baseado no  $\text{Py}'_2\text{Te}_2$  utilizado. Análise elementar: experimental (%): C= 23,43; H= 1,86; N= 5,24; teórico (%): C= 25,09; H= 1,69; N= 5,85. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1634 (f, largo), 1585 (F), 1479 (m), 1409 (m), 1222 (m), 1085 (f), 1054 (f), 807 (m), 680 (m), 482 (m).

#### 4.2.2.6 Síntese do complexo **11** — $(\text{Ph}_3\text{Te})[\text{Py}'\text{TeI}_4]$

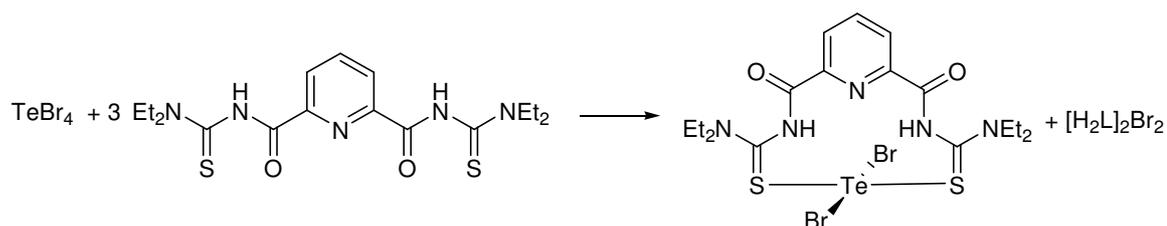


A um balão de 50 mL, contendo uma suspensão de  $\text{Py}'\text{TeI}_3$  (0,586 g; 1,00 mmol) em 20 mL de metanol, foi adicionado  $\text{Ph}_3\text{TeI}$  sólido (0,485 g; 1,00 mmol). O sistema foi mantido sob agitação por 1 h. O sólido foi coletado por filtração e lavou-

se o mesmo com metanol. Monocristais apropriados para difração por raios X foram obtidos a partir da dissolução do produto sólido em acetonitrila.

$[Ph_3Te][Py'TeI_4]$  (**11**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração preta;  $C_{23}H_{19}I_4NTe_2$  ( $1072,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Rendimento: 90% baseado no  $Py'TeI_3$  utilizado. Sistema cristalino: ortorrômbico, grupo espacial  $Pbcm$  (57), parâmetros de célula:  $a = 7,945$ ,  $b = 18,718 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,734 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ . Análise elementar: experimental (%): C= 25,54; H= 1,74; N= 1,52; teórico (%): C= 25,76; H= 1,79; N= 1,31. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3045 (f, largo), 1611 (f, largo), 1572 (m), 1557 (m), 1475 (F), 1435 (F), 1397 (f), 1262 (f), 1114 (f, largo), 1052 (f), 995 (m), 795 (m), 737 (F), 685 (m), 462 (f, largo).

#### 4.2.2.7 Síntese do composto **13** - Reação de $TeBr_4$ com o ligante **12** ( $H_2L$ ) — $[Te(H_2L')Br_2]$

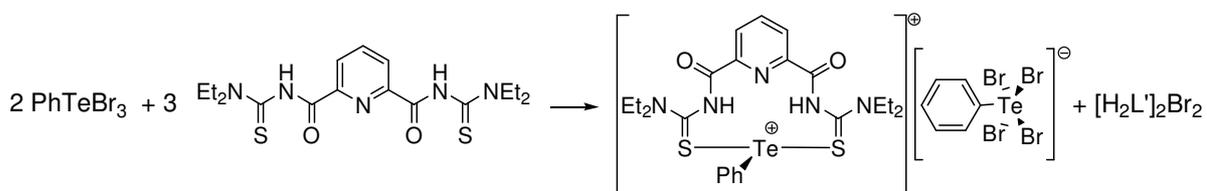


A um tubo reator de Schlenk de 15 mL, contendo  $TeBr_4$  (0,114 g; 0,25 mmol) dissolvido em 5 mL de metanol, foi adicionado o ligante **12** (0,300 g; 0,75 mmol) e, em seguida, mais 5 mL de solvente. O sistema reacional foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente. Após 1 h de agitação, o sólido foi coletado por filtração. Monocristais apropriados para difração por raios X foram obtidos a partir da solução-mãe e também por dissolução do produto sólido em mistura 9:1 de diclorometano e acetonitrila.

$[Te(H_2L')Br_2]$  (**13**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração amarela;  $C_{19}H_{31}Br_2N_5O_2S_2Te$  (713,02 g/mol). Rendimento: 73% baseado no  $TeBr_4$  utilizado. Sistema cristalino: monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  (14), parâmetros de célula:  $a = 26,094 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,824 \text{ \AA}$ ,  $c = 26,092 \text{ \AA}$  e  $\beta = 110,97^\circ$ . Análise elementar: experimental (%): C= 29,24; H= 3,65; N= 9,87; teórico (%): C= 29,90; H= 3,69; N= 10,25. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3194 (f, largo), 2975 (f), 2932 (f), 1715 (F), 1556 (F), 1460 (F,

largo), 1381 (f), 1289 (m), 1222 (F), 1127 (m), 1092 (m), 1074 (m), 1002 (f), 874 (f), 845 (f), 754 (m), 696 (f), 627 (f).

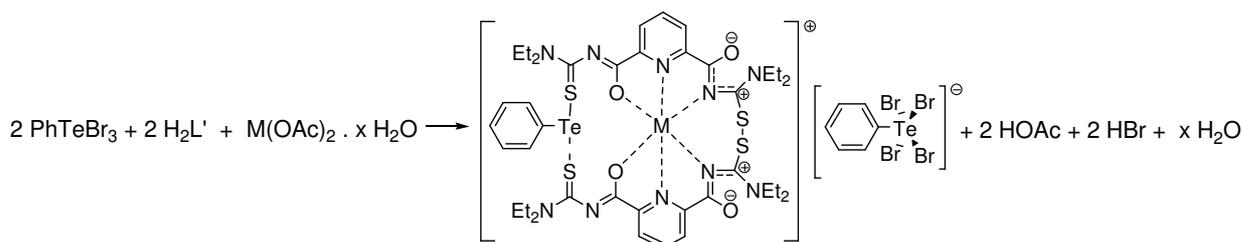
#### 4.2.2.8 Síntese do composto **14** - Reação de $\text{PhTeBr}_3$ com o ligante **12** — $[\text{PhTe}(\text{H}_2\text{L}')][\text{PhTeBr}_4]$



A um tubo reator de Schlenk de 15 mL, contendo  $\text{PhTeBr}_3$  (0,113 g; 0,25 mmol) dissolvido em 5 mL de metanol, foi adicionado o ligante **12** (0,200 g; 0,50 mmol, excesso) e, em seguida, mais 5 mL de solvente. O sistema reacional foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente. Após 1 h de agitação, o sólido foi coletado por filtração. Monocristais apropriados para difração por raios X foram obtidos a partir da solução-mãe e também por dissolução do produto sólido em mistura 9:1 de diclorometano e acetonitrila.

$[\text{PhTe}(\text{H}_2\text{L}')][\text{PhTeBr}_4]$  (**14**): Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração amarelada;  $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{Br}_4\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2\text{Te}_2$  (1154,63 g/mol). Rendimento: 80%, baseado no  $\text{PhTeBr}_3$  utilizado. Sistema cristalino: triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (2), parâmetros de cela:  $a = 11,950 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,281 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,122 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 67,76^\circ$ ,  $\beta = 84,65^\circ$  e  $\gamma = 87,83^\circ$ . I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3189 (m), 2982 (f), 1725 (F), 1656 (f, largo), 1557 (F), 1474 (F, largo), 1379 (f), 1357 (f), 1285 (m), 1219 (m), 1126 (m), 1079 (m), 998 (f), 737 (m), 679 (f), 455 (f).

#### 4.2.2.9 Procedimento geral para a síntese dos complexos do ligante **12** contendo telúrio e metais de transição (complexos **15–18**) — $[\text{MPhTe}(\text{L}')_2][\text{PhTeBr}_4]$



A um tubo reator de Schlenk de 15 mL, contendo  $\text{PhTeBr}_3$  (0,225 g; 0,50 mmol) dissolvido em 5 mL de metanol, foi adicionado o ligante **12** (0,200g; 0,50 mmol) e, em seguida, mais 5 mL de solvente. O sistema reacional foi mantido à temperatura de 45 °C por 1 h. Após atingir a temperatura ambiente, foi adicionado o acetato metálico hidratado correspondente (0,25 mmol). Ocorreu a formação imediata de um precipitado de coloração característica. Após 1 h de agitação à temperatura ambiente, o sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol. Monocristais apropriados para difração por raios X foram obtidos a partir da dissolução do produto sólido em mistura 9:1 de diclorometano e acetonitrila.

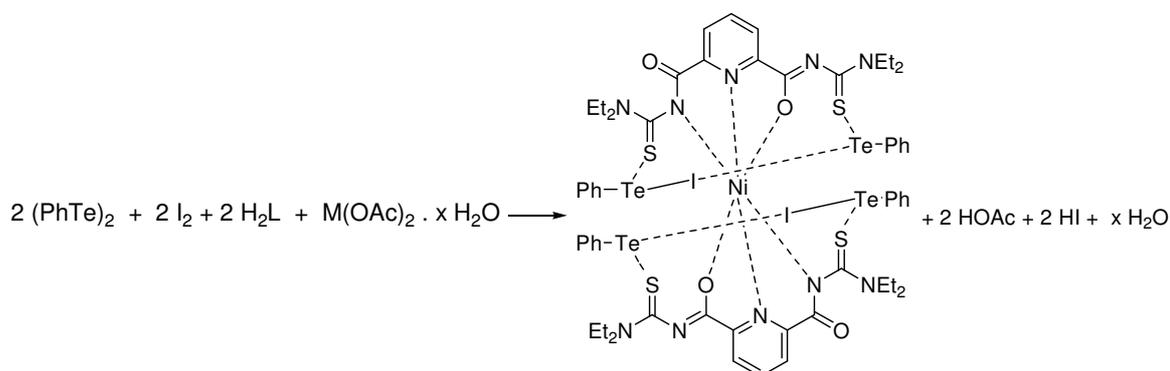
$[\text{NiPhTe}(\text{L}')_2][\text{PhTeBr}_4]$  (**15**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração levemente verde-amarelada;  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{Br}_4\text{N}_{10}\text{NiO}_4\text{S}_4\text{Te}_2$  (1574,77 g/mol). Rendimento: 93%, baseado no  $\text{PhTeBr}_3$  utilizado. Sistema cristalino: triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (2), parâmetros de cela:  $a = 12,592 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,910 \text{ \AA}$ ,  $c = 34,525 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 92,75^\circ$ ,  $\beta = 92,12^\circ$  e  $\gamma = 103,67^\circ$ . Análise elementar: experimental (%): C= 34,06; H= 3,56; N= 8,22; teórico (%): C= 35,08; H= 3,58; N= 8,89. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2978 (f), 2934 (f), 2362 (f), 1724 (F), 1647 (f), 1556 (F), 1434 (F), 1384 (m), 1355 (m), 1355 (m), 1285 (m), 1239 (m), 1149 (f), 1076 (m), 841 (f), 739 (m, largo), 679 (m), 456 (f).

$[\text{MnPhTe}(\text{L}')_2][\text{PhTeBr}_4]$  (**16**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração amarelada;  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{Br}_4\text{N}_{10}\text{MnO}_4\text{S}_4\text{Te}_2$  (1571,01 g/mol). Rendimento: 65%, baseado no  $\text{PhTeBr}_3$  utilizado. Análise elementar: experimental (%): C= 32,93; H= 3,41; N= 7,89; teórico (%): C= 35,17; H= 3,59; N= 8,92. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2978 (f), 2936 (f), 1710 (F), 1683 (F), 1545 (F), 1459 (F, largo), 1378 (f), 1355 (f), 1285 (m), 1234 (m), 1123 (m), 1073 (m), 1000 (f), 916 (f), 884 (f), 839 (f), 794 (m), 680 (m, largo), 456 (f).

$[\text{CoPhTe}(\text{L}')_2][\text{PhTeBr}_4]$  (**17**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração vermelho-alaranjada;  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{Br}_4\text{N}_{10}\text{CoO}_4\text{S}_4\text{Te}_2$  (1575,01 g/mol). Rendimento: 70%, baseado no  $\text{PhTeBr}_3$  utilizado. Análise elementar: experimental (%): C= 34,56; H= 3,59; N= 8,53; teórico (%): C= 35,08; H= 3,58; N= 8,89. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2974 (m), 2933 (f), 1711 (f), 1646 (F), 1562 (F), 1508 (F), 1434 (m), 1395 (F), 1346 (m), 1148 (m), 1068 (m), 916 (f), 875 (f), 760 (m), 740 (m), 669 (m), 458 (f).

$[CuPhTe(L')_2][PhTeBr_4]$  (**18**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração esverdeada;  $C_{46}H_{56}Br_4N_{10}NiO_4S_4Te_2$  (1579,62 g/mol). Rendimento: 52%, baseado no  $PhTeBr_3$  utilizado. Análise elementar: experimental (%): C= 32,31; H= 3,45; N= 8,32; teórico (%): C= 34,98; H= 3,57; N= 8,87. I.V. ( $cm^{-1}$ ): 2977 (f), 1710 (F), 1682 (F), 1544 (F), 1459 (F, largo), 1378 (m), 1285 (m), 1231 (m, largo), 1122 (m), 1100 (m), 1074 (m), 1000 (f), 839 (f), 737 (m), 681 (m), 455 (f).

#### 4.2.2.10 Síntese do complexo **19** — $[Ni(L')_2(PhTe)_4I_2]$



A um tubo reator de Schlenk de 15 mL, contendo  $(PhTe)_2$  (0,208 g; 0,50 mmol) dissolvido em 5 mL de metanol, resfriado em banho de gelo, foi adicionado  $I_2$  sólido (0,128 g; 0,50 mmol). O sistema foi mantido sob agitação com o banho de gelo por 30 min. O banho de gelo foi removido e a agitação foi mantida à temperatura ambiente por 1 h. Foram adicionados o ligante **12** (0,200 g; 0,50 mmol) e mais 5 mL de solvente. O sistema reacional foi mantido à temperatura de 45°C por 1 h. Após atingir a temperatura ambiente, foi adicionado  $Ni(OAc)_2 \cdot 6H_2O$  (0,063 g; 0,25 mmol). Ocorreu a formação imediata de um precipitado de coloração alaranjada característica. Após 1 h de agitação à temperatura ambiente, o sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol. Monocristais apropriados para difração por raios X foram obtidos a partir da dissolução do produto sólido em mistura 9:1 de diclorometano e acetonitrila.

$[Ni(L')_2(PhTe)_4I_2]$  (**19**). Propriedades: estável ao ar, substância cristalina de coloração vermelho-alaranjada;  $C_{58}H_{66}I_2N_{10}NiO_4S_4Te_4$  (1918,37 g/mol). Rendimento: 87% baseado no  $Ph_2Te_2$  utilizado. Sistema cristalino: triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (2), parâmetros de cela:  $a = 14,167 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,434 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,840 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 88,21^\circ$ ,  $\beta = 73,17^\circ$  e  $\gamma = 67,46^\circ$ . Análise elementar: experimental (%): C= 35,43; H= 3,61; N=

7,25; teórico (%): C= 37,64; H= 3,97; N= 7,08. I.V. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2977 (f), 2932 (f), 1636 (f), 1549 (F, largo), 1433 (F), 1355 (m), 1313 (m), 1251 (f), 1209 (f), 1096 (m), 1074 (m), 998 (f), 916 (f), 840 (f), 736 (m), 690 (f), 455 (f).

