



Tese de Doutorado

**SÍNTESE, REATIVIDADE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE
HALETOS DE TELÚRIO E ARITELURENILA COM ESTADOS DE
OXIDAÇÃO INCOMUNS OU MISTOS**

Eliandro Faoro

PPGQ

SANTA MARIA, RS - BRASIL

2011

**SÍNTESE, REATIVIDADE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE
HALETOS DE TELÚRIO E ARITELURENILA COM ESTADOS DE
OXIDAÇÃO INCOMUNS OU MISTOS.**

Por

Eliandro Faoro

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

Santa Maria, RS-Brasil

2011

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

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a
Tese de Doutorado Intitulada

**SÍNTESE, REATIVIDADE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE
HALETOS DE TELÚRIO E ARILTELURENILA COM ESTADOS DE
OXIDAÇÃO INCOMUNS OU MISTOS**

Elaborada por Eliandro Faoro


Como requisito parcial para a obtenção do grau de

Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Gelson Manzon de Oliveira
(Orientador)



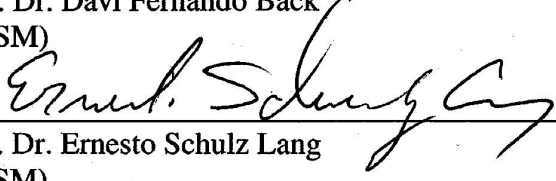
Prof.ª Dr.ª Sueli Maria Drechsel
(UFPR)



Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon
(USP)



Prof. Dr. Davi Fernando Back
(UFSM)



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
(UFSM)

Aos meus pais,
Avelino e Genita (em memória),
pelo constante apoio, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

- À minha família, presentes mesmo na distância, pelo carinho e compreensão durante estes anos.
- Ao Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos, pela liberdade na condução do trabalho, e acima de tudo, pela amizade construída.
- Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, pela inestimável contribuição a este trabalho, pelos conhecimentos transmitidos e amizade.
- Aos Profs. Membros da Banca Examinadora: Dr^a. Sueli Maria Drechsel (UFPR), Dr. Victor Marcelo Deflon (USP) e Dr. Davi Fernando Back (UFSM) pelas sugestões que vieram a aprimorar este trabalho.
- Aos Profs. do Departamento de Química da UFSM: Dr. Clóvis Peppe, Dr. Cristiano Giacomelli, Dr. Edegar Osório da Silva, Dr. Herton Fenner, Dr. Manfredo Hörner, Dr. Marcos Antonio Villetti, Dr^a Vanessa Schmidt Giacomelli, pela contribuição para minha formação profissional.
- Aos colegas de laboratório: Aline, Cesar, Douglas, Geraldo e Tiago, pela amizade e auxílio nas atividades de laboratório.
- Aos demais colegas do Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) da UFSM, pelo companheirismo e amizade.
- Aos funcionários da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria, por estarem sempre dispostos para qualquer auxílio na parte burocrática.

- A todos os meus amigos, por partilharem de momentos agradáveis durante estes anos.

- A CAPES pela bolsa concedida, que possibilitou minha dedicação na execução do trabalho e à parceria CNPq/Fapergs pelo financiamento da pesquisa via programa PRONEX.

RESUMO

Título: Síntese, Reatividade e Caracterização Estrutural de Haletos de Telúrio e Ariltelurenila com Estados de Oxidação Incomuns ou Mistos.

Autor: Eliandro Faoro

Orientador: Prof. Dr. Gelson Noé Manzoni de Oliveira

Este trabalho apresenta um estudo relacionado à halogenação de diarilditeluretos $(R\text{Te})_2$ com o propósito de obter haletos de telúrio e ariltelurenila com estados de oxidação incomuns ou mistos. Apesar de considerados essencialmente instáveis, os mono-haletos de ariltelurenila $(R\text{TeX})$ foram gerados *in situ* e capturados do meio reacional de diversas maneiras, formando desde adutos estáveis até intermediários para a síntese de novos derivados de telúrio.

De maneira geral, os 21 compostos apresentados neste trabalho podem ser resumidos em cinco classes distintas: $\{(Q^+)_n[R\text{TeI}_2]^- (I_3)^{-n-1}\}$; $\{(R\text{TeI}_3)(R\text{TeI})_n, n = 1,2\}$; $\{R_2\text{Te}-\text{Te}(I)R\}$, $\{R\text{Te}-\text{Te}(X_2)R, X = \text{Cl}, \text{Br e I}\}$ e $\{(Q^+)_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]^{2-}\}$. O fator determinante para a formação das quatro primeiras classes é a natureza do grupamento orgânico (R) do ditelureto de partida. Entretanto, todas estão sujeitas a reações de decomposição, visto que a ligação C–Te possui a menor energia dentre as ligações carbono–calcogênio, o que leva à formação da quinta classe, os haletos de telúrio $\{(Q^+)_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]^{2-}\}$.

Estruturalmente esses compostos foram caracterizados por difração de raios X em monocristal, o que demonstrou a presença de ligações secundárias intra- ou intermoleculares $\text{Te}\cdots\text{Te}$, $\text{Te}\cdots\text{O}$, $\text{Te}\cdots\text{X}$, $\text{X}\cdots\text{X}$ ($X = \text{halogênio}$), interações $\text{Te}\cdots\text{areno-}\pi$, além de ligações de hidrogênio $\text{N-H}\cdots\text{X}$, responsáveis pela organização das estruturas supramoleculares no estado sólido.

Palavras-chaves: haletos de ariltelurenila, ligações secundárias, difração de raios X

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado em Química

Santa Maria, 09 de maio de 2011

ABSTRACT

Title: Synthesis, Reactivity and Structural Characterization of Tellurium and Aryltellurenyl Halides with Unusual or Mixed Oxidation States.

Author: Eliandro Faoro

Academic Advisor: Prof. Dr. Gelson Noé Manzoni de Oliveira

This work presents a study related to the halogenation of diarylditellurides (RTe)₂ in order to obtain tellurium and aryltellurenyl halides with unusual or mixed oxidation states. Although regarded as essentially unstable, the aryltellurenyl monohalides (RTeX) were generated *in situ* and captured from the reaction milieu in many ways, forming stable adducts or intermediates for the synthesis of new tellurium derivatives.

Overall, the twenty-one compounds presented in this paper can be summarized into five distinct classes: $\{(Q^+)_n[RTeI_2]^- (I_3)^{-n-1}\}$; $\{(RTeI_3)(RTeI)_n, n = 1,2\}$; $\{R_2Te-Te(I)R\}$; $\{RTe-Te(X_2)R, X = Cl, Br \text{ and } I\}$ and $\{(Q^+)_2[Te_2I_{10}]^{2-}\}$. The determining factor for the formation of the first four classes is the nature of the organic group (R) of the starting ditelluride. However, all of these compounds are subjected to decomposition, inasmuch the bond C–Te has the lowest energy among the carbon–chalcogen bonds, and this feature also contributes to the formation of the fifth class, the tellurium halides $\{(Q^+)_2[Te_2I_{10}]^{2-}\}$.

Structurally, these compounds were characterized by single crystal x-ray diffraction, which showed the presence of intra- or intermolecular secondary bonds Te⋯Te, Te⋯O, Te⋯X, X⋯X (X = halogen), interactions Te⋯π-aryl, beyond hydrogen bonds N–H⋯X, responsible for the organization of supramolecular assemblies in the solid state.

Keywords: aryltellurenyl halides, secondary bonds, x-ray diffraction

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

PhD Thesis in Chemistry

Santa Maria, May 09th, 2011

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE ESQUEMAS	xviii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xix
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	3
CAPITULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Generalidades	4
3.2. Iodetos de Organitелurenila Contendo Telúrio(II)⁻	11
3.2.1. Iodetos de Organitелurenila Te(II), (RTeI)	11
3.2.2. Iodetos de Organitелuratos Te(II), Q⁺[RTeI₂]⁻	15
3.2.3. Iodetos de Organitелurenila Te(II) Estabilizados por Ligantes Auxiliares Externos, RTe(L)I	20
3.2.4. Iodetos de Organitелurenila Te(II), Estabilizados via Coordenação Intramolecular Te←Y, R(Y)TeI	26
3.3. Iodetos de Organitелurenila Contendo Telúrio (IV)	29
3.3.1. Tri-iodetos de Organitелurenila Te(IV), RTeI₃	29
3.3.2. Tetraiodo-organotелuratos Te(IV), Q⁺[RTeI₄]⁻	35
3.3.3. Di-iodetos de Diorganitелurenila, R₂TeI₂	41
3.4. Haletos de Organitелurenila com Valência Mista	47
3.5. Haletos de Telúrio	54
3.5.1. Espécies Dianiônicas [TeI₆]²⁻	55
3.5.2. Espécies Dianiônicas [Te₂I₁₀]²⁻	56
3.6. Compostos de Telúrio Contendo Ânions Poli-iodetos	59
3.7. Haletos de Selênio	62
CAPITULO 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	64
4.1. Metodologias Sintéticas	64
4.2. Determinação das Estruturas Cristalinas dos Compostos Sintetizados	69
4.3. Discussão das Estruturas Cristalinas e Formação dos Arranjos Supramoleculares	73
4.4. Discussão das Análises da Espectroscopia no Infravermelho	129
CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL	134
5.1. Aspectos Gerais	134
5.2. Materiais e Métodos	134
5.2.1. Ponto de Fusão	134
5.2.2. Análise Elementar	134
5.2.3. Espectroscopia de Infravermelho	134

5.2.4.	Difração de raios X.....	135
5.3.	Procedimentos Experimentais (Síntese dos Materiais de Partida).....	143
5.3.1.	Procedimentos gerais para obtenção de (tmpTe) ₂ , (dmpTe) ₂ , (mesTe) ₂ e (dmtpTe) ₂ (tmp = 2,3,5,6-tetrametilfenil; dmp = 2,6-dimetilfenil; mes = mesitol = 2,3,6-trimetilfenil; dmtp = 2,6-dimetoxifenil).....	143
5.3.2.	Procedimentos gerais para obtenção de (PhTe) ₂ e (<i>p</i> -t _{bu} C ₆ H ₄ Te) ₂ (Ph = fenil e <i>p</i> -t _{bu} C ₆ H ₄ = <i>p</i> -terc-butilbenzeno).....	144
5.4.	Síntese dos produtos.....	145
5.4.1.	Preparação do [tmpTeI ₂] (1).....	145
5.4.2.	Preparação do [tmpTe(I)I ₂] (2).....	145
5.4.3.	Preparação do (C ₅ H ₆ N)[tmpTeI ₂] (3).....	145
5.4.4.	Preparação do (C ₅ H ₆ N)[tmpTeI ₃ (I ₃)] (4).....	146
5.4.5.	Preparação do (C ₅ H ₆ N) ₂ [TeI ₄ (μ-I) ₂ TeI ₄] (5) e [(tmp) ₂ TeI ₂] (6).....	146
5.4.6.	Preparação do [(dmpTeI)(dmpTeI ₃)] (7).....	146
5.4.7.	Preparação do [(dmp) ₂ Te–Te(I)dmp] (8).....	147
5.4.8.	Preparação do (C ₅ H ₆ N)[dmpTeI ₂] (9).....	147
5.4.9.	Preparação do {(C ₅ H ₆ N) ₃ [dmpTeI ₂ (μ-I ₂)TeI ₂ dmp](I ₃)} (10).....	148
5.4.10.	Preparação do [(mesTeI) ₂ (mesTeI ₃)] (11).....	148
5.4.11.	Preparação do [(mes) ₂ Te–Te(I)mes] (12).....	149
5.4.12.	Preparação do {(C ₅ H ₆ N) ₃ [mesTeI ₃ (μ-I ⁻)TeI ₃ mes](I ₃) ₂ } (13).....	149
5.4.13.	Preparação do {[Co(bpy) ₃][mesTeI ₂ (μ-I ₂)TeI ₂ mes](I ₃)}·2CHCl ₃ (14)...	149
5.4.14.	Preparação do [dmtpTe–Te(I ₂)dmtp] (15).....	150
5.4.15.	Preparação do [dmtpTe–Te(Br ₂)dmtp] (16).....	150
5.4.16.	Preparação do [dmtpTe–Te(Cl ₂)dmtp] (17).....	151
5.4.17.	Preparação do dmtpTe(I)I ₂ (18).....	151
5.4.18.	Preparação do [dmtp ₂ TeTedmtp ₂][Te ₄ I ₁₄] (19)	151
5.4.19.	Preparação do {(C ₅ H ₆ N)[PhTeI ₄]} ₂ (20).....	152
5.4.20.	Preparação do {(C ₅ H ₆ N)[<i>p</i> -t _{bu} C ₆ H ₄ TeI ₄]} ₂ ·(CH ₃) ₂ CO·C ₆ H ₅ CH ₃ (21)...	152
CAPITULO 6. CONCLUSÕES.....		153
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		155
ANEXOS.....		161
ANEXO I.	Espectros de Infravermelho.....	161
ANEXO II.	Artigos Científicos Publicados.....	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Energias de ligação C–E e E–E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), para compostos com fórmula geral $(\text{PhE})_2$, onde E = S, Se ou Te.	4
Tabela 2.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para iodetos de organiltelurenila.	15
Tabela 3.	Distâncias de ligação Te–N e Te–I em alguns monoiodetos de organiltelurenila estabilizados por ligações intramoleculares Te←N.	28
Tabela 4.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos $\text{RTeTe}(\text{X}_2)\text{R}$ (R = $\text{mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, X = Cl e Br).	53
Tabela 5.	Principais compostos de fórmula geral $[\text{Q}]^+_2[\text{TeI}_6]^{2-}$.	55
Tabela 6.	Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$.	70
Tabela 7.	Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico alternativo $P2_1/n$.	71
Tabela 8.	Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico $P2/n$.	71
Tabela 9.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica, pertinentes ao grupo espacial $C2/c$.	72
Tabela 10.	Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica, pertinentes ao grupo espacial $Pbca$.	72
Tabela 11.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4 .	83
Tabela 12.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5 .	86
Tabela 13.	Correlação entre complexos moleculares (CM) e trigonais bipiramidais (TBP) para compostos do tipo R_2EX_2 (E = S, Se e Te; X = Cl, Br e I).	88
Tabela 14.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 7 .	92
Tabela 15.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 8 e para $[(\text{mes})_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes}]$.	94
Tabela 16.	Comprimentos de ligação (Å) Te–I em haletos de Te(II).	96
Tabela 17.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 10 .	99
Tabela 18.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 11 .	102
Tabela 19.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 12 .	104
Tabela 20.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 13 .	108
Tabela 21.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 14 .	111
Tabela 22.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos $[\text{dntpTe}-\text{Te}(\text{X}_2)\text{dntp}]$ (dntp = 2,6-MeOC ₆ H ₃ , X = I (15), Br (16) e Cl (17)).	117
Tabela 23.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 19 $\{[\text{dntp}_2\text{TeTe}(\text{dntp})_2][\text{Te}_4\text{I}_{14}]\}$.	123

Tabela 24.	Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos 20 e 21 .	128
Tabela 25.	Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho dos compostos 1 a 21 .	130
Tabela 26.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [tmpTeI] ₂ (1), [tmpTe(I)I ₂] (2) e (C ₅ H ₆ N)[tmpTeI ₂] (3).	136
Tabela 27.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de (C ₅ H ₆ N)[tmpTeI ₃ (I ₃)] (4), (C ₅ H ₆ N) ₂ [TeI ₄ (μ-I) ₂ TeI ₄] (5) e [(tmp) ₂ TeI ₂] (6).	137
Tabela 28.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [(dmpTeI)(dmpTeI ₃)] (7), [(dmp) ₂ Te–Te(I)dmp] (8) e (C ₅ H ₆ N)[dmpTeI ₂] (9).	138
Tabela 29.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de {(C ₅ H ₆ N) ₃ [dmpTeI ₂ (μ-I ₂)TeI ₂ dmp](I ₃)} (10), [(mesTeI) ₂ (mesTeI ₃)] (11) e [(mes) ₂ Te–Te(I)mes] (12).	139
Tabela 30.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de {(C ₅ H ₆ N) ₃ [mesTeI ₃ (μ-I ⁻)TeI ₃ mes](I ₃) ₂ } (13), {[Co(bpy) ₃][mesTeI ₂ (μ-I ₂)TeI ₂ mes](I ₃)}·2CHCl ₃ (14) e [dntpTe–Te(I ₂)dntp] (15).	140
Tabela 31.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [dntpTe–Te(Br ₂)dntp] (16), [dntpTe–Te(Cl ₂)dntp] (17) e dntpTeI(I ₂) (18).	141
Tabela 32.	Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de {[dntp ₂ Te–Tedntp ₂][Te ₄ I ₁₄]} (19), {(C ₅ H ₆ N)[PhTeI ₄]} ₂ (20) e {(C ₅ H ₆ N)[<i>p</i> - <i>t</i> buC ₆ H ₄ TeI ₄]} ₂ ·(CH ₃) ₂ CO·C ₆ H ₅ CH ₃ (21).	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	(A) Iodeto de β -naftiltelurenila e (B) Iodeto de 2-bifeniltelurenila.	11
Figura 2.	(A) Iodeto de 2,4,6-tri-terc-butilfeniltelurenila e (B) Iodeto de 2,4,6-tri-iso-propilfeniltelurenila.	12
Figura 3.	Representação estrutural do tetrâmero $[\text{PhTeI}]_4$.	13
Figura 4.	Estrutura molecular do 2,6-trip ₂ C ₆ H ₃ TeI.	13
Figura 5.	Estrutura supramolecular do mes*TeI.	14
Figura 6.	Estrutura molecular do 2,6-mes ₂ C ₆ H ₃ TeI.	14
Figura 7.	Geometria esperada para compostos do tipo $[\text{ArTeI}_2]^-$, $[10\text{-Te-3}]$.	16
Figura 8.	Projeção da estrutura do ânion $[2,4,6\text{-}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2]^-$.	17
Figura 9.	Projeção da estrutura do composto $[\text{mesTe}(\text{etu})]^+[\text{mesTeI}_2]^-$.	18
Figura 10.	Estrutura molecular do $\{(t\text{Bu}_2i\text{PrPSeTe-}p\text{-Tol})^+[p\text{-TolTeI}_2]^- \}$.	19
Figura 11.	Projeção da estrutura do composto $\{(\text{Ph}_3\text{Te})_4^+(\text{I})_2^-[\text{mesTeI}_2]_2^-\}$.	20
Figura 12.	Projeção da estrutura do composto PhTe(etu)I.	21
Figura 13.	Estrutura molecular do complexo Ph ₃ PTe(Ph)I.	22
Figura 14.	Projeção da estrutura do composto β -nafTe(tmtu)I demonstrando as ligações secundárias (Te \cdots I) com uma molécula adjacente.	23
Figura 15.	Projeção da estrutura do composto dppeSe ₂ [Te(I)mes] ₂ .	24
Figura 16.	Estrutura molecular do mes(I)Te(Temes ₂).	25
Figura 17.	Estrutura molecular do $\{(\text{mes}_2\text{Te-Te(I)mes})(\text{mesTeI})\}$.	25
Figura 18.	Estrutura molecular do iodeto de <i>o</i> -3-iodopropionilfenilatelurenila.	26
Figura 19.	Estrutura molecular do iodeto de <i>o</i> -dimetilaminometilfeniltelurenila.	27
Figura 20.	Estrutura molecular do iodeto de 2-(2-piridil)feniltelurenila.	27
Figura 21.	Estrutura molecular do iodeto de 2-fenilazofeniltelurenila.	28
Figura 22.	Estrutura molecular de RTeI ₃ (R = 2-bifenilil).	30
Figura 23.	Estrutura molecular do (4-MeOPh)TeI ₃ .	30
Figura 24.	Estrutura molecular do <i>cis</i> -PhTeI ₃ enfatizando as ligações secundárias Te \cdots I e I \cdots I presentes na estrutura supramolecular bidimensional estendida ao longo dos eixos cristalográficos <i>a</i> e <i>c</i> .	31
Figura 25.	Projeção do composto <i>trans</i> -PhTeI ₃ enfatizando as ligações secundárias Te \cdots I e I \cdots I presentes na estrutura supramolecular bidimensional estendida ao longo do plano cristalográfico <i>bc</i> .	32
Figura 26.	Projeção do α -nafTeI ₃ na sua forma supramolecular contendo ligações secundárias Te \cdots I e I \cdots I.	33
Figura 27.	Projeção do composto (2,4,6-Ph ₃ C ₆ H ₂)TeI ₃ enfatizando as ligações secundárias Te \cdots I, I \cdots I e Te \cdots Centróide presentes na estrutura supramolecular unidimensional estendida ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> .	34
Figura 28.	Projeção do composto 2,6-mes ₂ C ₆ H ₃ Te(I)·I ₂ , enfatizando as ligações secundárias Te \cdots I e I \cdots I presentes na estrutura supramolecular unidimensional estendida ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> .	35
Figura 29.	Geometria de coordenação para o átomo de telúrio no ânion $[\text{RTeI}_4]^-$.	36
Figura 30.	Projeção do arranjo estrutural de $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}][(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]$.	36
Figura 31.	Projeção do arranjo estrutural de $[2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N}][\text{PhTeI}_4]$.	38
Figura 32.	Estrutura do ânion $[\text{PhTeI}_4]^-$. Para fins de clareza, a parte catiônica	

- foi omitida, assim como os átomos hidrogenoides. 39
- Figura 33. Estrutura do ânion $[\beta\text{-naftTeI}_4]^-$, com destaque para as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$ responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. Para fins de clareza, a parte catiônica foi omitida, assim como os átomos hidrogenoides. 40
- Figura 34. Projeção da estrutura do $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{PhTeI}_4]$, evidenciando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. 41
- Figura 35. Projeção da estrutura do $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2\cdot\text{I}_2$, destacando as ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$. 42
- Figura 36. Projeção da estrutura do Ph_2TeI_2 , destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. 43
- Figura 37. Projeção da estrutura do $[2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{TeI}_2$, destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{O}$. 44
- Figura 38. Projeção da estrutura do $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2\cdot\frac{1}{2}\text{I}_2$, destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$. 45
- Figura 39. Projeção da estrutura do $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{TeI}_2\cdot\text{I}_2$, destacando as ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$. 45
- Figura 40. Projeção da estrutura do $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeI}_2\cdot\frac{1}{2}\text{I}_2$, destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$. 46
- Figura 41. Projeção do composto dimérico $[\text{PhTe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$,⁶¹ destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. 48
- Figura 42. Projeção da estrutura supramolecular formada pelo composto $[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ ⁶² ao longo do eixo cristalográfico *b*, enfatizando as ligações secundárias envolvidas no arranjo cristalino. 49
- Figura 43. Projeção da estrutura do composto $[\text{Ph}(\text{etu})\text{Te}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{Ph}][\text{PhTeI}_4]$,⁵⁶ enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. 51
- Figura 44. Projeção da estrutura do composto $\text{PhTeTe}(\text{Br}_2)\text{Ph}$, enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Br}$. 52
- Figura 45. Representação genérica para os compostos $\text{RTeTe}(\text{X}_2)\text{R}$ ($\text{R} = \text{mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$ e Br). 53
- Figura 46. Projeção da estrutura do composto $[i\text{Pr}_3\text{PSeTeI}]_2[\text{TeI}_6]$, destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. 56
- Figura 47. Projeção da estrutura do composto $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]$. 57
- Figura 48. Projeção da estrutura supramolecular formada pelo composto $[\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}]_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]$ ao longo do eixo cristalográfico *a*, enfatizando as ligações secundárias envolvidas no arranjo cristalino. 58
- Figura 49. Estrutura molecular do complexo $[\text{Te}(\text{NPPH}_3)_3]^+[\text{I}_3]^-$. 59
- Figura 50. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{O}(\text{TeC}_4\text{H}_8)_2\{\text{Ph}_2(\text{O})\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2\}]_2^{2+}[\text{I}_3]^-[\text{I}]^-$, enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. 60
- Figura 51. Estrutura molecular do composto $[(t\text{BuIN})\text{Te}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{Te}(\mu\text{-O})]_2(\text{I}_3)_2$, enfatizando as ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$. 62
- Figura 52. Estrutura molecular do composto $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]$. 63
- Figura 53. Projeção no plano cristalográfico *ac* (direção cristalográfica $[010]$) de uma cela monoclinica com simetria de Laue $2/m$, mostrando os

- operadores de simetria e as duas possibilidades de escolha para a cela unitária: $P2_1/c$ (cinza escuro) e $P2_1/n$ (cinza claro). 70
- Figura 54. Projeção ORTEP⁹⁰ da unidade assimétrica do composto [tmpTeI]₂ (1). 73
- Figura 55. Projeção da estrutura dimérica do composto [tmpTeI]₂ (1), destacando as ligações secundárias Te···I de 3,896(2) Å, responsáveis pela formação da estrutura supramolecular estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*. 74
- Figura 56. Projeção da cela unitária triclinica no plano *ab* e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $P\bar{1}$. 75
- Figura 57. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto molecular [tmpTe(I)I]₂ (2). 76
- Figura 58. Projeção da estrutura supramolecular do composto [tmpTe(I)I]₂ (2), no plano *ac*, destacando as ligações secundárias Te···I. 77
- Figura 59. Projeção da cela unitária monoclinica no plano *ab* e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $P2_1/c$. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás. 78
- Figura 60. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto (PyH)[tmpTeI]₂ (3). 79
- Figura 61. Projeção da estrutura supramolecular do composto (PyH)[tmpTeI]₂ (3), estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*, destacando as ligações de hidrogênio. 80
- Figura 62. Projeção da cela unitária monoclinica no plano *bc* e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $P2/n$. Os cátions piridônios foram omitidos. 80
- Figura 63. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto (PyH)[tmpTeI₃(I₃)] (4). 81
- Figura 64. Projeção da estrutura supramolecular do composto (PyH)[tmpTeI₃(I₃)] (4), estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*, destacando as ligações secundárias I···I. 82
- Figura 65. Projeção da cela unitária monoclinica no plano *bc* e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $P2_1/n$. Para fins de clareza, os cátions piridônios foram omitidos. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás. 84
- Figura 66. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto (PyH)₂[TeI₄(μ-I)₂TeI₄] (5), destacando a presença das ligações de hidrogênio. 85
- Figura 67. Projeção da estrutura supramolecular tridimensional do composto (PyH)₂[TeI₄(μ-I)₂TeI₄] (5), enfatizando as ligações secundárias I···I envolvidas. 86
- Figura 68. Projeção da cela unitária ortorrômbica no plano *bc* e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $Pbca$. Para fins de clareza, os cátions piridônios foram omitidos. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás. 87
- Figura 69. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto [(tmp)₂TeI]₂ (6). 88
- Figura 70. Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto [(tmp)₂TeI]₂ (6), enfatizando as ligações secundárias Te···I envolvidas. 89

Figura 71.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto [(dmpTeI)(dmpTeI ₃)] (7).	90
Figura 72.	Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto [(dmpTeI)(dmpTeI ₃)] (7), destacando as ligações secundárias Te···I e I···I envolvidas.	91
Figura 73.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto [(dmp) ₂ Te–Te(I)dmp] (8).	92
Figura 74.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto (PyH)[dmpTeI ₂] (9).	95
Figura 75.	Projeção da estrutura pseudo dimérica do composto (PyH)[dmpTeI ₂] (9), destacando as ligações secundárias Te···I e ligações de hidrogênio presentes.	96
Figura 76.	Projeção ORTEP ⁹⁰ da unidade assimétrica do composto {(PyH) ₃ [dmpTeI ₂ (μ–I ₂) ₂ TeI ₂ dmp](I ₃)} (10).	97
Figura 77.	Projeção da estrutura dimérica do {(PyH) ₃ [dmpTeI ₂ (μ–I ₂) ₂ TeI ₂ dmp](I ₃)} (10), destacando as ligações secundárias I···I e ligações de hidrogênio presentes.	98
Figura 78.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto [(mesTeI) ₂ (mesTeI ₃)] (11).	100
Figura 79.	Projeção da estrutura polimérica unidimensional do composto [(mesTeI) ₂ (mesTeI ₃)] (11), estendida ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> , destacando as ligações secundárias Te···I envolvidas.	101
Figura 80.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto [(mes) ₂ Te–Te(I)mes] (12).	103
Figura 81.	Projeção da estrutura supramolecular do composto [(mes) ₂ Te–Te(I)mes] (12), estendida ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> , destacando as ligações secundárias I···I, Te···Te e Te···π envolvidas.	104
Figura 82.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto {(PyH) ₃ [mesTeI ₃ (μ–Γ)TeI ₃ mes](I ₃) ₂ } (13), destacando a presença de ligações secundárias I···I e ligações de hidrogênio.	105
Figura 83.	Representação para o fragmento [mesTeI ₃ (μ–I)TeI ₃ mes] [–] , sugerindo uma deslocalização de carga negativa entre os três centros I ₃ ···I ₄ ···I ₅ .	106
Figura 84.	Projeção da estrutura supramolecular do composto 13 , estendida ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> , destacando as ligações secundárias I···I e Te···I presentes. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides e os cátions C ₅ H ₆ N ⁺ foram omitidos.	107
Figura 85.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto {[Co(bpy) ₃][mesTeI ₂ (μ–I ₂)TeI ₂ mes](I ₃)}·2CHCl ₃ (14). Nesta projeção aparece apenas uma molécula de CHCl ₃ , a segunda é gerada por operação de simetria.	109
Figura 86.	Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto 14 , estendida ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> , destacando as ligações secundárias Te···I e Cl···I presentes. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos.	110
Figura 87.	Projeção da cela unitária monoclínica no plano <i>ac</i> para o composto 14 e diagrama extraído da <i>International Tables for Crystallography</i> ⁹² para o grupo espacial <i>C2/c</i> . Para fins de clareza, os cátions [Co(bpy) ₃] ³⁺ e os íons I ₃ [–] foram omitidos. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás.	111
Figura 88.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto [dmpTe–Te(I ₂)dmp] (15).	112

Figura 89.	Projeção da estrutura pseudo dimérica do composto 15 , destacando as ligações secundárias Te···I e Te···O presentes. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos.	113
Figura 90.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto [dmtptTe–Te(Br ₂)dmtpt] (16).	114
Figura 91.	Projeção da estrutura do composto 16 , destacando as ligações secundárias Te···O presentes. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos.	115
Figura 92.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto [dmtptTe–Te(Cl ₂)dmtpt] (17).	116
Figura 93.	Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto 17 , estendida ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> . As ligações secundárias Te···Cl e Te···O presentes estão destacadas por linhas tracejadas. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos.	116
Figura 94.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do composto dmtptTe(I)I ₂ (18).	118
Figura 95.	Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto 18 , estendida ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i> , destacando a presença de ligações secundárias Te···I e I···I. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos.	119
Figura 96.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do complexo {[dmtpt ₂ Te–Tedmtpt ₂][Te ₄ I ₁₄] (dmtpt = 2,6-MeOC ₆ H ₃) (19).	120
Figura 97.	Projeção da estrutura supramolecular bidimensional da unidade aniônica [Te ₄ I ₁₄] ²⁻ , estendida no plano cristalográfico <i>ab</i> , destacando a presença de ligações secundárias Te···I e I···I.	121
Figura 98.	Projeção da estrutura molecular da unidade catiônica [dmtpt ₂ Te–Tedmtpt ₂] ²⁺ , destacando a presença de ligações secundárias Te···O.	122
Figura 99.	Geometria de coordenação para o átomo de telúrio no ânion [RTeI ₄] ⁻ .	123
Figura 100.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do complexo {(PyH)[PhTeI ₄]} ₂ (20).	124
Figura 101.	Projeção das cadeias supramoleculares unidimensionais do composto 20 , estendida ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> , destacando a presença de ligações secundárias Te···I e I···I. Para fins de clareza, os cátions (C ₅ H ₆ N) ⁺ e os átomos hidrogenoides foram omitidos.	125
Figura 102.	Projeção ORTEP ⁹⁰ do complexo {(PyH)[<i>p</i> - <i>tbu</i> C ₆ H ₄ TeI ₄]} ₂ ·(CH ₃) ₂ CO·C ₆ H ₅ CH ₃ (21).	126
Figura 103.	Projeção da estrutura supramolecular bidimensional do composto 21 , estendida no plano cristalográfico <i>bc</i> , destacando a presença de ligações secundárias Te···I e I···I. Para fins de clareza, os cátions (C ₅ H ₆ N) ⁺ , as moléculas de solvato e os átomos hidrogenoides foram omitidos.	127
Figura A.1.	Espectro de infravermelho do [tmpTeI] ₂ (1) na região espectral de 4000 a 400 cm ⁻¹ .	161
Figura A.2.	Espectro de infravermelho do [tmpTe(I)I ₂] (2) na região espectral de 4000 a 400 cm ⁻¹ .	161
Figura A.3.	Espectro de infravermelho do [tmpTeI] ₂ (3) na região espectral de 4000 a 400 cm ⁻¹ .	162
Figura A.4.	Espectro de infravermelho do (PyH)[tmpTeI ₃ (I ₃)] (4) na região	

	espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	162
Figura A.5.	Espectro de infravermelho do $(\text{PyH})_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]$ (5) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	163
Figura A.6.	Espectro de infravermelho do $[\text{tmp}_2\text{TeI}_2]$ (6) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	163
Figura A.7.	Espectro de infravermelho do $[(\text{dmpTeI})(\text{dmpTeI}_3)]$ (7) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	164
Figura A.8.	Espectro de infravermelho do $[\text{dmp}_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{dmp}]$ (8) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	164
Figura A.9.	Espectro de infravermelho do $(\text{PyH})[\text{dmpTeI}_2]$ (9) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	165
Figura A.10.	Espectro de infravermelho do $\{(\text{PyH})_3[\text{dmpTeI}_2(\mu-\text{I}_2)_2\text{TeI}_2\text{dmp}](\text{I}_3)\}$ (10) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	165
Figura A.11.	Espectro de infravermelho do $[(\text{mesTeI})_2(\text{mesTeI}_3)]$ (11) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	166
Figura A.12.	Espectro de infravermelho do $[(\text{mes})_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes}]$ (12) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	166
Figura A.13.	Espectro de infravermelho do $\{(\text{PyH})_3[\text{mesTeI}_3(\mu-\text{I}^-)\text{TeI}_3\text{mes}](\text{I}_3)_2\}$ (13) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	167
Figura A.14.	Espectro de infravermelho do $\{[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{mesTeI}_2(\mu-\text{I}_2)\text{TeI}_2\text{mes}](\text{I}_3)\} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (14) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	167
Figura A.15.	Espectro de infravermelho do $[\text{dmtpTe}-\text{Te}(\text{I}_2)\text{dmtp}]$ (15) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	168
Figura A.16.	Espectro de infravermelho do $[\text{dmtpTe}-\text{Te}(\text{Br}_2)\text{dmtp}]$ (16) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	168
Figura A.17.	Espectro de infravermelho do $[\text{dmtpTe}-\text{Te}(\text{Cl}_2)\text{dmtp}]$ (17) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	169
Figura A.18.	Espectro de infravermelho do $[\text{dmtpTe}(\text{I})\text{I}_2]$ (18) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	169
Figura A.19.	Espectro de infravermelho do $[\text{dmtp}_2\text{Te}-\text{Te}(\text{dmtp}_2)][\text{Te}_4\text{I}_{14}]$ (19) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	170
Figura A.20.	Espectro de infravermelho do $\{(\text{PyH})[\text{PhTeI}_4]\}_2$ (20) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	170
Figura A.21.	Espectro de infravermelho do $\{(\text{PyH})[p\text{-}t\text{buC}_6\text{H}_4\text{TeI}_4]\}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (21) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .	171

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Estabilização de haletos de ariltelurenila.	5
Esquema 2.	Orbitais moleculares para o modelo de ligação 3 centros–4 elétrons do íon $[I_3]^-$, de acordo com Rundle e Pimentel. ²³	7
Esquema 3.	Diagrama dos orbitais moleculares de primeira ordem para interações doador/receptor entre os fragmentos X^- e X_2 .	8
Esquema 4.	Estado de transição em uma reação do tipo SN_2 , de um átomo de carbono com hibridização inicial sp^3 (Nu = grupo nucleofílico, X = grupo abandonador).	8
Esquema 5.	Diagrama dos orbitais moleculares de segunda ordem para interações doador/receptor entre os fragmentos X^- e X_2 (combinação do $np(X^-)$ com σ^1 e σ^* do X_2).	10
Esquema 6.	Obtenção do Iodeto de feniltelurenila.	12
Esquema 7.	Obtenção de di-halo(aril)teluratos(II) de metiltrifenilfosfônio.	15
Esquema 8.	Obtenção do $[(C_2H_5)_4N]^+ [2,4,6-(i-C_3H_7)_3C_6H_2TeI_2]^-$.	16
Esquema 9.	Obtenção do $[mesTe(etu)]^+[mesTeI_2]^-$.	17
Esquema 10.	Obtenção do $\{(tBu_2iPrPSeTe-p-Tol)^+[p-TolTeI_2]^- \}$.	18
Esquema 11.	Obtenção do $\{(Ph_3Te)_4^+(I)_2[mesTeI_2]_2^-\}$.	19
Esquema 12.	Obtenção de derivados de Te(II) estabilizados por bases de Lewis.	20
Esquema 13.	Obtenção do β -nafTe(tmtu)I.	22
Esquema 14.	Obtenção do $dppeSe_2[Te(I)mes]_2$.	23
Esquema 15.	Obtenção do $mes(I)Te(Temes)_2$.	24
Esquema 16.	Síntese do tri-iodeto de 2-bifenililtelurenila.	29
Esquema 17.	Síntese do $[2-Br-C_5H_5N][PhTeI_4]$.	37
Esquema 18.	Síntese dos compostos $(Et_4N)[RTeI_4]$.	38
Esquema 19.	Rotas utilizadas para a síntese do R_2TeI_2 [$R = 2,6-(MeO)_2C_6H_3$].	43
Esquema 20.	Representação generalizada da síntese de compostos de valência mista.	47
Esquema 21.	Síntese dos compostos do tipo $RTe-Te(X_2)R$.	51
Esquema 22.	Sistemática para degradação de sistemas tetraméricos de tetra-haletos de telúrio.	54
Esquema 23.	Síntese do composto $[Ph(CH_3)_2NH]_2[Te_2I_{10}]$.	57
Esquema 24.	Síntese do composto $[(tBuIN)Te(\mu-NtBu)_2Te(\mu-O)]_2(I_3)_2$.	61
Esquema 25.	Síntese do composto $[Ph(CH_3)_3N]_2[Se_4Br_{14}]$.	63
Esquema 26.	Representação para a síntese dos compostos 1 a 6 .	65
Esquema 27.	Representação para a síntese dos compostos 7 a 10 .	66
Esquema 28.	Representação para a síntese dos compostos 11 a 14 .	67
Esquema 29.	Representação para a síntese dos compostos 15 a 19 .	68
Esquema 30.	Representação para a síntese dos compostos 20 e 21 .	68
Esquema 31.	Equilíbrio entre as configurações: (A) bipirâmide trigonal e (B) complexo molecular, para compostos do tipo $RTe(I)_2$.	75
Esquema 32.	Arranjo bipiramidal trigonal para compostos tricoordenados do tipo $[RTeI_2]^- (10-Te-3)$.	79
Esquema 33.	Equilíbrios interacionais para compostos do tipo R_2TeI_2 .	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

E	átomo de calcogênio (S, Se, Te)
X	átomo de halogênio (Cl, Br, I)
R	substituinte orgânico qualquer
Ph	fenil
Ar	aril
mes	mesitol; 2,4,6-trimetilfenil
mes*	2,4,6-tri-terc-butilfenil
tmp	2,3,5,6-tetrametilfenil
dmp	2,6-dimetilfenil
dntp	2,6-dimetoxifenil
trip	(2,4,6-tri-iso-propilfenil)fenil
dppe	bis(dimetilfosfanil)etano
tu	tiouréia
etu	etilenotiouréia
tmtu	N,N,N',N'-tetrametiltiouréia
IV	infravermelho
AE	análise elementar
P. f.	ponto de fusão
sol.	solução
M	concentração molar
t.a.	temperatura ambiente
fig.	figura
pág.	página(s)
Lit.	literatura
OM	Orbital Molecular
R _w	raio de van der Waals

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O telúrio é encontrado na natureza associado a minérios do grupo dos sulfetos, perfazendo uma abundância relativa de aproximadamente 10^{-7} % da crosta terrestre. A maior parte do telúrio utilizado comercialmente é obtido através do processo de refino eletrolítico de cobre.