**Tabela 4.1** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos **3**, **5** e **6**.

	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Fórmula empírica	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> I <sub>2</sub> STe	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> I <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> NTe
Massa molar (g/mol)	519,62	949,05	277,60
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrômbico, <i>Pbca</i>	Monoclínico, <i>P2</i> <sub>1</sub>	Monoclínico, <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	15,514	8,088	11,334
<i>b</i> (Å)	7,909	10,919	5,781
<i>c</i> (Å)	21,315	12,236	11,895
$\alpha$ (°)	90,00	90,00	90,00
$\beta$ (°)	90,00	92,869	100,32
$\gamma$ (°)	90,00	90,00	90,00
Volume (Å <sup>3</sup> )	2615,5	1079,1	766,7
Z; densidade calculada (g/cm <sup>3</sup> )	8; 2,639	2; 2,921	4; 2,405
Coefficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	7,112	8,419	4,485
<i>F</i> (000)	1856	832	512
Tamanho do cristal (mm)	0,450 × 0,350 × 0,330	0,200 × 0,133 × 0,100	0,550 × 0,405 × 0,330
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,32 a 28,73	2,95 a 29,14	2,29 a 29,21
Região de varredura dos índices	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-6 ≤ <i>k</i> ≤ 7
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Número de reflexos coletados	22685	7157	7721
Número de reflexos independentes	3379	4983	2045
Integralidade da medida	99,5 %	98,5%	98,2%
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Integração (X-RED 32)	Integração (X-RED 32)
T <sub>min</sub> /T <sub>máx</sub>	0,3844 / 0,7458	0,3546 / 0,7223	0,1401 / 0,3612
Dados/restrições/parâmetros	3379 / 0 / 109	4983 / 1 / 169	2045 / 0 / 82
Goodness-of-fit em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,110	1,013	1,184
Índices <i>R</i> finais [ <i>l</i> > 2 $\sigma$ ( <i>l</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0327	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0484	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0356
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0843	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1204	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0964
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0432	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0654	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0415
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0898	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1244	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1152
Parâmetro de estrutura absoluta	-	0,12(10)	-
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,822 e -1,420	2,069** e -1,293	1,651 e -3,516

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

\*\* Densidade residual localizada a 1,356 Å do átomo I4, sem significado físico.

**Tabela 4.2.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos **7**, **11** e **13**.

	<b>7</b>	<b>11</b>	<b>13</b>
Fórmula empírica	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> Te <sub>6</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>19</sub> I <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>1</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Te <sub>2</sub>
Massa molar (g/mol)	1363,98	1126,22	1361,89
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Tetragonal, <i>P4</i> <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	Ortorrômico, <i>Pbcm</i>	Monoclínico, <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	9,507	7,945	26.094
<i>b</i> (Å)	9,507	18,718	7.824
<i>c</i> (Å)	41,358	20,734	26.09
$\alpha$ (°)	90,00	90,00	90,00
$\beta$ (°)	90,00	90,00	110,97
$\gamma$ (°)	90,00	90,00	90,00
Volume (Å <sup>3</sup> )	3739,3	3083,3	4974.0
Z; densidade calculada (g/cm <sup>3</sup> )	4; 2,423	4; 2,426	4; 1,819
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	5,221	5,917	4.599
<i>F</i> (000)	2476	2028	2640
Tamanho do cristal (mm)	0,232 × 0,204 × 0,112	0,500 × 0,500 × 0,350	0,500 × 0,500 × 0,350
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,97 a 29,62	2,79 a 29,27	2,34 to 29,32
Região de varredura dos índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -53 ≤ <i>l</i> ≤ 57	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 34 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
Número de reflexos coletados	21326	11565	50474
Número de reflexos independentes	5284	4245	13415
Integralidade da medida	100,0%	98,5 %	98,5 %
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Integração (X-RED 32)	Integração (X-RED 32)
T <sub>min</sub> / T <sub>máx</sub>	0,46943 / 0,76097	0,1111 / 0,2246	0,5167 / 0,8464
Dados/restrições/parâmetros	5284 / 0 / 175	4245 / 0 / 155	13415 / 0 / 499
Goodness-of-fit em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,068	1,097	0,992
Índices <i>R</i> finais [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0581 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1691	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0550 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1313	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1251 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,3515
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0723 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1807	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0718 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1373	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,2743 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,4189
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	4,944** e -2,793	2,376*** e -1,680	2,119**** e -2,005

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

\*\* Densidade residual localizada a 1,429 Å do átomo Te3, sem significado físico.

\*\*\* Densidade residual localizada a 0,850 Å do átomo C1, em região correspondente à parte interna do anel piridínico, sem significado físico.

\*\*\*\* Densidade residual localizada a 0,721 Å do átomo Te2, sem significado físico.

**Tabela 4.3.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para os complexos **14** e **19**.

	<b>14</b>	<b>19</b>
Fórmula empírica	C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>59</sub> H <sub>70</sub> I <sub>2</sub> N <sub>10</sub> NiO <sub>5</sub> S <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> · ½CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Massa molar (g/mol)	1124,58	1992,86
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$ (2)	Triclínico, $P\bar{1}$ (2)
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	11,9503	14,167
<i>b</i> (Å)	12,2807	14,434
<i>c</i> (Å)	14,1223	20,840
$\alpha$ (°)	67,758	88,21
$\beta$ (°)	84,653	73,17
$\gamma$ (°)	87,828	67,46
Volume (Å <sup>3</sup> )	1910,0	3752,0
Z; densidade calculada (g/cm <sup>3</sup> )	2; 1,955	2; 1,764
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	5,854	2,802
<i>F</i> (000)	1072	1922
Tamanho do cristal (mm)	0,200 × 0,183 × 0,150	0,240 × 0,147 × 0,050
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,96 to 29,16	1,63 a 29,31
Região de varredura dos índices	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Número de reflexos coletados	18629	42124
Número de reflexos independentes	10035	20080
Integralidade da medida	97,2 %	97,7 %
Correção de absorção	Integração (X-RED 32)	Integração (X-RED 32)
T <sub>min</sub> /T <sub>máx</sub>	0,2578 / 0,4327	0,6391 / 0,7143
Dados/restrições/parâmetros	10035 / 0 / 405	20080 / 0 / 770
Goodness-of-fit em $F^2$	0,898	0,882
Índices <i>R</i> finais [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	$R_1 = 0,0507$ $wR_2 = 0,0826$	$R_1 = 0,0473$ $wR_2 = 0,1085$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,1088$ $wR_2 = 0,0956$	$R_1 = 0,1097$ $wR_2 = 0,1446$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,668 e -1,517	1,556 e -1,728

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

---

---

**CAPÍTULO 5**  
**CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

---

---

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1 Conclusões

Considerando os objetivos inicialmente propostos, e analisando os resultados obtidos no decorrer da execução deste trabalho, podemos concluir que:

1- As metodologias sintéticas empregadas neste trabalho proporcionaram a obtenção de compostos do tipo *zwitterion*, entretanto, com estruturas ligeiramente diferentes do esperado. Os *zwitterions* obtidos, **5** e **6**, ambos derivados do ditelureto de bis(4-piridila), são inéditos e também são os primeiros representantes da classe de compostos zwitteriônicos contendo  $\text{Te}^{\text{II}}$ . Os experimentos envolvendo o estudo da preparação de *zwitterions* mostraram que, nas condições testadas, o átomo de telúrio é mais nucleofílico que os substituintes dimetil-amino e tiometila, de tal maneira que esses compostos não foram úteis para a preparação de *zwitterions*;

2- O ditelureto de bis(4-piridila) mostrou ser um reagente bastante versátil, oferecendo novas possibilidades de reações e uma potencial química de coordenação. A partir deste composto, foram sintetizados os *zwitterions* **5** e **6**, os polímeros de coordenação **7 – 10**, e um composto que mescla diferentes funções de telúrio: cátion telurônio e ânion telurato (**11**). A obtenção destes diferentes compostos tem significado relevante devido à escassez de exemplos na literatura contendo o grupo 4-piridila associado ao telúrio. As estruturas cristalinas determinadas para os compostos **5**, **6**, **7** e **11** são as primeiras relatadas para este tipo de composto.

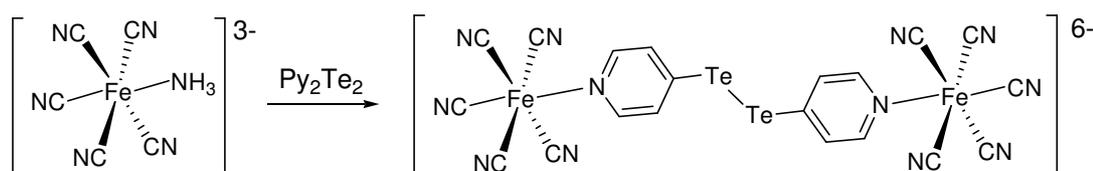
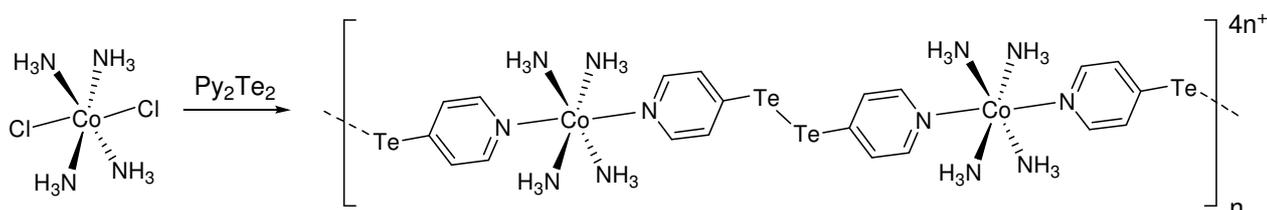
3- As metodologias envolvendo o ligante **12** permitiram a obtenção de três classes distintas de compostos: complexos com telúrio inorgânico, com derivados orgânicos de telúrio e complexos em combinação com metais de transição. Os complexos envolvendo metais de transição têm especial destaque, pois são metalaciclos nos quais o telúrio atua como ácido de Lewis. O ligante **12** mostrou excelente seletividade, ocorrendo a coordenação ao átomo de telúrio exclusivamente pelo sítio macio (átomo de enxofre). Esta seletividade demonstra que o sistema desenvolvido tem potencial aplicação nos campos de reconhecimento molecular, química hospede-hospedeiro ou catálise.

## 5.2 Perspectivas

Como perspectivas, baseados nos resultados obtidos, podemos propor um direcionamento futuro para o trabalho, explorando:

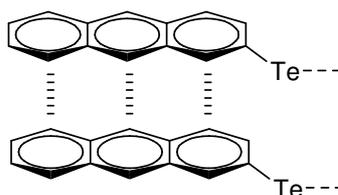
- 1- O uso de complexos de metais de transição nas reações, com estereoquímica estratégica, com a finalidade de reduzir o grau de polimerização e controlar a solubilidade dos materiais;

Ex.:



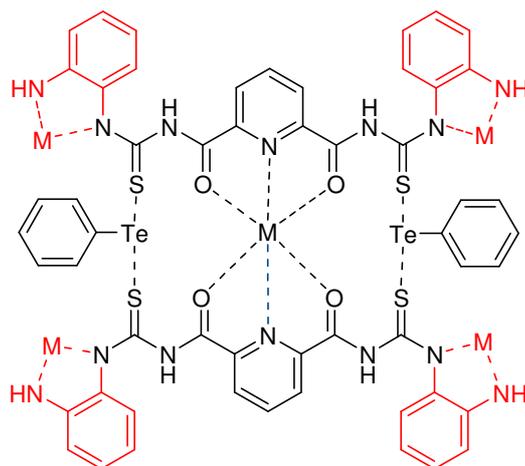
- 2- O uso de grupos aromáticos volumosos, para introduzir interações  $\pi$ - $\pi$  nos complexos;

Ex.:



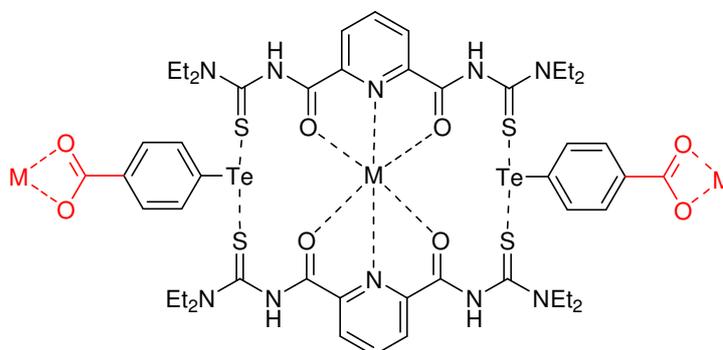
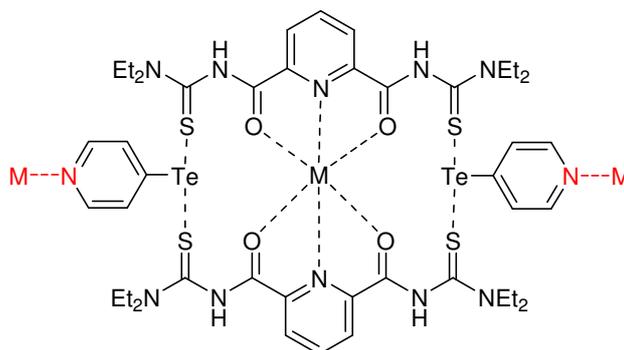
- 3- A modificação do ligante **12**, através do uso de diferentes tioureias, dotadas de substituintes com átomos coordenantes como reagentes de partida, pode facilitar a incorporação de outros centros metálicos nos complexos obtidos, o que pode ser usado para combinar metais com diferentes propriedades magnéticas.

Ex.:



- 4- Expandir o uso de diferentes grupamentos orgânicos ligados ao telúrio, como derivados de piridinas, ácidos carboxílicos e pirimidinas, o que pode oferecer diferentes geometrias de coordenação para a produção de novos complexos com uma maior variedade de metais.

Ex.:



Deve-se salientar que a continuidade deste trabalho está garantida pela aprovação do projeto de colaboração Brasil-Alemanha – PROBRAL – em parceria com o Prof. Dr Ulrich Abram, da Universidade Livre de Berlim (*Freie Universität Berlin*).

---

---

**CAPÍTULO 6**  
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

---

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, 4ª ed., Edgard Blucher, São Paulo, **1997**.
2. (a) Irgolic, K. J.; *Methods of Organic Chemistry – Houben-Weyl: Organotellurium Compounds*, 4ª ed, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Alemanha, v. E12b, **1990**. (b) Petraghani, N. *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press, Londres, Inglaterra **1994**.
3. Rheinboldt, H., Petraghani, N. *Chem. Ber.* 89, 1270, **1956**.
4. Campos, M. M., Petraghani, N. *Tetrahedron Letters* 6, 11, **1959**.
5. Petraghani, N., Vicentini, G., *Química no. 5*, Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, 75, **1959**.
6. Comasseto, J. V. *J. Braz. Chem. Soc.* 21, 2027, **2010**.
7. Lang, E. S.; Editorial. In: *Livro de Resumos do I Encontro Sobre Selênio e Telúrio*, Bento Gonçalves – RS, **2006**.
8. Basmadjian, G. P. et al, *J. Label. Comp. Radiopharmaceuticals*, 16, 33, **1979**; Bube, R. H.; *An.Rev. Mat. Science*, 20, 19, **1990**.
9. American Chemical Society, *SciFinder Scholar*, versão 2007.
10. Patai, S., Rappoport, Z.; *The Chemistry of Selenium and Tellurium compounds*, vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester, Reino Unido, **1986**.
11. Du Mont, W.-W. et al. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 137, 305, **1998**.
12. (a) Knobler, C., McCullough, J. D.; *Inorg. Chem.* 16, 612, **1977**. (b) Bird, P. H., Kumar, V., Pant, B. C., *Inorg. Chem.* 19, 2487, **1980**. (c) Alcock, N. W., Harrison, W. D.; *Acta. Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 38, 2677, **1982**. (d) Einstein, F. W., Jones, T., *Acta. Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 38, 617, **1982**. (e) Chada, R. K., Drake, J. E.; *J. Organomet. Chem.* 299, 331, **1986**. (f) Zhang, J., Saito, S, Koizumi, T., *J. Org. Chem.* 63, 5423, **1998**. (g) Miyasato, M., Minoura, M., Akiba, K., *Angew. Chem, Int. Ed.*, 40, 2674, **2001**. (h) Lentz, D., Szwak, M., *Angew. Chem, Int. Ed.* 44, 5079, **2005**.
13. Miessler, G. L., Tarr, D. A. *Inorganic chemistry*, 2ª Ed., Prentice Hall Ed, Upper Saddle River, New Jersey, Estados Unidos da América, **1997**.
14. Cotton, F. A., Murillo, C. A., Bochmann, M.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., John Wiley and Sons, Nova Iorque, EUA, **1999**.