Devido à facilidade do átomo de telúrio em acomodar cargas positivas ou negativas, é possível obter-se várias espécies orgânicas ou inorgânicas deste elemento, as quais podem ser classificadas, de forma geral, como espécies eletrofílicas ou nucleofílicas.¹

A versatilidade do átomo de telúrio, com relação aos estados de oxidação -II a +VI, e números de coordenação (2 a 8) permitem o seu desdobramento em inúmeras classes, entre elas, os haletos de telúrio² e os haletos de ariltelurenila.³

Nas últimas duas décadas, a química estrutural dos haletos de ariltelurenila, apresentou um grande desenvolvimento, devido a essa tendência do átomo de telúrio em expandir sua esfera de coordenação, apresentando orbitais *d* vazios capazes de receber pares de elétrons para formar ligações secundárias do tipo $\text{Te}\cdots\text{X}$ (X = halogênio), além de interações $\text{Te}\cdots\text{areno}-\pi$.⁴ Essas ligações secundárias podem ser de natureza *intra* ou *intermolecular* e segundo a definição dada por Alcock,⁵ apresentam forças de natureza intermediária entre as ligações covalentes e as interações de van der Waals.⁶ Dessa maneira, essa classe de compostos apresenta uma grande variedade estrutural, contribuindo muito para o desenvolvimento da química supramolecular.⁷

A química supramolecular foi definida por Lehn⁸ como a "química dos arranjos moleculares e das ligações intermoleculares" e está interessada em entidades de grande complexidade que resultam da associação de duas ou mais espécies químicas mantidas unidas por forças intermoleculares. Forças intermoleculares que levam à formação de estruturas supramoleculares podem ser ligações secundárias, ligações de hidrogênio, interações doador-receptor (tipo ácido-base de Lewis) ou interações iônicas. Essas forças são importantes na formação de complexos do tipo hóspede-hospedeiro,⁹ no controle de estados de agregação¹⁰ e são fundamentais para o que é hoje conhecido como engenharia de cristais.¹¹

A formação de estruturas supramoleculares é um processo direto (sem etapas) e espontâneo. Em compostos supramoleculares podemos distinguir três níveis de organização estrutural: a estrutura primária que ocorre a nível molecular; a estrutura secundária que consiste da associação de moléculas, ou seja, entidades supramoleculares que resultam das interações intermoleculares e a estrutura terciária que representa o empacotamento cristalino das entidades supramoleculares.

Recentemente alguns haletos de ariltelurenila tem sido classificados como complexos do tipo transferência de carga.¹² Essa propriedade é observada para os compostos $RR'Te \cdots X_2$ (R e R' = grupamentos orgânicos; X = Br, I). A transferência de carga possivelmente ocorre através da interação entre orbitais ligantes (σ) do fragmento contendo telúrio em direção ao orbital vazio antiligante (σ^*) do X_2 . Os efeitos desse comportamento são: a redução no comprimento da interação $Te \cdots X$ (chegando a valores próximos aos observados em ligações covalentes); o prolongamento da ligação X–X e a linearidade no ângulo formado entre $Te \cdots X-X$.¹³

Dentro da classe dos haletos de ariltelurenila, os iodetos de ariltelurenila apresentam os resultados mais promissores, visto que a estabilidade desses haletos (RTeX) aumenta na sequência $Cl < Br < I$, sugerindo que está relacionada com a semelhança das eletronegatividades dos átomos que participam na ligação Te–X e também com a semelhança na energia dos orbitais envolvidos.¹⁴

Devido a essas propriedades, exploramos principalmente a reatividade dos iodetos de ariltelurenila (RTeI), gerando principalmente ânions complexos do tipo $[RTeI_2]^-$, através da inserção de mais um átomo de iodo na esfera de coordenação do átomo de telúrio. Esses ânions podem ser interligados através de pontes de iodo, formando diferentes estruturas supramoleculares.

Utilizou-se a difração de raios X em monocristais como ferramenta para a determinação das estruturas cristalinas, visualizando assim as ligações secundárias, responsáveis pela ordenação dessas arquiteturas cristalinas no estado sólido.

Nos capítulos seguintes, serão apresentados os objetivos detalhados deste trabalho, bem como uma revisão bibliográfica direcionada à classe dos haletos de telúrio e ariltelurenila, que constituem os temas centrais desta tese, além de discussões relacionadas aos resultados obtidos e conclusões.

CAPÍTULO 2
OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

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

- Desenvolver metodologias sintéticas para a obtenção de compostos pertencentes às classes dos haletos de telúrio e ariltelurenila, com valências incomuns ou mistas;
- Gerar espécies do tipo $(Q^+)[RTeI_2]^-$ e analisar a influência dos grupamentos orgânicos na estabilização dessas espécies contendo telúrio no estado de oxidação +II;
- Avaliar o comportamento de diferentes cátions (Q^+), na estabilização dessas espécies;
- Avaliar a reatividade dessas espécies frente ao acréscimo de diferentes equivalentes de iodo, visando o aumento da dimensionalidade destes sistemas, via formação de compostos contendo íons poli-iodetos;
- Analisar a influência de diferentes condições reacionais, como: temperatura, tempo e solventes, na obtenção desses compostos;
- Com base nos dados cristalográficos obtidos, analisar a ocorrência de associações supramoleculares e de ligações *inter* e *intramoleculares*, responsáveis pela ordenação das arquiteturas cristalinas no estado sólido.

CAPÍTULO 3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Generalidades

Nos haletos de organitellurenila, (R_nTeX) (X = Cl, Br e I), o átomo de calcogênio assume o estado de oxidação (+II) e, em contraste aos análogos de selênio e especialmente de enxofre, os derivados organitellurenila são compostos relativamente instáveis, os quais se decompõem à temperatura ambiente.¹⁴ Os haletos de organitellurenila, contendo ligações Te–C e Te–X (X= halogênio), constituem uma importante classe de compostos de interesse intrínseco e estratégico, como materiais de partida para a síntese de outros derivados funcionais de telúrio.

A estabilidade dos haletos de aritellurenila ArTeX aumenta na sequência Cl < Br < I, sugerindo que a estabilidade está relacionada com a semelhança das eletronegatividades dos átomos que participam na ligação Te–X e também com a semelhança na energia e simetria dos orbitais envolvidos. Os derivados de cloro são estáveis apenas em solução e devem ser gerados “*in situ*”. Os bromados decompõem totalmente à temperatura ambiente, no máximo em 24 horas, enquanto que alguns iodetos de tellurenila são estáveis no estado sólido, sem apresentar sinais de decomposição.¹⁵

A instabilidade cinética destes compostos é induzida por dois fatores: a dissociação da ligação calcogênio–halogênio que ocorre em meio solvatante e a capacidade que os compostos de telúrio dicoordenado apresentam em sofrer reações de adição oxidativa.¹⁶

As reações individuais de decomposição de haletos de organitellurenila também são favorecidas pela facilidade de eliminação do átomo de telúrio. As ligações C–Te possuem a menor energia entre as ligações carbono–calcogênio (tabela.1).

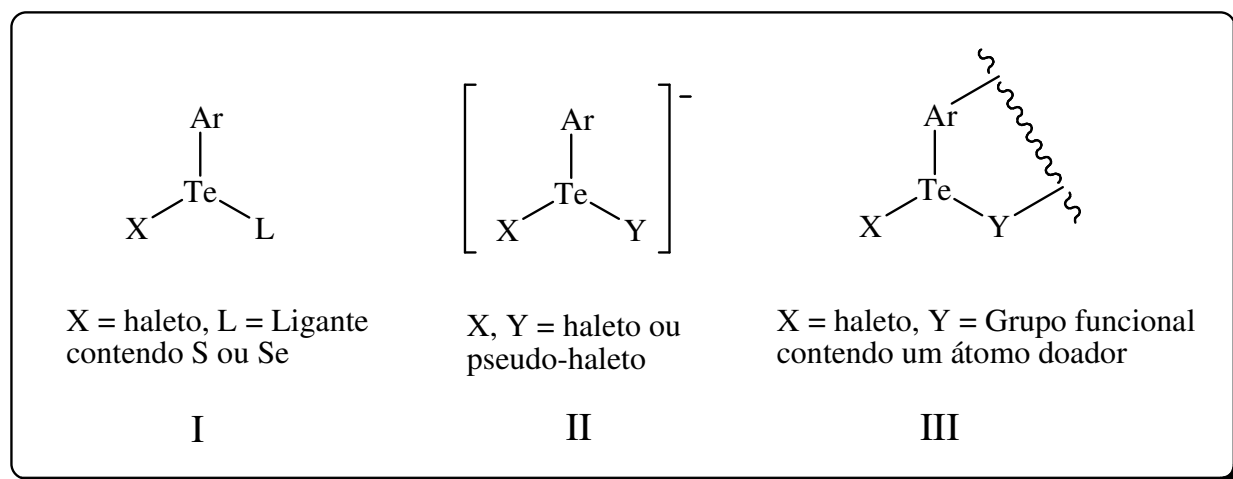
Tabela 1. Energias de ligação C–E e E–E (kJ·mol⁻¹), para compostos com fórmula geral (PhE)₂, onde E = S, Se ou Te.

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

Como resultado da diminuição da energia de ligação carbono–calcogênio, na sequência $S > Se > Te$, algumas reações, que no caso de compostos de organo enxofre e organoselênio verificam-se com a retenção da ligação C–E, nos compostos organotelúrio, ao contrário, são acompanhadas pela ruptura das ligações C–Te. Sendo assim, pesquisas recentes buscam a utilização de grupamentos orgânicos com substituintes que auxiliam na estabilização destas ligações.^{17,18}

Analisando os haletos de ariltelurenila sintetizados até o momento, a partir dos dados que se encontram disponíveis na literatura, é possível classificar as estratégias utilizadas para estabilizá-los em três tipos (esquema 1):

- I)** Formação de complexos com ligantes auxiliares externos (como uréia ou selenouréia) onde o átomo de telúrio desempenha o papel de centro de coordenação, para gerar complexos de telúrio (II) neutros, com átomos de telúrio tricoordenados;
- II)** Formação de espécies aniônicas $[R\text{TeXY}]^-$, pela adição de um segundo haleto ou pseudo-haleto;
- III)** Coordenação intramolecular entre o átomo de telúrio e átomos doadores de grupos funcionais (Y), previamente incorporados na molécula.



Esquema 1. Estabilização de haletos de ariltelurenila.

Neste trabalho, será enfatizado principalmente a segunda metodologia, descrevendo um relato sobre a química preparativa e a análise estrutural para compostos estabilizados pela formação de espécies aniônicas do tipo $[R\text{TeI}_2]^-$, onde o átomo de telúrio encontra-se no estado de oxidação II. Diferentemente de seus análogos de Te(IV),

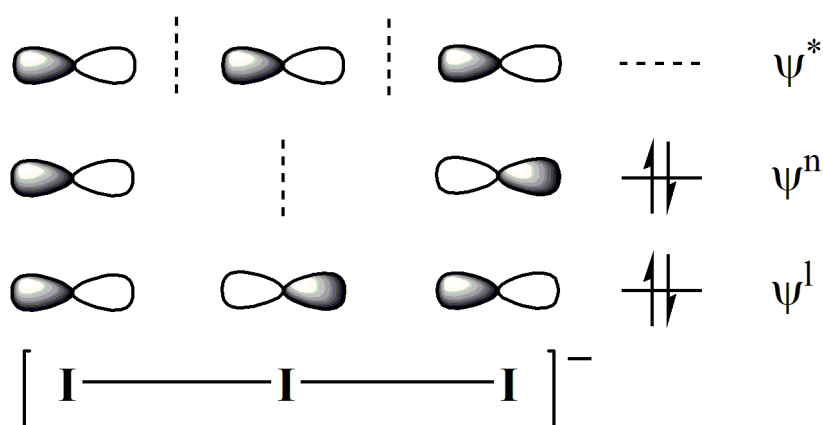
$[\text{RTeI}_4]^-$, que formam estruturas cristalinas supramoleculares bi ou tridimensionais, devido às ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$.¹⁹ As espécies de Te(II) apresentam-se no estado sólido na forma de monômeros ou dímeros, apresentando um empacotamento disperso. Os “buracos” presentes nesses empacotamentos podem ser preenchidos com ânions poli-iodetos (preferencialmente o I_3^- , devido a sua maior estabilidade), aumentando-se assim a dimensionalidade destes sistemas.

Recentemente, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de sintetizar e caracterizar novos compostos contendo o ânion tri-iodeto.^{20,21} No entanto, há muito poucos exemplos na literatura de compostos organotelúrio contendo este ânion.

Visando compreender a natureza das ligações químicas em sistemas lineares trinucleares, Hoffman e colaboradores²² analisaram com base em cálculos teóricos, as várias contribuições para a estabilização dos ânions tri-haletos, comparando o modelo de Rundle-Pimentel²³ três centros–quatro elétrons (3c–4e) para compostos ricos em elétrons, com o modelo que descreve a ligação inter-halogênica como uma interação doador/receptor ou transferência de carga entre um haleto (X^-) e uma molécula de halogênio (X_2).

Sistemas contendo 10 ou 12 elétrons de valência geralmente são descritos por orbitais híbridos (dsp e d^2sp). Porém, Rundle e Pimentel propuseram que nestes tipos de compostos descritos como híbridos, ocorreria uma delocalização dos elétrons nos orbitais p de valência, e a utilização dos orbitais d seria pouco provável. Rundle e Pimentel atribuem a estes casos como sendo estruturas com ligações do tipo 3c–4e.

O esquema 2 mostra os orbitais moleculares para o modelo de ligação 3c–4e para o íon $[\text{I}_3]^-$. A estabilidade do I_3^- é determinada pela ocupação do Orbital Molecular (OM) de mais baixa energia, desde que o segundo OM ocupado seja de natureza não ligante. A soma dos quatro elétrons destes OMS, mais os seis elétrons dos outros três orbitais atômicos, resulta num total de 10 elétrons para o átomo de iodo central, o que explica a sua descrição como uma espécie hipervalente.



Esquema 2. Orbitais moleculares para o modelo de ligação 3c–4e do íon $[I_3]^-$, de acordo com Rundle e Pimentel.²³ (l = ligante, n = não ligante e $*$ = antiligante).

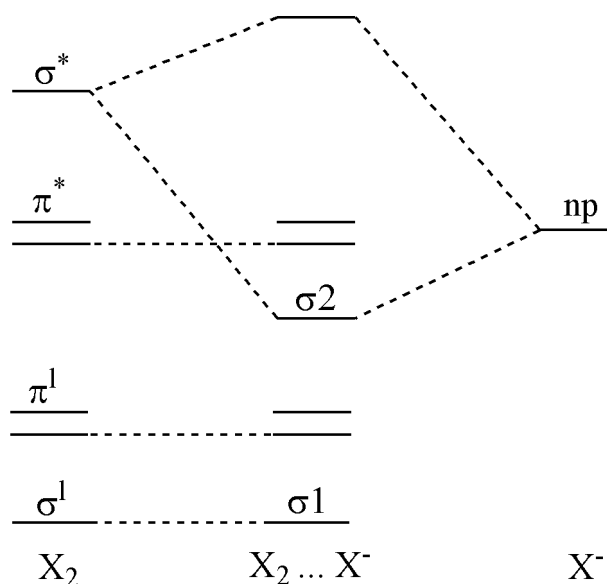
No esquema 2 o par eletrônico que ocupa o orbital molecular ligante ψ^l está delocalizado entre os três centros atômicos, já no orbital molecular ψ^n os elétrons estão localizados nos átomos periféricos. Dessa forma uma ligação do tipo 3c–4e requer que as distâncias interatômicas sejam maiores que as distâncias interatômicas em ligações do tipo 2c–2e.

Com base nesse modelo, Arduengo e colaboradores²⁴ introduziram a notação N–X–L, onde: **N** representa o número de elétrons de valência envolvidos na ligação; **X** é o símbolo químico do átomo central e **L** é o número de ligantes ao átomo central.

Nesta notação, o tri-iodeto é considerado uma espécie 10–I–2, onde ‘10’ indica o número de elétrons em torno do iodo central e ‘2’ o número de átomos ou grupos ligados a ele. Deve-se observar que este formalismo é válido para determinar a natureza hipervalente (expansão do octeto) do iodo central, mas não leva em conta a força das duas ligações formadas.

A maneira mais simples de preparar um tri-iodeto ou um tri-haleto qualquer, consiste na reação entre um ânion X^- e uma molécula de X_2 ($X^- + X_2 \rightarrow X_3^-$). Em termos de descrição da ligação química, isto corresponde comumente em uma interação chamada doador/receptor (esquema 3), desde que a ligação seja formada via doação de um dos orbitais atômicos ocupados (σ) do X^- (np), em direção ao orbital vazio antiligante (σ^*) do X_2 . Como o X^- formalmente se aproxima do X_2 , os três pares de elétrons isolados do átomo X (em que ocorre esta aproximação) da molécula de X_2 , são orientados de modo a

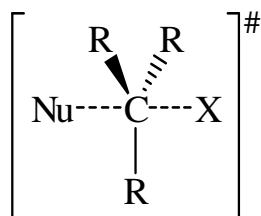
ficarem no plano perpendicular à direção da ligação, quando o sistema trinuclear X_3^- é formado.



Esquema 3. Diagrama dos orbitais moleculares de primeira ordem para interações doador/receptor entre os fragmentos X^- e X_2 .

Este comportamento é similar ao rearranjo de um átomo de carbono sp^3 durante um ataque nucleofílico em uma reação do tipo SN_2 (esquema 4).

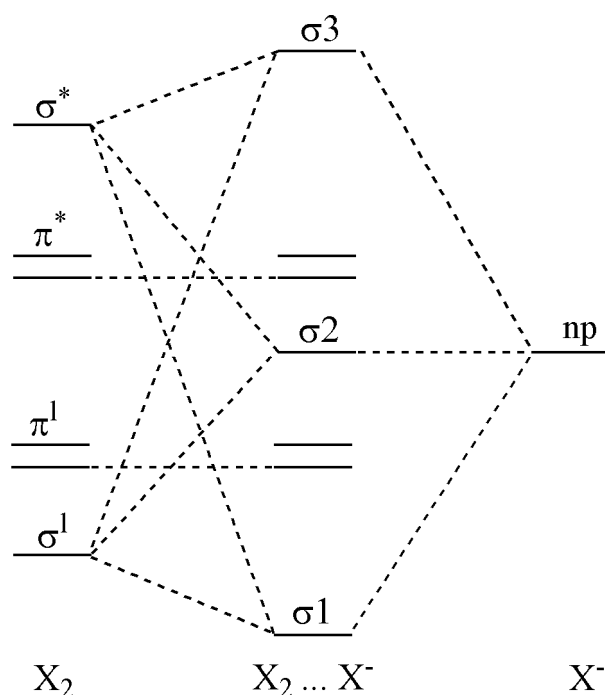
A diferença substancial entre um tri-haleto e um carbono penta-coordenado reside em suas diferentes estabilidades: enquanto o carbono penta-coordenado representa um estado de transição, que encontra a sua estabilidade através da remoção do grupo abandonador de modo que permite ao carbono retomar uma hibridização sp^3 , o X_3^- é uma espécie estável.



Esquema 4. Estado de transição em uma reação do tipo SN_2 , de um átomo de carbono com hibridização inicial sp^3 (Nu = grupo nucleofílico, X = grupo abandonador).

Em tais sistemas, a contagem dos elétrons em torno do halogênio central e do átomo de carbono concorda com a notação descrita por Arduengo e colaboradores (10-X-2 e 10-C-5, respectivamente). Na realidade, já que a espécie diatômica de partida (X_2 no caso da formação de tri-haletos) obedece à regra do octeto, cada interação com o doador (X^-) implica numa transferência de densidade eletrônica para o X_2 , justificando, assim, formalmente um número de elétrons superior a oito para o átomo central do sistema trinuclear resultante.

O diagrama dos orbitais moleculares simplificado para as interações doador/receptor de um tri-haleto (esquema 3) torna-se mais complicado se o orbital doador do X^- (np) se combinar com dois OMs σ^1 e σ^* do X_2 . O resultado é um diagrama de orbitais moleculares de segunda ordem, com três novos níveis de energia para o aduto, provenientes da combinação destes três orbitais (esquema 5). A diferença entre os diagramas de primeira e segunda ordem reside na natureza dos dois primeiros orbitais moleculares que formarão o sistema trinuclear.



Esquema 5. Diagrama dos orbitais moleculares de segunda ordem para interações doador/receptor entre os fragmentos X^- e X_2 (combinação do np (X^-) com σ^1 e σ^* do X_2).

Agora podemos comparar o modelo 3c-4e com os dois diagramas dos OM para interações doador/receptor entre X^- e X_2 , para descrever a ligação química em ânions X_3^- .

Como em todos os três esquemas, o orbital molecular de maior energia é sempre um orbital antiligante, apresentado por um plano nodal entre cada par de átomos, as diferenças entre estes modelos são principalmente determinadas pela diferente natureza dos dois orbitais moleculares de mais baixa energia. De acordo com o modelo 3c-4e, a estabilização do sistema trinuclear rico em elétrons (22 elétrons totais) tem de ser atribuída apenas ao preenchimento do OM de menor energia, com a correspondente ordem de ligação de 0,5 para cada uma das duas ligações formadas.

De acordo com o modelo de transferência de carga, envolvendo apenas a combinação de um par isolado do X^- com o OM σ^* do X_2 , o preenchimento do nível de menor energia corresponde a uma ligação de ordem 1 no fragmento X_2 . Na medida em que o X^- vai se aproximando do X_2 observa-se um aumento no comprimento da ligação do X_2 , diminuindo assim sua ordem. A ordem de ligação de 0,5 para ambas as ligações é atingida na situação simétrica $X-X-X^-$.

No diagrama de transferência de carga de segunda ordem, o par de elétrons isolado do X^- combina-se com os OMs σ^1 e σ^* do X_2 , conseqüentemente a natureza da ligação do primeiro OM que resulta no sistema trinuclear é aumentada, e o segundo nível de energia é diminuído, tornando este diagrama intermediário entre o modelo 3c-4e e o diagrama de transferência de carga de primeira ordem.

Sendo assim, os dois modelos de ligação (3c-4e e transferência de carga) podem ser empregados com sucesso para descrever a ligação química em numerosos sistemas trinucleares contendo 22 elétrons, formados por três elementos alinhados. Enquanto o primeiro modelo melhor se encaixa em sistemas simétricos, o segundo descreve melhor as situações fortemente assimétricas.

Analogamente, tricalcogenetos assimétricos e sistemas mistos (dicalcogênio/halogênio ou calcogênio/di-halogênio) também podem ser descritos com sucesso usando este mesmo modelo de transferência de carga utilizado para os tri-haletos assimétricos. Dentre os sistemas mistos podem-se destacar os compostos contendo os fragmentos: $E-X-Y$, $X-E-Y$, $E-E-X$ e $E-X-E$ (E = Calcogênio; X e Y = halogênios) com ângulos lineares.²⁵⁻²⁸

3.2. Iodetos de Organitellurenila Contendo Telúrio (II).

Os principais métodos para a obtenção de iodetos de organitellurenila Te(II) estáveis estão associados com: a geração de moléculas com um significativo impedimento estérico em relação ao acesso do nucleófilo aos grupos Te–X e a coordenação de ligantes adicionais ao Te(II), que resulta em um número de coordenação maior, ou seja, mais estável.

A classe dos iodetos de organitellurenila contendo telúrio (II) pode ser subdividida em quatro subclasses: $R\text{TeI}$, $Q^+[R\text{TeI}_2]^-$, $R\text{Te(L)I}$ e $R(Y)\text{TeI}$, onde L = ligantes auxiliares externos que atuam como bases de Lewis e Y = substituintes funcionais incorporados ao grupamento orgânico na posição *orto*, capazes de formar ligações intramoleculares com o átomo de telúrio, do tipo $\text{Te} \leftarrow \text{Y}$.

3.2.1. Iodetos de Organitellurenila Te(II), (RTeI).

O primeiro iodeto de Te(II) sintetizado, foi o iodeto de β -naftiltellurenila²⁹ (figura 1-A), seguido do iodeto de 2-bifeniltellurenila¹⁵ (figura 1-B). O aumento da estabilidade destes iodetos pode ser explicado pela blindagem estérica que os grupamentos orgânicos exercem sobre o eixo da ligação Te–I.

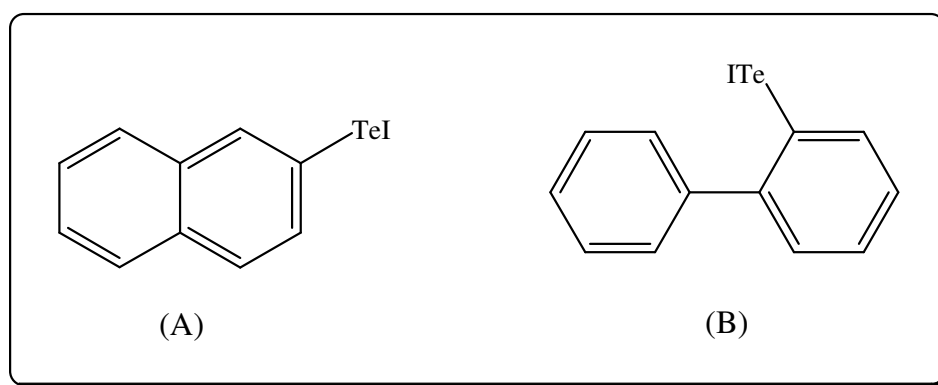


Figura 1. (A) Iodeto de β -naftiltellurenila e (B) Iodeto de 2-bifeniltellurenila.

Posteriormente, du Mont e colaboradores³⁰ relataram a síntese de mais dois novos compostos desta classe (figura 2-A e 2-B), ambos contendo substituintes volumosos, a fim

de evitar reações de desproporcionamento. Estes compostos foram obtidos através da reação estequiométrica do respectivo ditelureto, com iodo elementar, em THF.

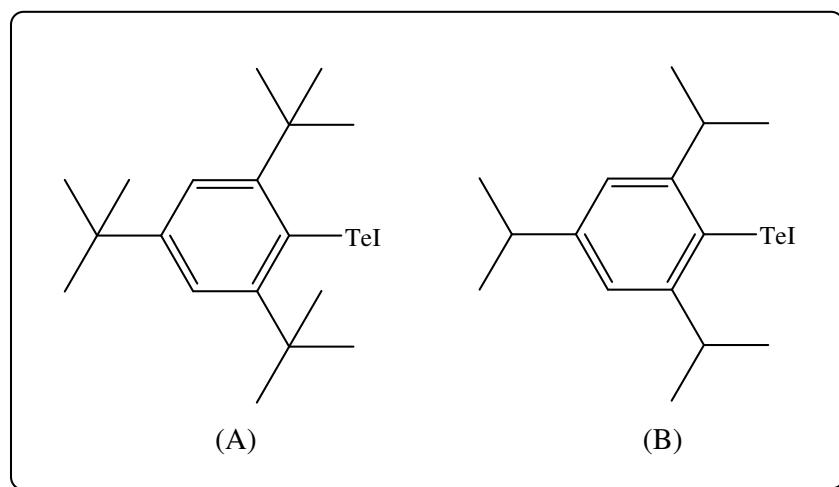
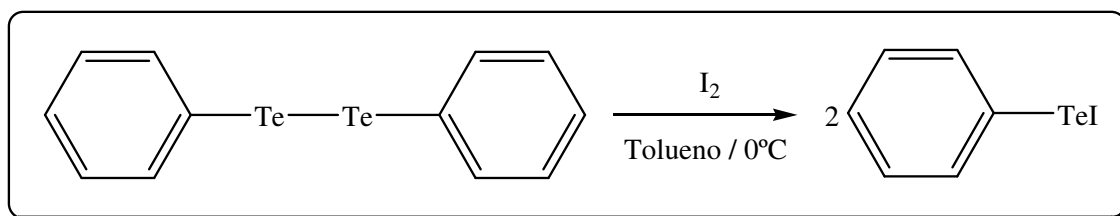


Figura 2. (A) iodeto de 2,4,6-tri-terc-butilfeniltelurenila e (B) iodeto de 2,4,6-tri-iso-propilfeniltelurenila.

No entanto, estes compostos citados anteriormente não tiveram suas estruturas cristalinas determinadas. O primeiro iodeto de organitelurenila caracterizado por difração de raios X foi o iodeto de feniltelurenila (PhTeI), sintetizado por Lang e colaboradores (esquema 6).¹⁹



Esquema 6. Obtenção do iodeto de feniltelurenila.

A estabilidade do PhTeI, aparentemente está relacionada com o fato da estrutura apresentar-se no estado sólido na forma de um tetrâmero $[\text{PhTeI}]_4$ (figura 3), apresentando ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Te}$ na ordem de 3,181 Å. Tais ligações encontram-se em valores superiores às observadas para o ditelureto de partida $(\text{PhTe})_2$ (2,713 Å), porém bem inferiores à soma dos raios de van der Waals para dois átomos de telúrio (4,35 Å).

Segundo os autores, essas ligações secundárias seriam responsáveis pela estabilidade destas espécies, evitando assim as reações de desproporcionamento. Demais comprimentos e ângulos de ligações podem ser observados na tabela 2, página 15.

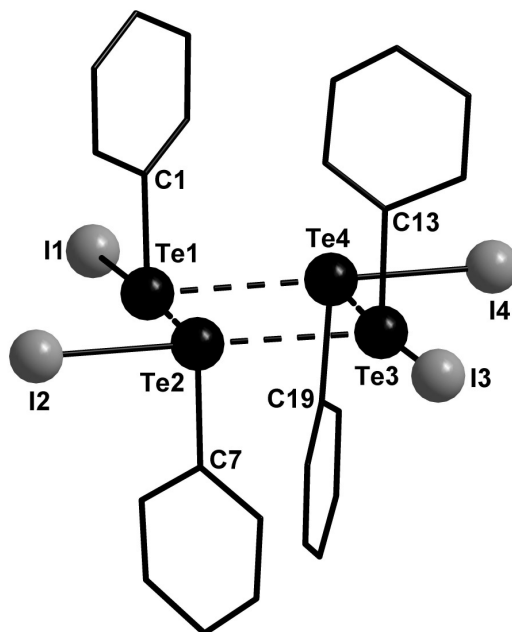


Figura 3. Representação estrutural do tetrâmero $[\text{PhTeI}]_4$.

Em 2005, Klapötke e colaboradores³¹ relataram a síntese e análise estrutural do iodeto do 2,6-bis(2,4,6-tri-iso-propilfenil)feniltelurenila, $(2,6\text{-trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI})$ (figura 4), obtido através da reação do ditelureto de 2,6-bis(2,4,6-tri-iso-propilfenil)fenil com iodo. Análises no estado sólido mostraram que esse composto cristaliza na forma de um monômero. Esse comportamento se deve possivelmente a presença de grupamentos orgânicos volumosos, os quais dificultam a aproximação de outras unidades, evitando assim a formação de ligações secundárias. Comprimentos e ângulos de ligações para o $(2,6\text{-trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI})$ podem ser observados na tabela 2, página 15.

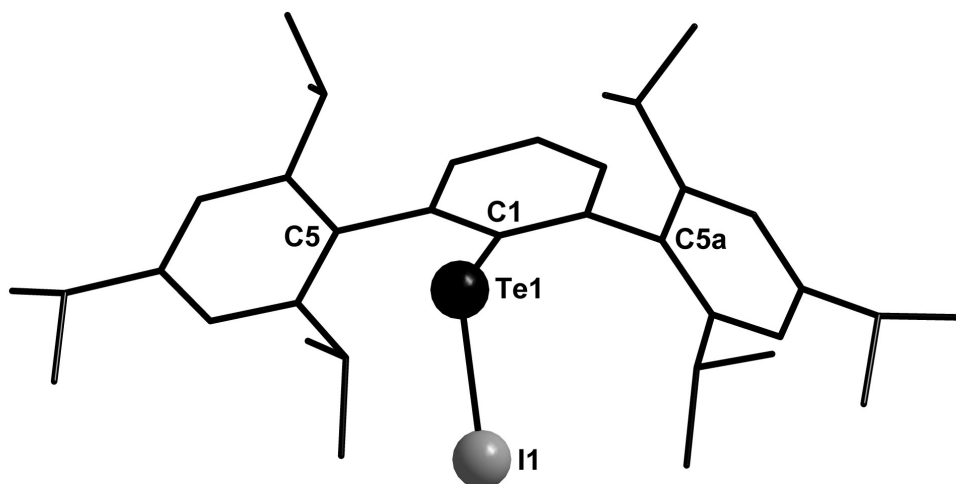


Figura 4. Estrutura molecular do $2,6\text{-trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI}$. Operação de simetria utilizada:

$(a) = x, 1/2 - y, z.$

Neste mesmo ano, Klapötke e colaboradores³² reproduziram a síntese do iodeto de 2,4,6-tri-terc-butilfeniltelurenila, (mes^*TeI), desenvolvida por du Mont,³⁰ conseguindo isolar o produto de forma pura e estável, obtendo monocristais adequados para a análise de difração de raios X (figura 5). Este composto apresenta-se no estado sólido na forma de uma estrutura supramolecular unidimensional, devido às ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ de 3,724(7) Å.

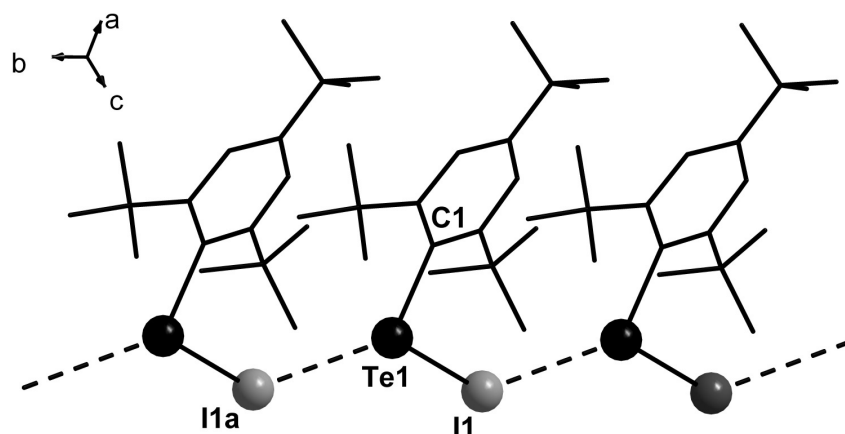


Figura 5. Estrutura supramolecular do mes^*TeI . Operação de simetria utilizada: $(a) = x, 1+y, z$.

Recentemente, Beckmann e colaboradores³³ relataram a síntese e caracterização do iodeto do 2,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)feniltelurenila, ($2,6\text{-mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI}$) (figura 6). Este composto foi obtido através da reação do respectivo ditelureto com iodo elementar, em etanol a 0 °C por 1 hora. Monocristais foram obtidos por recristalização em éter dietílico.

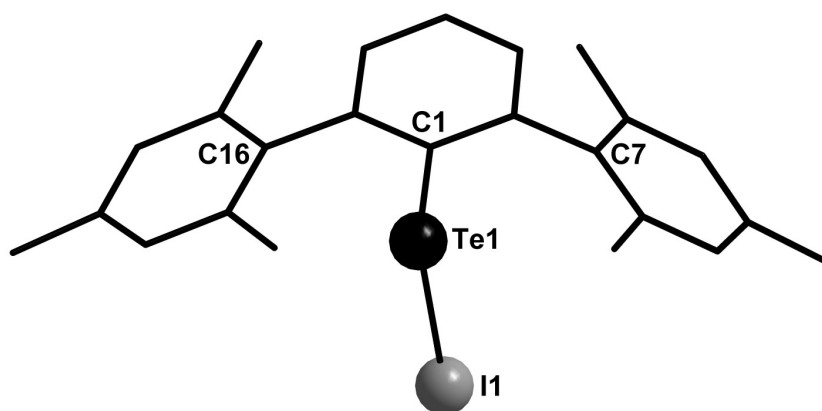


Figura 6. Estrutura molecular do $2,6\text{-mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI}$.

Tabela 2. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para iodetos de organitellurenila.

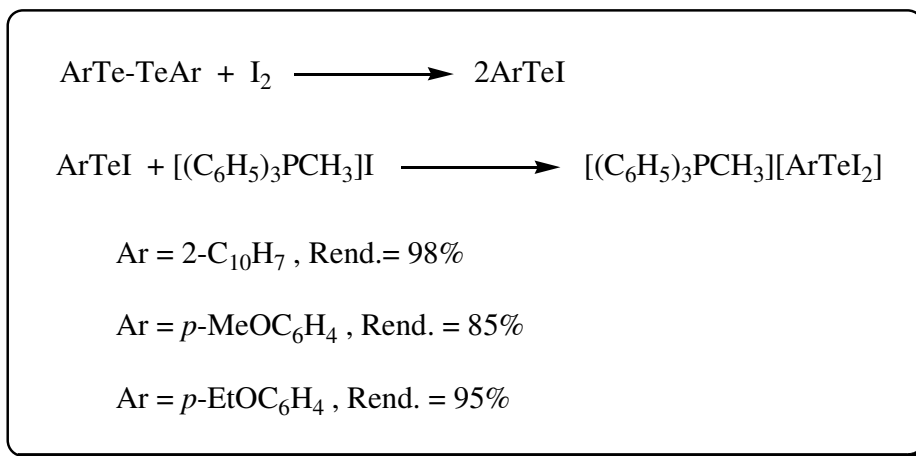
Composto	$d(\text{Te-I})/\text{Å}$	$d(\text{C-Te})/\text{Å}$	$a(\text{C-Te-I})/^\circ$	Referência
[PhTeI] ₄	2,828(5)-2,844(5)	2,085(3)-2,163(3)	91,34(1)-92,38(1)	19
2,6-trip ₂ C ₆ H ₃ TeI	2,617(1)	2,135(6)	106,17(4)	31
mes* TeI	2,718(5)	2,155(2)	95,75(8)	32
2,6-mes ₂ C ₆ H ₃ TeI	2,676(1)	2,130(2)	98,58(7)	33

3.2.2. Iodetos de Organitelluratos Te(II), Q⁺[RTeI₂]⁻.

Os iodetos de organitellurenila que não são estáveis podem ser estabilizados mediante a formação de espécies aniônicas [RTeI₂]⁻, quando adicionado um segundo átomo de iodo. A rota sintética empregada para a obtenção destas espécies baseia-se na reação de RTeI com diferentes sais de iodo.

Na literatura, a classe de complexos aniônicos de telúrio(II), Q[RTeI₂], apresenta poucos relatos estruturais, quando comparada com a classe dos complexos aniônicos de telúrio(IV), Q[RTeI₄].

O primeiro relato envolvendo esta classe de compostos foi descrito por Petragani e colaboradores³⁴, com a síntese do di-halo(aril)teluratos(II) de metiltrifenilfosfônio, contendo os ânions [ArTeI₂]⁻, através da reação de Ar₂Te₂ com I₂, seguido pelo tratamento da solução resultante com iodeto de metiltrifenilfosfônio (esquema 7).



Esquema 7. Obtenção de di-halo(aril)teluratos(II) de metiltrifenilfosfônio.

Informações obtidas a partir de espectroscopia vibracional Raman indicaram a presença do grupamento I–Te–I linear nos ânions $[\text{ArTeI}_2]^-$. Os autores não mencionaram outras características estruturais destes compostos, mas esta indicação é consistente com a geometria em forma de “T” esperada para uma molécula com três pares de elétrons coordenantes, e dois pares não coordenantes, conforme figura 7. Estes complexos podem ser classificados como compostos hipervalentes de Te(II), denominados $[10\text{-Te-}3]$, pois contêm 10 elétrons em torno do átomo de telúrio.

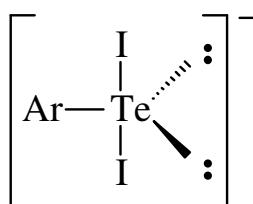
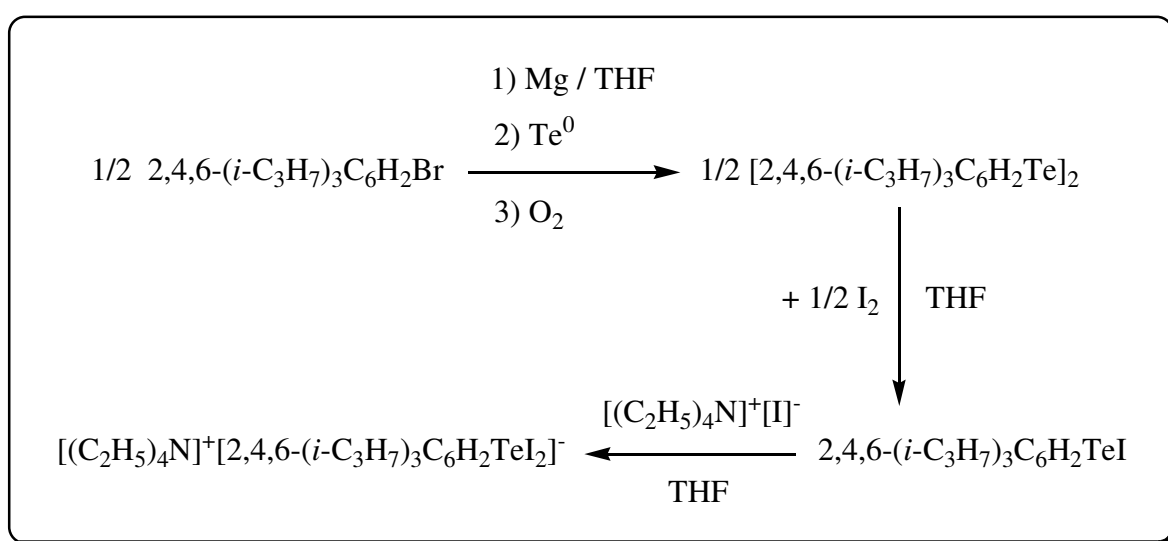


Figura 7. Geometria esperada para compostos do tipo $[\text{ArTeI}_2]^-$, $[10\text{-Te-}3]$.³⁴

Em 1992, du Mont e colaboradores comunicaram a síntese do ditelureto aromático $(2,4,6\text{-R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te})_2$ onde $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, segundo mostra o esquema 8.³⁰

Posteriormente foi efetuada a ruptura da ligação Te–Te do volumoso ditelureto de di(2,4,6-tri-*i*-propilfenila) com iodo em THF. A seguinte etapa foi a adição de uma solução de $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{I}]$ em THF. Após concentração da solução e recristalização do produto em CH_2Cl_2 , foi obtido o aduto estável $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ [2,4,6\text{-}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2]^-$ com um rendimento de 87 %.



Esquema 8. Obtenção do $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ [2,4,6\text{-}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2]^-$.

O produto foi caracterizado por RMN de ^1H , ^{13}C e ^{125}Te , AE, EM e IV. A determinação da estrutura cristalina foi feita por difração de raios X, como pode ser visualizado através da projeção representada na figura 8.

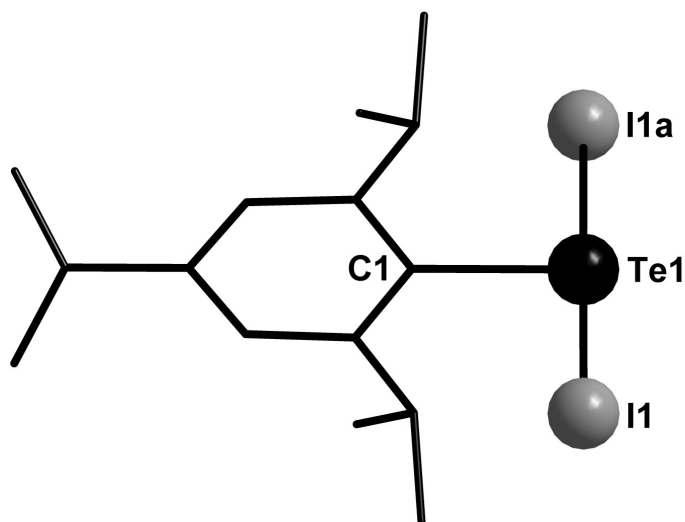
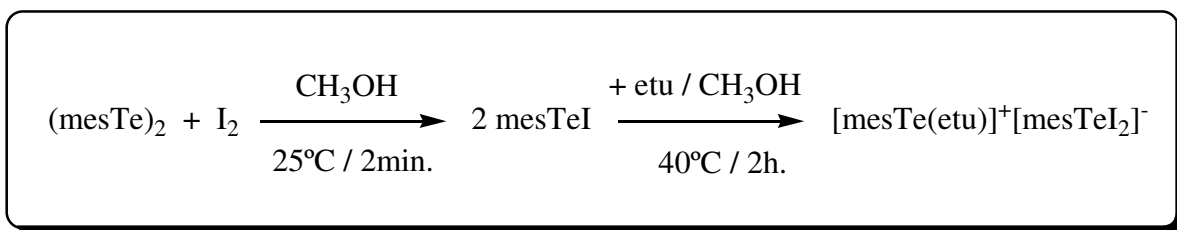


Figura 8. Projeção da estrutura do ânion $[2,4,6-(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeI}_2]^-$. Operação de simetria utilizada: $(a) = -x, y, \frac{1}{2}-z$.

A geometria do átomo de telúrio se apresenta também em forma de “T”, com o ângulo I1-Te1-I1^a de $179,89(4)^\circ$. As distâncias Te-I correspondem a $2,958(1) \text{ \AA}$. Essas ligações são mais longas que a soma dos raios covalentes ($2,67 \text{ \AA}$), porém estão dentro do intervalo da soma dos raios de van der Waals para estes dois átomos ($4,35 \text{ \AA}$).⁷

Em 2006, Lang e colaboradores³⁵ informaram a síntese e análise estrutural do composto $[\text{mesTe}(\text{etu})]^+[\text{mesTeI}_2]^-$, figura 9, onde: mes = mesitil e etu = etilenotiouréia.

Este composto foi obtido a partir da reação do ditelureto de dimesitila, $(\text{mesTe})_2$ com iodo, seguida pela adição de etilenotiouréia (esquema 9), e caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , AE e IV, sua estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X.



Esquema 9. Obtenção do $[\text{mesTe}(\text{etu})]^+[\text{mesTeI}_2]^-$.

Analisando os dados cristalográficos do complexo $[\text{mesTe}(\text{etu})]^+[\text{mesTeI}_2]^-$ os autores observaram uma forte interação entre o Te2 do cátion $[\text{mesTe}(\text{etu})]^+$ e o I1 do ânion $[\text{mesTeI}_2]^-$, com distância de interação de 3,3163(6) Å. Esta distância é significativamente menor que a soma dos raios de van der Waals para esses átomos (4,35 Å).⁷ As ligações Te1–I1 e Te1–I2 apresentam comprimentos de 3,0125(8) Å e 2,9189(8) Å, respectivamente. O ângulo formado entre as ligações S1–Te2...I1 é de 172,94(5)°, admitindo-se assim que este átomo de telúrio apresenta geometria em forma de “T”. Essa geometria também é observada para o Te1, visto que o ângulo de ligação I1–Te1–I2 é quase linear [176,09(2)°], e a interação entre Te1 e o centróide do anel mesitil é fraca, com distância de 3,762 Å.

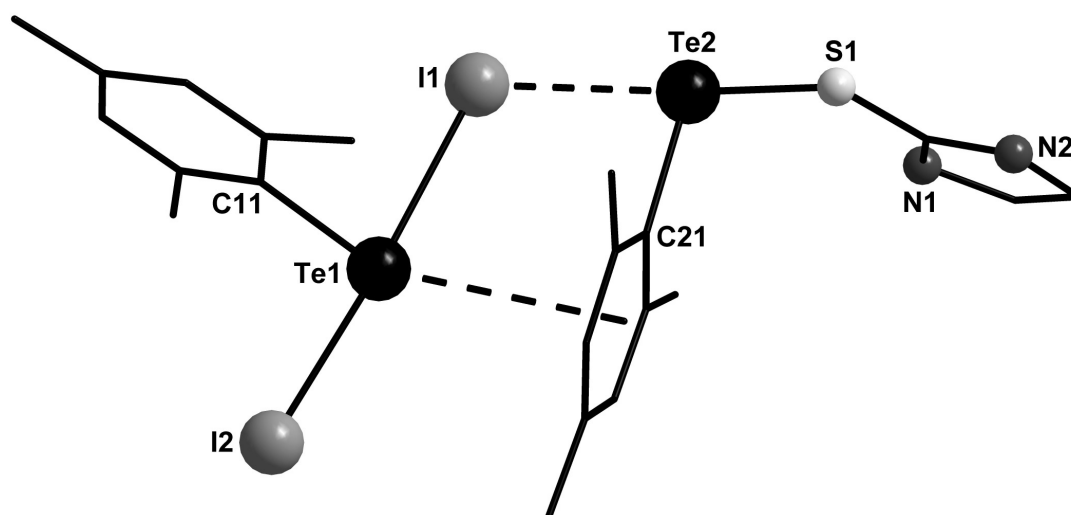
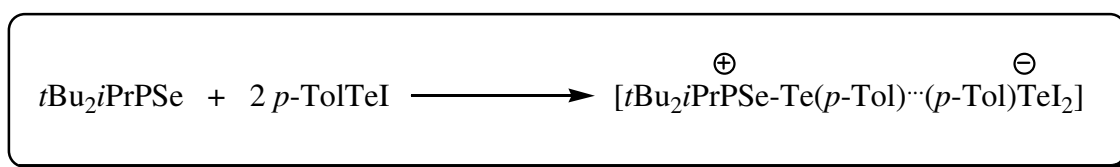


Figura 9. Projeção da estrutura do composto $[\text{mesTe}(\text{etu})]^+[\text{mesTeI}_2]^-$.³⁵

Recentemente Hrib e colaboradores³⁶ relataram a síntese e caracterização estrutural de dois novos compostos pertencentes a essa classe: $\{(t\text{Bu}_2i\text{PrPSeTe-}p\text{-Tol})^+ [p\text{-TolTeI}_2]^- \}$ (figura 10) e $\{(\text{Ph}_3\text{Te})_4^+(\text{I})_2^- [\text{mesTeI}_2]_2^- \}$ (figura 11). Os procedimentos sintéticos encontram-se resumidos nos esquemas 10 e 11, respectivamente.



Esquema 10. Obtenção do $\{(t\text{Bu}_2i\text{PrPSeTe-}p\text{-Tol})^+ [p\text{-TolTeI}_2]^- \}$.

Observa-se neste composto a existência de uma incomum interação $\text{Te}\cdots\text{Te}$ envolvendo os átomos de Te1 e Te2, com distância de 3,179(2) Å, valor este superior à soma dos raios covalentes (2,74 Å) previstos por Pauling, contudo, bem inferiores à soma dos raios de van der Waals (4,40 Å). O ângulo praticamente linear formado entre $\text{Se1}-\text{Te1}-\text{Te2}$ {176,14(1)°} e a geometria não planar do Te2 sugere que o Te2 é o doador e o Te1 o receptor, em uma interação fraca do tipo ânion-cátion ($n\rightarrow\sigma^*$).

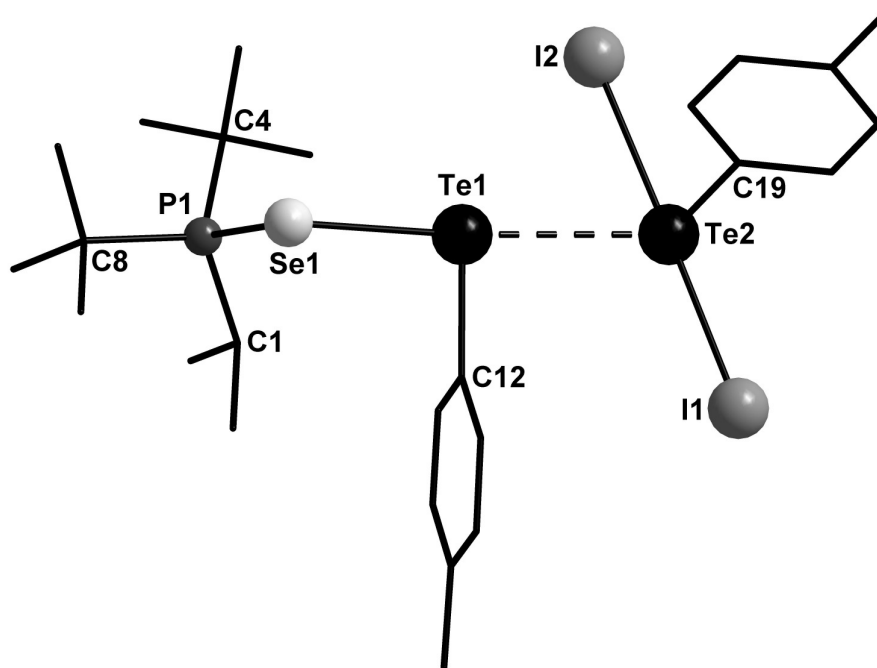
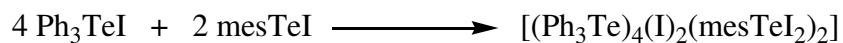


Figura 10. Estrutura molecular do $\{(t\text{Bu}_2i\text{PrPSeTe-}p\text{-Tol})^+[p\text{-TolTeI}_2]^- \}$.

Para o $\{(\text{Ph}_3\text{Te})_4^+(\text{I})_2^-[\text{mesTeI}_2]_2^-\}$ observa-se a presença de átomos de telúrio em estados de oxidação mistos, Te(IV) para o cátion Ph_3Te^+ e Te(II) nas unidades aniônicas $[\text{mesTeI}_2]_2^-$. Estas unidades estão conectadas através de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ [$\text{I}_2\cdots\text{Te}_2 = 3,788(1)$ Å e $\text{I}_2\cdots\text{Te}_3 = 3,639(6)$ Å]. O balanceamento de cargas deste complexo é completado pela presença de dois iodetos, estes ânions I^- estão conectados a três unidades catiônicas [$\text{I}_3\cdots\text{Te}_2 = 3,617(6)$ Å, $\text{I}_3\cdots\text{Te}_3 = 3,699(2)$ Å e $\text{I}_3^a\cdots\text{Te}_3 = 3,750(3)$ Å].



Esquema 11. Obtenção do $\{(\text{Ph}_3\text{Te})_4^+(\text{I})_2^-[\text{mesTeI}_2]_2^-\}$.

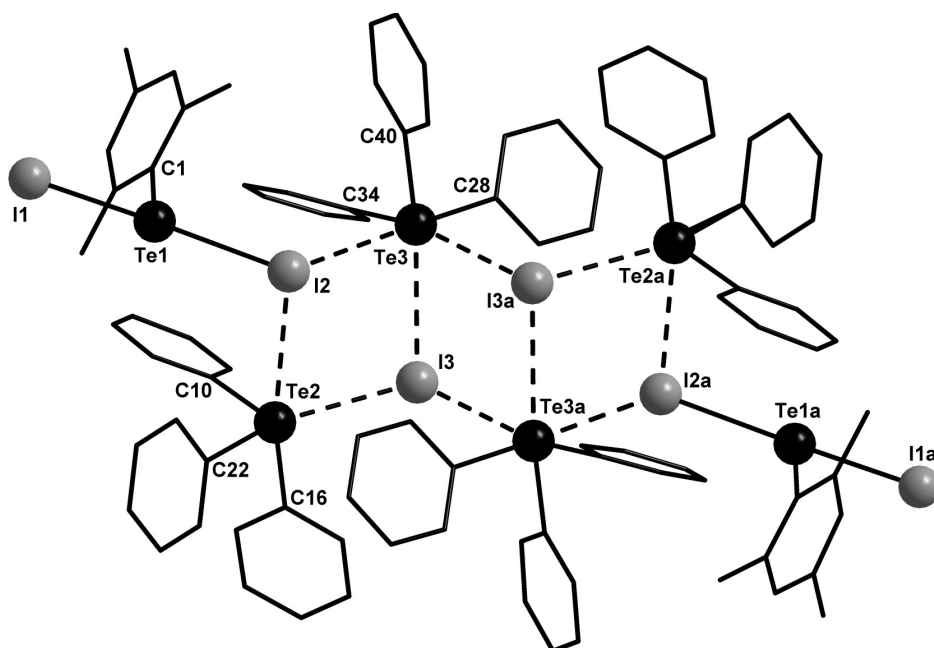
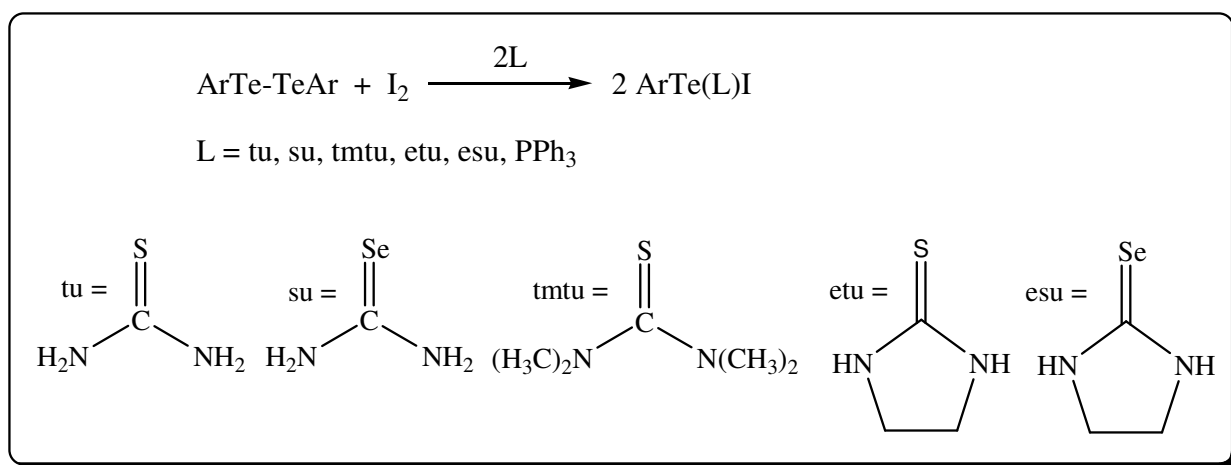


Figura 11. Projeção da estrutura do composto $\{(\text{Ph}_3\text{Te})_4(\text{I})_2[\text{mesTeI}_2]_2\}$. Operação de simetria utilizada: (a) = $1-x, -y, -z$.

3.2.3. Iodetos de Organitelurenila Te(II) Estabilizados por Ligantes Auxiliares Externos, RTe(L)I .

Nesta classe de compostos, o átomo de telúrio está coordenado com grupamentos doadores de pares de elétrons previamente incorporados na molécula. A maioria dos compostos pertencentes a essa classe são estabilizados por ligantes auxiliares que atuam como bases de Lewis, como observado no esquema 12.



Esquema 12. Obtenção de derivados de Te(II) estabilizados por bases de Lewis.

Utilizando desta metodologia, Vikane e colaboradores³⁷ sintetizaram o PhTe(etu)I, onde etu = etilenotiouréia (figura 12). A geometria do átomo de telúrio se apresenta também em forma de “T”, com o ângulo I1–Te1–S1 de 175,89(0)°. A distância da ligação Te1–I1 corresponde a 3,003(0) Å. Esta ligação é mais longa que a soma dos raios covalentes (2,67 Å), porém está dentro do intervalo da soma dos raios de van der Waals para estes dois átomos (4,35 Å).⁷ A ligação Te1–S1 apresenta um comprimento de 2,614(0) Å.

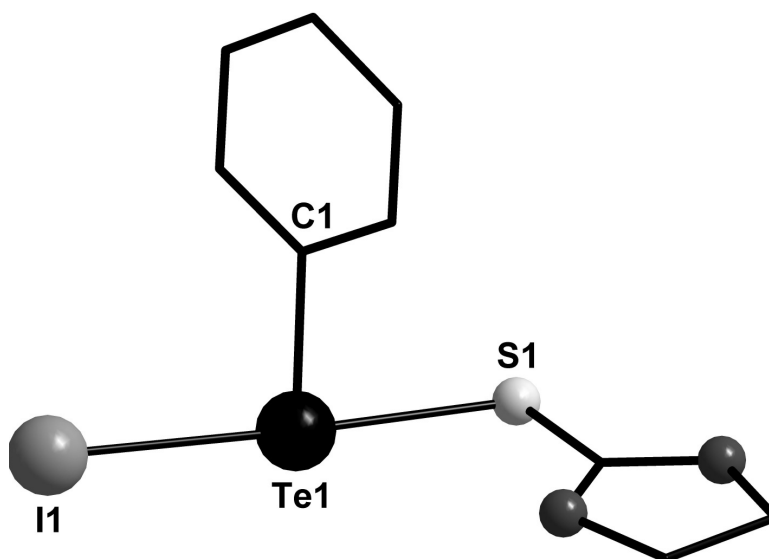


Figura 12. Projeção da estrutura do composto PhTe(etu)I.

Posteriormente, Godfrey e colaboradores³⁸ sintetizaram o Ph₃PTe(Ph)I, através da reação da trifenilfosfina com o iodeto de feniltelurenila [PhTeI]₄, em éter etílico. Monocristais adequados para análise de difração de raios X foram obtidos por recristalização em uma mistura de Et₂O/CH₂Cl₂ (1/1). A estrutura molecular desse composto está representada na figura 13.

Com a análise de sua estrutura cristalina, os autores relatam uma transferência de carga (CT) neste complexo, similar ao análogo [(Ph)₃P⋯I–I]. A distância Te–I é de 3,093(26) Å, inferior à soma dos raios de van der Waals (4,35 Å) e está próxima à distância I–I de 3,142 Å, observada para o [(Ph)₃P⋯I–I]. A semelhança entre estes compostos pode ser observada em solução nos espectros de RMN ³¹P{¹H}. O [(Ph)₃P⋯I–I] se ioniza em solução de CDCl₃ produzindo espécies iônicas (PPh₃PI)⁺[I⁻] com δ-³¹P de 41 ppm, já para o Ph₃PTe(Ph)I, a análise de RMN ³¹P{¹H} mostrou um pico

deslocado pra um campo mais alto, em $\delta^{-31}\text{P}$ de 26,9 ppm. Os satélites do ^{125}Te não foram observados para este composto. Mesmo assim, os autores sugerem que o $\text{Ph}_3\text{PTe}(\text{Ph})\text{I}$ mantém sua estrutura em solução como a existente no estado sólido.

A natureza de transferência de carga deste complexo no estado sólido é evidenciada pela geometria de coordenação do átomo de telúrio em forma de “T”, com ângulo C1–Te1–P1 de $91,0(2)^\circ$ e C1–Te1–I1 de $89,2(2)^\circ$, e pelo ângulo praticamente linear entre P1–Te1–I1 de $179,45(5)^\circ$.

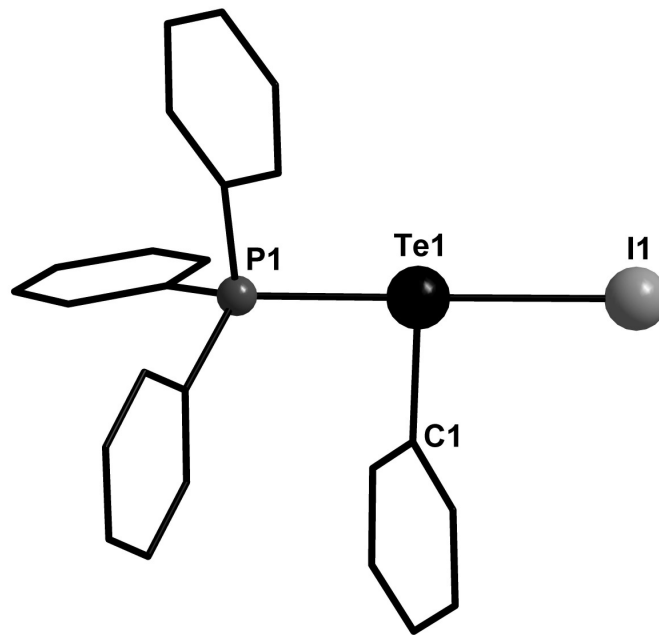
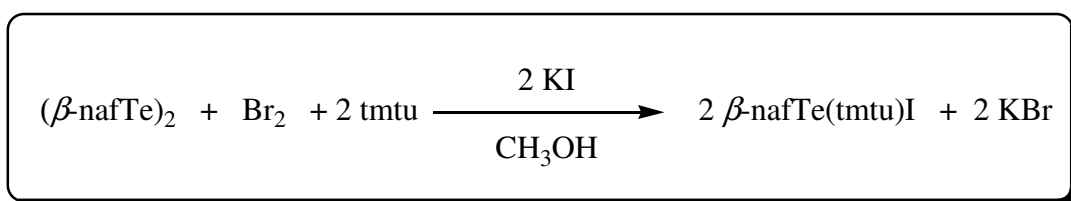


Figura 13. Estrutura molecular do complexo $\text{Ph}_3\text{PTe}(\text{Ph})\text{I}$.

Em 2006, Zukerman-Schpector e colaboradores³⁹ relataram a síntese e análise estrutural do composto neutro $\beta\text{-nafTe}(\text{tmtu})\text{I}$ (tmtu = N,N,N',N'-tetrametiltiouréia; mes = mesitol).

Este composto foi obtido através da reação do respectivo ditelureto, com bromo e solução de tetrametiltiouréia, em metanol, e posterior troca de halogênio com iodeto de potássio (esquema 13).



Esquema 13. Obtenção do $\beta\text{-nafTe}(\text{tmtu})\text{I}$.

Neste complexo, a quarta posição de coordenação do átomo de telúrio, *trans* ao grupo orgânico naftila, está ocupada por um átomo de iodo de uma molécula adjacente (Figura 14). A distância da interação $\text{Te}\cdots\text{I}^a$ é de 3,774(9) Å e o ângulo $\text{C1}-\text{Te1}\cdots\text{I}^a$ é de 164,28(9)°. Os outros ângulos, nos quais o átomo I^a está envolvido, são $\text{I}-\text{Te}\cdots\text{I}^a$ [93,90(1)°] e $\text{S}-\text{Te}\cdots\text{I}^a$ [87,19(2)°].