15. Laitinen, R. S., Oilunkaniemi, R. *Tellurium: Organotellurium Chemistry*, in: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons Ltd., **2006**.
16. Engman, L.; Persson, J. *J. Organomet. Chem.* **388**, 71, **1990**.
17. Miyasato, M., Minoura, M., Akiba, K., *Angew. Chem, Int. Ed.*, **40**, 2674, **2001**.
18. (a) Chauhan, A. K. S. *et al. J. Organomet. Chem.* **691**, 5887, **2006**. (b) Du Mont, W.-W.; *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* **6**, 1294, **2006**. (c) Beckmann, J. *et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **46**, 8277, **2007**. (d) Hrib, C. G. *et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **32**, 3483, **2007**. (e) Beckmann, J. *et al. J. Organomet. Chem.* **693**, 957, **2008**.
19. Alcock, N. W., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1, **1972**.
20. Haiduc, I. *Secondary Bonding*, In: Atwood, J. L., Steed, J. W. (Editors) *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Vol. 2, p. 1215, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Flórida, Estados Unidos, **2004**.
21. (a) Lang, E. S., Oliveira, G. M., Faoro, E., Casagrande, G. A. *Z Anorg. All. Chem.*, **632**, 659, **2006**; (b) Lang, E. S., Tirloni, B., Casagrande, G. A., Burrow, R. A., Oliveira, G. M. *ibid*, **632**, 893, **2006**; (c) Oliveira, G. M., Faoro, E., Lang, E. S. *ibid*, **632**, 2049, **2006**; (d) Lang, E. S., Casagrande, G., Oliveira, G. M., Lemos, S. S., Falcomer, V. A. *J. Organomet.Chem.* **691**, 5879, **2006**; (e) Lang, E. S., Oliveira, G. M., Ledesma, G. N. *Anorg. Allg. Chem.* **631**, 1524, **2005**. (f) Lang, E. S., Ledesma, G. N., Teijido, M. V., Caracelli, I., Zukerman-Schpector, J. *Z. Kristallogr.* **221**, 166, **2005**; (g) Lang, E. S., Fernandez Junior, R. M., Vázquez-Lopez, E. M., Oliveira, G. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 717, **2004**. (h) Lang, E. S., Oliveira, G. M., Fernandez Junior, R. M., Vázquez-Lopez, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 2687, **2004**; (i) Lang, E. S., Vázquez-Lopez, E. M., Burrow, R. A., Fernandez Junior, R. M., Peppe, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 215, **2003**; (j) Lang, E. S., Oliveira, G. M., Fernandez Junior, R. M., Vázquez-Lopez, E. M. *Inorg. Chem. Communic.* **6/7**, 869, **2003**. (k) Lang, E. S., Silveira, E. T., Burrow, R. A. *Acta Crystallogr. Cryst. Struct. Communic.* **C58**, 357, **2002**. (l) Lang, E. S., Oliveira, G. M., Silveira, E. T., Burrow, R. A. *J. Organomet. Chem.* **664**, 306, **2002**.
22. (a) Lang, E. S., Tabarelli, G., Oliveira, G. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634**, 416, **2007**. (b) Lang, E. S., Abram, U., Ziani, J. P. *Acta Crystallogr. Crystal Struct. Communic.* **C54**, 1010, **1998**.
23. (a) Dos Santos, S. S., Lang, E. S., Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* **692**, 3081, **2007**; (b) Lang, E. S., Ledesma, G. N., Casagrande, G. A., Oliveira, G. M., Lemos, S. S., Castellano, E. E., Abram, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **5**, 958, **2006**; (c) Lang, E. S., Casagrande, G. A., Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* **691**, 59, **2006**; (d) Lang, E. S., Casagrande, G. A., Oliveira, G. M., Lemos, S. S., Falcomer, V. A. *ibid*, **691**, 4006, **2006**. (e) Dos Santos, S. S., Lang, E. S., Burrow, R. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **17**, 1566, **2006** ; (f) Lang, E. S., Ledesma, G. N., Abram, U. *J. Organomet. Chem.* **689**, 2092, **2004**; (g) Lang, E. S., Ledesma, G. N., Vázquez-Lopez, E. M., Abram, U. *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 478, **2004**.

24. Lang, E. S.; Fernandes Jr., R. M.; Silveira, E. T.; Abram, U.; Vazquez-Lopez, E. M. *Z. Anorg. All. Chem.* 625, 1401, **1999**.
25. Alcock, N.W., Harrison, W. D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 869, **1984**.
26. Faoro, E.; Oliveira, G. M.; Lang, E. S. *J. Organomet. Chem.* 694, 1557, **2009**.
27. Lang, E. S.; Fernandes, R. M.; Peppe, C.; Burrow, R. A.; Vazquez-Lopez, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629, 215, **2003**.
28. Günther, W. H. H., Nepywoda, J., Chu, J. Y. C., *J. Organomet. Chem.* 74, 79, **1974**.
29. Oilunkaniemi, R., Pietikäinen, J., Laitinen, R. S., Ahlgrén, M., *J. Organomet. Chem.* 640, 50, **2001**.
30. Reid, G.; Hill, N. J.; Levason, W. e Ward, A. J. *J. Organomet. Chem.* 642, 186, **2002**.
31. Einstein, F.; Trotter, J.; Williston, C. S.; *J. Chem. Soc. A*, 2018, **1967**.
32. Petraghani, N.; Catellanos, L. T.; Wynne, K. J., Maxwell, W. *J. Organomet. Chem.* 55, 293, **1973**.
33. (a) Dos Santos, S. S., Lang, E. S., Burrow, R. A. *J. Braz. Chem. Soc.* 17, 1566, **2006**; (b) Dos Santos, S. S., Lang, E. S., Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* 692, 3081, **2007**.
34. Jeske, J.; du Mont, W.-W.; Jones, P. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 35, 2653, **1996**.
35. Hrib, C. G.; Jeske, J.; Jones, P. G.; Du Mont, W.-W. *Dalton Trans.* 32, 3483, **2007**.
36. Ledesma, G. N.; Lang, E. S.; Vazquez-Lopez, E. M.; Abram, U. *Inorg. Chem. Comm.* 7, 478, **2004**.
37. Beckmann, J.; Hesse, M.; Poleschner, H.; Seppelt, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 46, 8277, **2007**.
38. Oliveira, G. M.; Faoro, E.; Lang, E. S. *Inorg Chem.* 48, 4607, **2009**.
39. (a) Lang, E. S., Ledesma, G. N., Casagrande, G. A., Oliveira, G. M., Lemos, S. S., Castellano, E. E., Abram, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* 5, 958, **2006**; (b) Lang, E. S., Casagrande, G. A., Oliveira, G. M., Lemos, S. S., Falcomer, V. A. *ibid*, 691, 4006, **2006**.
40. Foss, O., Hauge, S. *Acta Chem. Scand.* 13, 2155, **1959**.
41. Vikane, O. *Acta Chem. Scand. A*, 29, 150, **1975**; *ibid*, 738.

42. Wynne, K. J.; Pearson, P. S. *Inorg Chem.* 10, 2735, **1971**.
43. Lang, E. S., Tirloni, B., Casagrande, G. A., Burrow, R. A., Oliveira, G. M. *Z Anorg. All. Chem.* 632, 893, **2006**.
44. (a) Bergman, J; Siden, J; Maartmann-Moe, K. *Tetrahedron* 40, 1607, **1984**; (b) Eveland, J. R.; Whitmire, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. in Engl.* 36, 1193, **1997**; (c) Kunnari, S. M., Oilunkaniemi, R., Laitinen, R. S., Ahlgrén M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3417, **2001**; (d) Gushwa, A. F.; Karlin, J. G.; Fleischer, Ray A; Richards, A. F. *J. Organomet. Chem.* 691, 5069, **2006**; (e) Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., Li, G. *Inorg. Chim. Acta* 362, 3982, **2009**.
45. Dunne, S. J., Summers, L. A., von Nagy-Felsobuki, E. I. *J. Heterocycl. Chem.* 30, 409, **1993**.
46. Chernyad'ev, I. N.; Shein, A. B.; Nedugov, A. N. *Prot. Met.* 41(5), 437, **2005**.
47. Patai, S.; Rappaport, Z. *The chemistry of organic selenium and tellurium compounds* vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, **1986**.
48. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª Ed. LTC Editora, Rio de Janeiro, Brasil, **2000**.
49. Hann, T.; *International Tables for Crystallography Vol. A: Space Group Symmetry*, 5<sup>th</sup> ed., The International Union of Crystallography, Dordrecht, Países Baixos, **2005**.
50. Jung, O.-S.; Lee, Y.-A; Pierpont, C. G. *Synth. Met.* 71(1-3), 2019, **1995**.
51. (a) Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3ª ed., Academic Press, Londres, Reino Unido, **1990**. (b) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6ª ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, Estados Unidos da América, **2009**.
52. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Schwab, I.; Vogt, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2701, **2002**.
53. Huy, N. H.; Abram, U. *Inorg. Chem.*, 46, 5310, **2007**.
54. Schröder, U. Beyer, L., Sieler, J. *Inorg. Chem Comm.* 3, 630, **2000**.
55. Westra, A. N., Bourne, S. A., Koch, K. R. *Dalton Trans.* 2916, **2005**.
56. Yokoyama, M., Ikuma, T., Obara, N., Togo, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 12, 3243, **1990**.
57. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1988**.

- 58.** Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
- 59.** Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
- 60.** Branderburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028. “*DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System*”.
- 61.** Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*. “*ORTEP 3: Program for Ellipsoid of Crystal Structures*”.
- 62.** Li, Xi, Zhan, C., Wang, Y., Yao, J. *Chem. Comm.* *21*, 2444, **2008**.

---

---

**ANEXOS**

---

---

## ANEXO I

## A.1 Espectros de infra-vermelho

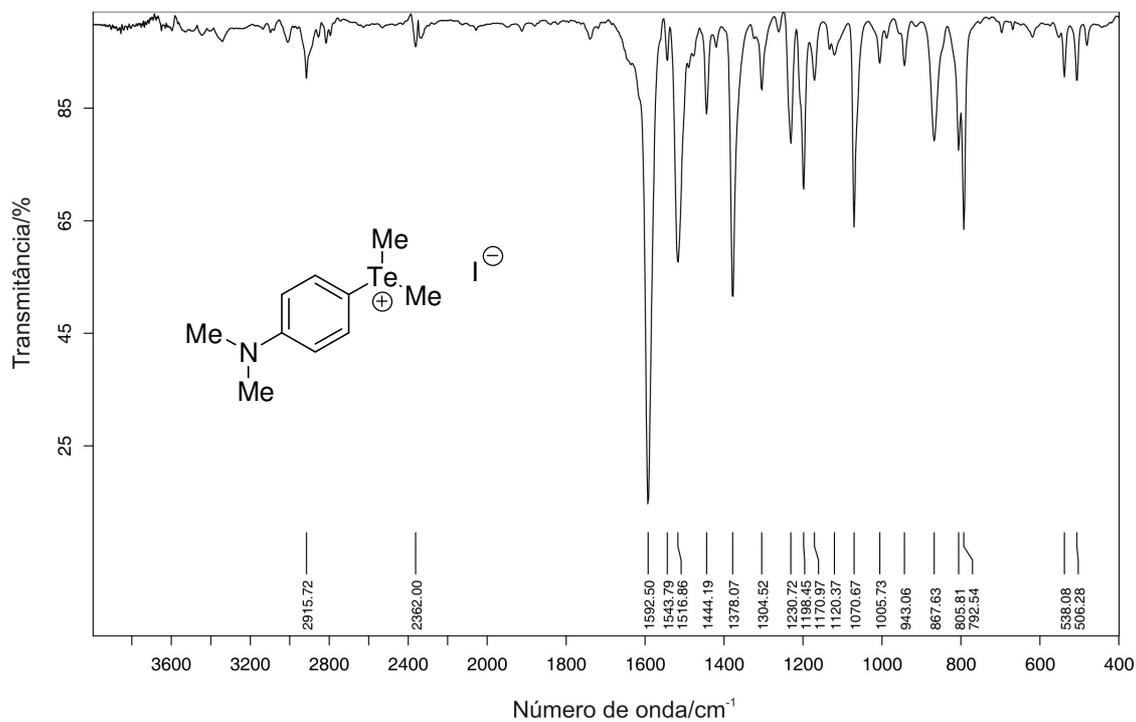


Figura A1.1. Espectro de infravermelho para o composto 1.

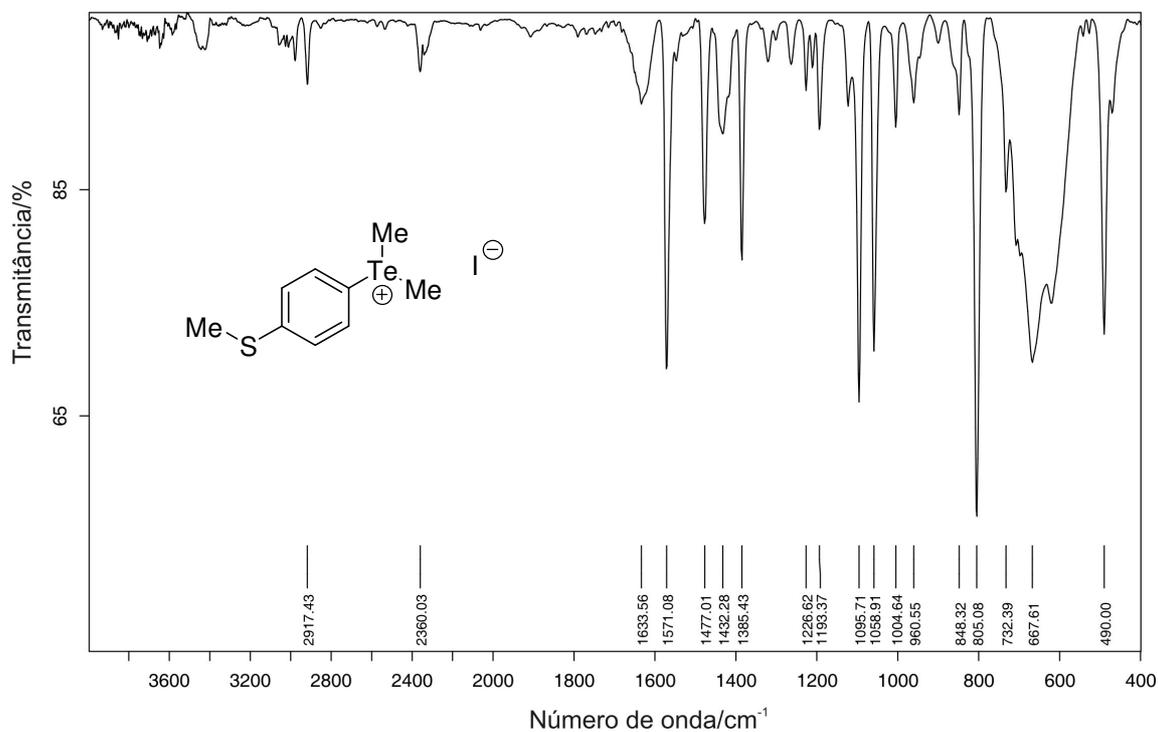


Figura A1.2. Espectro de infravermelho para o composto 2.