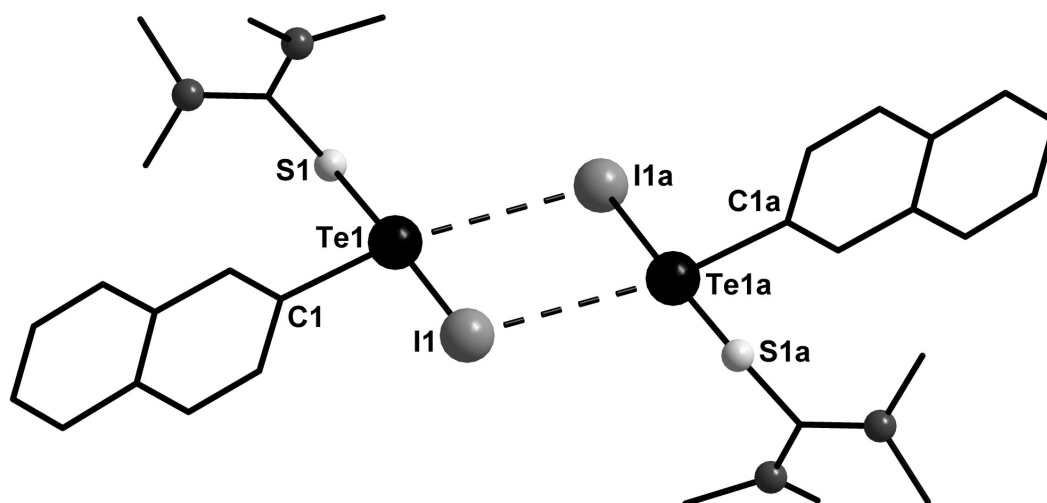
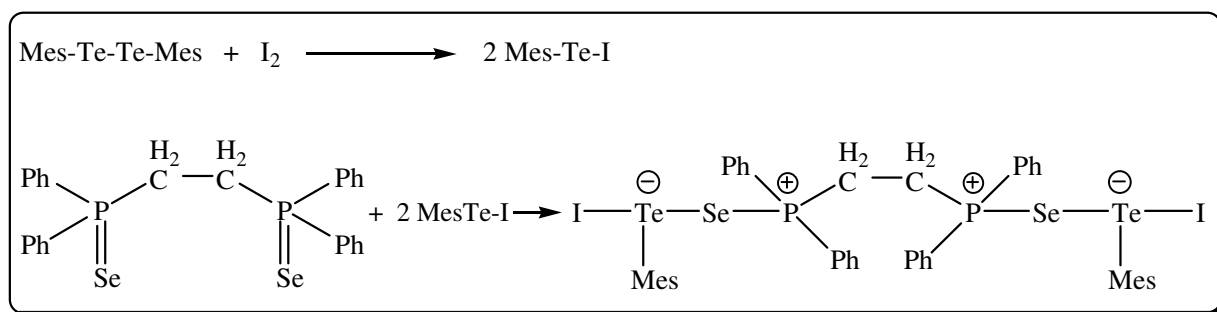


Figura 14. Projeção da estrutura do composto $\beta\text{-nafTe(tmtu)I}$, demonstrando as ligações secundárias ($\text{Te}\cdots\text{I}$) com uma molécula adjacente. Operação de simetria utilizada: (a) = $-x, -y, 1-z$.

Recentemente, du Mont e colaboradores⁴⁰ relataram a síntese do $\text{dppeSe}_2(\text{Te(I)mes})_2$ {dppe = bis(difenilfosfanil)etano}, seguindo a metodologia descrita no esquema 14.



Esquema 14. Obtenção do $\text{dppeSe}_2(\text{Te(I)mes})_2$.

A análise dos dados cristalográficos demonstra o caráter de ligante bidentado do dppeSe_2 , conectando duas unidades mesTeI através de uma interação praticamente linear Se-Te-I , conforme mostrado na figura 15. As distâncias das ligações Se-Te e Te-I estão de acordo com o modelo de ligação $3c-4e$ ($10\text{-Te-}3$), onde ambas apresentam uma ordem de ligação próxima a 0,5.

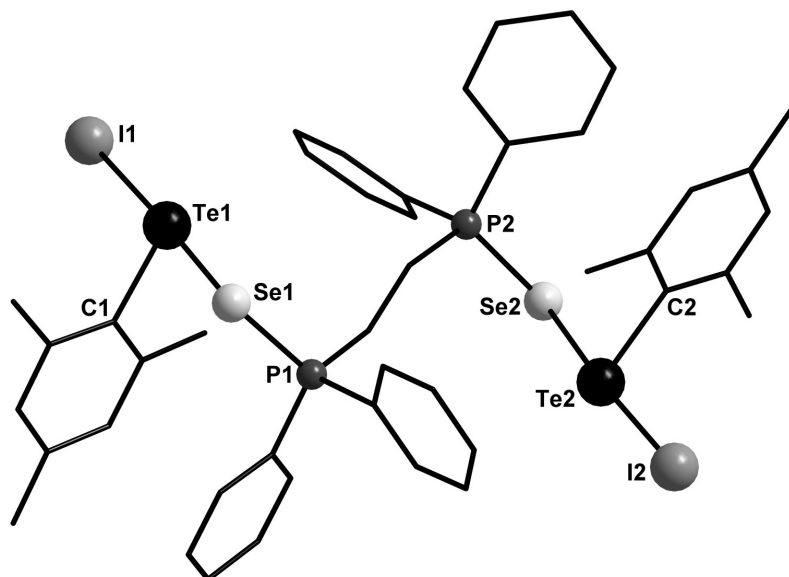
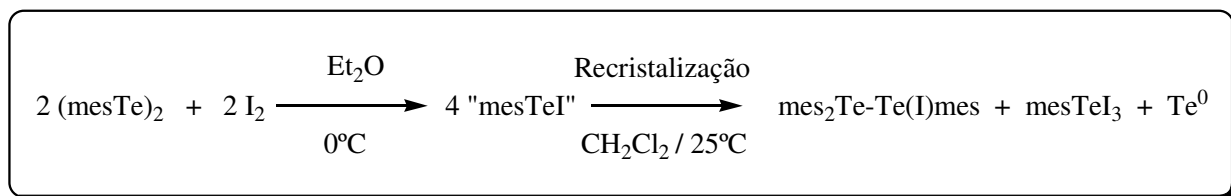


Figura 15. Projeção da estrutura do composto $\text{dppeSe}_2(\text{Te(I)mes})_2$.

A maioria dos iodetos de ariltelurenila são estabilizados por bases de Lewis, com ligantes externos contendo S ou Se. Porém, Lang e colaboradores⁴¹ relataram a síntese do $\text{mes}_2\text{Te-Te(I)mes}$, onde $\text{mes} = 2,4,6\text{-trimetilfenil}$ (figura 16), este composto é o primeiro exemplo de um iodeto de ariltelurenila estabilizado via ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{Te}$. O mecanismo para a síntese deste composto envolve uma reação de desproporcionamento do mesTeI , conforme elucidado no esquema 15.



Esquema 15. Obtenção do $\text{mes}_2\text{Te-Te(I)mes}$.

Esse composto foi considerado pelos autores como um iodeto de mesitiltelurenila estabilizado por um teluroéter, via ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{Te}$ de $3,283(15) \text{ \AA}$. O ângulo

formado entre os fragmentos I1–Te1...Te2 é $166,72(3)^\circ$. Observando o ângulo formado entre C11–Te1–I1 de $93,08(16)^\circ$ e a distância Te1–I1 de $2,814(14) \text{ \AA}$, percebe-se que realmente são valores semelhantes aos observados para os iodetos de organitellurenila, descritos na tabela 2, página 15.

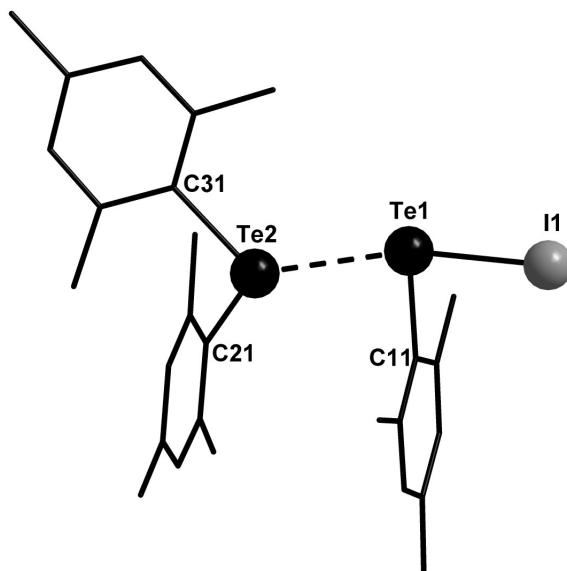


Figura 16. Estrutura molecular do $\text{mes}_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes}$.

Utilizando uma metodologia semelhante à usada por Lang, descrita anteriormente, Copolovici e colaboradores⁴² sintetizaram o $\{(\text{mes}_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes})(\text{mesTeI})\}$ (figura 17). A análise de difração de raios X revelou que este composto apresenta uma unidade mesTeI a mais que o composto $\text{mes}_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes}$ obtido por Lang. Esse comportamento foi justificado pelos autores, pelas diferenças nas estequiometrias reacionais.

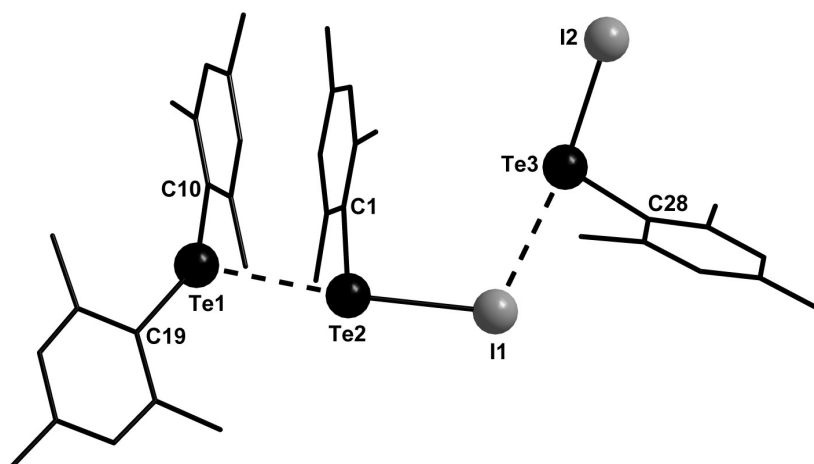


Figura 17. Estrutura molecular do $\{(\text{mes}_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes})(\text{mesTeI})\}$.

A ligação secundária Te1...Te2 para este composto apresenta uma distância de 3,061(8) Å, um pouco inferior à observada para o mes₂Te–Te(I)mes [3,283(15) Å], e o ângulo entre Te1...Te2–I1 é de 171,90(3)°, mais linear que aquele observado para o composto anterior. Observa-se também a presença de uma segunda ligação secundária, envolvendo os átomos de I1 e Te3, com distância de 3,316(1) Å.

3.2.4. Iodetos de Organitелurenila Te(II), Estabilizados via Coordenação Intramolecular Te←Y, R(Y)TeI.

O procedimento mais efetivo para incrementar a estabilidade dos iodetos de organitелurenila, bem como, de outros derivados de telurenila, envolve a introdução prévia, na posição *orto* relativa ao grupo funcional Te–I, de substituintes capazes de formar ligações intramoleculares com o átomo de telúrio, do tipo Te←Y. A presença destas ligações aumenta consideravelmente a estabilidade térmica dos derivados orgânicos de telúrio e permite o acesso a uma nova classe de compostos de organotelúrio, uma vez que eles são úteis na química orgânica preparativa e na química de heterociclos contendo telúrio.

O primeiro exemplo de compostos pertencentes a essa classe foi sintetizado por Sadekov e colaboradores⁴³ (figura 18), através da reação do ditelureto de *o*-3-iodopropionilfenila com iodo elementar. Observa-se que ocorreu a ruptura da ligação Te–Te do ditelureto formando o monoiodeto, o qual foi estabilizado através da coordenação Te←O, com uma distância de 2,369(6) Å. Devido a essa forte ligação intermolecular, a geometria de coordenação do átomo de telúrio é em forma de “T”.

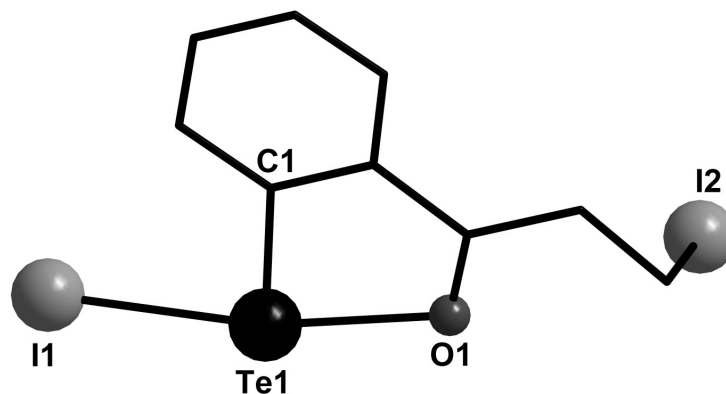


Figura 18. Estrutura molecular do iodeto de *o*-3-iodopropionilfenilatelurenila.

Em 1995, Singh e colaboradores⁴⁴ relataram a síntese e caracterização estrutural do iodeto de *o*-dimetilaminometilfeniltelurenila (figura 19), que possui na sua constituição, um átomo de nitrogênio com hibridização sp^3 . A configuração do átomo de telúrio em forma de “T” pode ser descrita com base no modelo de Arduengo e colaboradores como sendo 10–Te–3.²⁴

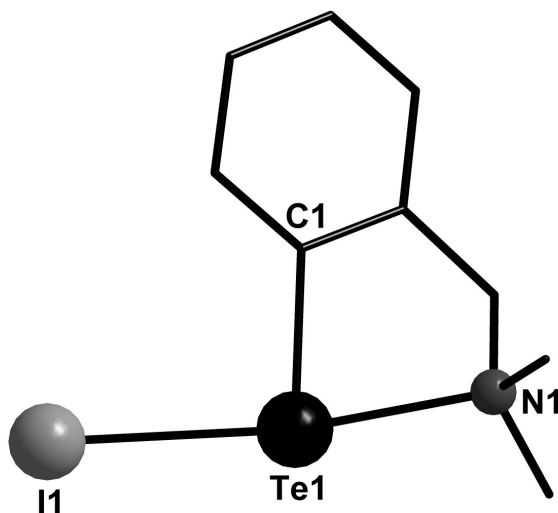


Figura 19. Estrutura molecular do iodeto de *o*-dimetilaminometilfeniltelurenila.

Posteriormente, Hamor e colaboradores⁴⁵ sintetizaram o iodeto de 2-(2-piridil)feniltelurenila (figura 20), no qual, o átomo de nitrogênio apresenta uma hibridização sp^2 . Esse composto apresenta um especial interesse, uma vez que, devido à sua geometria mais rígida e planar, a coordenação intramolecular ($Te \leftarrow N$) é facilitada.

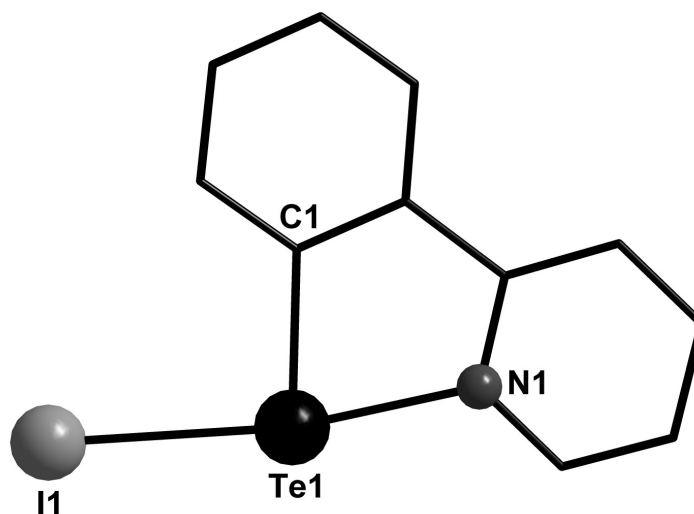


Figura 20. Estrutura molecular do iodeto de 2-(2-piridil)feniltelurenila.

Em 1997, Majeed e colaboradores⁴⁶ relataram a síntese e caracterização estrutural de um novo exemplar dessa classe de complexo, o iodeto de 2-fenilazofeniltelurenila (figura 21), onde novamente o átomo de nitrogênio apresenta uma hibridização sp^2 .

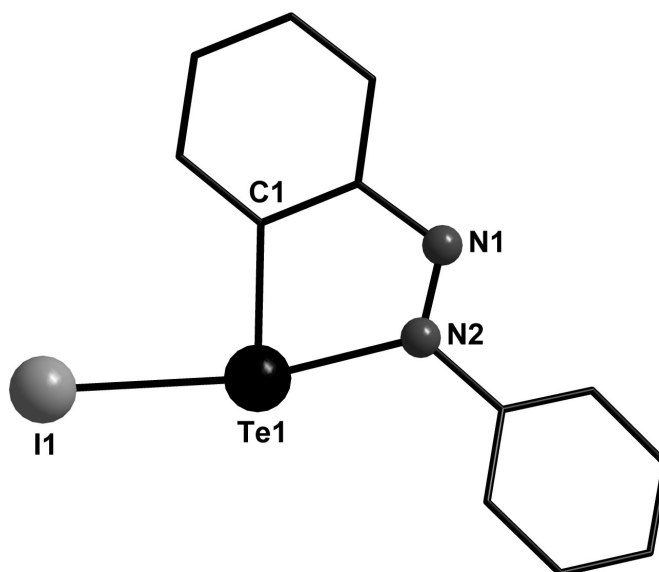


Figura 21. Estrutura molecular do iodeto de 2-fenilazofeniltelurenila.

Os comprimentos das ligações intramoleculares $\text{Te} \leftarrow \text{N}$ estão na faixa de 2,252(4) Å – 2,367(4) Å e são muito menores que a soma dos raios de van der Waals dos elementos (3,70 Å para Te e N), aproximando-se aos comprimentos usual das ligações covalentes normais.

A troca de um átomo de nitrogênio com hibridização sp^2 por um átomo de nitrogênio com hibridização sp^3 enfraquece notavelmente a coordenação intramolecular, o que provoca um aumento no comprimento da ligação $\text{Te}-\text{N}$. Como exemplo, nota-se a diferença nas distâncias de ligação destes três últimos compostos descritos, mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Distâncias de ligação $\text{Te}-\text{N}$ e $\text{Te}-\text{I}$ em alguns monoiodetos de organiltelurenila estabilizados por ligações intramoleculares $\text{Te} \leftarrow \text{N}$.

Figura	Hibrid. do N	$\angle \text{N}-\text{Te}-\text{I}$	$d \text{ Te}-\text{N}/ \text{Å}$	$d \text{ Te}-\text{I}/ \text{Å}$	Referência
19	sp^3	172,19(9)	2,367(4)	2,898(1)	44
20	sp^2	170,65(2)	2,268(7)	2,916(3)	45
21	sp^2	169,10(2)	2,252(2)	2,876(3)	46

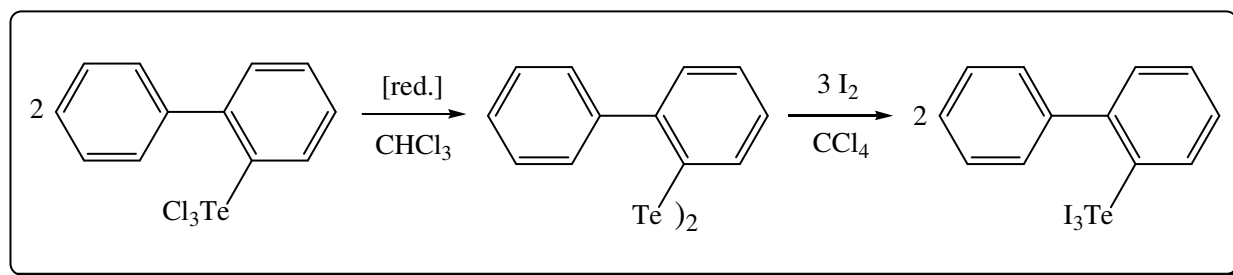
3.3. Iodetos de Organitelenila Contendo Telúrio (IV).

Estudos recentes relacionados à química estrutural de iodetos de organitelenila Te(IV), têm revelado muitas particularidades a respeito de efeitos de ligações secundárias. Na maioria dos compostos pertencentes a essa classe observa-se a ocorrência de ligações secundárias de natureza *intra* ou *intermoleculares* entre os átomos de telúrio e iodo. Essa capacidade de poder realizar diferentes tipos de ligações secundárias vem a conferir um caráter tectônico para esses compostos, pois implicam diferentes arranjos estruturais.

A classe dos iodetos de organitelenila contendo telúrio(IV) pode ser dividida em três subclasses: $R\text{TeI}_3$, $Q^+[\text{RTeI}_4]^-$ e $R_2\text{TeI}_2$.

3.3.1. Tri-iodetos de Organitelenila Te(IV), $R\text{TeI}_3$.

Em 1976 foi apresentado na literatura o primeiro estudo relacionado a compostos tipo $R\text{TeI}_3$, os quais foram utilizados na parte inicial de uma investigação sobre a estrutura molecular e os arranjos das ligações intermoleculares presentes nos tri-iodetos de organotelúrio(IV). Desta maneira, o tri-iodeto de 2-bifenililtelenila foi sintetizado usando a rota descrita no esquema 16.⁴⁷



Esquema 16. Síntese do tri-iodeto de 2-bifenililtelenila.

Esse composto apresenta uma geometria molecular em forma de gangorra (figura 22), com um átomo de telúrio em um arranjo eletrônico bipiramidal trigonal, onde as posições axiais estão ocupadas pelos átomos I1 e I3, enquanto que C1, I2 e o par de elétrons livre, ocupam as posições equatoriais.

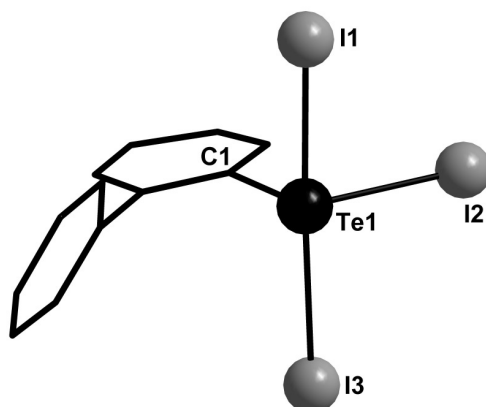


Figura 22. Estrutura molecular de RTeI₃ (R = 2-bifenilil).

Posteriormente, Bird e colaboradores⁴⁸ descreveram a estrutura cristalina e molecular do (4-MeOPh)TeI₃ (figura 23), obtido pela oxidação do ditelureto de diorganila com iodo elementar. Neste composto observa-se a associação de duas unidades diméricas, e o grupamento orgânico encontra-se na forma *cis*. Os poliedros de coordenação formados pelos átomos de telúrio apresentam a forma de um octaedro levemente distorcido, devido à presença de ligações secundárias Te...I. As interações que ocorrem dentro da unidade assimétrica apresentam distâncias bem mais curtas [Te1...I4 = 3,192(2) Å e Te2...I3 = 3,147(3) Å] que as observadas entre o dímero e a unidade vizinha [Te1...I6^a = 3,874(6) Å e I4...Te2^a = 3,779(6) Å].

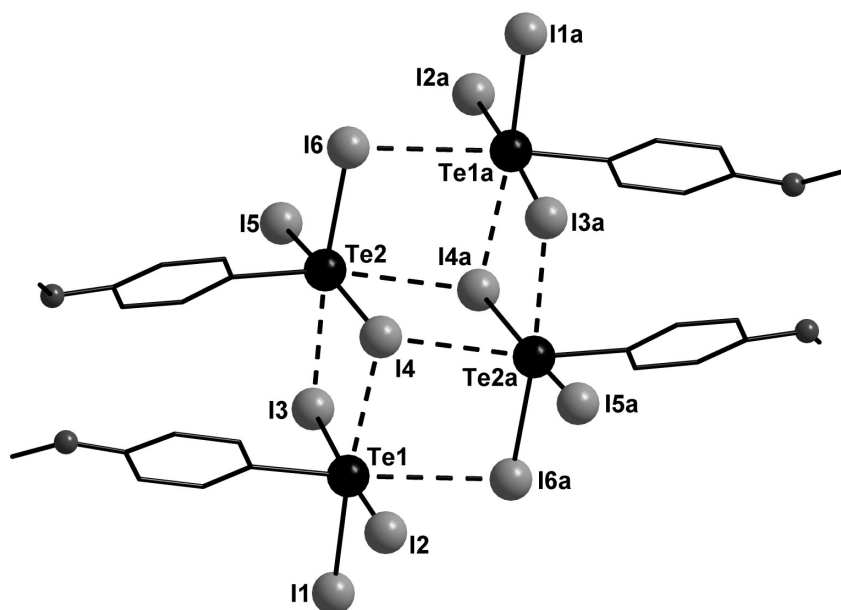


Figura 23. Estrutura molecular do (4-MeOPh)TeI₃. Operação de simetria utilizada: (a) = 1-x, -y, 1-z.

Apenas em 1984, Alcock e Harrison⁴⁹ obtiveram o tri-iodeto de feniltelurenila, PhTeI_3 , através da oxidação do $(\text{PhTe})_2$ com I_2 em solução de CHCl_3 a 50°C . Duas variações estruturais foram obtidas via recristalização do PhTeI_3 , a forma *cis*- PhTeI_3 e a *trans*- PhTeI_3 . Essas variações ocorreram em virtude da utilização de diferentes processos de recristalização. A definição *cis* e *trans*, refere-se aos grupamentos fenila estarem ou não no mesmo lado em relação ao plano formado pela unidade Te_2I_6 . Essa unidade envolve a formação de dímeros centrossimétricos, conforme mostrado nas figuras 24 e 25.

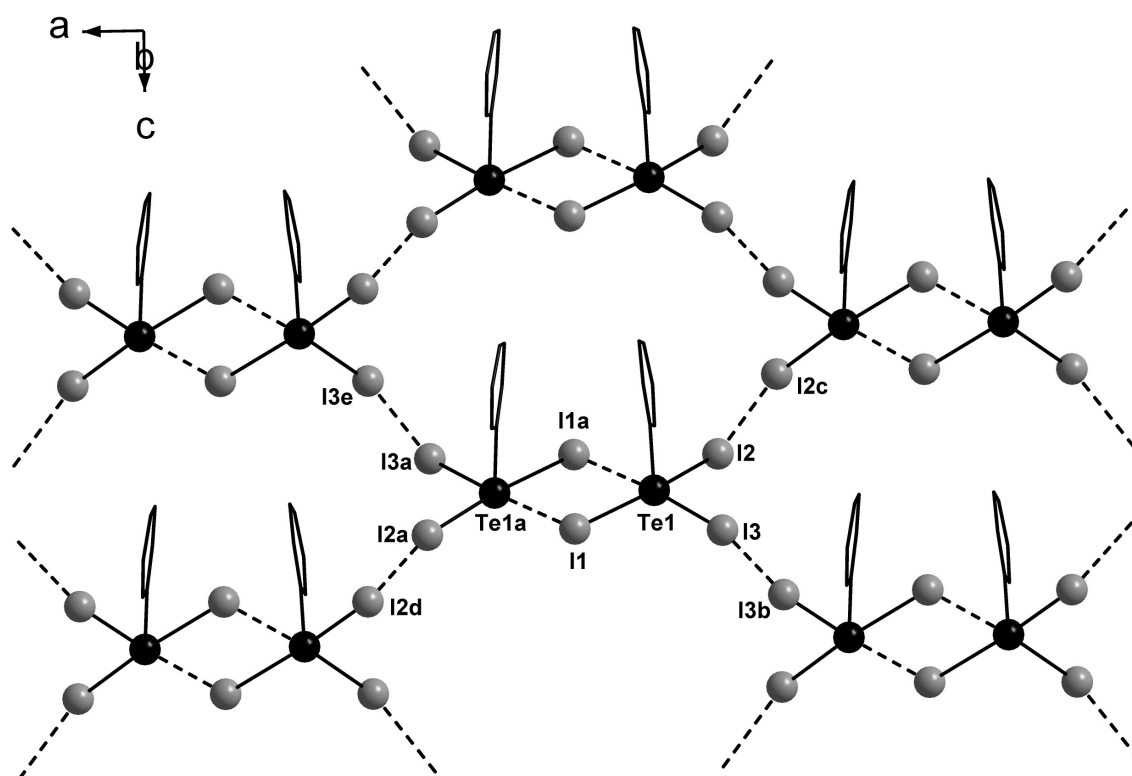


Figura 24. Estrutura molecular do *cis*- PhTeI_3 enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$ presentes na estrutura supramolecular bidimensional estendida ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *c*. Operações de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (*a*) = $1-x, y, z$; (*b*) = $1/2-x, 1/2-y, 1/2+z$; (*c*) = $1/2-x, 1/2-y, -1/2+z$; (*d*) = $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; (*e*) = $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$.

No composto *cis*- PhTeI_3 observa-se a associação das unidades em dímeros que se conectam por ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$, com distâncias de: $\text{Te}\cdots\text{I}^a = 3,179(0) \text{ \AA}$ e $\text{Te}^a\cdots\text{I} = 3,152(0) \text{ \AA}$. Essas ligações encontram-se dentro do previsto para o somatório dos raios de van der Waals para esses átomos ($4,35 \text{ \AA}$). Observa-se que esses dímeros

interagem com os vizinhos através de ligações secundárias do tipo I··I de 3,848(0) Å, que também estão dentro da faixa para ligações secundárias I··I ($R_w = 4,40$ Å). Essas ligações são responsáveis pela formação do arranjo supramolecular bidimensional que essa estrutura apresenta no estado sólido, estendido ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *c*.

Observando o comportamento estrutural da forma *trans*-PhTeI₃, figura 25, percebe-se novamente a presença de dímeros centrossimétricos, unidos por ligações secundárias Te··I de 3,285(0) Å, além de ligações secundárias I··I de 3,886(0) Å, responsáveis pelo crescimento bidimensional desta estrutura, observado no plano *bc*.

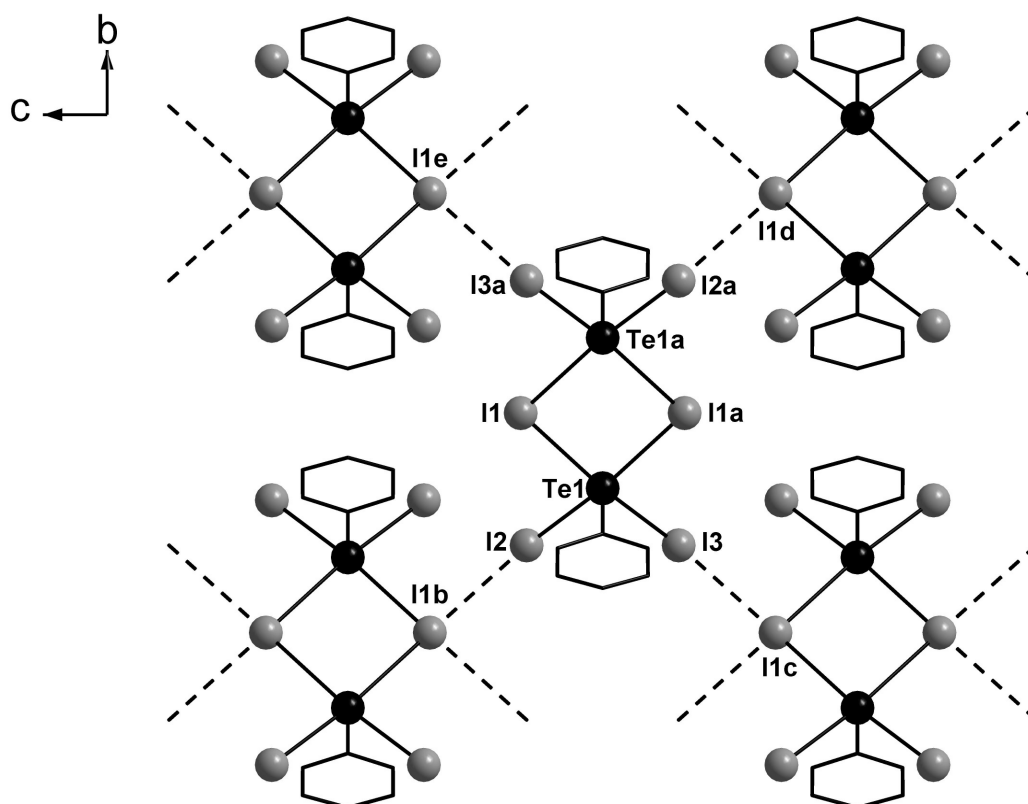


Figura 25. Projeção do composto *trans*-PhTeI₃, enfatizando as ligações secundárias Te··I e I··I presentes na estrutura supramolecular bidimensional estendida ao longo do plano cristalográfico *bc*. Operações de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = $1-x, 1-y, z$; (b) = $-1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$; (c) = $1/2-x, -1/2+y, -1/2-z$; (d) = $1/2+x, 1/2+y, -1/2-z$; (e) = $1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$.

Nestes compostos, a geometria molecular é piramidal quadrada. Porém, o arranjo eletrônico em torno do átomo de telúrio é octaédrico, devido ao par de elétrons isolado, localizado na posição axial, na direção oposta ao grupamento fenil.

Em 2002, Lang e colaboradores⁵⁰ descreveram a síntese e caracterização estrutural do α -naftTeI₃, (figura 26), sendo que a esfera de coordenação do átomo de telúrio apresenta uma geometria bipirâmide trigonal, devido às ligações secundárias Te···I de 3,871(0) Å. Observa-se também a presença de ligações secundárias I···I de 3,446(3) Å, responsáveis pela formação supramolecular, constituída por dímeros unidos em cadeias, ao longo plano cristalográfico *ac*.

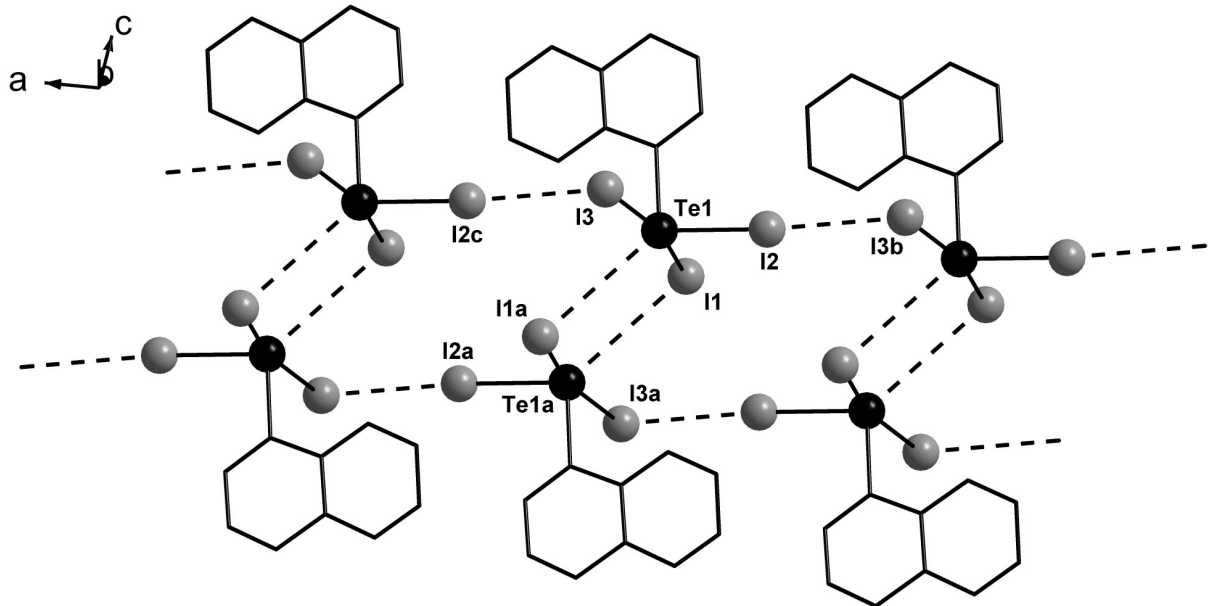


Figura 26. Projeção do α -naftTeI₃ na sua forma supramolecular, contendo ligações secundárias Te···I e I···I. Operações de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = $-x, -y, -z$; (b) = $-1+x, y, z$; (c) = $1+x, y, z$.

Posteriormente, Lang e colaboradores⁵¹, visando avaliar o comportamento estrutural de tri-iodetos de organitelurenila com grupamentos bastante volumosos, sintetizaram o (2,4,6-Ph₃C₆H₂)TeI₃ (figura 27), o qual teve a sua estrutura determinada por difração de raios X.

A geometria molecular desse composto é gangorra, com átomos de telúrio com hibridização sp^3d^2 . Porém, analisando o ambiente que envolve o átomo de telúrio observa-se a presença de ligações secundárias Te···I de 3,744(1) Å e I···I de 3,744(1) Å, responsáveis pelo crescimento unidimensional desta estrutura, ao longo do eixo cristalográfico *a*. Quando considerado essas ligações secundárias, observa-se uma geometria de coordenação octaédrica. A quinta posição deve-se a interação Te···I,

enquanto que a sexta é decorrente de uma interação de 3,888(1) Å entre o átomo de telúrio e o centróide de um dos anéis do substituinte fenila em posição *orto*. O ângulo formado entre I2–Te1–Centróide é de 171,96(3)°, distanciando um pouco da linearidade.

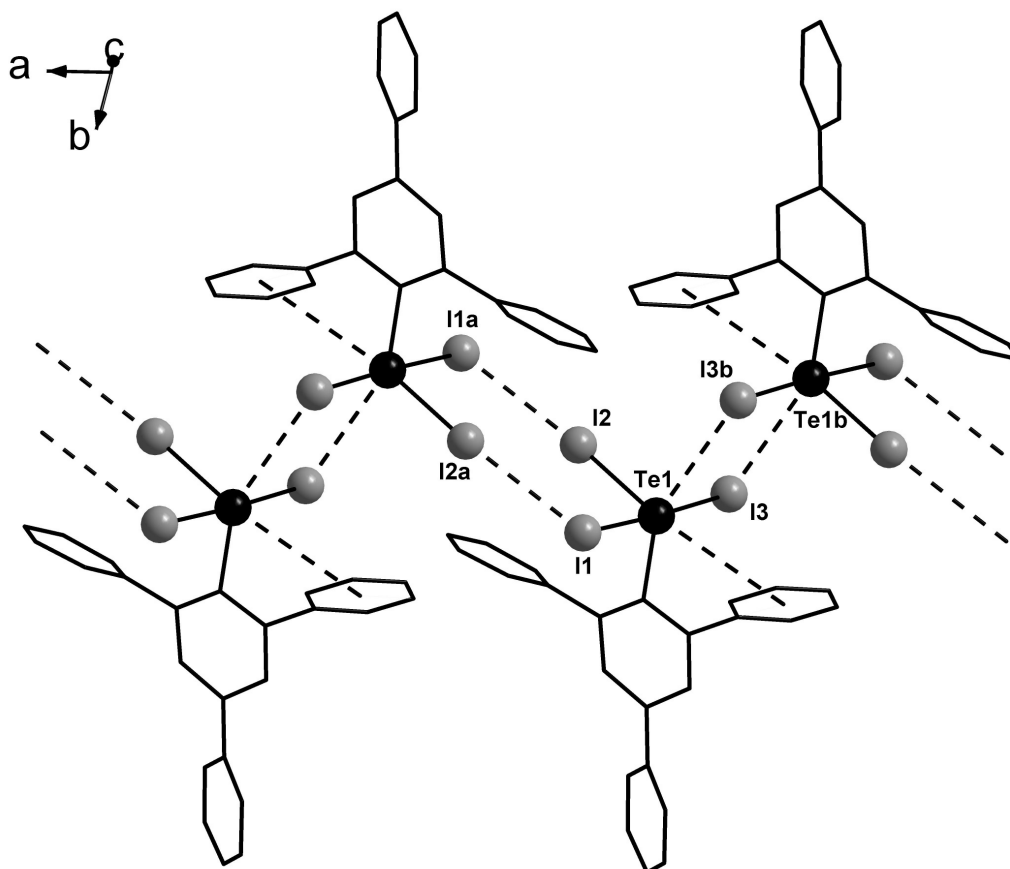


Figura 27. Projeção do composto $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{TeI}_3$, enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$, $\text{I}\cdots\text{I}$ e $\text{Te}\cdots\text{Centróide}$ presentes na estrutura supramolecular unidimensional, estendida ao longo do eixo cristalográfico a . Operações de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = $1-x, -y, 2-z$; (b) = $-x, -y, 2-z$.

Analisando o comportamento do $2,6\text{-mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI}$ (figura 6, página 14) frente a mais um equivalente de I_2 , Beckmann e colaboradores³³ visaram a síntese do $2,6\text{-mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI}_3$. No entanto, os dados cristalográficos obtidos por difração de raios X mostraram um comportamento inesperado, visto que, o composto obtido foi o $2,6\text{-mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te(I)}\cdot\text{I}_2$, com característica de complexo de transferência de carga, conforme mostrado na figura 28.

Analisado a distância da ligação I2–I3 de 3,003(1) Å, mais longa que uma ligação covalente normal I–I (soma dos raios covalentes = 2,67 Å) e o ângulo praticamente linear

formado entre Te1–I2–I3, os autores sugerem que esse composto é do tipo transferência de carga. Essa transferência de carga ocorreria via doação de um dos orbitais ligantes (σ) do fragmento contendo telúrio em direção ao orbital vazio antiligante (σ^*) do I₂.

Os comprimentos das ligações Te1–I1 e Te1–I2 são de 2,741(8) Å e 2,839(9) Å respectivamente, enquanto que as ligações secundárias Te···I apresentam uma distância de 3,684(1) Å e I···I de 3,296(9) Å.

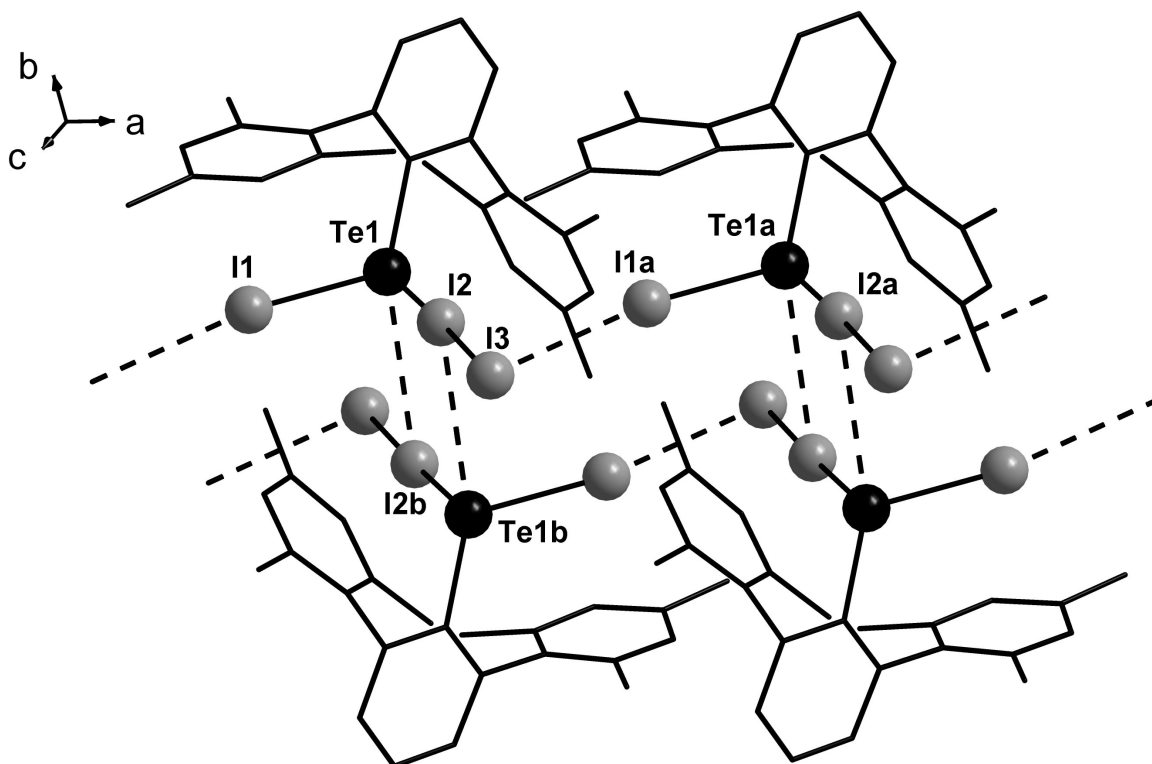


Figura 28. Projeção do composto 2,6-*mes*₂C₆H₃Te(I)·I₂, enfatizando as ligações secundárias Te···I e I···I presentes na estrutura supramolecular unidimensional, estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*. Operações de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (*a*) = 1+*x*, *y*, *z*; (*b*) = 1–*x*, –*y*, –*z*.

3.3.2. Tetraiodo-organoteluratos Te(IV), Q⁺[RTeI₄][–]

Para compostos pertencentes a essa classe, o átomo de telúrio encontra-se no estado de oxidação +IV, apresenta uma hibridização sp^3d^2 e simetria aproximada da classe C_{4v}. A geometria de coordenação primária para o átomo de telúrio no ânion [RTeI₄][–] é

piramidal quadrada com o grupamento orgânico (R) localizado em posição *trans* ao par de elétrons livre, conforme ilustra a figura 29.

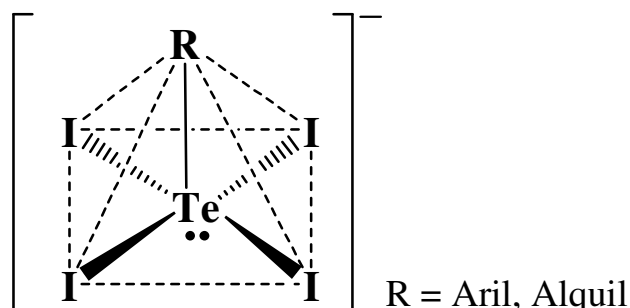


Figura 29. Geometria de coordenação para o átomo de telúrio no ânion $[R\text{TeI}_4]^-$.

O primeiro relato sobre a síntese e análise estrutural de um representante dessa classe foi descrito por Einstein e colaboradores, em 1967,⁵² e descrevia a forma β do $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2$, onde foi observado que ocorreu uma reação de redistribuição entre os grupos metilas e os íons iodetos, formando cátions $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}]^+$ e ânions $[(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]^-$, conforme mostrado na figura 30.

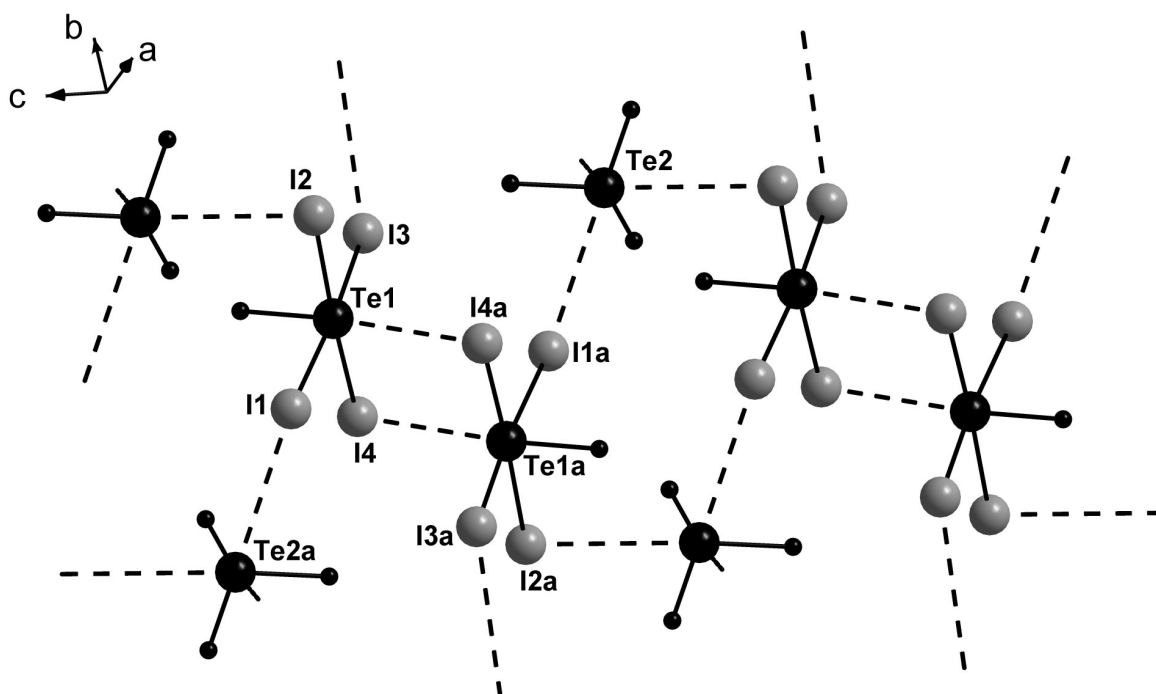
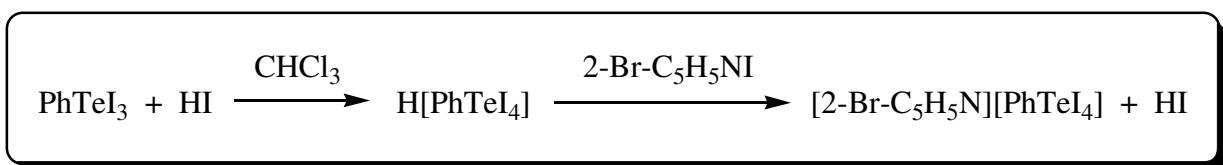


Figura 30. Projeção do arranjo estrutural de $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}][(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]$. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $(a) = -x, -y, -z$.

Nessa estrutura cada cátion $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}]^+$, com geometria piramidal, interage com três unidades aniônicas $[(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]^-$, a partir de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$, com distâncias na faixa de 3,84 – 4,00 Å. Considerando-se as três ligações covalentes C–Te e as três ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$, o átomo de telúrio encontra-se com um número de coordenação (3+3), resultando em uma geometria de coordenação octaédrica distorcida.

Os ânions $[(\text{CH}_3)\text{TeI}_4]^-$ apresentam-se na forma de dímeros centrossimétricos, unidos por ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ com distâncias de 3,88(6) Å. Os átomos de telúrio apresentam geometria octaédrica distorcida, com ligações Te–I na faixa de 2,84 – 2,98 Å.

Em 2003, Lang e colaboradores⁵³ aprofundaram as investigações a respeito da formação deste tipo de complexo e relataram a síntese do $[2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N}][\text{PhTeI}_4]$, mediante a utilização da metodologia sintética descrita no esquema 17.



Esquema 17. Síntese do $[2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N}][\text{PhTeI}_4]$.

A análise da rede supramolecular formada por unidades aniônicas $[\text{PhTeI}_4]^-$ conectadas em forma de *zig-zag* mostra a presença de ligações secundárias do tipo $\text{Te}\cdots\text{I}$ e ligações de hidrogênio $\text{I}\cdots\text{H-N}$. Para cada unidade aniônica existe um cátion 2-bromopiridônio $(2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ associado a partir de uma ligação de hidrogênio, conforme mostra a figura 31.

Os comprimentos das ligações secundárias $\text{Te1}\cdots\text{I5}$ e $\text{Te2}\cdots\text{I3}^b$ são de 3,645(2) Å e 3,774(2) Å, respectivamente. Os átomos de telúrio apresentam geometria octaédrica distorcida, com ligações Te–I na faixa de 2,871 – 2,998 Å. Esta variação nos valores das distâncias de ligação Te–I pode ser explicada pelo fato de que alguns átomos estão comprometidos com ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e ligações de hidrogênio $\text{I}\cdots\text{H-N}$.

As ligações de hidrogênio $\text{H32}\cdots\text{I2}$ e $\text{H42}\cdots\text{I6}$ apresentam comprimentos de ligação de 2,804(2) Å e 3,004(2) Å, respectivamente. Os ângulos de ligação $\text{N32-H32}\cdots\text{I2}$ e $\text{N42-H42}\cdots\text{I6}$ são de 156,42(1)° e 141,51(1)°, respectivamente.

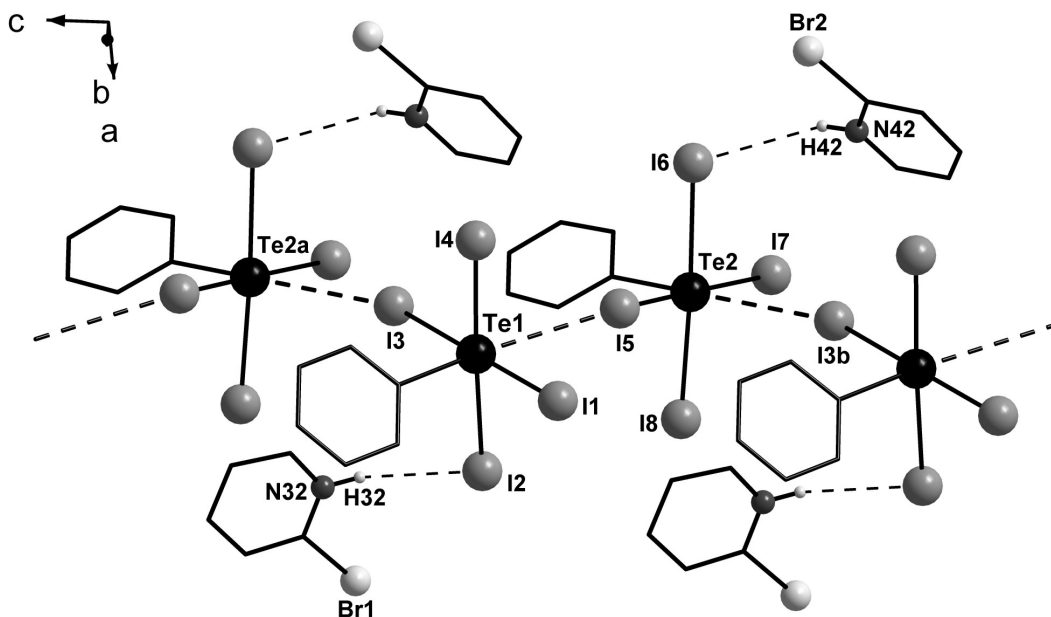
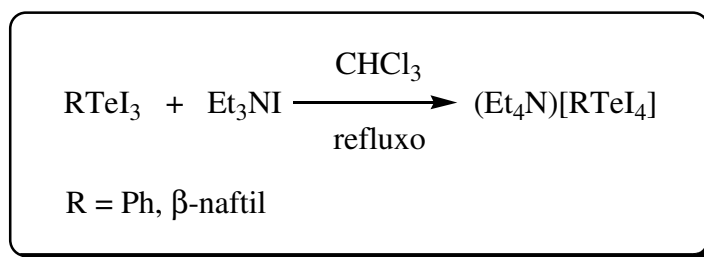


Figura 31. Projeção do arranjo estrutural de $[2\text{-Br-C}_5\text{H}_5\text{N}][\text{PhTeI}_4]$. Operação de simetria utilizada pra gerar átomos equivalentes: (a) = $1-x, -1/2+y, 1-z$; (b) = $x, y, -1+z$.

Posteriormente, Lang e colaboradores⁵⁴ relataram a síntese de mais dois representantes desta classe: o $(\text{Et}_4\text{N})[\text{PhTeI}_4]$ e o $(\text{Et}_4\text{N})[\beta\text{-naftTeI}_4]$. Esses compostos foram sintetizados através da reação direta do tri-iodeto de organiltelurenila com iodeto de tetraetilamônio, conforme mostrado no esquema 18.



Esquema 18. Síntese dos compostos $(\text{Et}_4\text{N})[\text{RTeI}_4]$.

Analisando o comportamento estrutural do composto $(\text{Et}_4\text{N})^+[\text{PhTeI}_4]^-$, figura 32, observa-se a formação de uma rede supramolecular bidimensional formada pelas unidades aniônicas $[\text{PhTeI}_4]^-$, unidas por ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ de $3,966(1) \text{ \AA}$, em forma de *zig-zag*, além de ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$ de $3,836(1) \text{ \AA}$.

Os comprimentos das ligações Te–I são bastante semelhantes: Te1–I1 = 2,934(1) Å, Te1–I2 = 2,947(1) Å, Te1–I3 = 2,925(1) Å e Te1–I4 = 2,948(1) Å. Novamente, percebe-se que ligação entre o telúrio e o átomo de iodo que não participa de ligações secundárias (I3) é um pouco mais curta que as demais.

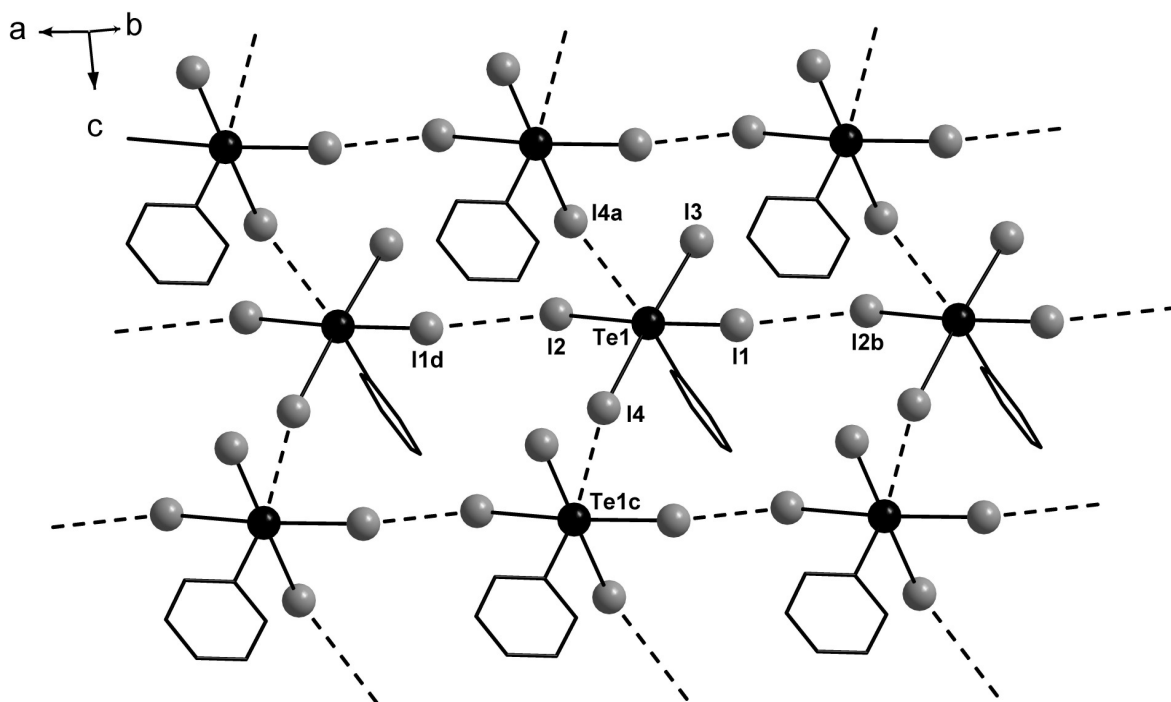


Figura 32. Estrutura do ânion $[\text{PhTeI}_4]^-$. Para fins de clareza, a parte catiônica foi omitida, assim como os átomos hidrogenoides. Operações de simetria utilizada: (a) = $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (b) = $-1+x, y, z$; (c) = $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (d) = $1+x, y, z$.

Para o composto $(\text{Et}_4\text{N})^+[\beta\text{-naftTeI}_4]^-$, quando é analisado os contatos que envolvem a organização supramolecular formada pelos ânions $[\beta\text{-naftTeI}_4]^-$ (figura 33), a situação fica um pouco diferente. As unidades aniônicas se organizam em espécies diméricas através de ligações secundárias do tipo $\text{Te}\cdots\text{I}$ de 4,157(2) Å. Essa ligação secundária leva este composto a ter uma geometria de coordenação octaédrica distorcida. Observa-se ainda a presença de ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$ de 3,953(2) Å, caracterizando esta organização como um arranjo supramolecular unidimensional, estendido ao longo da direção cristalográfica a . Os comprimentos das ligações Te–I situam-se entre 2,910(2) Å e 2,953(2) Å.

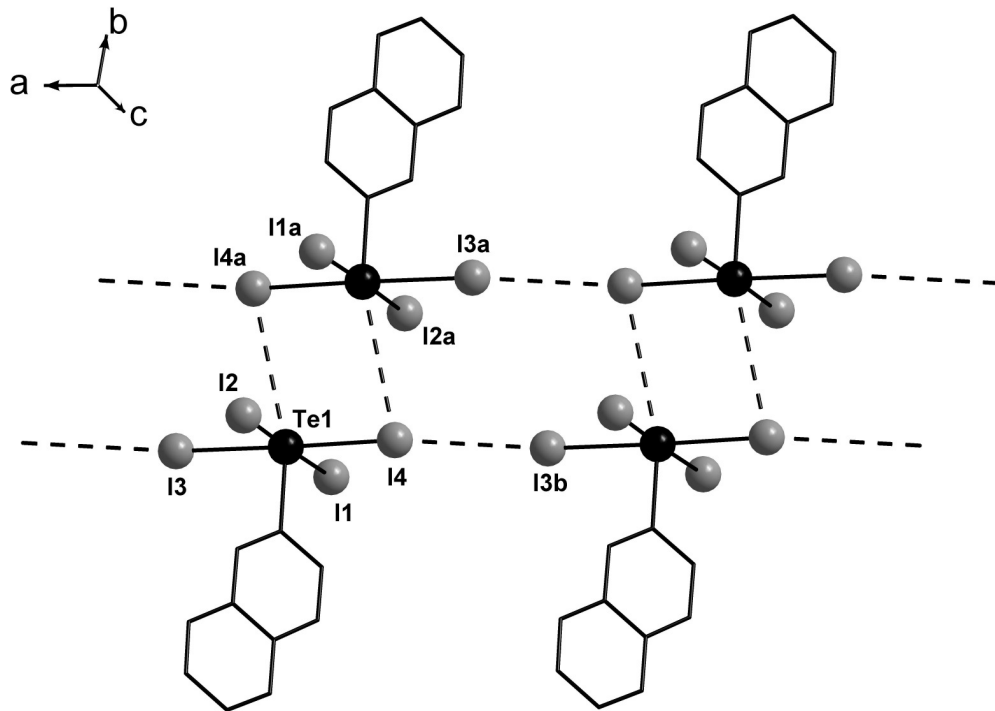


Figura 33. Estrutura do ânion $[\beta\text{-naftTe}_4]^-$, com destaque para as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$, responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. Para fins de clareza, a parte catiônica foi omitida, assim como os átomos hidrogenoides. Operações de simetria utilizada: (a) = $1-x, 1-y, -z$; (b) = $-1+x, y, z$.

Outro composto bastante interessante pertencente a essa classe é o $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{PhTeI}_4]$, onde o átomo de Te(IV) encontra-se na forma aniônica e catiônica.⁵⁵ Este composto apresenta um comportamento totalmente diferente daqueles descritos anteriormente, para o qual não se observam ligações secundárias que se estendam ao longo de uma direção cristalográfica preferencial, não havendo, portanto, a formação de cadeias poliméricas no arranjo estrutural.

O empacotamento desta estrutura no estado sólido é determinado pela formação de dímeros centrossimétricos unidos por ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ inter-aniônicas, com comprimentos de $3,827(0)$ Å, conforme mostrado na figura 34.

Os cátions realizam três ligações secundárias $\{\text{Te}2\cdots\text{I}1 = 3,853(2)$ Å, $\text{Te}2\cdots\text{I}2^a = 3,724(1)$ Å e $\text{Te}2\cdots\text{I}4^a = 3,673(1)$ Å}, resultando numa coordenação de número seis, com geometria de um octaedro distorcido. Não se observam ligações secundárias entre os átomos de iodo.

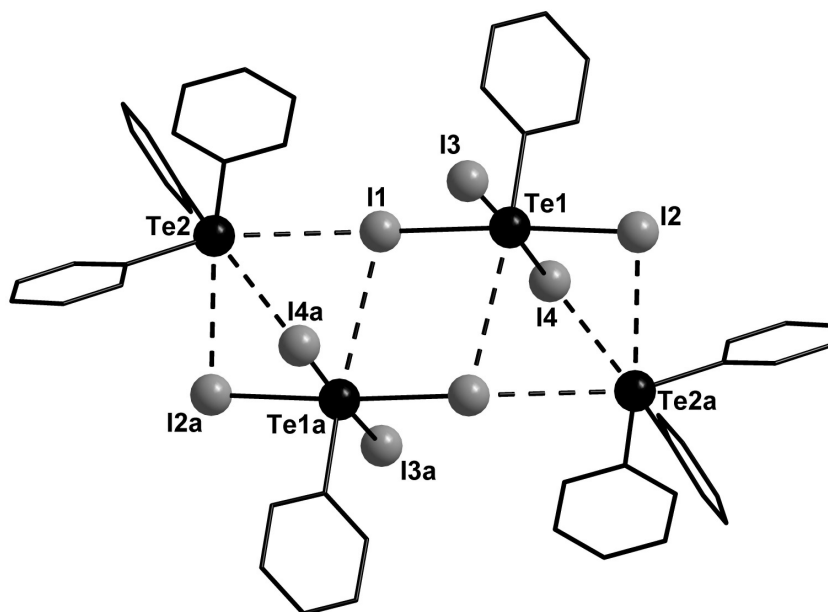


Figura 34. Projeção da estrutura do $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{PhTeI}_4]$, evidenciando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: $(a) = -x, 1-y, -z$.

Outros compostos pertencentes a essa classe serão discutidos posteriormente, no capítulo referente a compostos de valência mista.

3.3.3. Di-iodetos de Diorganitellurenila, R_2TeI_2 .

A maioria dos compostos do tipo R_2TeI_2 tem revelado a presença de diferentes interações intermoleculares $\text{Te}\cdots\text{I}$ e/ou $\text{I}\cdots\text{I}$.

O primeiro composto pertencente a esta classe foi o $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2 \cdot \text{I}_2$, sintetizado por Pritzkow,⁵⁶ através da reação do telureto de dimetila ($\text{CH}_3\text{-Te-CH}_3$) com dois equivalentes de I_2 . Esse composto teve sua estrutura cristalina determinada por difração de raios X. Os dados cristalográficos obtidos revelam que as unidades $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2$ estão conectadas através de uma ponte tipo $\mu\text{-I}$, através do átomo de iodo (I1), conforme mostrado na figura 35.

As distâncias das ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$ $\{\text{I1}\cdots\text{I3} = 3,455(7) \text{ \AA}$ e $\text{I1}\cdots\text{I4} = 3,404(5) \text{ \AA}\}$ estão dentro da soma do raio de van der Waals para esses átomos ($R_w = 4,40 \text{ \AA}$). A ligação Te1-I1 de $3,081(5) \text{ \AA}$ é superior à observada para Te1-I2 de

2,080(5) Å, esse comportamento deve-se ao fato do I1 estar comprometido com ligações secundárias. Já as ligações I3–I3^a e I4–I4^a apresentam distâncias bastante semelhantes, 2,747(6) Å e 2,763(4) Å, respectivamente. O ângulo quase linear formado entre os átomos I1–Te1–I2 é de 174,63(2)°. Para fins de clareza, as interações entre diferentes planos não serão discutidas.

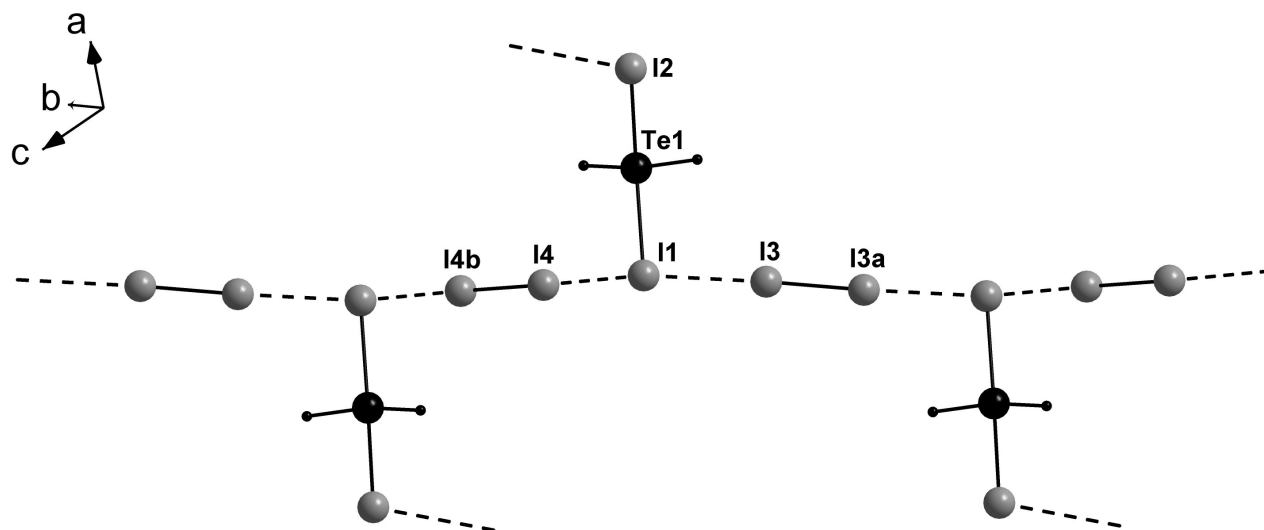


Figura 35. Projeção da estrutura do $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2 \cdot \text{I}_2$, destacando as ligações secundárias I...I. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: (a) = $-x, 1-y, -z$; (b) = $1-x, 2-y, 2-z$.

Posteriormente, Alcock e Harrison⁴⁹ relataram a síntese e caracterização do Ph_2TeI_2 , preparado pela reação do Ph_2TeO , com um excesso de HI. Para esse composto, duas interações secundárias $\text{Te} \cdots \text{I}$ de 3,955(1) Å completam um octaedro irregular ao redor do átomo de telúrio, unindo as moléculas ao longo do eixo cristalográfico *b*, em uma conformação em forma de *zig-zag*. A estrutura molecular para o Ph_2TeI_2 é mostrada na figura 36.