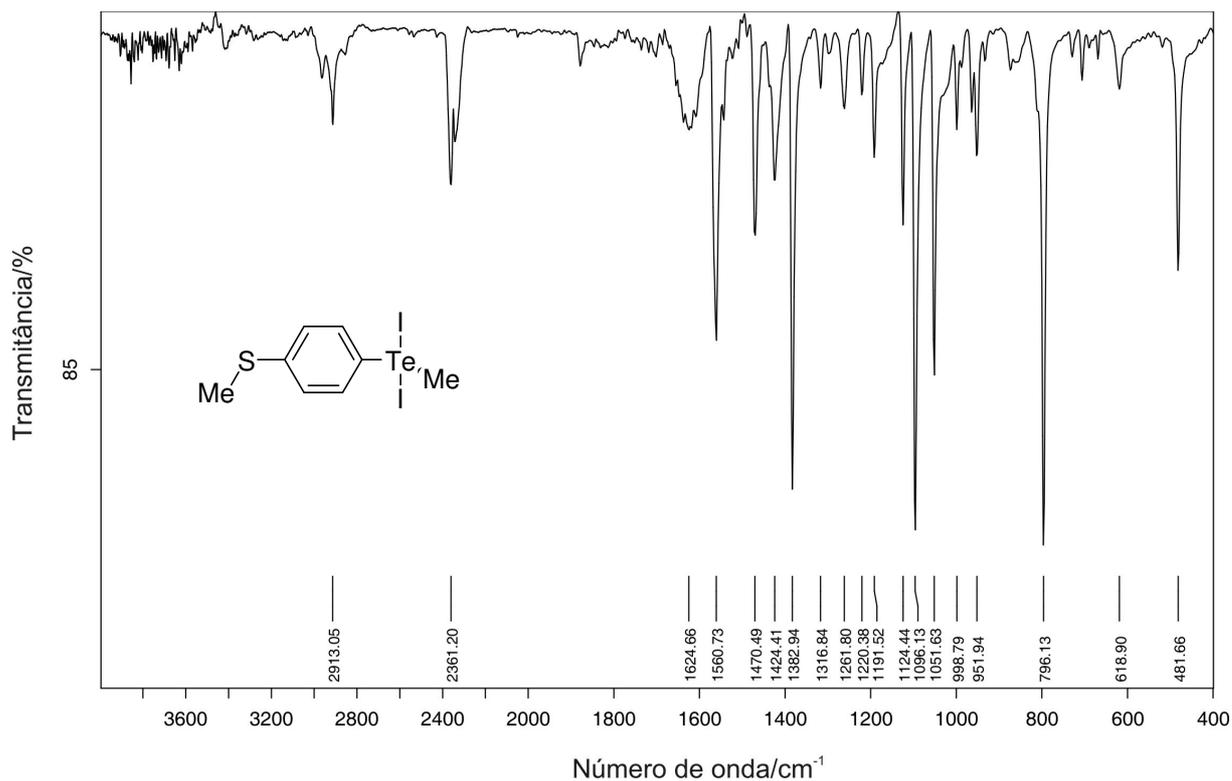


Figura A1.3. Espectro de infravermelho para o composto 3.

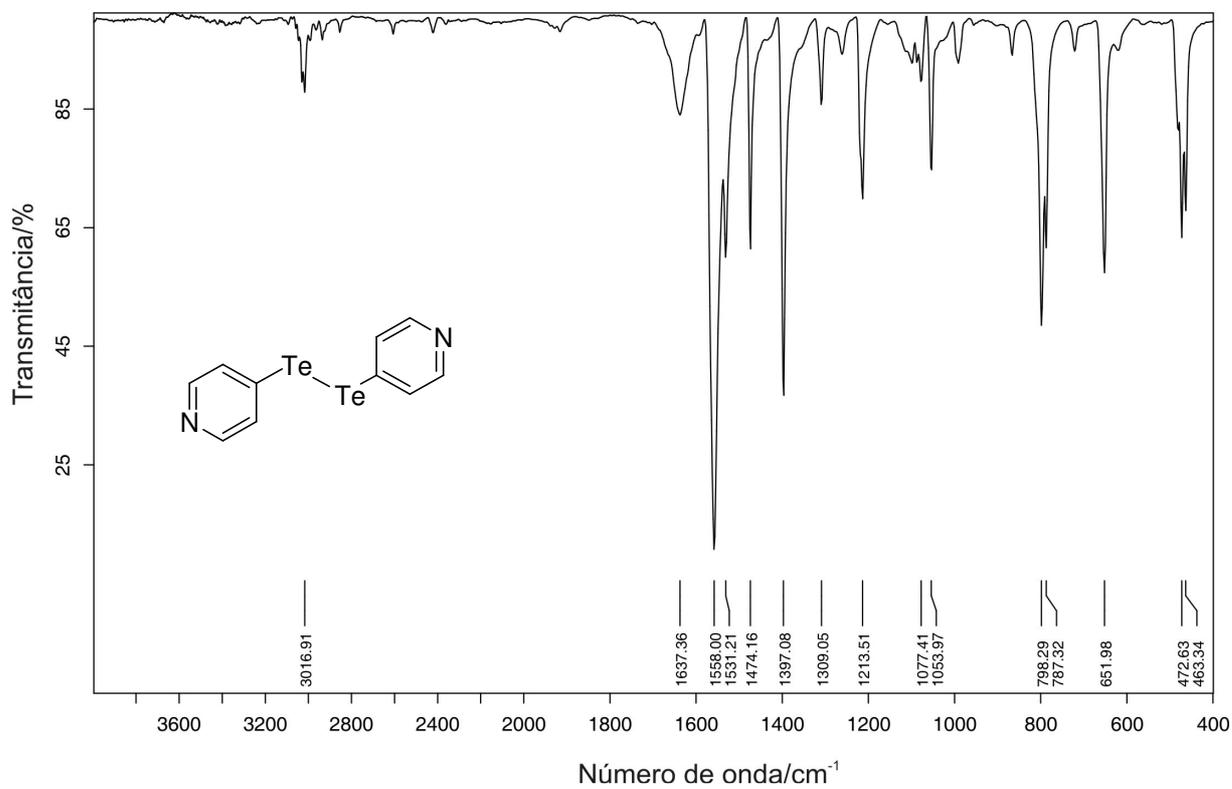


Figura A1.4. Espectro de infravermelho para o composto 4.

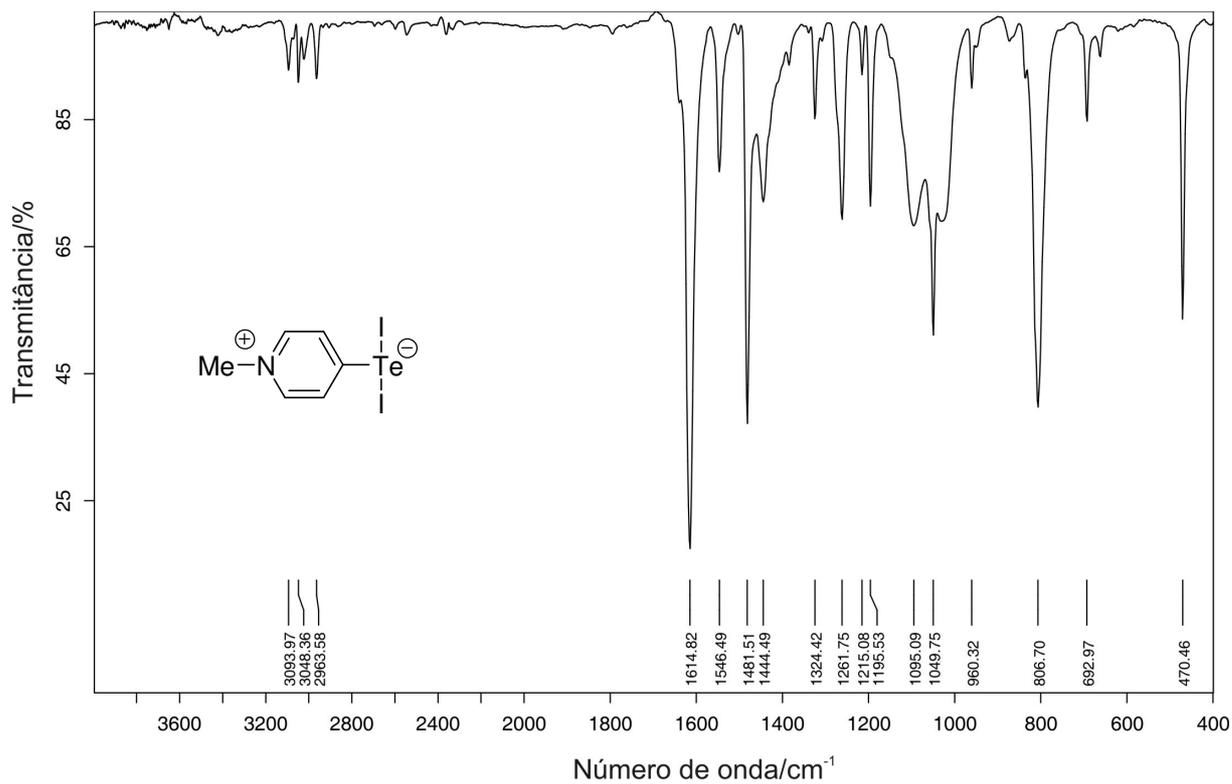


Figura A1.5. Espectro de infravermelho para o composto 5 .

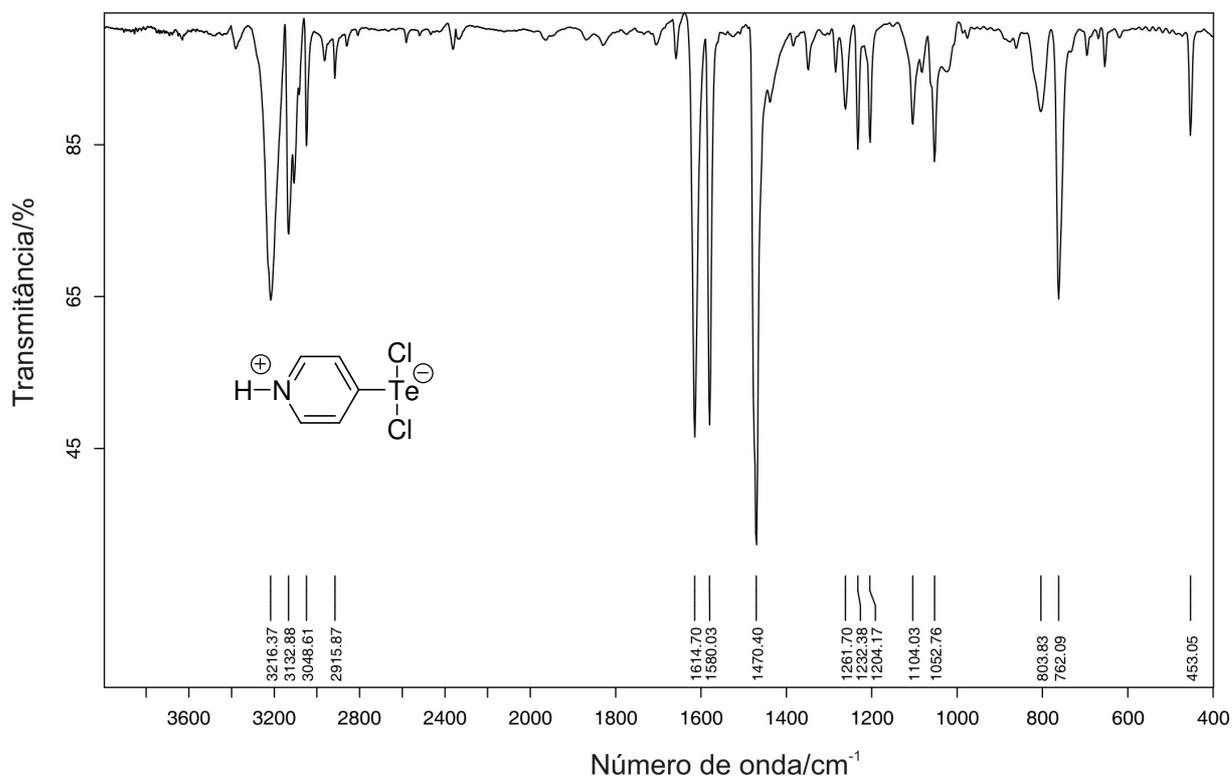


Figura A1.6. Espectro de infravermelho para o composto 6 .

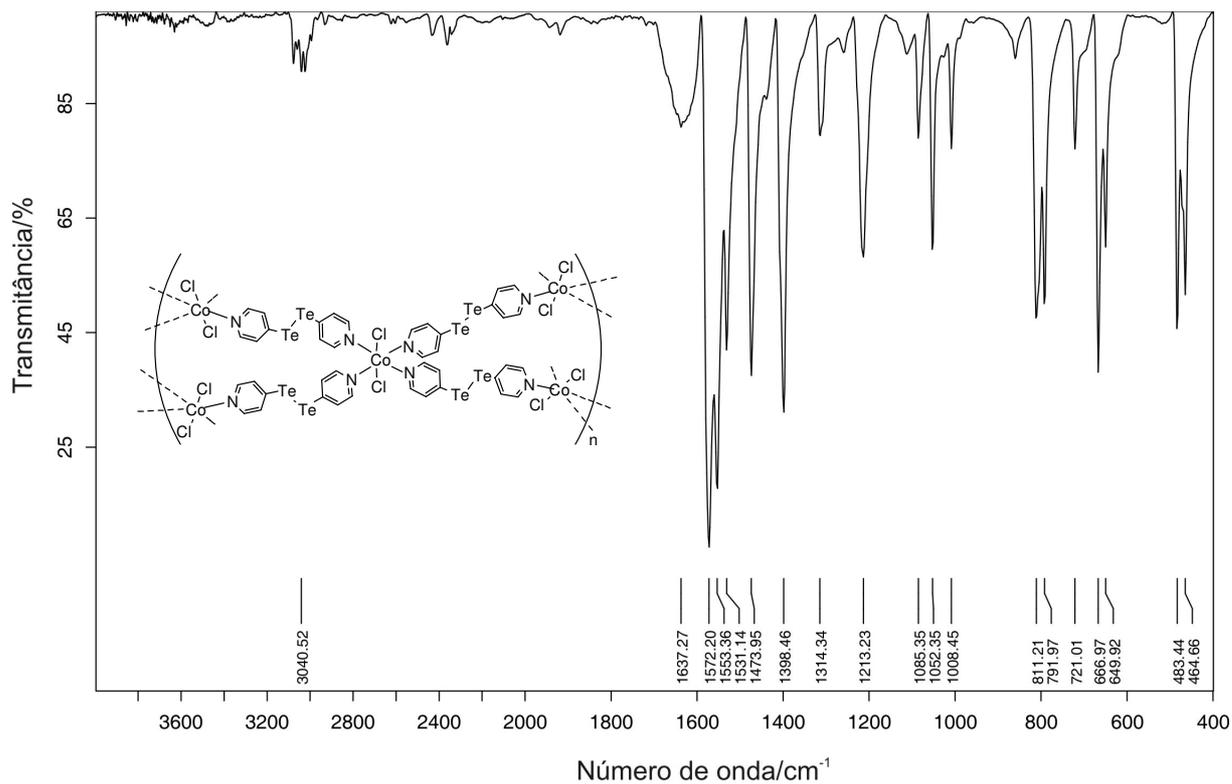


Figura A1.7. Espectro de infravermelho para o composto 7.