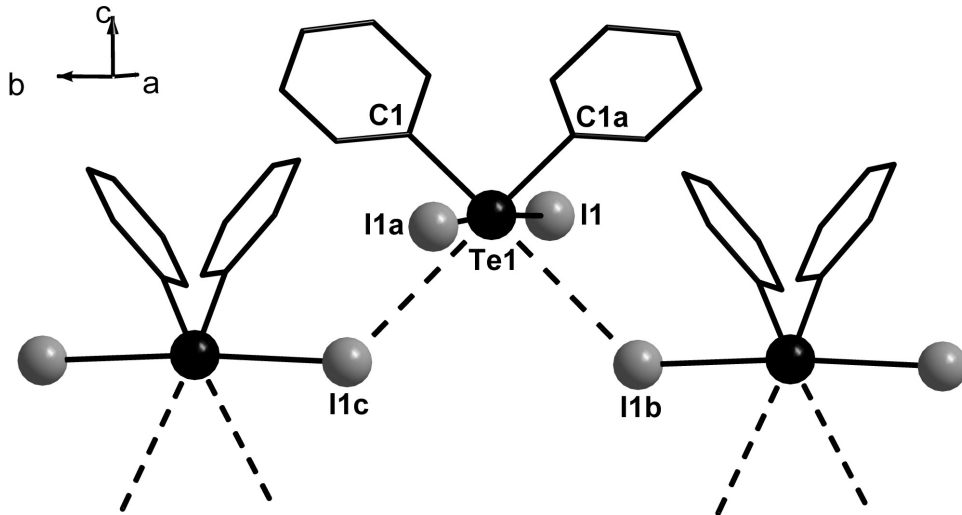
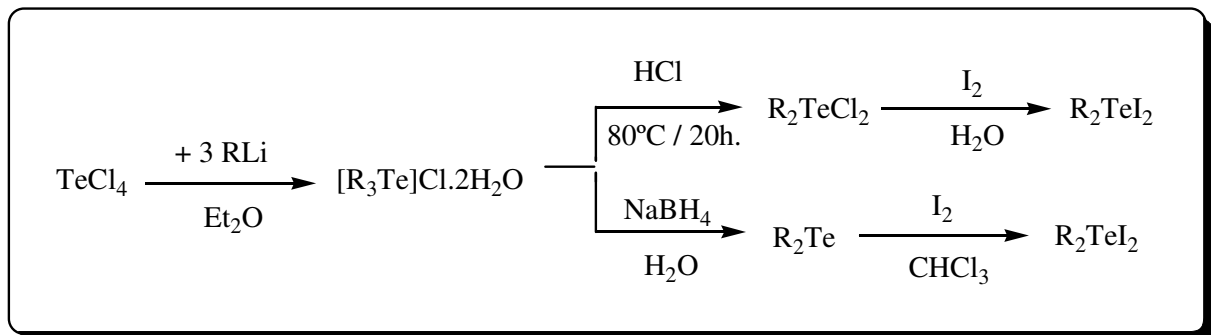


Figura 36. Projeção da estrutura do Ph_2TeI_2 , destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: (a) $=1-x, -y, z$; (b) $=-1+x, 1/2-y, -1/4+z$; (c) $=1-x, 1/2+y, -1/4+z$.

Em 2000, Wada e colaboradores⁵⁷ sintetizaram o composto di-iodeto de bis(2,6-dimetoxifenil)telurenila, R_2TeI_2 [$\text{R} = 2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3$], utilizando duas rotas distintas, conforme mostrado no esquema 19.



Esquema 19. Rotas utilizadas para a síntese do R_2TeI_2 [$\text{R} = 2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3$].

A análise dos dados cristalográficos obtidos pela difração de raios X revelou um comportamento inesperado para esse composto, pois cristaliza na forma de um monômero, onde se observa a presença de ligações secundárias intramoleculares do tipo $\text{Te}\cdots\text{O}$, envolvendo o átomo de telúrio central e os oxigênios dos substituintes metoxi localizados na posição *orto*. Essas interações apresentam comprimentos de $2,907(7) \text{ \AA}$,

valor significativamente inferior à soma dos raios de van der Waals ($R_w = 3,60 \text{ \AA}$) para os átomos envolvidos (oxigênio e telúrio).⁷

A geometria molecular desse composto é gangora, com um átomo de telúrio em um arranjo eletrônico bipiramidal trigonal, onde as posições axiais estão ocupadas pelos dois átomos de iodo e as equatoriais pelos dois carbonos e pelo par de elétrons isolado. Porém, quando considerado as ligações secundárias, esse composto passa a adquirir uma geometria octaédrica distorcida, conforme mostrado na figura 37.

O ângulo formado entre os átomos I1–Te1–I1^a é praticamente linear, enquanto que o formado entre C1–Te1–C1^a é de $106,20(2)^\circ$, evidenciando a repulsão causada pelo par de elétrons isolado (modelo RPECV = Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência).

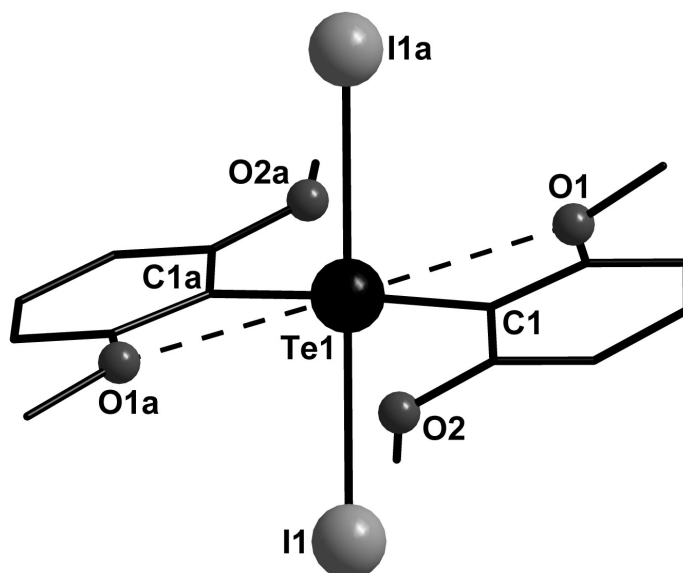


Figura 37. Projeção da estrutura do $[2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{TeI}_2$, destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{O}$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: $(a) = -x, -y, 1/2-z$.

Ampliando esta linha de pesquisa, Srivastava e colaboradores⁵⁸ investigaram a formação desse tipo de compostos, utilizando como material de partida teluranos cíclicos. Dessa maneira, sintetizaram dois novos compostos, com características de complexos de transferência de carga: o $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2 \cdot 1/2\text{I}_2$ (figura 38) e o $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{TeI}_2 \cdot \text{I}_2$ (figura 39).

Para o primeiro composto observa-se que as unidades $C_4H_8TeI_2$ estão conectadas por uma ligação tipo ponte ($\mu-I_2$). A distância das ligações secundárias entre $I \cdots I$ existente entre as unidades e o I_2 é de $3,394(2)$ Å. Considerando a presença das ligações secundárias $Te \cdots I$ [$Te1 \cdots I2^a = 3,825(1)$ Å e $Te1 \cdots I3^c = 3,855(3)$ Å], a geometria de coordenação passa a ser octaédrica distorcida.

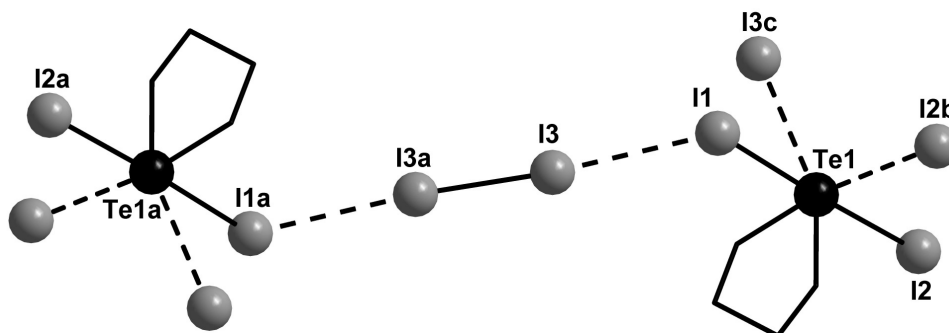


Figura 38. Projeção da estrutura do $C_4H_8TeI_2 \cdot \frac{1}{2}I_2$, destacando as ligações secundárias $Te \cdots I$ e $I \cdots I$. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: (a) = $-x, 3-y, 2-z$; (b) = $1-x, 1-y, 1-z$; (c) = $-x, 2-y, 2-z$.

A estrutura cristalina do $C_5H_{10}TeI_2 \cdot I_2$ (figura 39), apresenta um comportamento diferente, visto que, não se observa a presença de ligações secundárias $Te \cdots I$. Assim, a geometria para este composto é gangora, contendo um átomo de telúrio com um arranjo bipiramidal trigonal, em virtude de suas quatro ligações e do par de elétrons isolado.

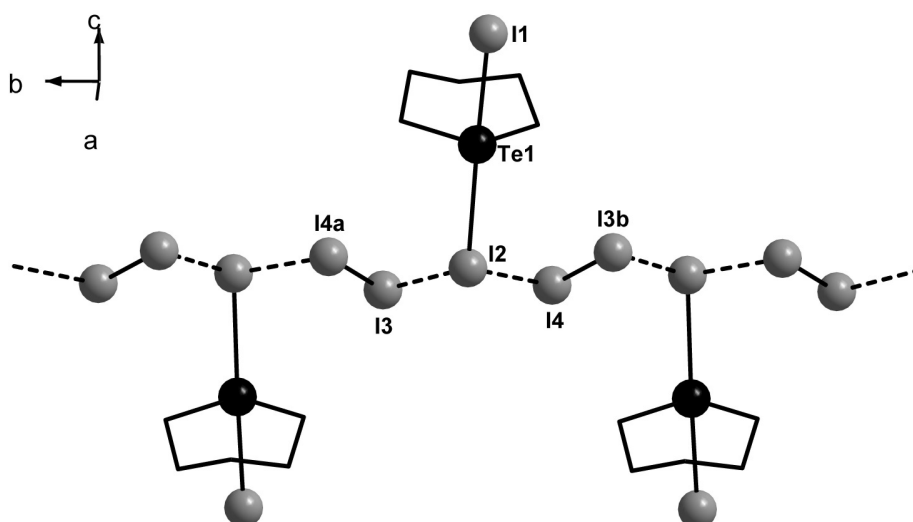


Figura 39. Projeção da estrutura do $C_5H_{10}TeI_2 \cdot I_2$, destacando as ligações secundárias $I \cdots I$. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: (a) = $2-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (b) = $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

Na figura anterior, observa-se que o crescimento da rede cristalina na direção do eixo cristalográfico *b* deve-se exclusivamente as ligações secundárias I···I, as quais apresentam distâncias de 3,327(1) Å para I2···I3 e 3,509(1) Å para I2···I4.

Recentemente, Beckmann e colaboradores⁵⁹ sintetizaram o $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeI}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{I}_2$, obtido a partir do telureto de bis(*p*-metoxifenil) e iodo. A estrutura cristalina deste composto consiste em um tetrâmero centrossimétrico, formado por moléculas de $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeI}_2$, que estão associadas via interações secundárias Te···I. As moléculas de iodo são responsáveis pelas ligações entre os tetrâmeros adjacentes na estrutura cristalina via interações I···I de aproximadamente 3,360(1) Å, conforme pode ser visualizado na figura 40.

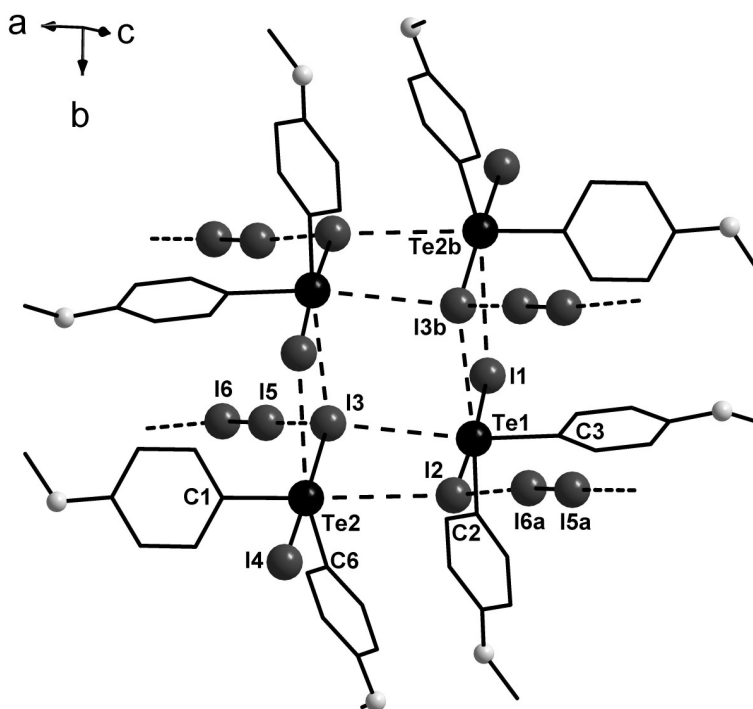
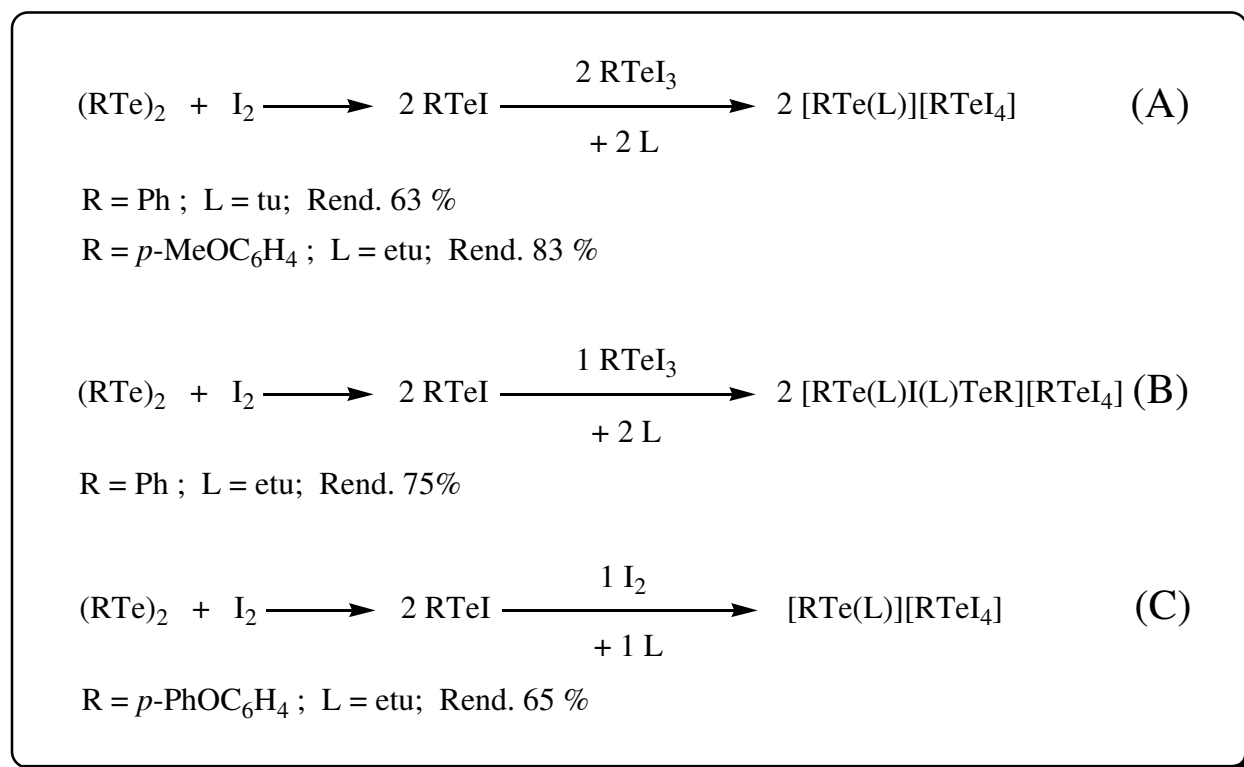


Figura 40. Projeção da estrutura do $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeI}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{I}_2$, destacando as ligações secundárias Te···I e I···I. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: (a) = $x, y, 1+z$; (b) = $1-x, -1+y, 1-z$.

3.4. Haletos de Organitелurenila Com Valência Mista.

Devido à facilidade de ocorrerem reações de desproporcionamento e à grande tendência que o átomo de telúrio apresenta em se oxidar de Te(II) para Te(IV) nos haletos de organitелurenila, espécies que contenham átomos de telúrio em estados de oxidação diferentes na mesma molécula são difíceis de serem obtidas. Estes fatores fazem com que tenha poucos exemplos de compostos desta natureza na literatura.

Os primeiros exemplos de compostos envolvendo iodetos de organitелurenila com valência mista, caracterizados e publicados na literatura foram sintetizados recentemente por Lang e colaboradores, mediante as metodologias que estão resumidas no esquema 20.⁶⁰⁻⁶²



Esquema 20. Representação generalizada da síntese de compostos de valência mista.

Todos esses compostos representam exemplos de complexos de valência mista onde o átomo de telúrio(II) encontra-se na unidade com carga parcial positiva, podendo ser tratado como um cátion telurônico, e o átomo de Te(IV) encontra-se na espécie negativa, sendo tratada como um ânion organitелetraiodotelurato.

Analisando a esfera de coordenação do átomo de Te(II) do composto $[\text{PhTe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$ (tu = tiouréia), sintetizado através da rota sintética (A), esquema 20, observa-se que o átomo de Te2 tem uma hibridização sp^3d , apresentando uma geometria de coordenação em forma de “T”, levando-se em consideração a ligação secundária $\text{Te2}\cdots\text{I3}$ de 3,168 Å e o ângulo formado entre $\text{S1}-\text{Te2}\cdots\text{I3}$ de 176,11°.

O ambiente de coordenação para os átomo de Te(IV) das unidades $[\text{PhTeI}_4]^-$ mostra uma hibridização sp^3d^2 formando um octaedro, devido à presença de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ com comprimentos de 3,760 Å, conforme pode ser observado na figura 41.

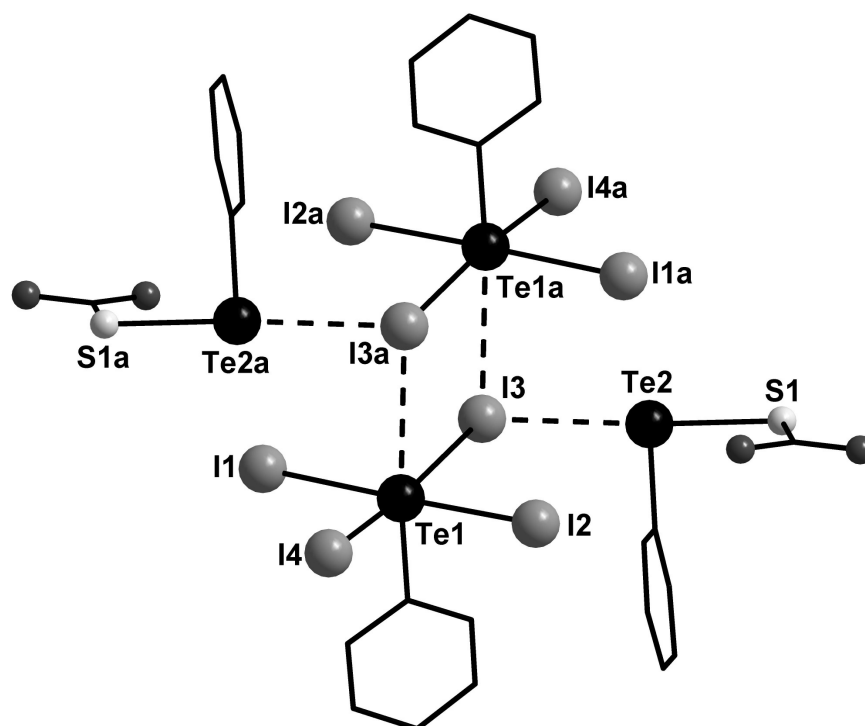


Figura 41. Projeção do composto dimérico $[\text{PhTe}(\text{tu})][\text{PhTeI}_4]$,⁶⁰ destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: (a) = 1-x, 1-y, 1-z.

Para o composto $[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$ (etu = etilenotiouréia), representado na figura 42, a geometria ao redor dos átomos de Te(II) também é em forma de “T” e para o Te(IV) é octaédrica. Porém, para esse composto observa-se a presença de ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$ de 3,666 Å, responsáveis pela formação de uma estrutura supramolecular, estendida ao longo do eixo cristalográfico *b*.

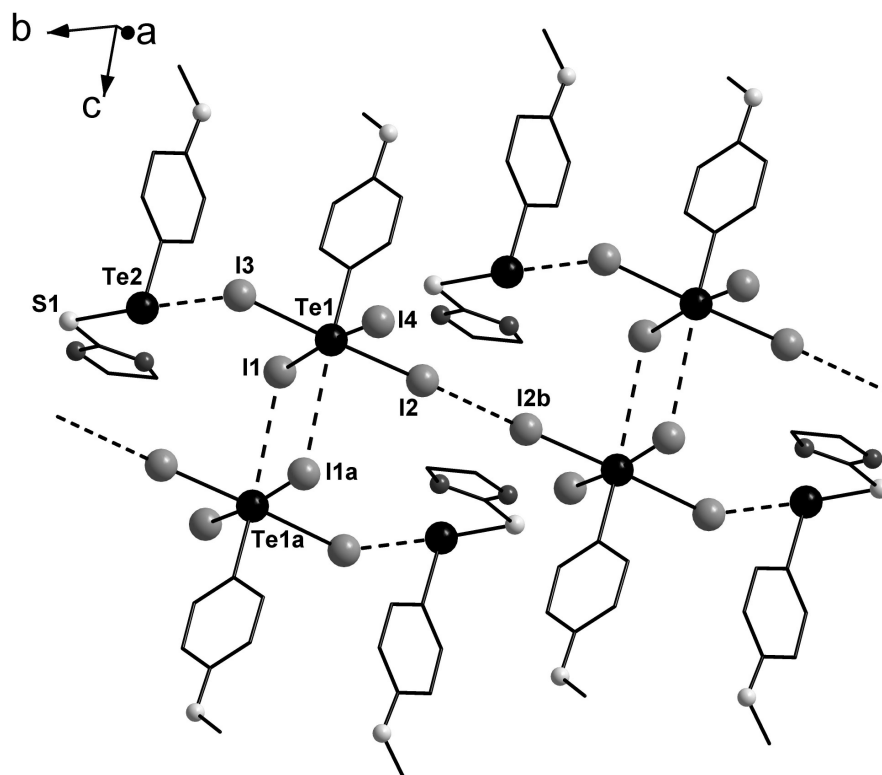


Figura 42. Projeção da estrutura supramolecular formada pelo composto $[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]^{61}$ ao longo do eixo cristalográfico b , enfatizando as ligações secundárias envolvidas no arranjo cristalino. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: $(a) = 2-x, 2-y, 1-z$; $(b) = 2-x, 1-y, 1-z$.

O composto $[(p\text{-PhOC}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{etu})][(\text{p-PhOC}_6\text{H}_4)\text{TeI}_4]$, apesar de ser sintetizado por uma outra metodologia (rota C, esquema 21), apresenta um comportamento bastante similar ao descrito para o composto anterior, variando apenas o substituinte na posição *para*.

Observando as características das ligações que envolvem a unidade S–Te–I para esses compostos, os autores sugerem algumas conclusões a respeito da natureza desses complexos. A dúvida estaria em se tratar estes compostos como sendo de natureza iônica $\{[\text{RTe}(\text{L})]^+[\text{RTeI}_4]^- \}$, ou como sendo um complexo tipo transferência de carga (CT), oriundo de uma interação doador-receptor. Pela análise das distâncias das ligações secundárias Te(II)⋯I, com valores superiores à soma dos raios covalente, porém bem abaixo das interações de van der Waals, os autores sugerem certa polarização das ligações

Te–I, o que daria certo caráter iônico a esses compostos. Contudo, esses compostos apresentam também certo caráter hipervalente, no estado sólido; isso é confirmado pela geometria em forma de “T” para o átomo de Te(II), e a quase linearidade da ligação que envolve os três centros S–Te–I, com ângulos que se aproximam de 180°.

Portanto, esses compostos podem ser tratados como um produto de natureza doador-receptor, entre os átomos de iodo e os fragmentos [RTe(L)], onde possivelmente o átomo de iodo atuaria como doador de densidade eletrônica para o orbital molecular localizado no eixo S–Te, formando um complexo [RTe^{+δ}(SR')...I^{-δ}].

Embora esses compostos tenham no estado sólido todos os requisitos para serem tratados como compostos de transferência de carga, as investigações em solução não confirmaram este comportamento.

No caso do composto [[Ph(etu)Te(μ–I)Te(etu)Ph][PhTeI₄], obtido mediante a rota sintética (**B**, esquema 20), observa-se a formação de um complexo com estrutura molecular diferente das observadas anteriormente. Esse comportamento deve-se exclusivamente ao fator estequiométrico da reação, visto que, para a síntese desse complexo os autores utilizaram apenas 1 equivalente da espécie eletrofílica de telúrio PhTeI₃.

Observando a estrutura molecular desse composto (figura 43) percebe-se que o átomo de I5 está fazendo uma ponte entre dois átomos de Te(II) [Te₂...I5 = 3,229 Å e Te₃...I5 = 3,077 Å]. Analisado a esfera de coordenação dos átomos de Te(II) envolvidos, percebe-se que o eixo de ligação que envolve os três centros S–Te–I tende a se aproximar da linearidade, e tem valores de 177,31° para S₂–Te₃–I5 e 177,21° para S₁–Te₂–I5. A aproximação desses ângulos com o valor de 180°, juntamente com os valores relativamente baixos das ligações secundárias Te(II)...I5 sugere caracterizar este composto como um produto que envolve uma interação doador–receptor, entre os centros S₂–Te₃...I5...Te₂–S₁. Considerando que a unidade [PhTeI₄] deve apresentar uma carga formal negativa (^{-δ}), pode-se sugerir que a unidade catiônica deve conter uma carga parcial positiva (^{+δ}), que pode estar deslocalizada entre os centros polarizáveis (Te₃...I5...Te₂).

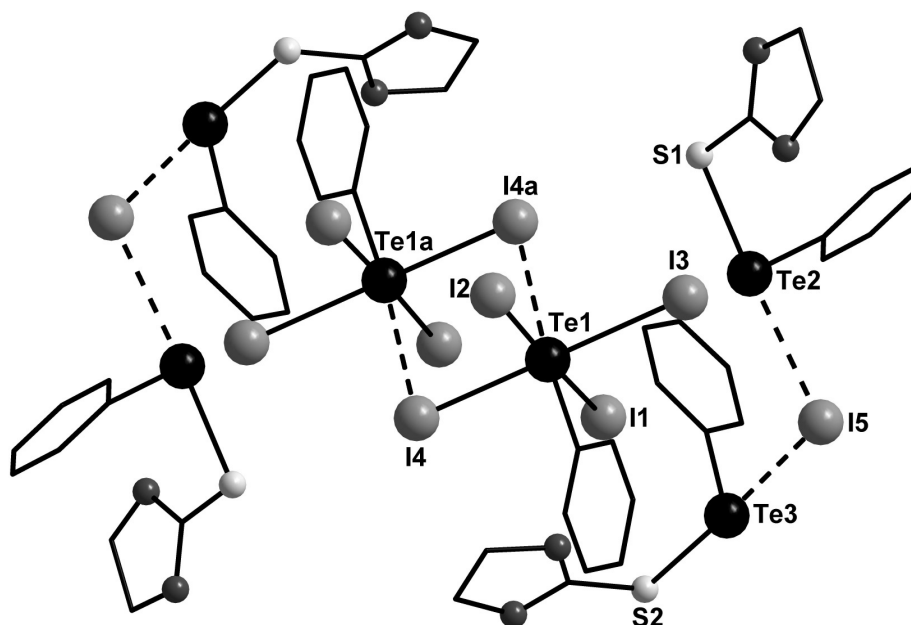
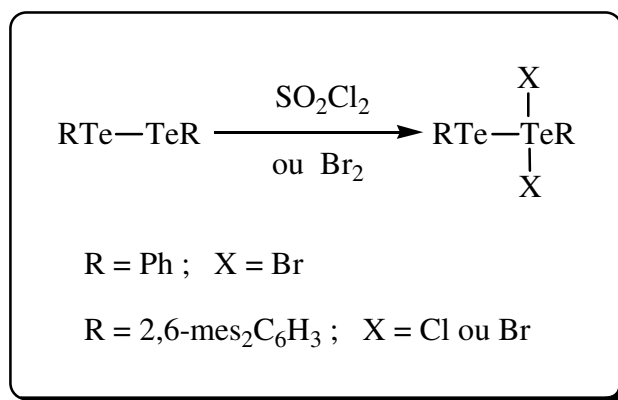


Figura 43. Projeção da estrutura do composto $[\text{Ph}(\text{etu})\text{Te}(\mu\text{-I})\text{Te}(\text{etu})\text{Ph}][\text{PhTeI}_4]$,⁶² enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: (a) = $1-x, 1-y, 1-z$.

Recentemente Beckmann e colaboradores³³ relataram a formação de novos haletos de ariltelurenila de valência mista, com fórmula geral $\text{RTeTe}(\text{X}_2)\text{R}$, onde $\text{R} = \text{Ph}$; 2,6- $\text{mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ e $\text{X} = \text{Cl}$; Br . Esses compostos são os primeiros exemplos da literatura onde observa-se a presença de átomos de telúrio nos estados de oxidação +I e +III, formando compostos neutros. A rota sintética utilizada para a formação desses compostos está descrita no esquema 21.



Esquema 21. Síntese dos compostos do tipo $\text{RTe}-\text{Te}(\text{X}_2)\text{R}$.

Para o composto $\text{PhTeTe}(\text{Br}_2)\text{Ph}$ (figura 44), observa-se a presença de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Br}$ de 3,328 Å, responsáveis pelo crescimento da estrutura cristalina ao longo do eixo cristalográfico c . Os comprimentos das ligações $\text{Te}-\text{Br}$ são de 2,600(3) Å para $\text{Te1}-\text{Br1}$ e 2,784(2) Å para $\text{Te1}-\text{Br2}$, enquanto que a ligação $\text{Te}-\text{Te}$ apresenta uma distância de 2,797(4) Å. Os ângulos formados para os fragmentos $\text{Br1}-\text{Te1}-\text{Br2}$, $\text{C1}-\text{Te1}-\text{Te2}$ e $\text{C7}-\text{Te2}-\text{Te1}$ são de $176,61(1)^\circ$; $98,53(8)^\circ$ e $97,19(9)^\circ$, respectivamente.

Conforme descrito no esquema 21, esse composto foi sintetizado a partir do ditelureto de difenila, com bromo em éter dietílico ou diclorometano a 0°C . A utilização de baixas temperaturas proporcionou a oxidação de um dos átomos de telúrio, sem ocorrer a clivagem da ligação $\text{Te}-\text{Te}$ do ditelureto de partida.

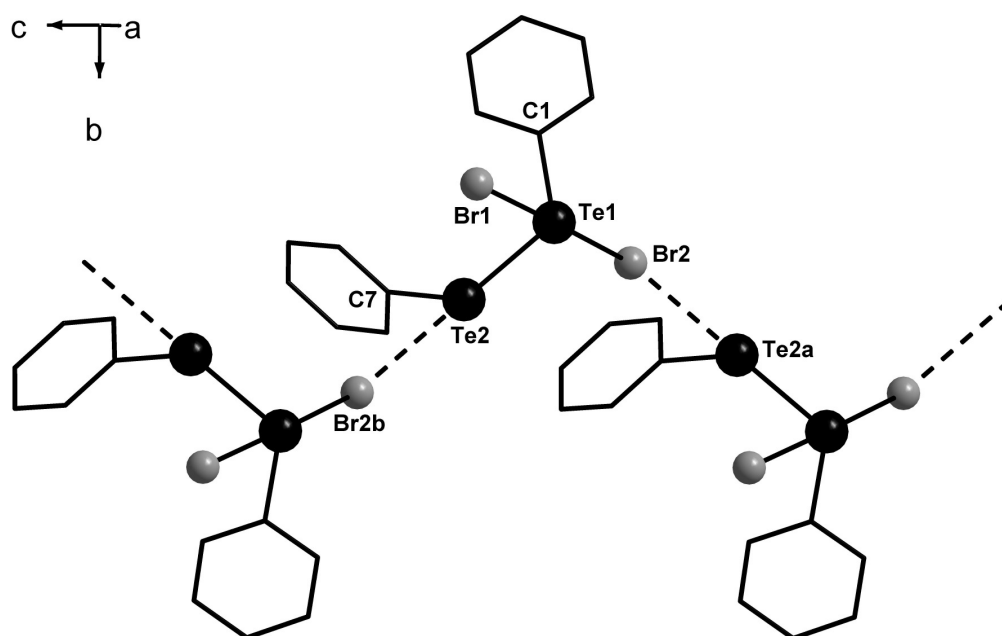


Figura 44. Projeção da estrutura do composto $\text{PhTeTe}(\text{Br}_2)\text{Ph}$, enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{Br}$. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: (a) = $x, 1/2-y, -1/2+z$, (b) = $x, 1/2-y, 1/2+z$.

Os compostos $\text{RTe}-\text{Te}(\text{X}_2)\text{R}$ ($\text{R} = \text{mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$ e Br) foram sintetizados através da reação do respectivo ditelureto com SO_2Cl_2 ou Br_2 em Et_2O ou CH_2Cl_2 a 0°C . Como as estruturas são similares, na figura 45 será mostrada uma representação genérica para esses compostos. Na tabela 4, constam os principais comprimentos e ângulos de ligações presentes nestes compostos.

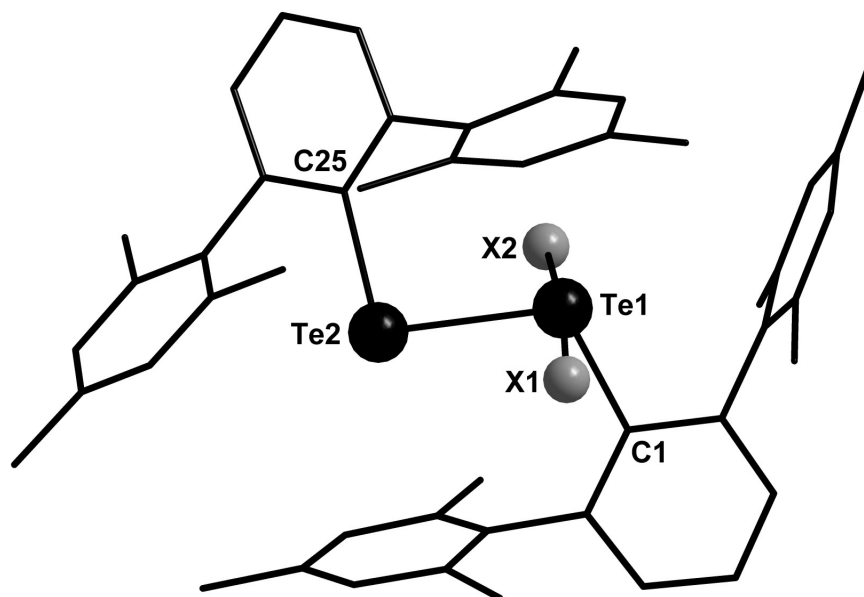


Figura 45. Representação genérica para os compostos $R\text{TeTe}(X_2)R$ ($R = \text{mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $X = \text{Cl}$ e Br).