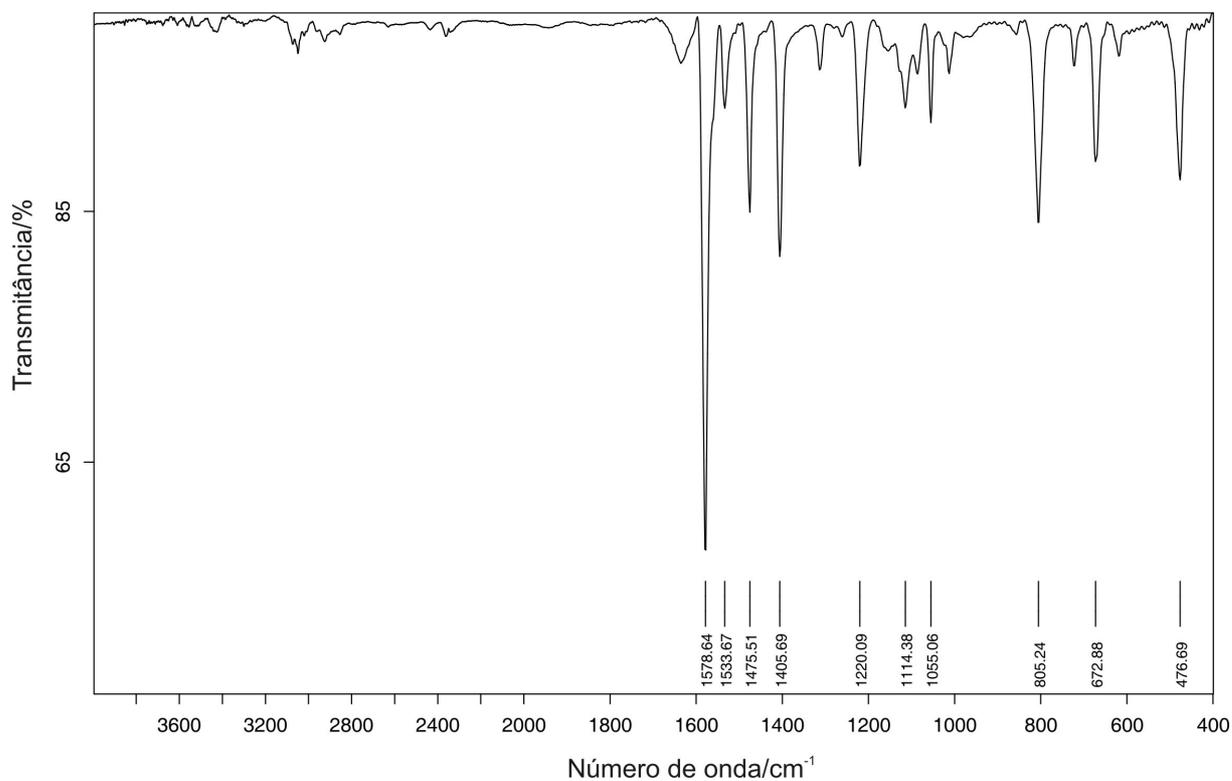


Figura A1.8. Espectro de infravermelho para o composto 8.

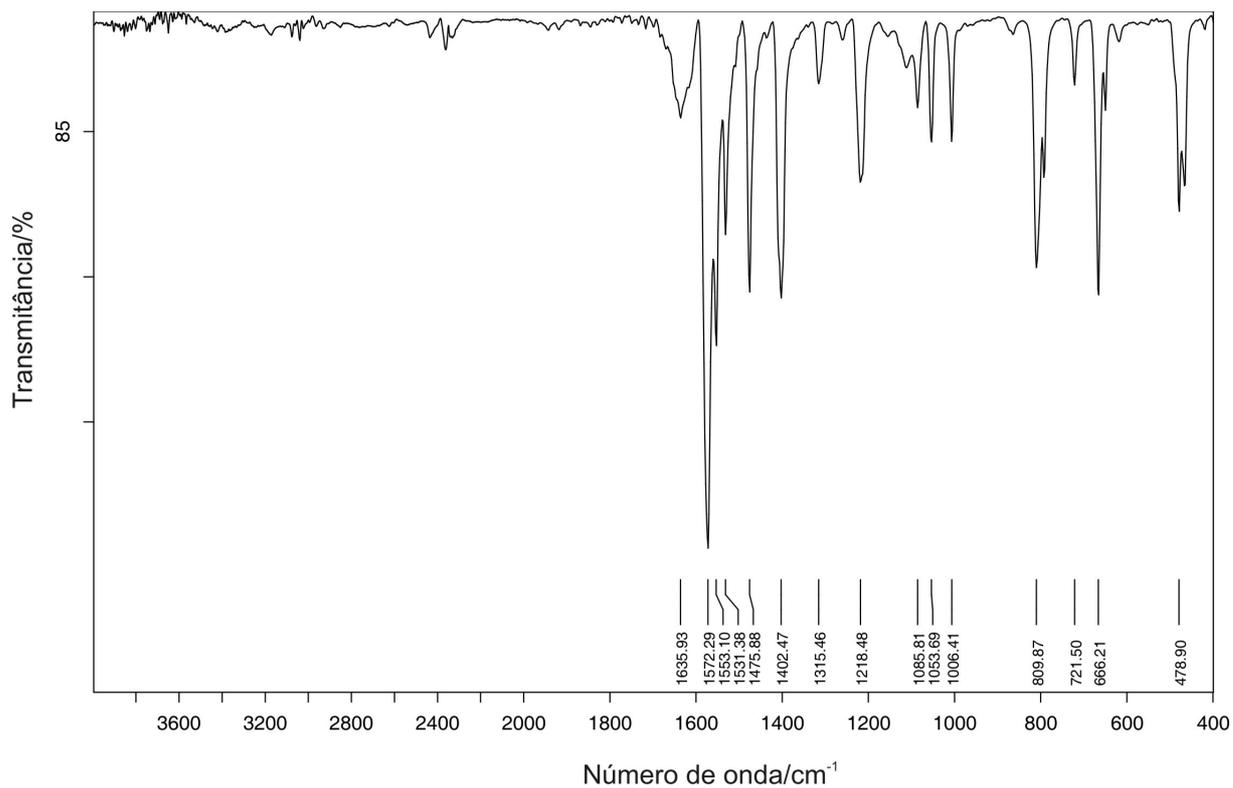


Figura A1.9. Espectro de infravermelho para o composto 9.

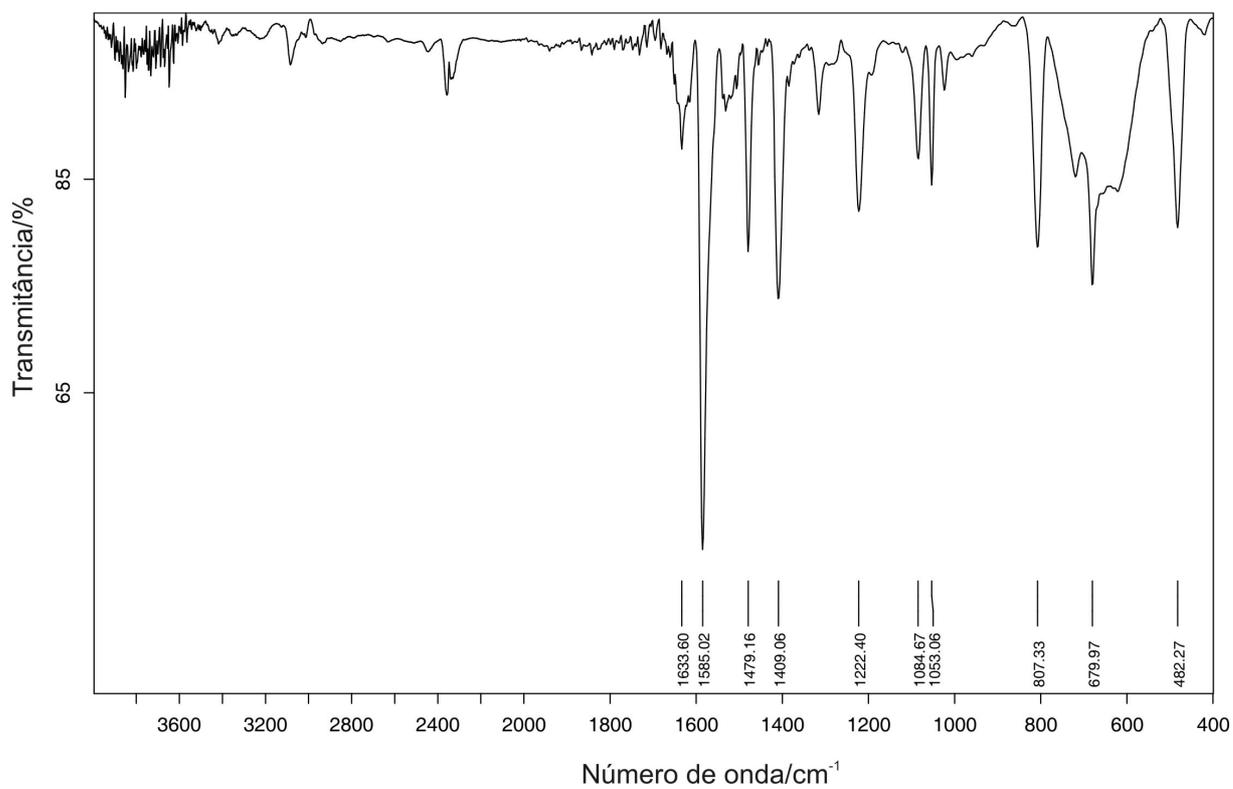


Figura A1.10. Espectro de infravermelho para o composto 10.

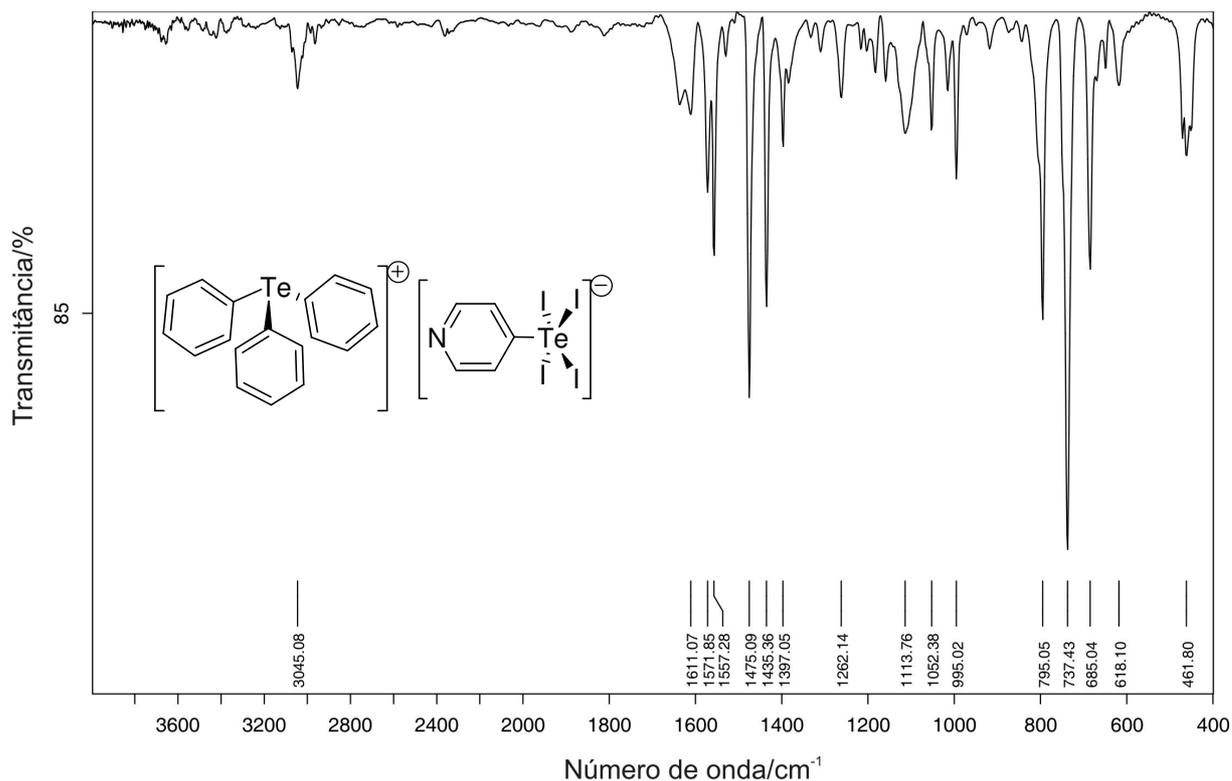


Figura A1.11. Espectro de infravermelho para o composto 11.

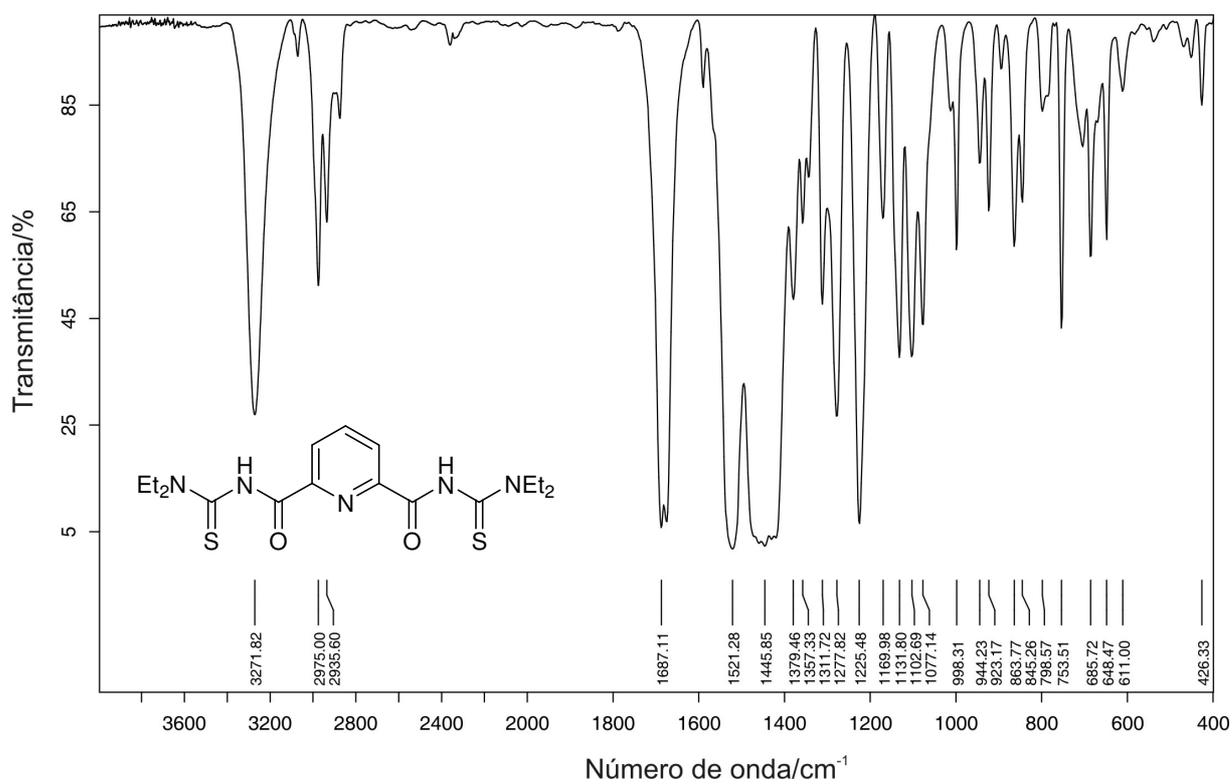


Figura A1.12. Espectro de infravermelho para o composto 12.

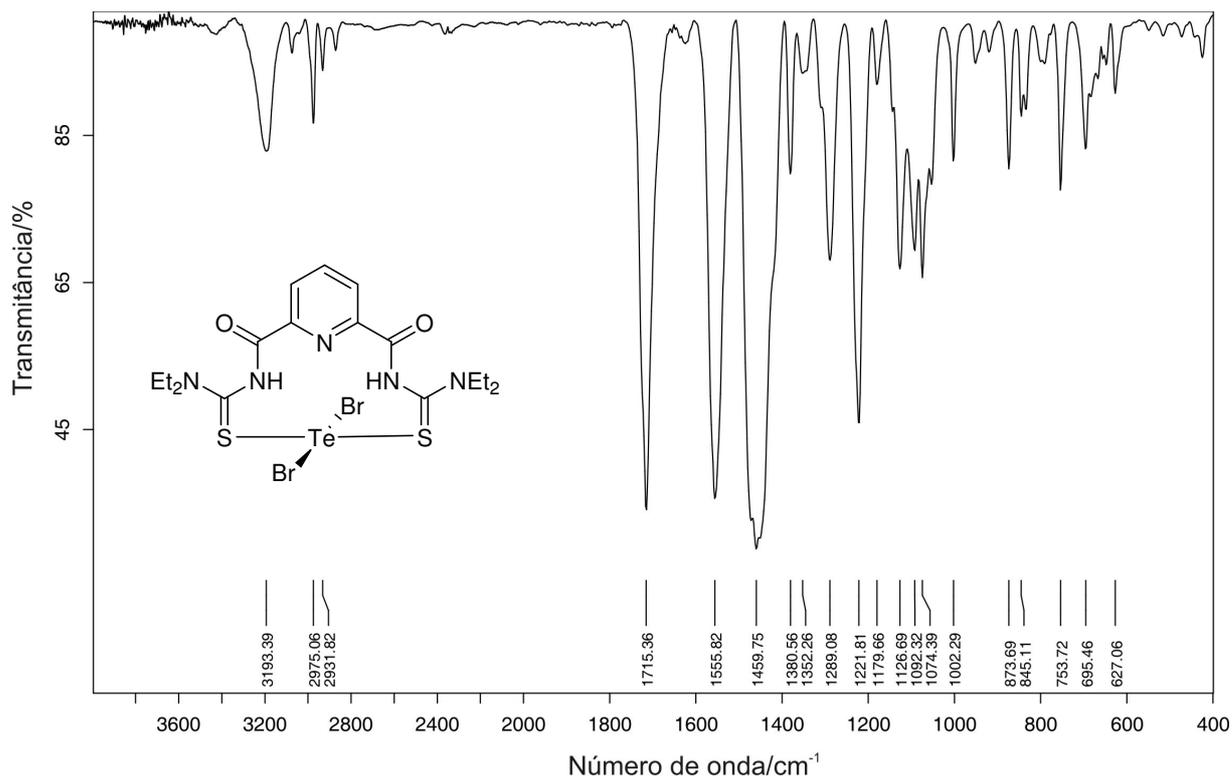


Figura A1.13. Espectro de infravermelho para o composto 13.

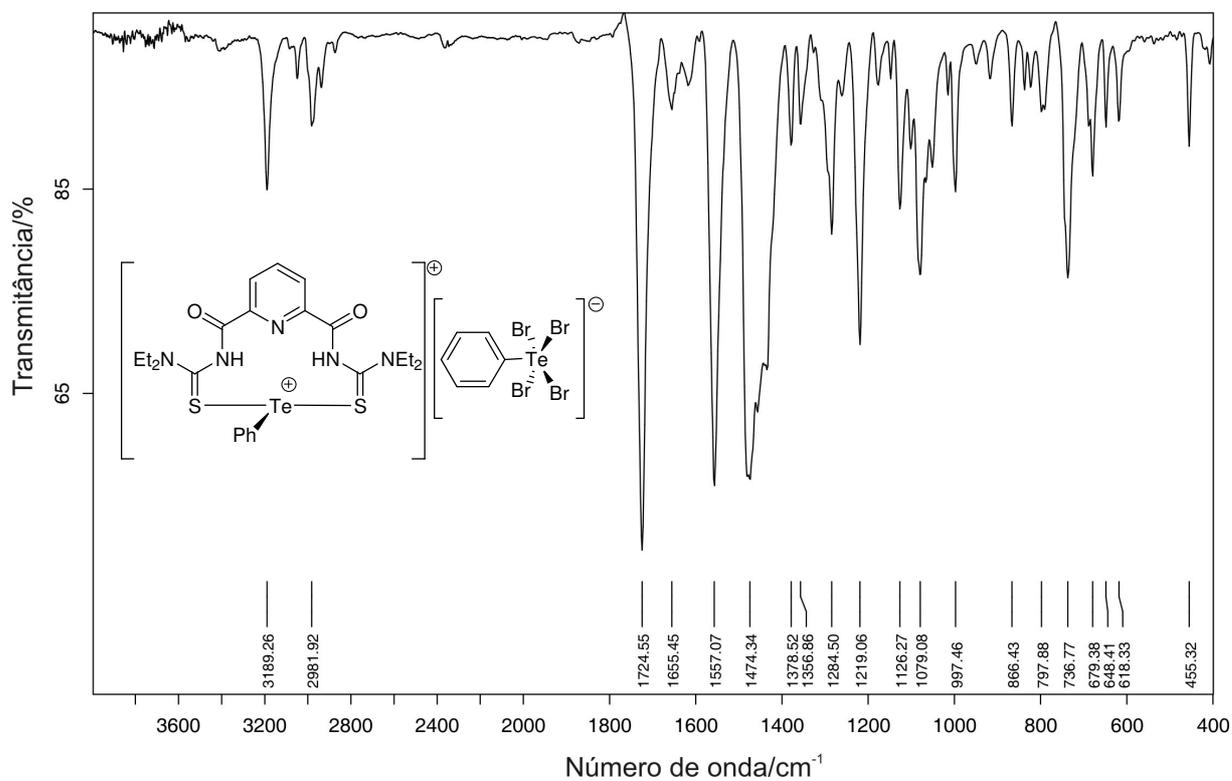


Figura A1.14. Espectro de infravermelho para o composto 14.

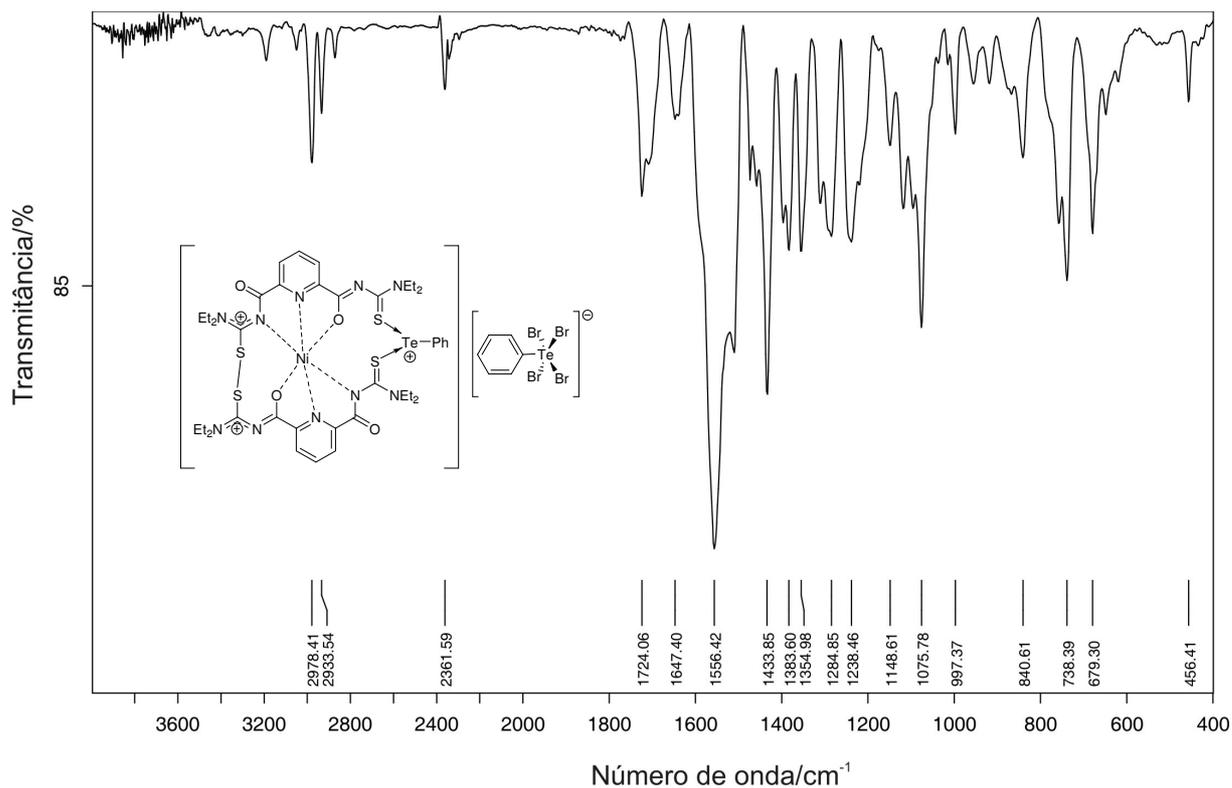


Figura A1.15. Espectro de infravermelho para o composto 15.

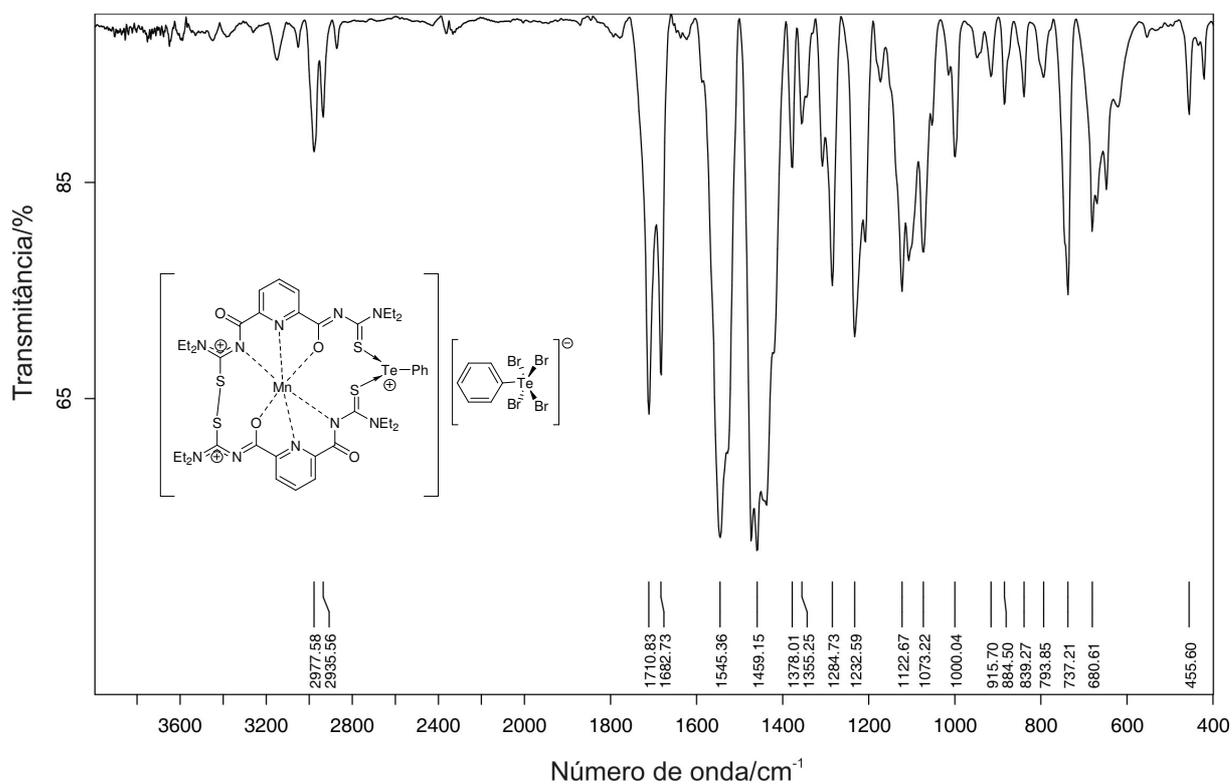


Figura A1.16. Espectro de infravermelho para o composto 16.



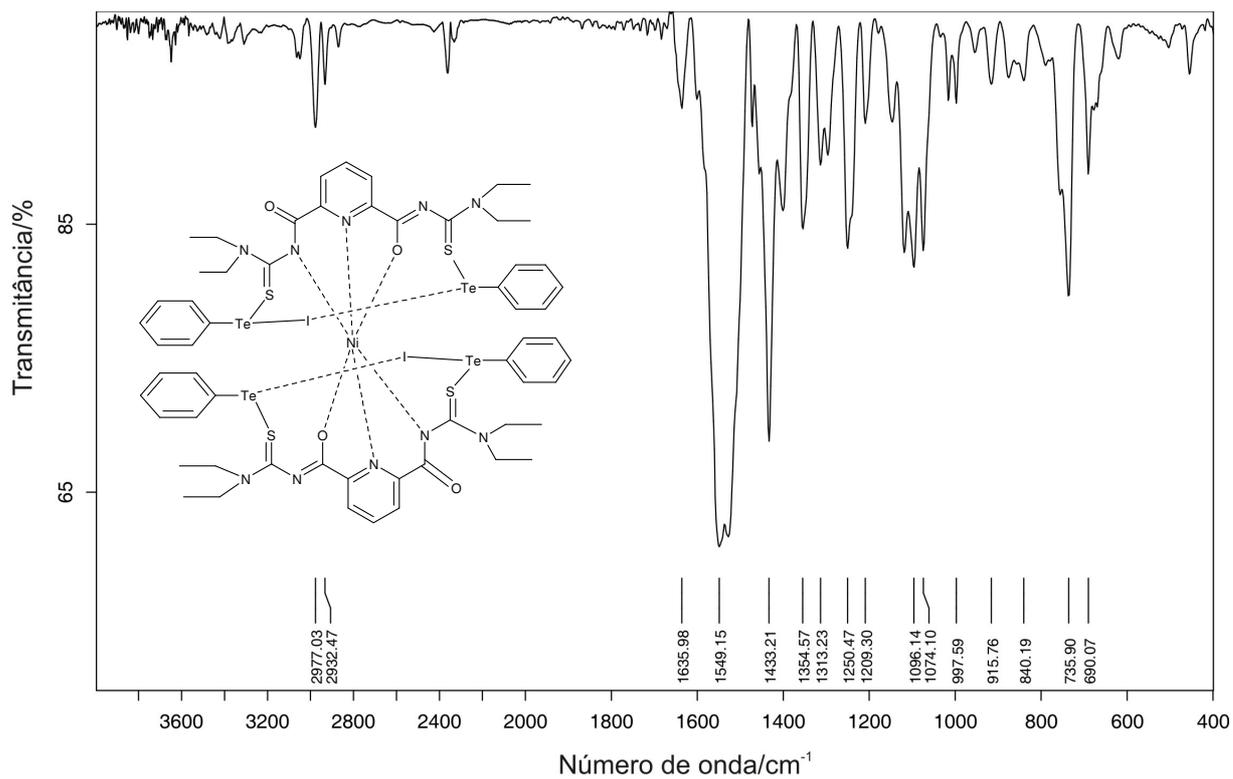
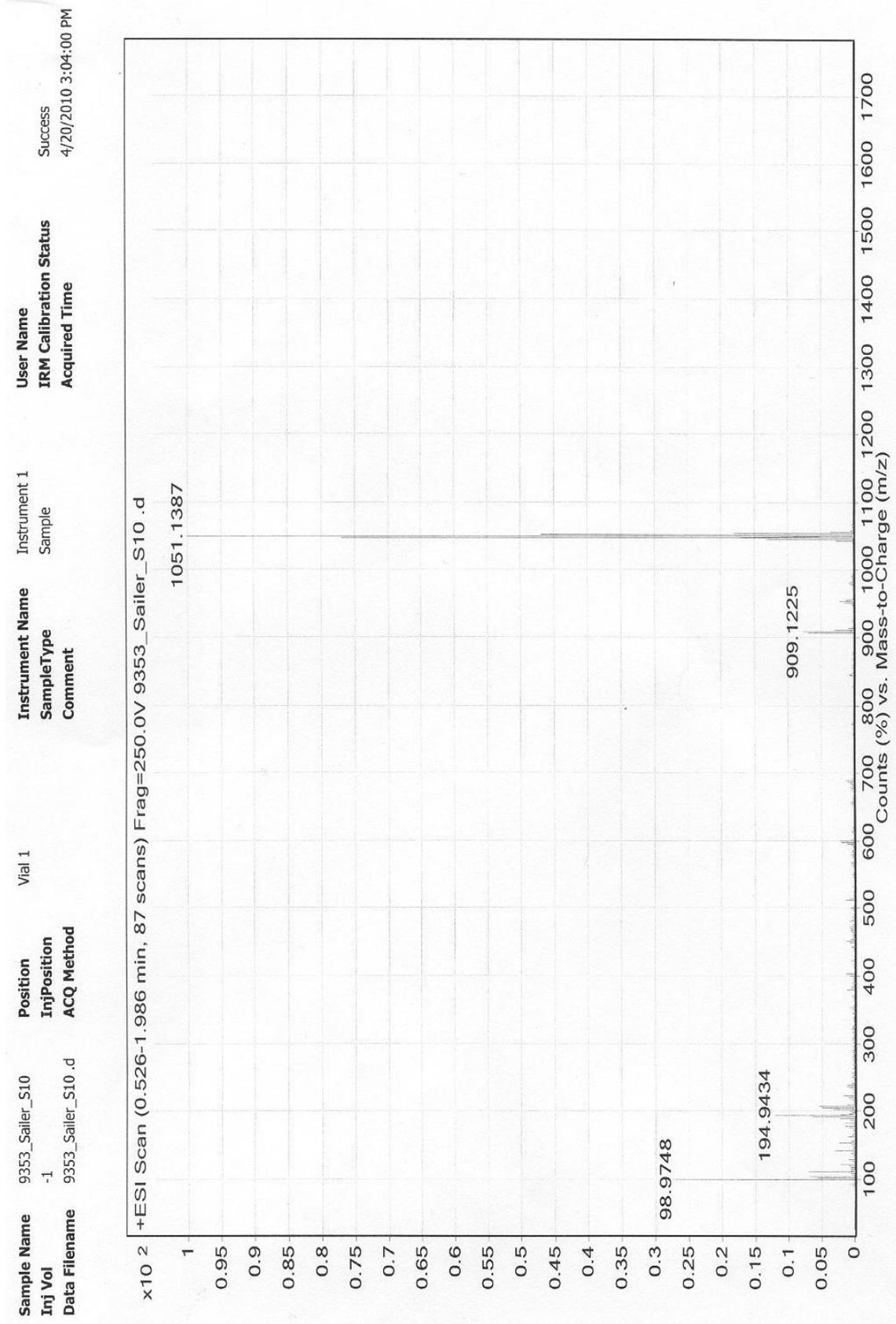


Figura A19. Espectro de infravermelho para o composto 19 .