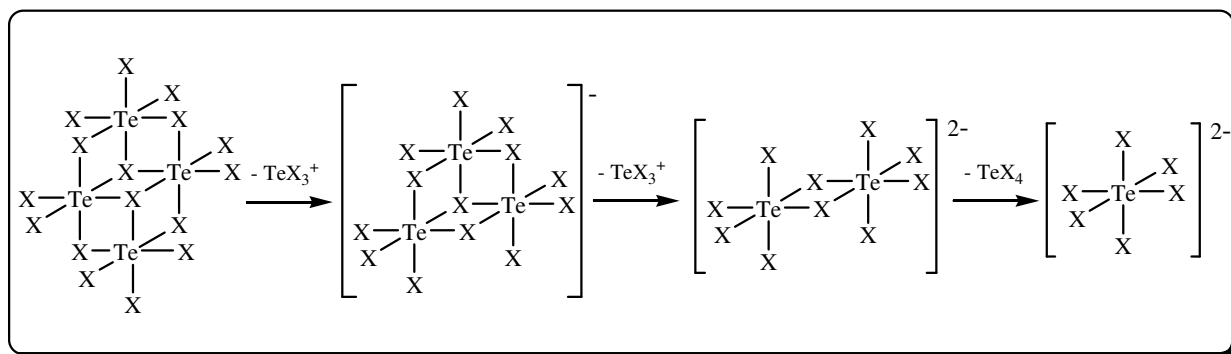
Tabela 4. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos $R\text{TeTe}(X_2)R$ ($R = \text{mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $X = \text{Cl}$ e Br).³³

	$R\text{TeTe}(\text{Cl}_2)R \setminus X = \text{Cl}$	$R\text{TeTe}(\text{Br}_2)R \setminus X = \text{Br}$
Distâncias (Å)		
Te1–X1	2,498(5)	2,693(1)
Te1–X2	2,536(4)	2,701(1)
Te1–Te2	2,759(6)	2,783(2)
C1–Te1	2,159(5)	2,186(1)
C25–Te2	2,149(5)	2,156(1)
Ângulos (°)		
X1–Te1–X2	174,33(4)	172,43(4)
C1–Te1–Te2	109,39(1)	109,28(2)
C25–Te2–Te1	96,35(1)	98,62(9)

Tentativas de obter compostos semelhantes contendo iodo mostraram-se infrutíferas, visto que, a oxidação do ditelureto com I_2 levou à formação do composto 2,6- $\text{mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeI}$ (figura 6, página 14), mediante a clivagem da ligação Te–Te.

3.5. Haletos de Telúrio.

Outra classe de destaque na química inorgânica que envolve átomos de telúrio é a classe dos haletos de telúrio. A sistemática para a degradação de sistemas tetraméricos de tetra-haletos de telúrio, em presença de quantidades estequiométricas de haletos iônicos, em solventes apolares, gerando halogenoteluratos(IV), está representada no esquema 22.⁶³



Esquema 22. Sistemática para a degradação de sistemas tetraméricos de tetra-haletos de telúrio.

Esta sistemática de degradação que envolve a formação de ânions $[\text{Te}_3\text{X}_{13}]^-$, $[\text{Te}_2\text{X}_{10}]^{2-}$ e $[\text{TeX}_6]^{2-}$ é bem conhecida para compostos contendo cloro⁶⁴⁻⁶⁶ e bromo.^{67,68} No entanto, para iodetos de telúrio ela não está bem desenvolvida. Esse comportamento deve-se ao fato de que as reações partindo do $[\text{TeI}_4]_4$ com iodetos iônicos são difíceis de ocorrer, e quando ocorrem, o produto obtido geralmente é apenas o $[\text{TeI}_6]^{2-}$. Os poucos exemplos de $[\text{Te}_2\text{I}_{10}]^{2-}$ relatados na literatura foram sintetizados através de outras metodologias, envolvendo a clivagem da ligação C–Te de haletos de organitelurenila (RTeI_n). Além disso, até o presente momento nenhum composto contendo o ânion $[\text{Te}_3\text{I}_{13}]^-$ foi sintetizado.

3.5.1 Espécies Dianiônicas $[\text{TeI}_6]^{2-}$.

Para os compostos hexaiodoteluratos(IV) dianiônicos, com fórmulas mínimas $(\text{Q}^+)_2[\text{TeI}_6]^{2-}$ ou $(\text{Q}^{2+})[\text{TeI}_6]^{2-}$ (Q = cátion), observa-se a presença de um par de elétrons

isolado no telúrio. Portanto, o átomo de telúrio hipervalente pode ser representado, segundo o modelo de Arduengo e colaboradores,²⁴ como sendo uma espécie [14–Te–6], onde ‘14’ indica o número de elétrons em torno do telúrio central e ‘6’ o número de átomos ligados a ele.

Análises no estado sólido de representantes dessa classe revelaram o átomo de telúrio hexacoordenado, num ambiente octaédrico levemente distorcido. Porém, o comportamento do par de elétrons isolado não está completamente explicado.

Alguns autores sugerem o modelo TeI_6E , sendo E um par de elétrons inativo estereoquimicamente, sendo assim, a distorção do octaedro se deve as ligações de hidrogênio $\text{Te}-I \cdots H$ com o cátion Q^{n+} , que geralmente estão presentes nesse tipo de composto. Porém, para outros autores, esse par de elétrons isolado é estereoquimicamente ativo, sendo ele o responsável pela distorção do octaedro de coordenação.

O primeiro exemplo de um composto pertencente a essa classe foi o $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+_2[\text{TeI}_6]^{2-}$, sintetizado por Kume e colaboradores em 1978,⁶⁹ obtido através da reação direta do TeI_4 com 2 equivalentes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

A partir dessa data, vários outros grupos de pesquisa têm se dedicado à síntese de novos exemplares desta classe de compostos, utilizando diferentes cátions, conforme pode ser observado na tabela 5.⁶⁹⁻⁷⁴

Tabela 5. Principais compostos de fórmula geral $[\text{Q}]^+_2[\text{TeI}_6]^{2-}$.

$[\text{Q}]^+$	Ano da publicação	Referências
$[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$	1978	69
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$	1986	70
$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$	1986	71
$[\text{Et}_4\text{N}]^+$	1995	72
$[\text{Ph}_3(\text{CH}_3)\text{P}]^+$	2004	73
$[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$	2007	74
$[i\text{Pr}_3\text{PSeTeI}]^+$	2007	74

Para o composto de valência mista $[iPr_3PSeTeI]^+_2[TeI_6]^{2-}$ (figura 46), sintetizado por du-Mont e colaboradores,⁷⁴ observa-se a presença de átomos de telúrio no estado de oxidação +II nas unidades catiônicas e +IV na unidade aniônica. Essas unidades estão conectadas através de ligações secundárias $Te \cdots I$, situadas na faixa de 3,204 Å a 3,347 Å. Observa-se também uma variação nos comprimentos das ligações $Te-I$, que se encontram na faixa de 2,825 Å–3,125 Å. As maiores distâncias estão relacionados aos átomos de iodo que estão comprometidos com as ligações secundárias.

A geometria de coordenação observada em torno dos átomos de $Te(IV)$ é octaédrica distorcida, enquanto que a observada em torno do $Te(II)$ é quadrática, quando considerarmos as ligações secundárias. Os ângulos formados entre os átomos $I3-Te3-I4$ de $178,33(2)^\circ$, $I5-Te3-I7$ de $175,33(2)^\circ$ e $I6-Te3-I8$ de $178,34(2)^\circ$ demonstram essa pequena distorção do octaedro de coordenação para as unidades aniônicas $[TeI_6]^{2-}$.

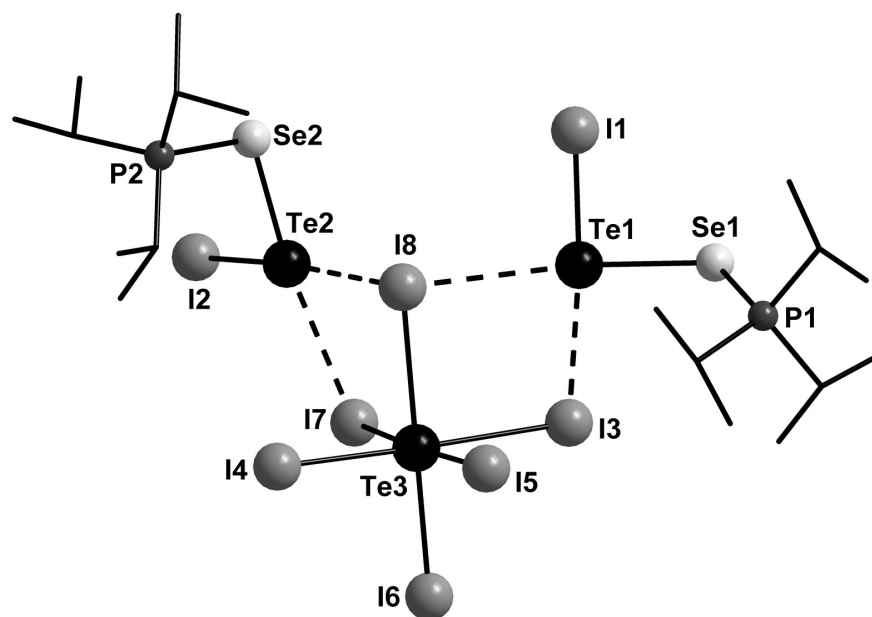
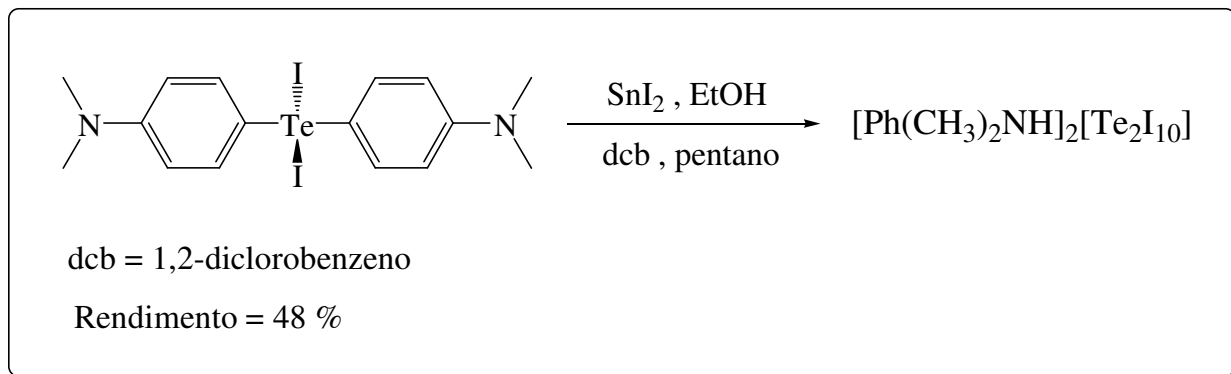


Figura 46. Projeção da estrutura do composto $[iPr_3PSeTeI]_2[TeI_6]$, destacando as ligações secundárias $Te \cdots I$.

3.5.2 Espécies Dianiônicas $[Te_2I_{10}]^{2-}$.

Compostos pertencentes a essa classe são bastante raros, sendo que na literatura contam apenas dois exemplos: o $[Ph(CH_3)_2NH]^+_2[Te_2I_{10}]^{2-}$, sintetizado por Ryan e Xu⁷⁵ e o $[C_4H_8TeI]^+_2[Te_2I_{10}]^{2-}$, obtido por Oilunkaniemi e colaboradores.⁷⁶

O primeiro exemplo, $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]$ (figura 47), foi obtido através da metodologia descrita no esquema 23, através da clivagem das ligações C–Te do material de partida.



Esquema 23. Síntese do composto $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]$.⁷⁵

Analisando os dados cristalográficos desse composto, observa-se que a geometria de coordenação em torno dos átomos de telúrio é octaédrica distorcida. As ligações Te–I encontram-se na faixa de 2,779(2) Å – 2,988(2) Å. As ligações mais longas envolvem os átomos de iodo que estão realizando a ponte.

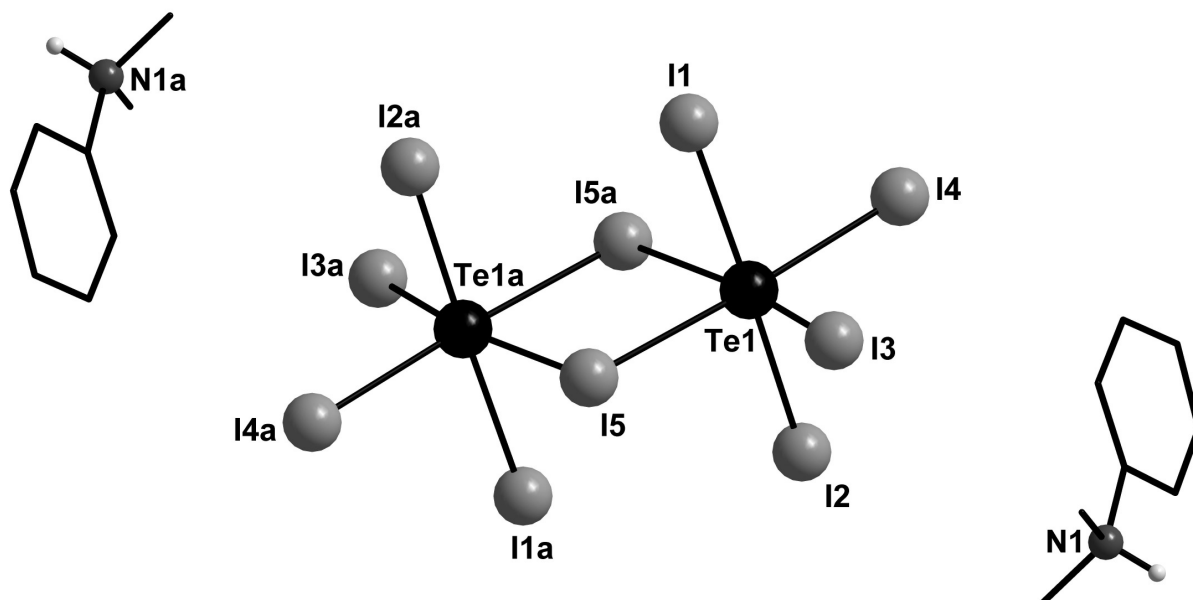


Figura 47. Projeção da estrutura do composto $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: (a) = $-x, 1-y, -z$.

No composto $[\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}]^+[\text{Te}_2\text{I}_{10}]^{2-}$, obtido por Oilunkaniemi e colaboradores,⁷⁶ observa-se a presença de Te(IV), tanto nas unidades aniônicas, quanto nas catiônicas. Essas unidades estão conectadas através de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$, com distâncias na faixa de $3,327(1) \text{ \AA} - 3,937(3) \text{ \AA}$, valores inferiores à soma dos raios de van der Waals para estes átomos. Essas ligações secundárias são responsáveis pela geometria de coordenação octaédrica distorcida em torno dos átomos de telúrio presentes nas unidades catiônicas $[\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}]^+$, e pela formação da estrutura supramolecular desse composto, estendida ao longo do eixo cristalográfico a , conforme pode ser observado na figura 48.

A distância da ligação Te1-I1 das unidades catiônicas é de $2,734(1) \text{ \AA}$, enquanto que as distâncias Te-I presentes na unidade aniônica variam de $2,798(1) \text{ \AA}$ a $3,151(2) \text{ \AA}$. Observando os ângulos formados entre os átomos presentes na unidade aniônica $[\text{Te}_2\text{I}_{10}]^{2-}$ $\{\text{I2-Te2-I3} = 174,53(2)^\circ, \text{I3-Te2-I6}^a = 172,78(2)^\circ$ e $\text{I4-Te2-I6} = 177,10(2)^\circ\}$, percebe-se a distorção do octaedro de coordenação ao redor dos átomos de telúrio.

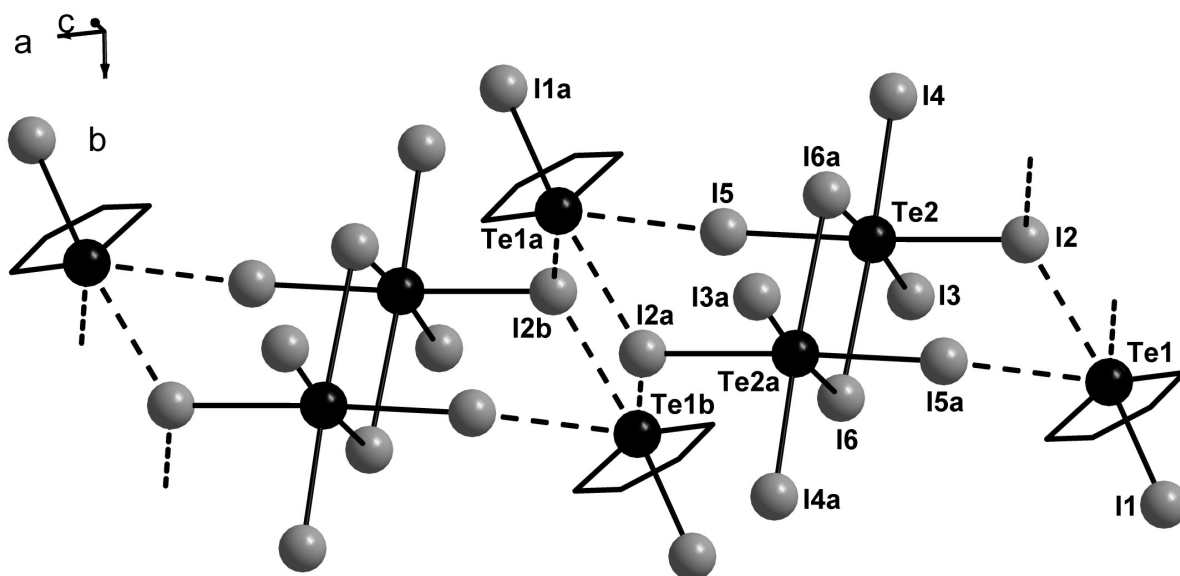


Figura 48. Projeção da estrutura supramolecular formada pelo composto $[\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}]_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]^{76}$ ao longo do eixo cristalográfico a , enfatizando as ligações secundárias envolvidas no arranjo cristalino. Operações de simetria utilizadas para gerar os átomos equivalentes: (a) = $1-x, 1-y, 2-z$; (b) = $1+x, y, z$.

3.6. Compostos de Telúrio Contendo Ânions Poli-iodetos.

Com os avanços recentes envolvendo pesquisas relacionadas à síntese e caracterização de novos compostos contendo ânions poli-iodetos, foi possível isolar diversos tipos destes ânions, tais como: I_n^- ($n = 3, 5, 7$); I_n^{2-} ($n = 4$ e 8) e I_{16}^{4-} . Porém, há poucos exemplos na literatura de compostos organotelúrio contendo esses ânions.

Alguns compostos contendo poli-iodetos já foram descritos anteriormente (figuras 35, 38, 39 e 40 / páginas 42, 43, 45 e 46). Porém, em todos esses casos, observa-se a presença apenas do I_2 (neutro), que na maioria das vezes está realizando pontes entre compostos organotelúrio.

O primeiro exemplo de compostos de telúrio contendo ânion poli-iodeto foi desenvolvido por Dehnicke e colaboradores⁷⁷ e trata-se do sal complexo $[Te(NPPh_3)_3]^+[I_3]^-$, obtido através da reação direta de 3 equivalentes de $INPPh_3$ com 1 equivalente de Te^0 , em THF. Analisando a estrutura molecular desse composto, mostrada na figura 49, observa-se que a geometria de coordenação que envolve o centro de $Te(IV)$ da unidade catiônica apresenta-se em forma piramidal, com ângulos $N1-Te1-N2$ de $102,03(3)^\circ$, $N1-Te1-N3$ de $101,00(3)^\circ$ e $N2-Te1-N3$ de $97,10(3)^\circ$. O ânion I_3^- é bem simétrico, com distâncias $I1-I2$ de $2,900(1)$ Å e $I2-I3$ de $2,902(1)$ Å e ângulo $I1-I2-I3$ de $174,18(4)^\circ$. Esse ânion se apresenta na forma isolada, sem nenhum tipo de ligação secundária.

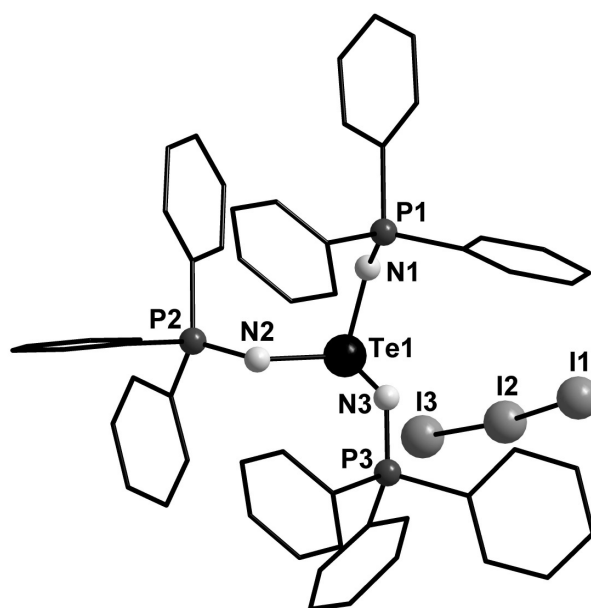


Figura 49. Estrutura molecular do complexo $[Te(NPPh_3)_3]^+[I_3]^-$.

Posteriormente, García-Montalvo e colaboradores⁷⁸ relataram a síntese e caracterização estrutural do composto $[\text{O}(\text{TeC}_4\text{H}_8)_2\{\text{Ph}_2(\text{O})\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2\}]_2^{2+}[\text{I}_3]^-[\text{I}]^-$, representado na figura 50. A projeção estrutural da parte catiônica desse composto mostra a formação de um anel de 16 membros distorcido, com dois átomos de oxigênio ligando em ponte duas unidades $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}$, gerando dois fragmentos $(\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}-\text{O}-\text{TeC}_4\text{H}_8)$, além de dois ligantes bidentados $(\text{OP}(\text{Ph}_2)\text{NP}(\text{Ph}_2)\text{O})$.

Os dois ânions I^- e I_3^- estão localizados acima e abaixo do plano formado pelo anel de 16 membros, com ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ com distâncias na faixa de 3,697 Å – 3,902 Å, valores esses inferiores à soma dos raios de van der Waals para esses átomos (4,35 Å). As distâncias das ligações I–I para o anion I_3^- são de 2,918(2) Å para I2–I3 e 2,850(5) Å para I3–I4, enquanto que o ângulo formado entre os átomos I2–I3–I4 é quase linear [177,52(2)°].

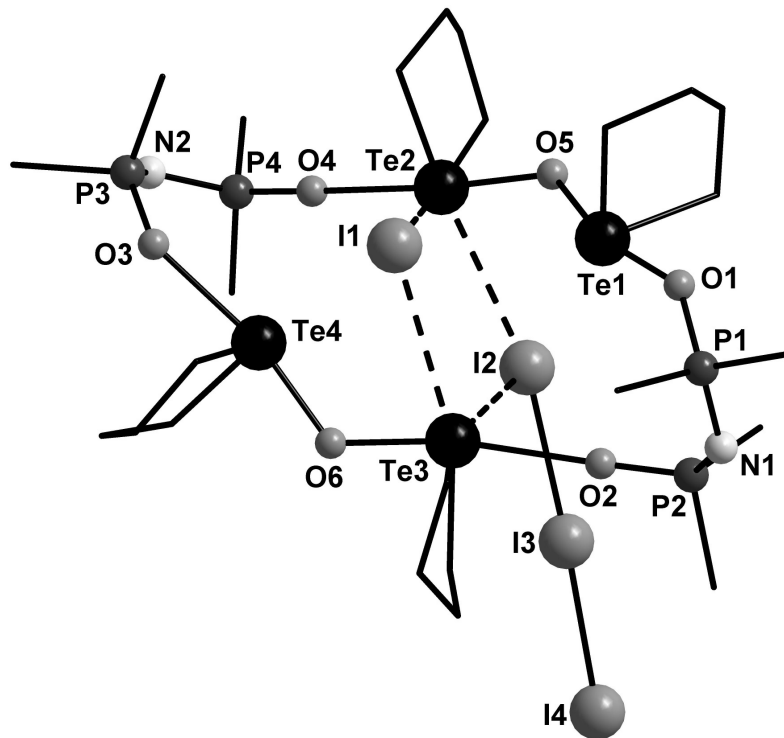
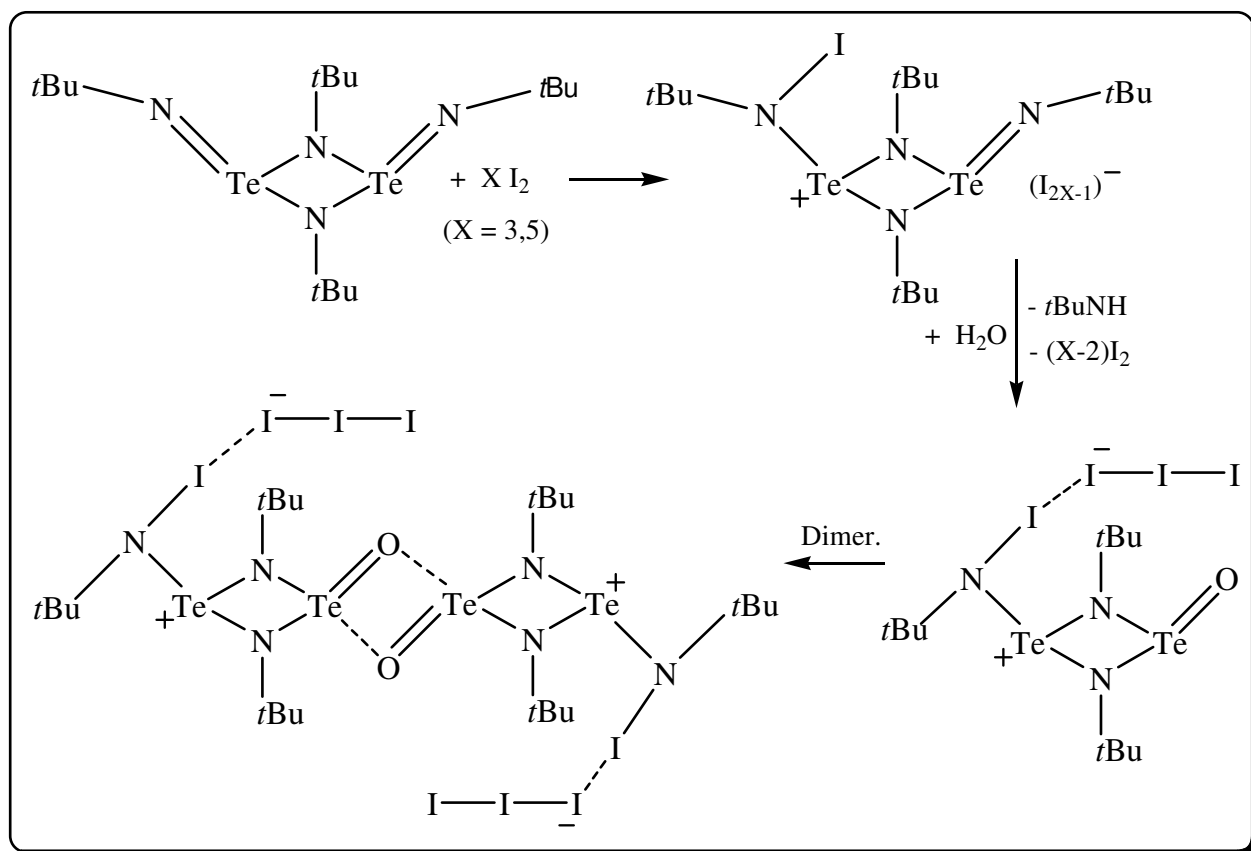


Figura 50. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{O}(\text{TeC}_4\text{H}_8)_2\{\text{Ph}_2(\text{O})\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2\}]_2^{2+}[\text{I}_3]^-[\text{I}]^-$, enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$.

Recentemente, Laitinen e colaboradores⁷⁹ relataram a síntese e caracterização estrutural do composto $[(t\text{BuIN})\text{Te}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{Te}(\mu\text{-O})]_2(\text{I}_3)_2$, o qual foi obtido a partir da oxidação do $\{(t\text{BuN})\text{Te}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{Te}(t\text{BuN})\}$ com 3 ou 5 equivalentes de I_2 , originando um cátion imidotelúrio com uma ligação covalente N–I e um poli-iodeto (esquema 24). A subsequente hidrólise da ligação $t\text{BuN}^- \text{--} \text{Te}^+$ terminal durante o processo de recristalização gera o produto na forma dimérica.



Esquema 24. Síntese do composto $[(t\text{BuIN})\text{Te}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{Te}(\mu\text{-O})]_2(\text{I}_3)_2$.

A análise cristalográfica deste composto revelou que sua estrutura é centrossimétrica, contendo um dímero dicátion $[(t\text{BuIN})\text{Te}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{Te}(\mu\text{-O})]_2^{2+}$ e dois ânions I_3^- , os quais se encontram conectados através de uma ligação secundária $\text{I1} \cdots \text{I2}$ de $3,278(2) \text{ \AA}$, conforme pode ser visualizado na figura 51. Para o ânion, as distâncias I2-I3 são de $2,916(3) \text{ \AA}$ e I3-I4 de $2,887(3) \text{ \AA}$, e o ângulo formado entre I2-I3-I4 é de $176,46(1)^\circ$. O comprimento da ligação N3-I1 de $2,09(2) \text{ \AA}$ no dicátion é próximo à soma dos raios covalentes do iodo e nitrogênio ($2,06 \text{ \AA}$).⁸⁰

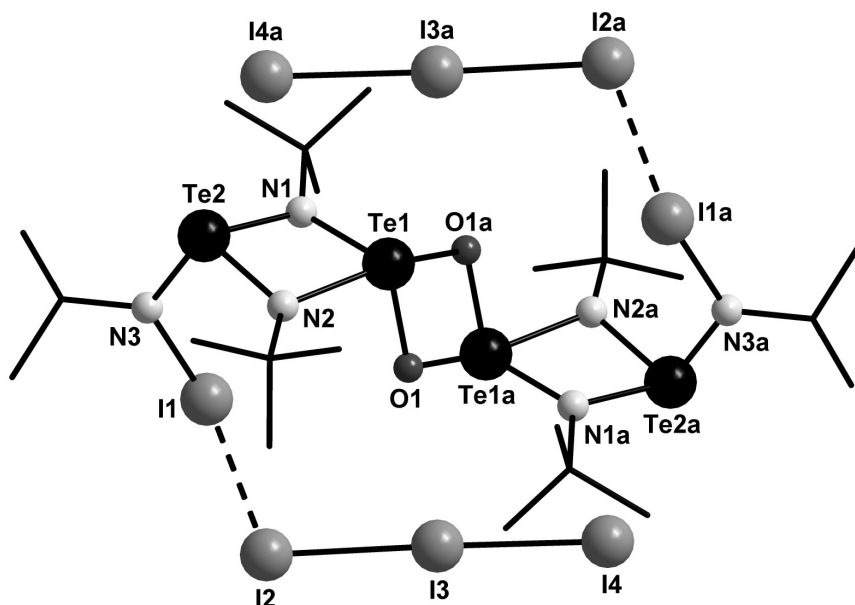


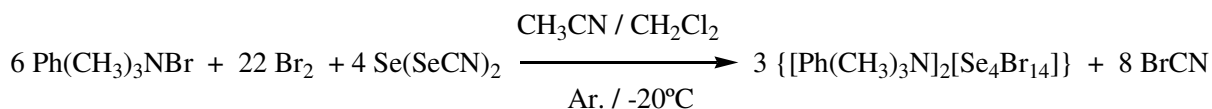
Figura 51. Estrutura molecular do composto $[(t\text{BuIN})\text{Te}(\mu\text{-NtBu})_2\text{Te}(\mu\text{-O})]_2(\text{I}_3)_2$, enfatizando as ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = $-x, -y, 1-z$.

3.7. Haleto de Selênio.

Os haleto de selênio apresentam um comportamento estrutural diferente do observado para os haleto de telúrio, formando assim, compostos com espécies aniônicas contendo principalmente átomos de bromo, devido à maior afinidade eletrônica e simetria dos orbitais. Os principais compostos pertencentes a essa classe contém as espécies: $[\text{Se}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Se}_2\text{Br}_8]^{2-}$, $[\text{Se}_2\text{Br}_9]^-$, $[\text{Se}_3\text{Br}_{13}]^-$, $[\text{Se}_5\text{Br}_{12}]^{2-}$ e $[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]^{2-}$.⁸¹⁻⁸⁷

Nesta revisão bibliográfica será destacado apenas o último exemplo, visto que, durante a discussão dos resultados será relatado a síntese de um composto contendo o ânion inédito na literatura $\{[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}\}$, com comportamento estrutural similar ao observado para o $[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]^{2-}$.

O primeiro relato envolvendo a formação de compostos que contenham espécies aniônicas $[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]^{2-}$ foi feito em 1988 por Hauge e colaboradores⁸⁶, onde é descrito a síntese e caracterização estrutural do composto $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]$. Sua obtenção ocorreu em atmosfera inerte (argônio) a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, seguindo a rota reacional mostrada no esquema 25.



Esquema 25. Síntese do composto $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]$.

A espécie aniônica tetranuclear presente nesse complexo, $[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]^{2-}$, foi considerada pelos autores como sendo constituída por duas espécies paralelas planares $[\text{Se}_2\text{Br}_6]^{2-}$, conectadas através de um átomo de bromo em ponte, contendo um número de oxidação formal +1 (Br7). Sendo assim, o estado de oxidação dos átomos de selênio é +II.

Analisando a estrutura molecular desse composto (figura 52), observa-se que o fragmento Se–Br–Se é praticamente linear e simétrico, com comprimentos de ligações Se–Br de 2,607 Å. Esse valor é superior ao observado para uma ligação covalente normal envolvendo átomos de selênio e bromo, [2,357(2) Å], formando assim, uma típica ligação 3c–4e, semelhante à observada para o fragmento simétrico $\text{Br}^- - \text{Br}^+ - \text{Br}^-$ no Br_3^- .

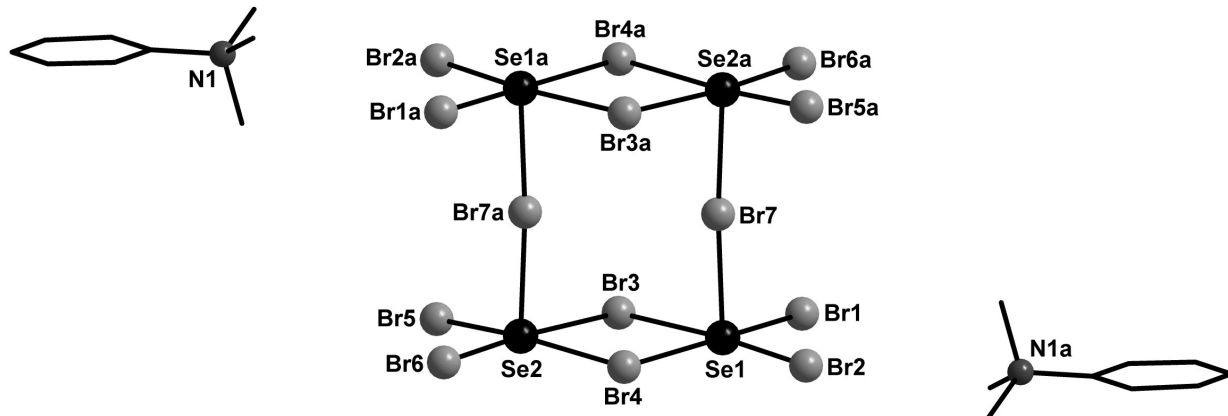


Figura 52. Estrutura molecular do composto $[\text{Ph}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]$. Operação de simetria utilizada para gerar os átomos equivalentes: (a) = $1-x, -y, -z$.