## ANEXO II – Espectrometria de Massas

Figura A2.1. Espectro de massas, modo ESI+, registrado para o composto 15.



**Figura A2.2.** Expansão do espectro de massas para o complexo **15**, evidenciando o pico do íon molecular.

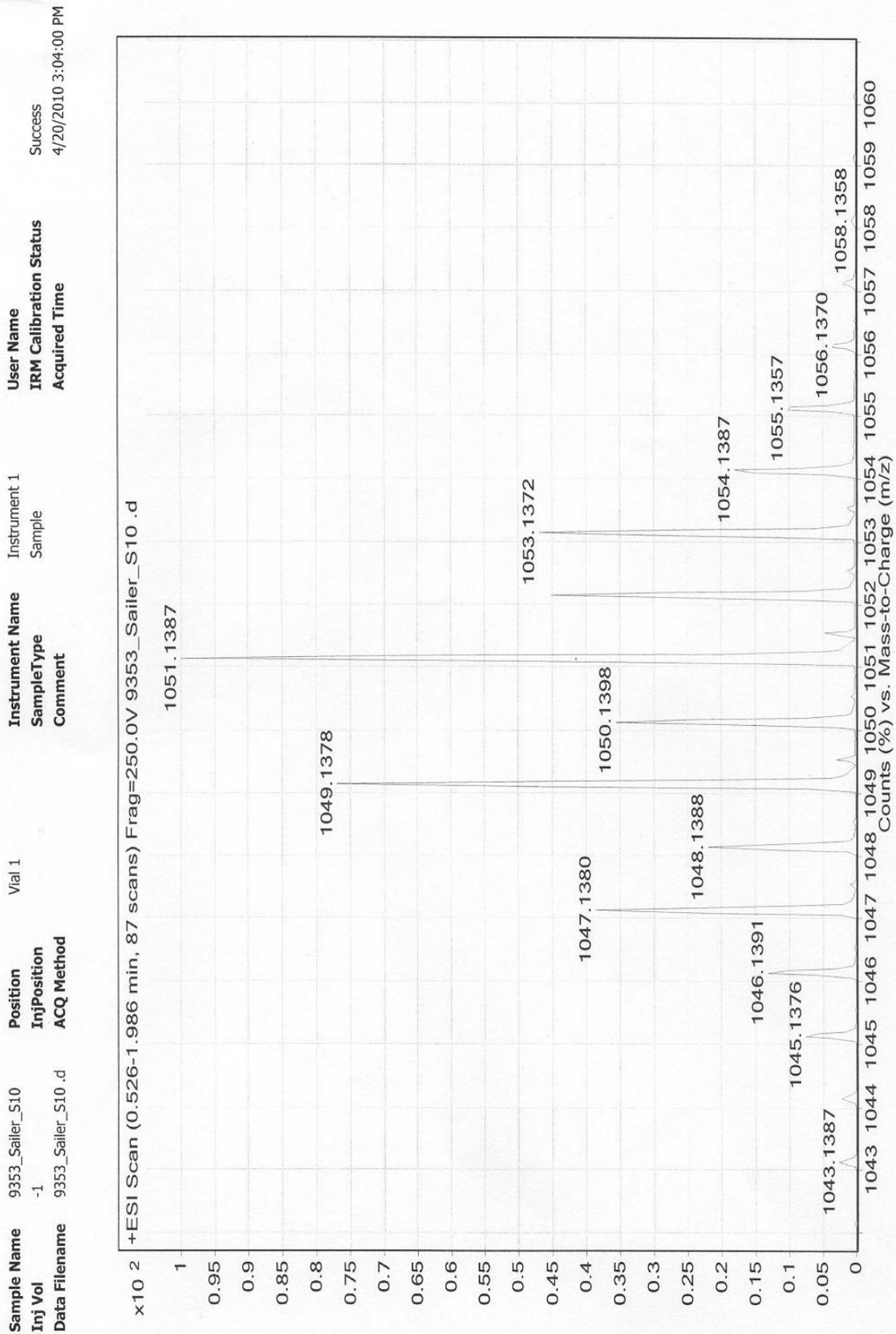
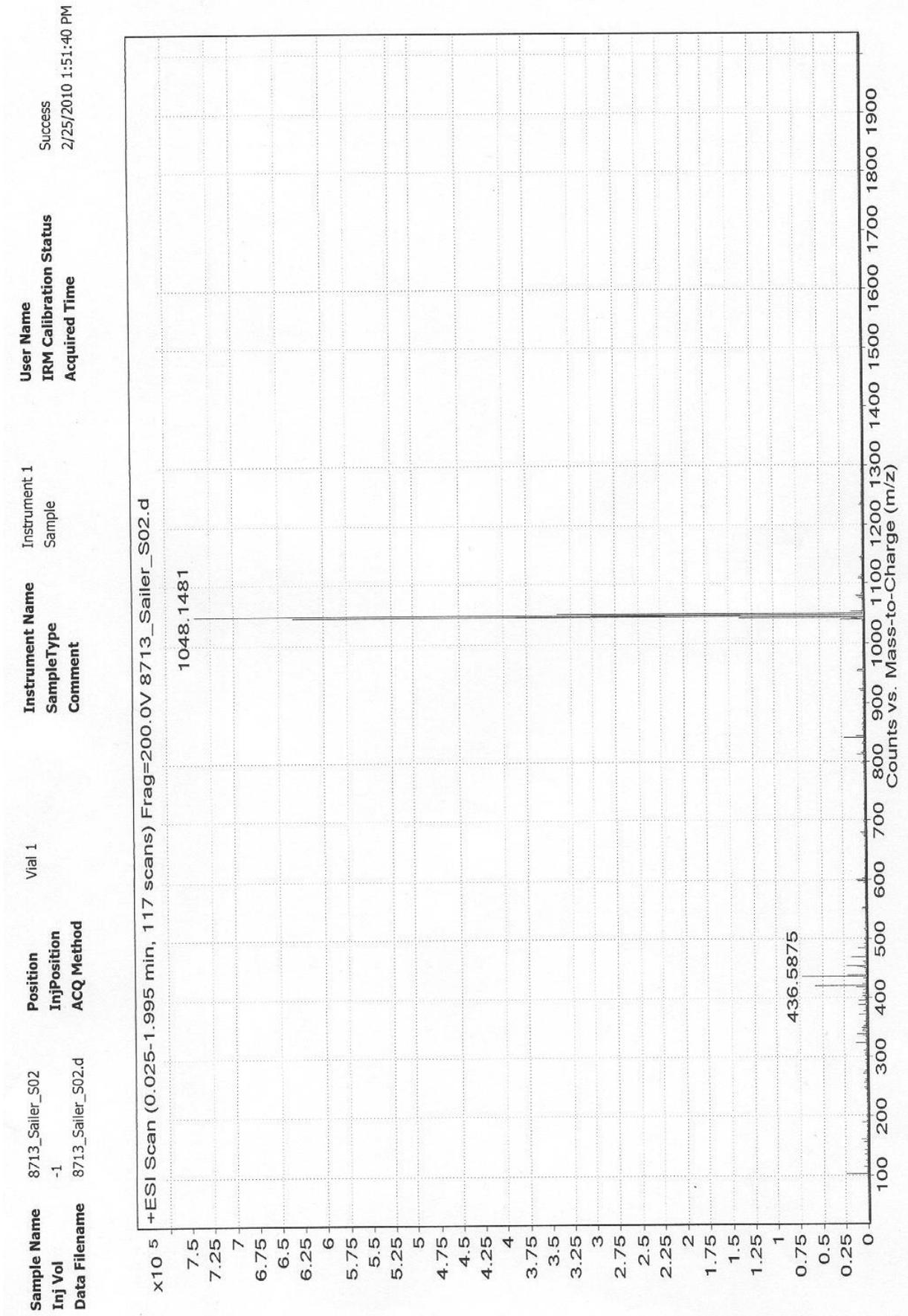


Figura A2.3. Espectro de massas, modo ESI+, registrado para o composto 16



**Figura A2.4.** Expansão do espectro de massas para o complexo **16**, evidenciando o pico do íon molecular.

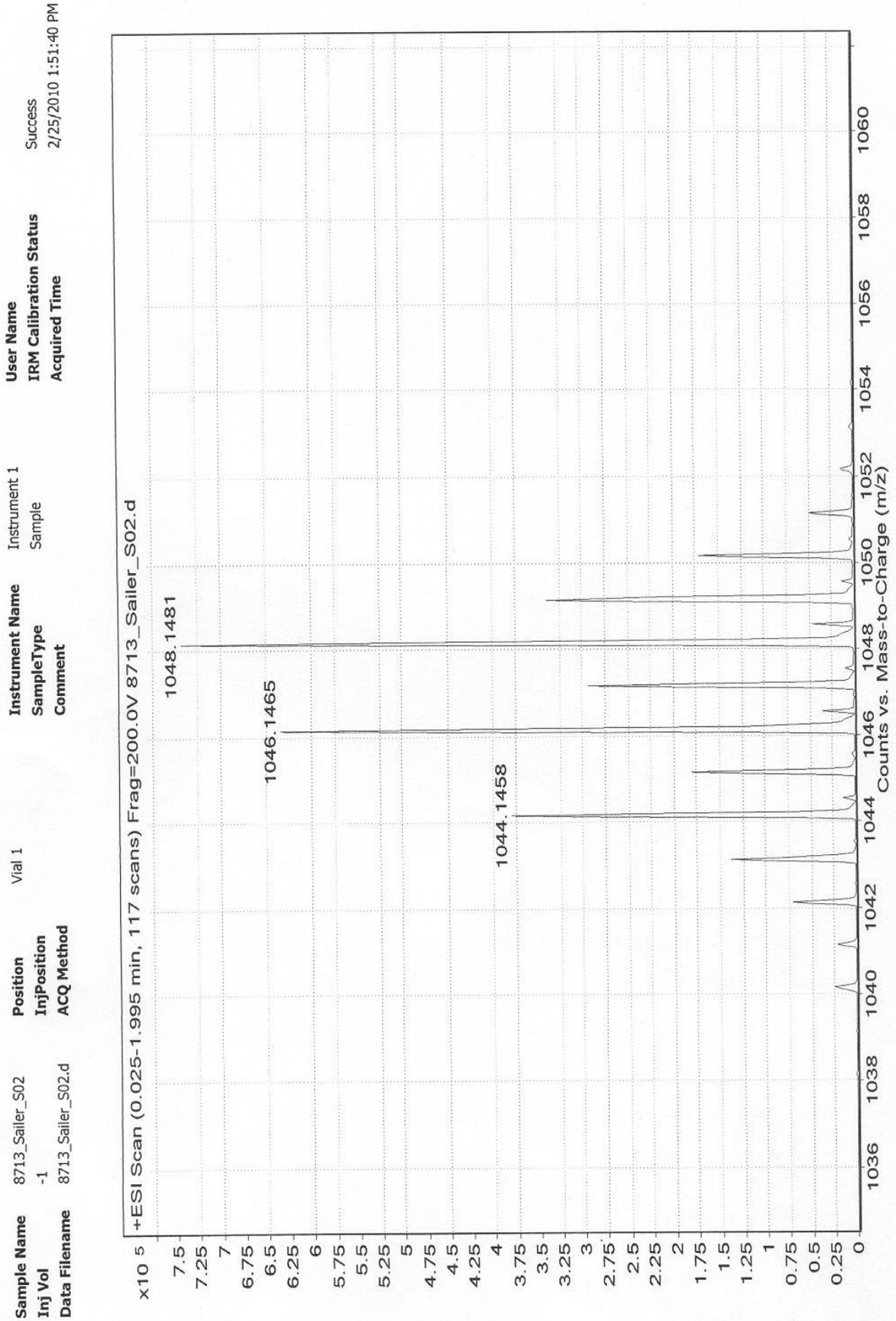
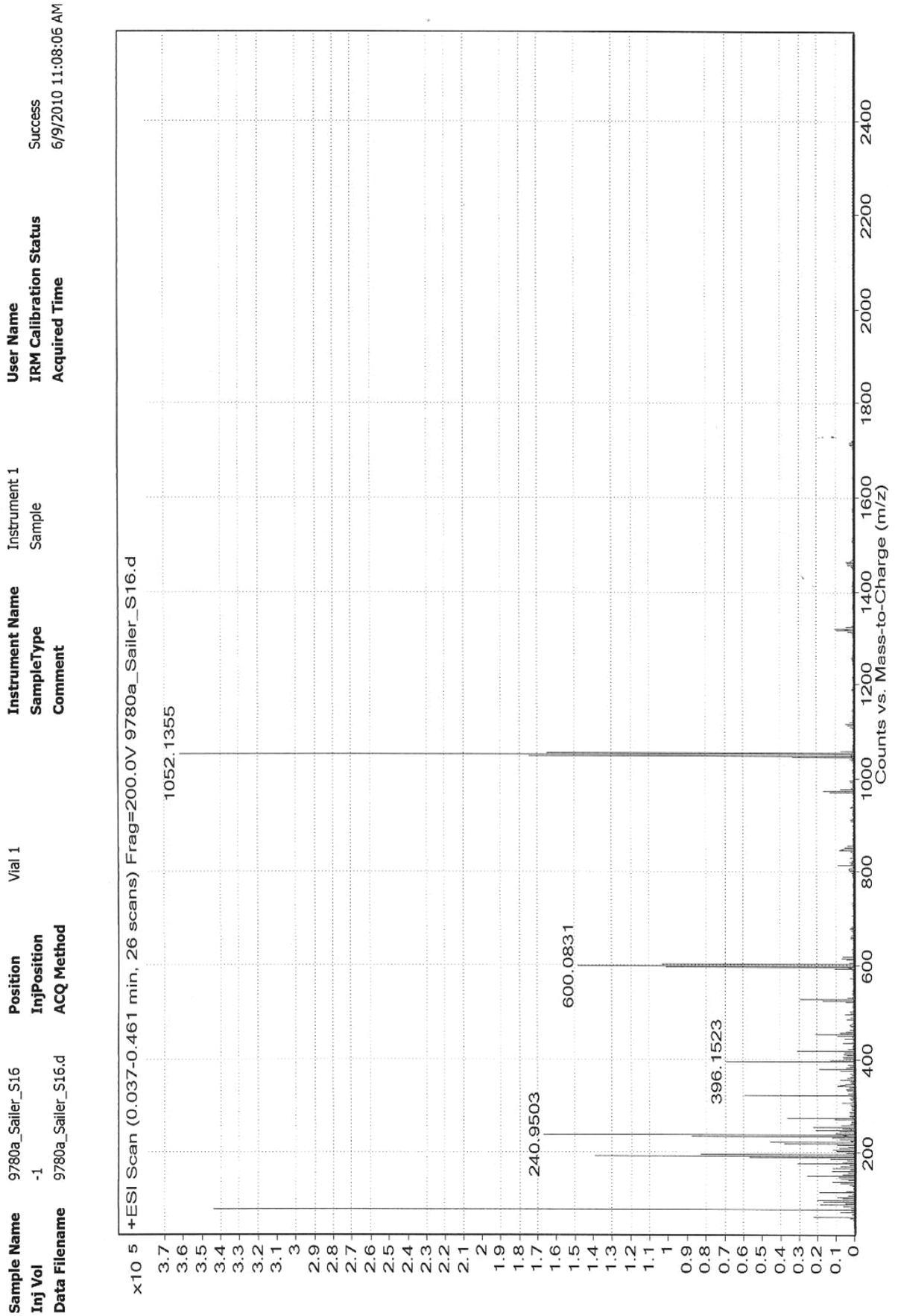


Figura A2.5. Espectro de massas, modo ESI+, registrado para o composto 17.



**Figura A2.6.** Expansão do espectro de massas para o complexo 17, evidenciando o pico do íon molecular.

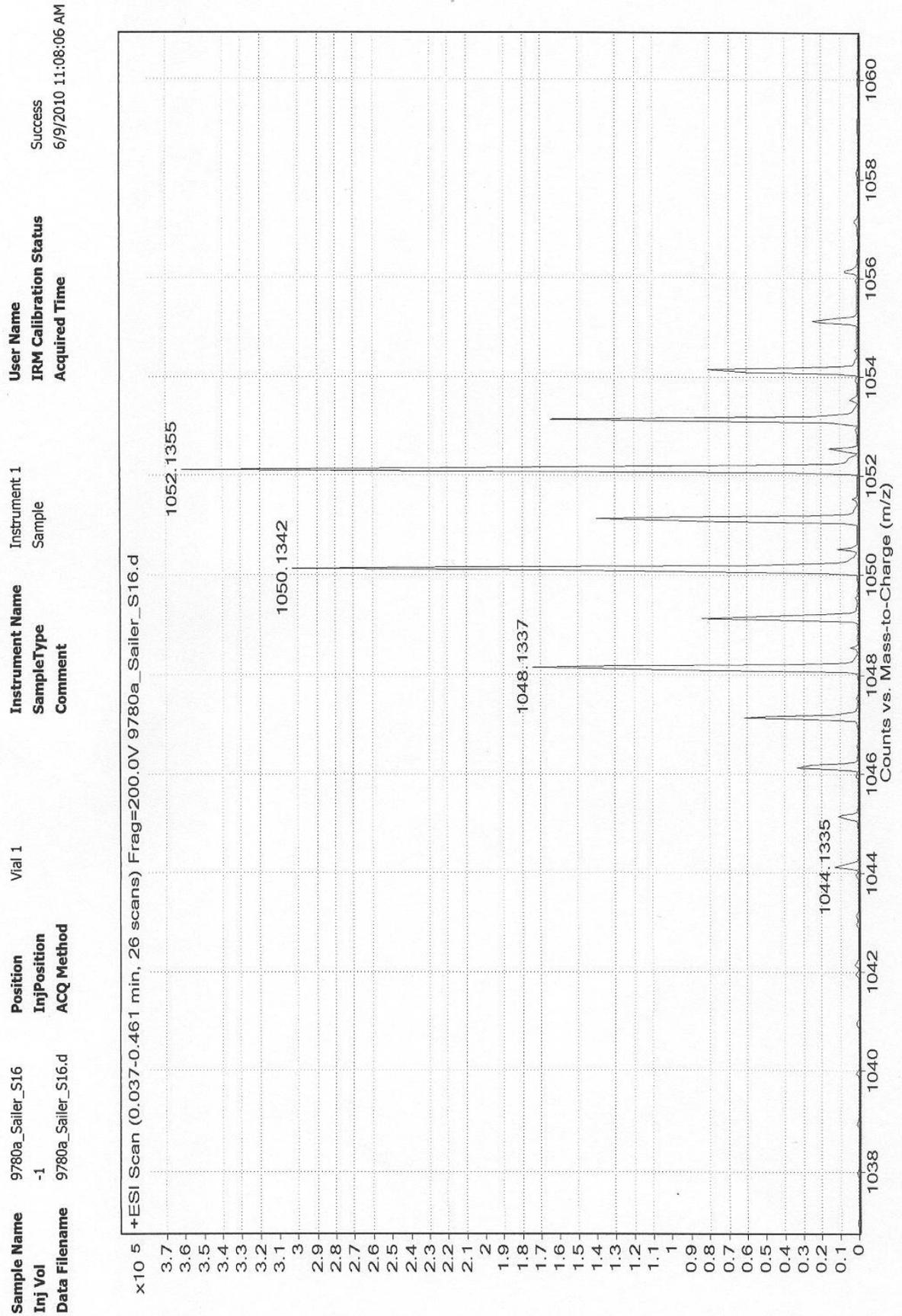
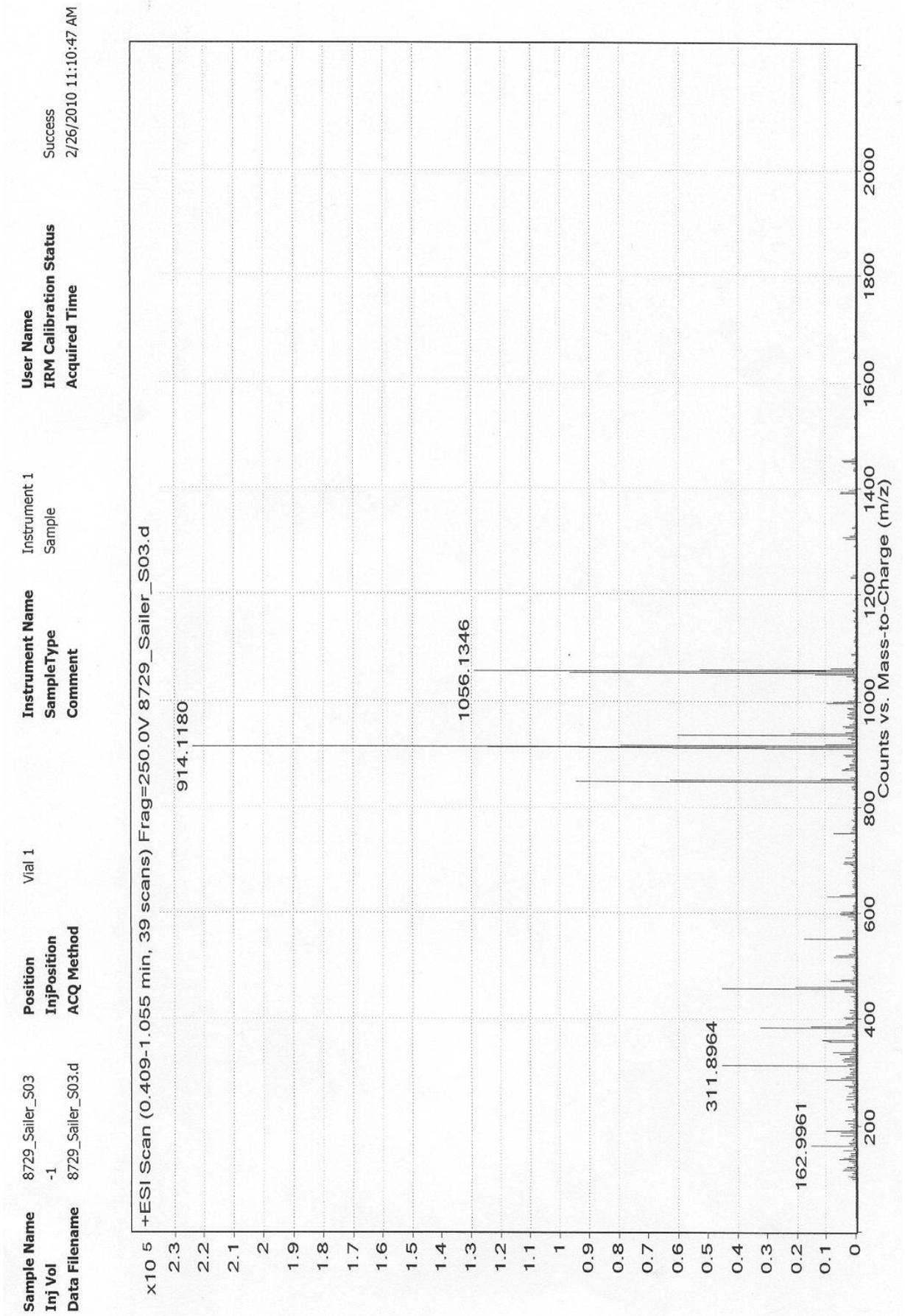
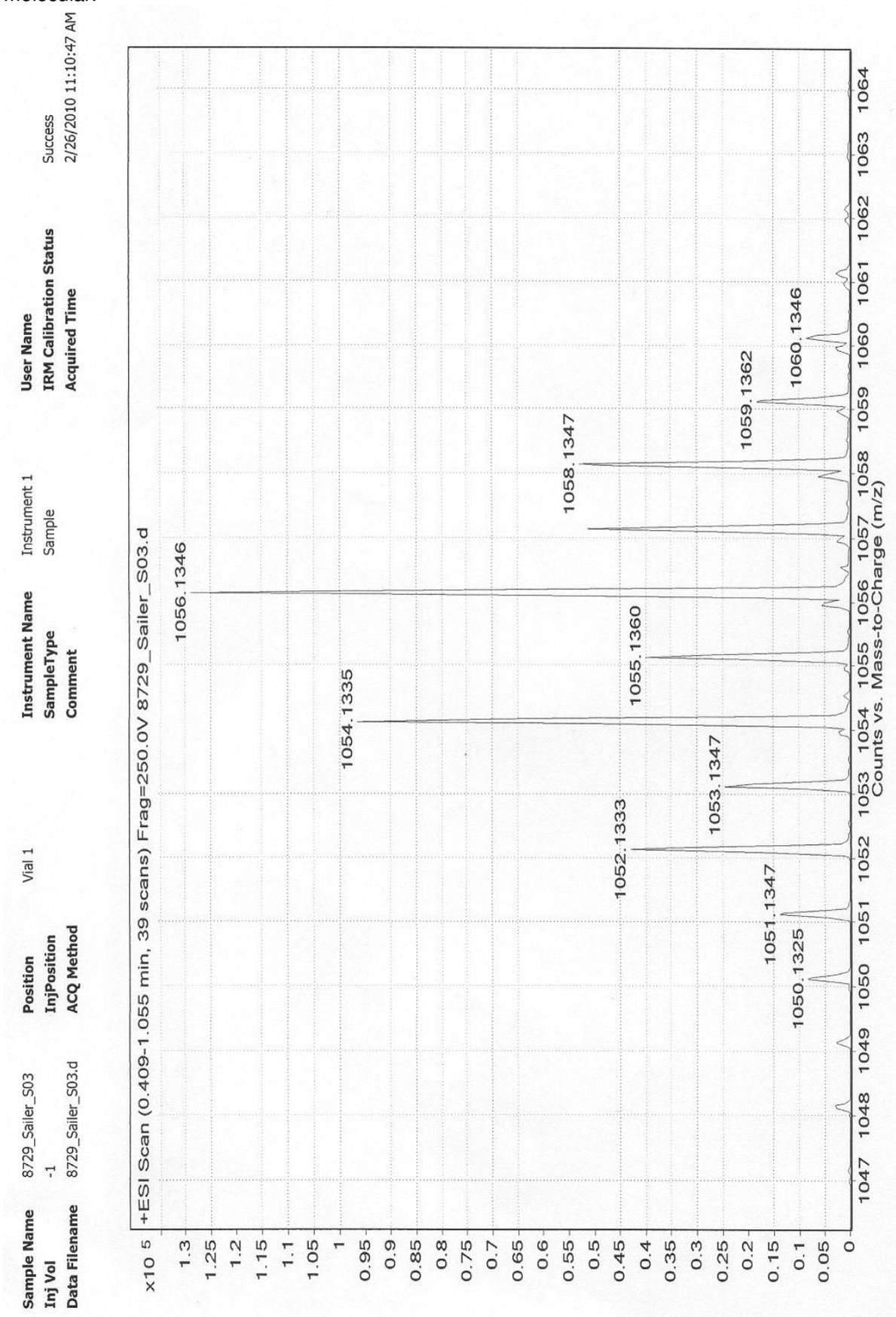


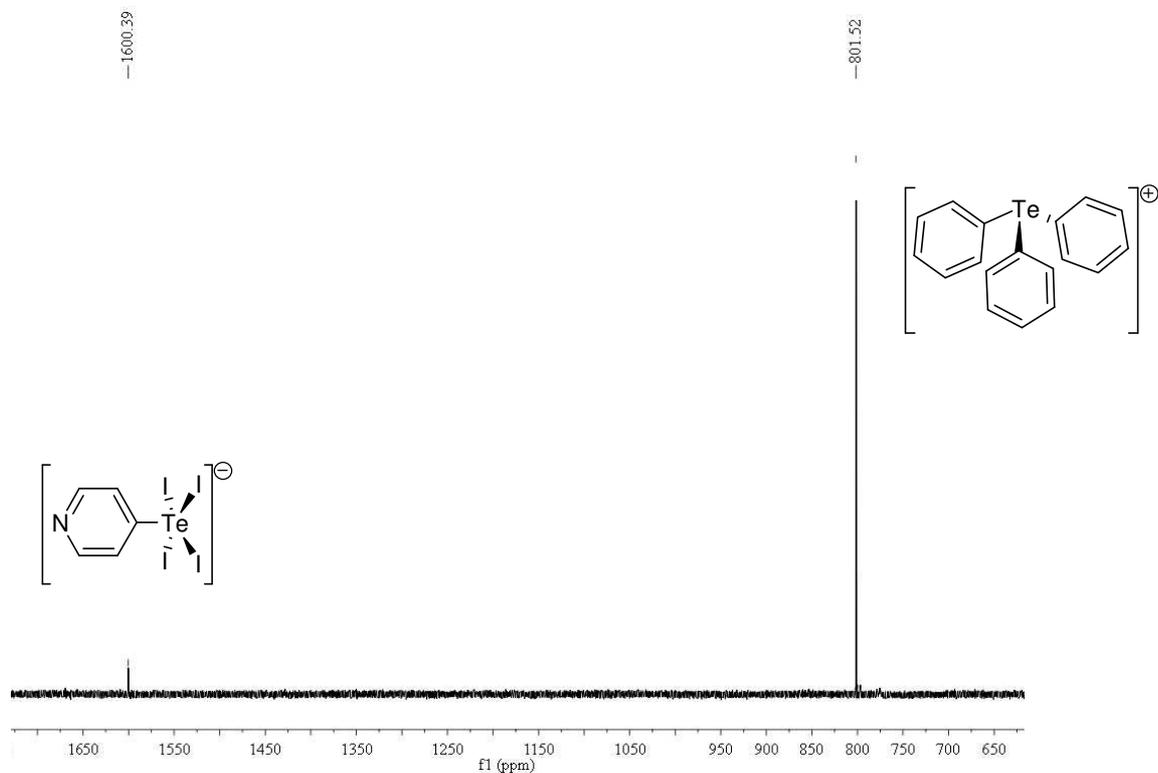
Figura A2.7. Espectro de massas, modo ESI+, registrado para o composto 18.



**Figura A2.8.** Expansão do espectro de massas para o complexo **18**, evidenciando o pico do íon molecular.



## ANEXO III – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Figura A3.1 Espectro de RMN de  $^{125}\text{Te}$  para o complexo 11.Figura A3.2 Espectro de RMN de  $^{125}\text{Te}$  para o complexo 14.