Posteriormente, Krebs e colaboradores⁸⁷ relataram a síntese e caracterização do composto $[\text{Ph}_3\text{EtP}]^+_2[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]^{2-}$, com estrutura similar ao descrito anteriormente, mudando apenas a espécie catiônica. Para esse composto, os autores também retratam a espécie aniônica, $[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]^{2-}$, como sendo constituída por duas espécies $[\text{Se}_2\text{Br}_6]^{2-}$, conectadas através de um átomo de Br em ponte, com carga +1.

CAPÍTULO 4
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos 21 compostos obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho. Esses compostos foram sintetizados utilizando diferentes diteluretos de diarila (R_{Te}-TeR) como reagentes de partida. Portanto, os aspectos relacionados à síntese e cristalografia serão discutidos reunindo-se os compostos em grupos, com base no grupamento orgânico desses diteluretos, simplificado assim a forma de apresentação desta discussão.

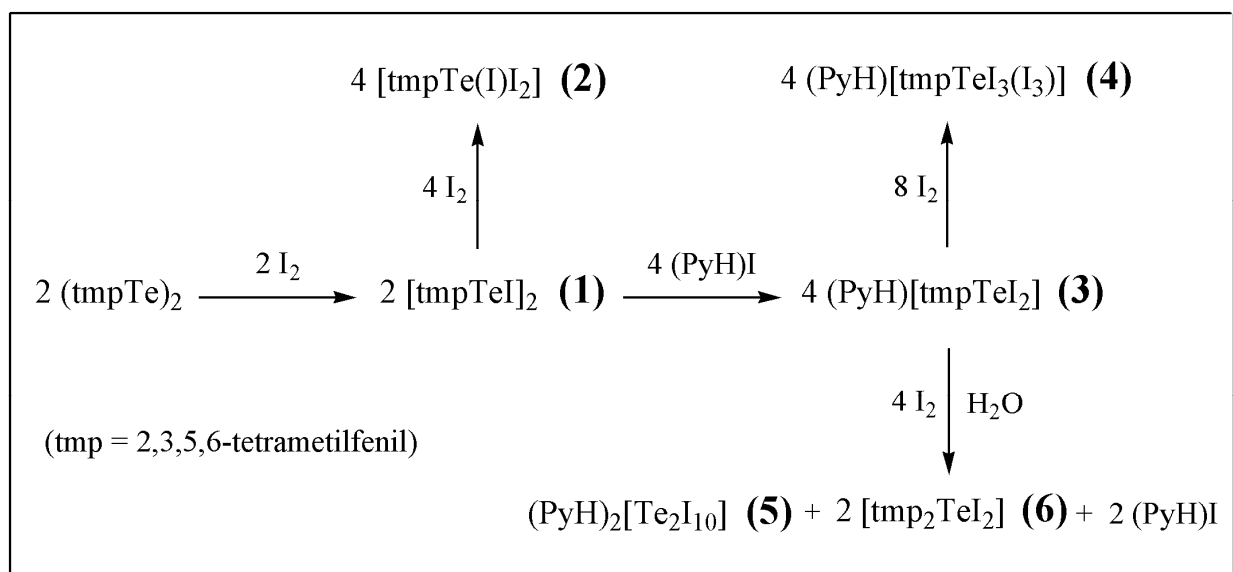
4.1. Metodologias Sintéticas

As reações empregadas para a obtenção dos compostos **1** a **6** utilizaram como matéria-prima o ditelureto de bis(2,3,5,6-tetrametilfenila) (tmpTe)₂, conforme visualizado no esquema 26. Os compostos **1** a **4** são instáveis e foram sintetizados sob atmosfera inerte (argônio) usando tolueno como solvente.

A primeira reação envolve a oxidação do átomo de telúrio +1 do ditelureto, utilizando quantidades estequiométricas de iodo molecular (I₂), obtendo o intermediário de Te(II), [tmpTeI]₂ (**1**). Para esse intermediário que se apresenta no estado sólido na forma dimérica, se observa um significativo enfraquecimento da ligação Te-Te (3,146 Å), em relação ao ditelureto de partida (2,711 Å). O posterior acréscimo de I₂ sobre o intermediário **1** (na proporção 2:1) leva à formação do produto tmpTe(I)·I₂ (**2**), para o qual se observa a clivagem definitiva da ligação Te-Te.

Objetivando a formação de sais complexos contendo Te(II), acrescentou-se iodeto de piridônio sobre o intermediário **1** (na proporção 2:1), obtendo-se o composto **3**, contendo espécies aniônicas do tipo [tmpTeI₂]⁻, com (PyH)⁺ como contra íon. A adição de mais iodo, leva à oxidação do átomo de Te(II) de **3** para Te(IV), e a formação de íons tri-iodeto, obtendo-se assim o produto (PyH)[tmpTeI₃(I₃)] (**4**).

Em meio aquoso observa-se a clivagem da ligação C-Te de **3**, gerando assim o composto **5** e o **6** como subproduto. O excesso de piridônio foi identificado na forma de PyHI. Pesquisas anteriores já haviam relatado que a ação da água aparentemente favorece a clivagem desta ligação.⁷⁵



Esquema 26. Representação para a síntese dos compostos **1** a **6**.

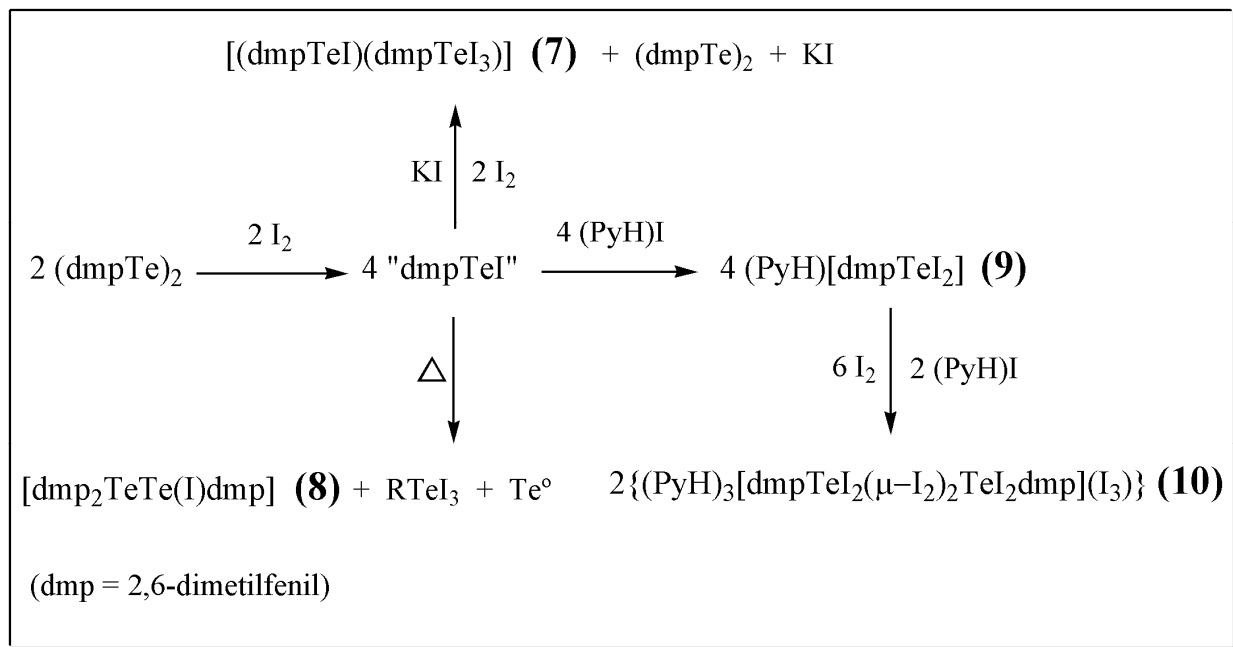
Os compostos **7** a **10** foram obtidos utilizando como matéria-prima o ditelureto de bis(2,6-dimetilfenila), $(\text{dmpTe})_2$, em tolueno, sob atmosfera de argônio. As reações derivadas desse ditelureto são resumidas no esquema 27.

Inicialmente, foi gerado *in situ* o iodeto de 2,6-dimetilfeniltelurenila (dmpTeI), através da reação entre o ditelureto e iodo molecular. Esse intermediário não foi isolado devido a sua alta instabilidade. Porém, quando esse foi tratado com solução de iodeto de potássio (KI) foi obtido o produto **7**. Aparentemente o KI não participa diretamente da reação, mas auxilia a migração de um átomo de iodo de duas unidades dmpTeI , gerando a espécie de Te(IV) (dmpTeI_3), e regenerando um equivalente de ditelureto. O rendimento desta reação é aumentado com acréscimo de 2 equivalentes de I_2 . Nesse caso, não se observa o ditelureto como subproduto.

Com o aquecimento e recristalização em uma mistura 1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetona}$, o intermediário ' dmpTeI ' sofre uma reação de desproporcionamento, gerando o produto **8**, além de mesTeI_3 e Te^0 , como subprodutos. Esse composto trata-se de um monoiodeto de organiltelurenila, estabilizado por um teluroéter, via ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{Te}$, semelhante ao $\text{mes}_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes}$, sintetizado por Lang e colaboradores (figura 16, página 25).⁴¹

O complexo $(\text{PYH})^+ [\text{dmpTeI}_2]^-$ (**9**) foi obtido a partir da reação do intermediário ' dmpTeI ' com solução iodeto de piridônio. O posterior acréscimo de excesso de iodo e

PyHI sobre o complexo **9** leva à formação do produto **10**, onde observa-se a presença de duas ligações do tipo ($\mu\text{-I}_2$) conectando as unidades aniônicas $[\text{dmpTeI}_2]^-$, além de um íon I_3^- .

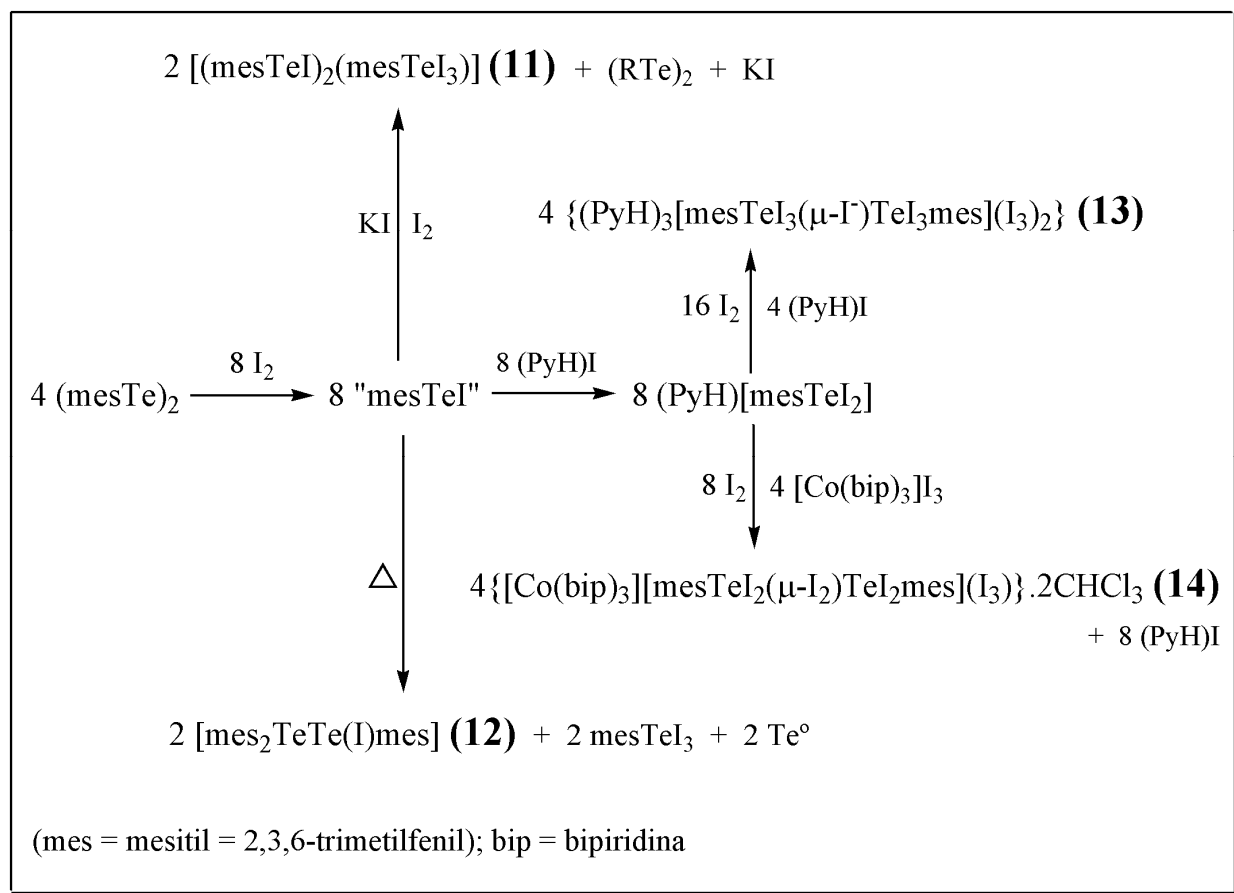


Esquema 27. Representação para a síntese dos compostos **7** a **10**.

Para a síntese dos compostos **11** a **14** foi utilizado o ditelureto de dimesitila como material de partida, gerando *in situ* o iodeto de mesitiltelurenila (mesTeI). O esquema 28 descreve os procedimentos sintéticos utilizados a partir deste intermediário. O composto **11** é bastante semelhante ao **7** descrito anteriormente. A diferença entre eles, além do grupamento orgânico, é a presença de duas unidades de Te(II) (RTeI) para uma de Te(IV) (RTeI_3) para **11**. O composto **12** apresenta a mesma estrutura do $\text{mes}_2\text{Te}-\text{Te(I)mes}$ sintetizado por Lang.⁴¹ Porém, devido o uso de um solvente diferente para a recristalização (CCl_4), esse composto cristalizou em um sistema cristalino de maior simetria.

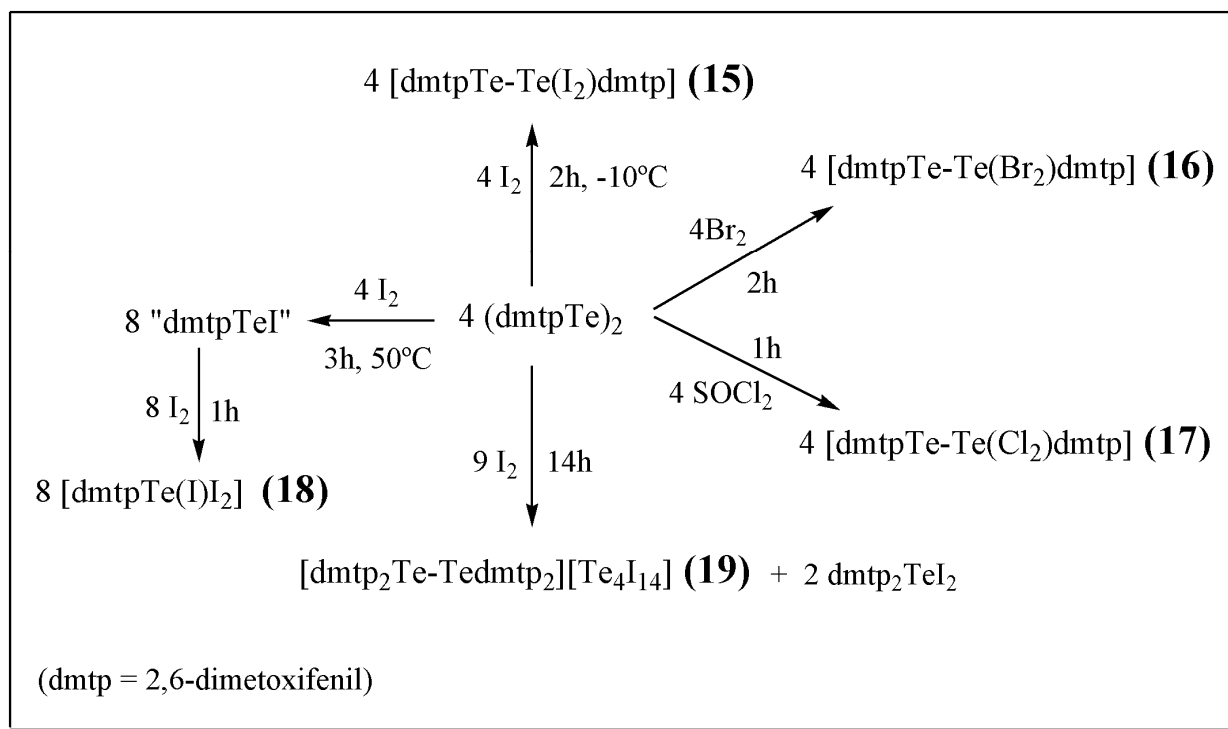
Os compostos **13** e **14** foram obtidos a partir do intermediário $(\text{pyH})^+[\text{RTeI}_2]^-$, adicionando diferentes concentrações de I_2 . Para o **13** foi necessário acréscimo de PyHI, enquanto que para o último, o cátion piridônio foi substituído por $[\text{Co}(\text{bip})_3]^{3+}$, com o objetivo de estudar o comportamento destes poli-iodetos na presença de cátions mais volumosos. Ambos os produtos foram recristalizados em uma mistura de solventes

CHCl₃/acetona (1:2). Porém, somente para o **14** observa-se a presença do CHCl₃, como solvato em sua estrutura.



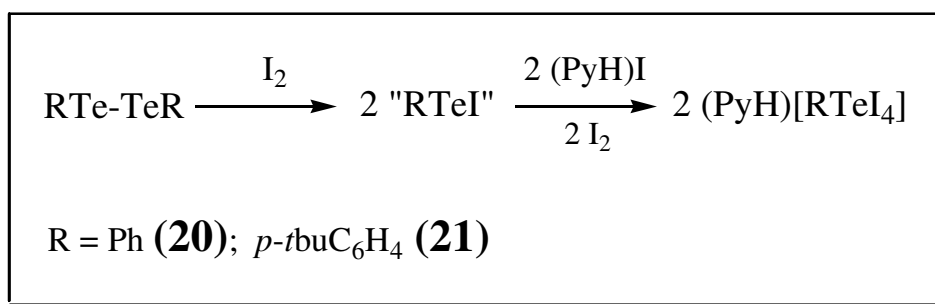
Esquema 28. Representação para a síntese dos compostos **11** a **14**.

As reações com ditelureto de bis(2,6-dimetoxifenila) mostraram um comportamento totalmente diferente daquelas descritas anteriormente. Isso se deve à presença dos substituintes metoxi na posição *orto*, que estabilizam o ditelureto de partida através de ligações secundárias Te...O, dificultando assim a clivagem da ligação Te-Te. Desta maneira foram obtidos os compostos **15** a **17**, onde ocorreu a oxidação de apenas um átomo de telúrio, gerando compostos de valência mista, contendo átomos telúrio com números de oxidação +1 e +3. Utilizou-se I₂, Br₂ ou SOCl₂ como agentes oxidantes. A clivagem da ligação Te-Te só foi obtida mediante aquecimento, em presença de I₂, gerando assim o intermediário instável "dmtptel", que foi estabilizado mediante a adição de mais um equivalente de I₂, através da formação do composto molecular **18**. Para o composto **19** observa-se uma reação de desproporcionamento, devido ao alto tempo reacional, e excesso de iodo, conforme pode ser observado no esquema 29.



Esquema 29. Representação para a síntese dos compostos **15** a **19**.

Quando o ditelureto utilizado não possui substituintes nas posições *orto*, não se observa a formação das espécies aniônicas de Te(II) [RTeI₂]⁻. A adição de iodo e iodeto de piridônio oxida o átomo de telúrio para Te(IV), gerando os tetra-halo-organoteluratos (PyH)⁺[RTeI₄]⁻ **20** (R = C₆H₅) e **21** (R = *p*-*t*BuC₆H₄), (esquema 30). Ambos os produtos foram recristalizados em uma mistura de solventes CHCl₃/tolueno (2:1). Porém, somente para o **21** observa-se a presença de moléculas de solvatos em sua estrutura.



Esquema 30. Representação para a síntese dos compostos **20** e **21**.

Através destes resultados, fica evidente que o efeito estérico dos substituintes na posição *orto* é o fator determinante para a permanência do átomo de telúrio no estado de oxidação +II. Devido à maior dimensionalidade dos compostos contendo ânions [RTeI₄]⁻,

em virtude da presença de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$, as tentativas em formar compostos contendo ânions poli-iodetos mostraram-se infrutíferas.

Maiores detalhes relacionados à síntese destes compostos podem ser visualizados no capítulo 5 (parte experimental, páginas 134-152).

4.2. Determinação das Estruturas Cristalinas dos Compostos Sintetizados.

As estruturas destes compostos foram determinadas por difração de raios X em monocristal e resolvidas empregando-se métodos diretos, com o programa SHELXS-97.⁸⁸ Os refinamentos foram efetuados com pacote de programas SHELXS-97,⁸⁹ envolvendo o método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenoides.

As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas utilizando-se os programas ORTEP 3⁹⁰ e Diamond.⁹¹ As tabelas 26 a 32 (parte experimental), reúnem as informações da coleta de intensidades e dados do refinamento das estruturas cristalinas de todos os compostos sintetizados.

A análise das intensidades de difração coletadas para **1-13** e **15-21** mostra a não ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral (hkl) de reflexões, permitindo assim, deduzir uma cela unitária pertencente ao tipo de Bravais primitivo (P) para esses compostos. Já para o composto **14**, há ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral (hkl) de reflexões, obedecendo a condição de reflexão $h + k = 2n + 1$, o que leva à determinação de um tipo de Bravais C para a cela unitária desse composto.

As celas primitivas exibidas pelos compostos **1, 7, 10, 15, 16, 18, 19** e **20** pertencem ao sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ (N° 2 - *International Tables for Crystallography*),⁹² esse grupo espacial apresenta como único operador de simetria centros de inversão localizados nos vértices e centros das arestas da cela unitária.

Os compostos **2, 8, 11, 13, 17** e **21** pertencem ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, já os compostos **4, 6, 9** pertencem a esse mesmo sistema cristalino, porém, estão vinculados ao grupo espacial $P2_1/n$ (N° 14). A escolha do grupo espacial não padrão $P2_1/n$ para esses últimos compostos deve-se ao fato de que o ângulo monoclinico β torna-se mais próximo do 90° . Esses grupos espaciais são

centrossimétricos e apresentam uma simetria de Laue $2/m$ e diferem apenas nas coordenadas tomadas como referência, que por sua vez mudam a disposição dos elementos de simetria, mas são simetricamente equivalentes, como mostra a figura 53.

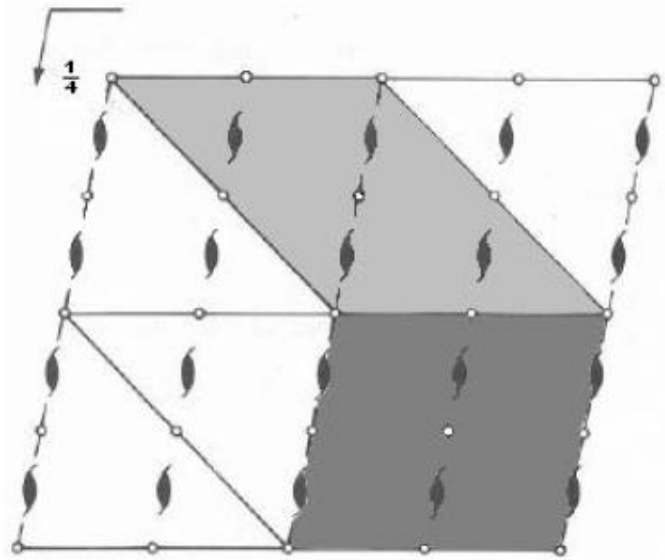


Figura 53. Projeção no plano cristalográfico ac (direção cristalográfica $[010]$) de uma célula monoclinica com simetria de Laue $2/m$, mostrando os operadores de simetria e as duas possibilidades de escolha para a célula unitária: $P2_1/c$ (cinza escuro) e $P2_1/n$ (cinza claro).

As condições de reflexão que permitem a determinação dos elementos de simetria, eixo de rotação helicoidal (2_1) e plano de reflexão-deslizamento (c ou n), pertinentes aos grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n$, são resumidas nas tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico padrão $P2_1/c$.

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação / Direção Cristalográfica
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais P
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Zonal	$h0l$	$l = 2n + 1$	$c / [010]$

Tabela 7. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico alternativo $P2_1/n$.

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação / Direção Cristalográfica
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais P
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Zonal	$h0l$	$h + l = 2n + 1$	$n / [010]$

Os compostos **3** e **14** também pertencem ao sistema cristalino monoclinico, porém em grupos espaciais incomuns, enquanto que o **3** pertence ao grupo espacial $P2/n$ (Nº 13), o **14** está vinculado ao grupo espacial centrossimétrico $C2/c$ (Nº 15). O tipo de Bravais C é determinado devido à ocorrência de extinções sistemáticas na classe integral (hkl) de reflexões, obedecendo a condição de reflexão $h + k = 2n + 1$.

A tabela 8 resume a condição de reflexão observada relacionada ao tipo de Bravais e as condições de reflexões observadas para as classes integrais, seriais e zonais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos 2_1 e n do grupo espacial centrossimétrico $P2/n$.

Tabela 8. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico $P2/n$.

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação / Direção Cristalográfica
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais P
Serial	$00l$	$l = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Zonal	$h0l$	$h + l = 2n + 1$	$n / [010]$

As condições de reflexão observadas para as classes integrais (hkl), seriais ($h00$, $0h0$ e $00l$) e zonais ($h0l$) vinculadas ao tipo de Bravais C , correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos 2_1 e c , para o grupo espacial $C2/c$, estão reunidas na tabela 9.

Tabela 9. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica, pertinentes ao grupo espacial $C2/c$.

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação / Direção Cristalográfica
Integral	hkl	$h + k = 2n + 1$	Tipo de Bravais C
Serial	$h00$	$h = 2n + 1$	$2_1 / [100]$
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Serial	$00l$	$l = 2n + 1$	$2_1 / [001]$
Zonal	$h0l$	$l = 2n + 1$	$c / [010]$

Os compostos **5** e **12** pertencem ao sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $Pbca$ (N° 61 - *International Tables for Crystallography*)⁹². Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue mmm . A tabela 10 resume a condição de reflexão observada relacionada ao tipo de Bravais e as condições de reflexões observadas para as classes integrais, seriais e zonais correspondentes aos operadores de simetria cristalográficos 2_1 e a , b , c . Da ausência de uma regularidade nas condições gerais de reflexão para a classe integral dos índices hkl , confirmou-se o tipo de Bravais P para a rede cristalina.

Tabela 10. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria ortorrômbica, pertinentes ao grupo espacial $Pbca$.

Domínio da Condição	Reflexão	Condição Observada	Interpretação / Direção Cristalográfica
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais P
Serial	$h00$	$h = 2n + 1$	$2_1 / [100]$
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	$2_1 / [010]$
Serial	$00l$	$l = 2n + 1$	$2_1 / [001]$
Zonal	$0kl$	$k = 2n + 1$	$b / [100]$
Zonal	$h0l$	$l = 2n + 1$	$c / [010]$
Zonal	$hk0$	$h = 2n + 1$	$a / [001]$

4.3. Discussão das Estruturas Cristalinas e Formação dos Arranjos Supramoleculares.

A discussão das estruturas cristalinas foi feita destacando a formação de arquiteturas supramoleculares, originadas pela presença de ligações secundárias de natureza *intra* ou *intermoleculares*, além de ligações de hidrogênio. Conforme descritas anteriormente, as ligações secundárias apresentam forças de natureza intermediária entre as ligações covalentes e as interações de van der Waals.⁷

A representação gráfica das unidades assimétricas foi executada utilizando o programa ORTEP 3⁹⁰, através do qual podem ser visualizadas as elipsóides térmicas, que para estes compostos será representada com um nível de probabilidade de 50%. O crescimento supramolecular via ligações secundárias ou ligações de hidrogênio foi visualizado utilizando o programa Diamond.⁹¹

Em virtude de que alguns destes compostos pertencem ao mesmo grupo espacial, a correlação entre o conteúdo de cela e as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² foi realizada apenas para o primeiro exemplar de cada grupo espacial.

A unidade assimétrica do composto **1** está representada na figura 54. Porém, a unidade molecular para este composto pode ser interpretada como a união de duas unidades assimétricas, originando a estrutura dimérica [tmpTeI]₂ (tmp = 2,3,5,6-tetrametilfenil).

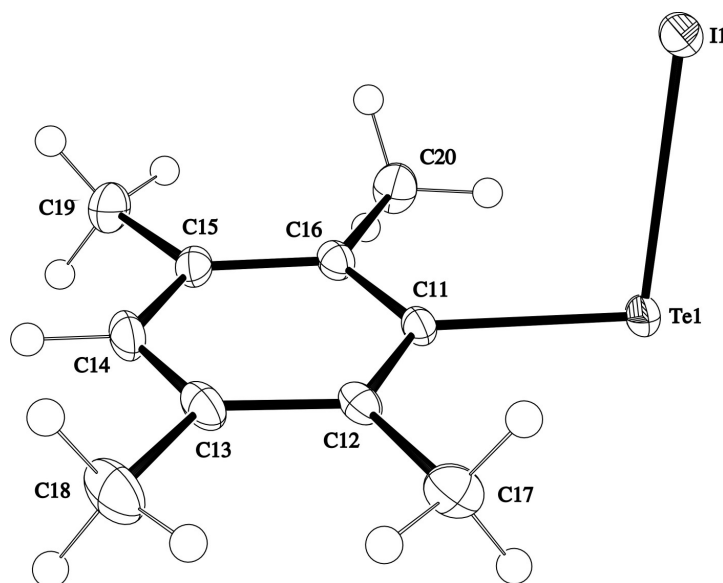


Figura 54. Projeção ORTEP⁹⁰ da unidade assimétrica do composto [tmpTeI]₂ (**1**).

Analisando os dados cristalográficos deste complexo dimérico, representado na figura 55, observa-se que a ligação Te1–Te1^a apresenta um comprimento de 3,146(3) Å, bastante semelhante às distâncias Te–Te (3,181 Å) observadas para o tetrâmero [PhTeI]₄.¹⁹ Esses valores encontram-se levemente acima dos raios covalentes (2,94 Å), porém, bem abaixo da soma dos raios de van der Waals (4,12 Å). Assim como para o caso do [PhTeI]₄, essa ligação aparentemente aumenta a estabilidade desse composto.

Como pode ser visualizado na figura 55, as unidades diméricas estão se conectando através de duas ligações secundárias recíprocas Te⋯I de 3,898(2) Å, as quais são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular unidimensional, estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*.

As distâncias das ligações C11–Te1 e Te1–I1 são de 2,145(3) e 2,774(3) Å, respectivamente, semelhantes aos valores descritos para os exemplos da literatura (tabela 2, página 15). O ângulo formado entre C11–Te1–I1 é de 95,08(7)° e entre Te1^a–Te1–I1 de 147,247(1)°, demonstrando a não linearidade deste sistema.

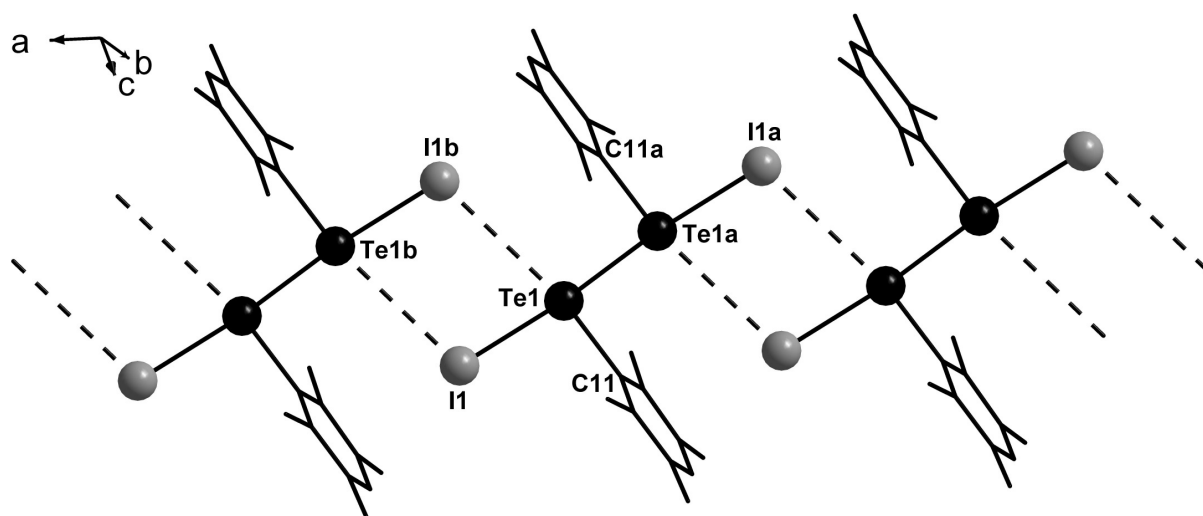


Figura 55. Projeção da estrutura dimérica do composto [tmpTeI]₂ (**1**), destacando as ligações secundárias Te⋯I de 3,896(2) Å, responsáveis pela formação da estrutura supramolecular estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (*a*) = $-x, -y, 1-z$; (*b*) = $1-x, -y, 1-z$.

Observando a figura acima, percebe-se a presença dos operadores de simetria (centro de inversão) no centro da ligação Te–Te e entre as unidades diméricas. Para

confirmar esta afirmação basta compararmos a projeção do conteúdo da cela unitária desse composto com o diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $P\bar{1}$, mostrado na figura 56.

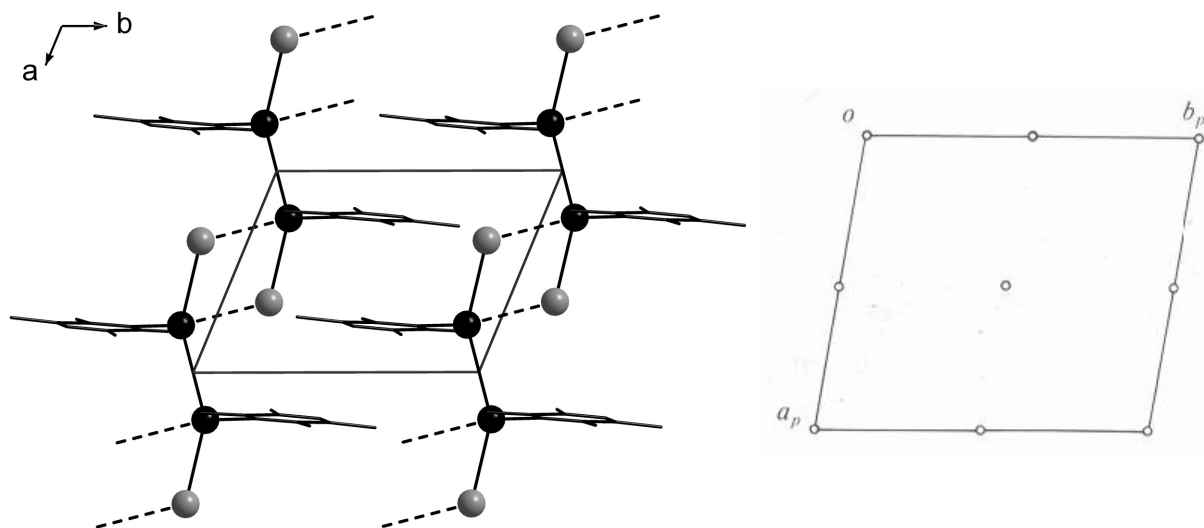
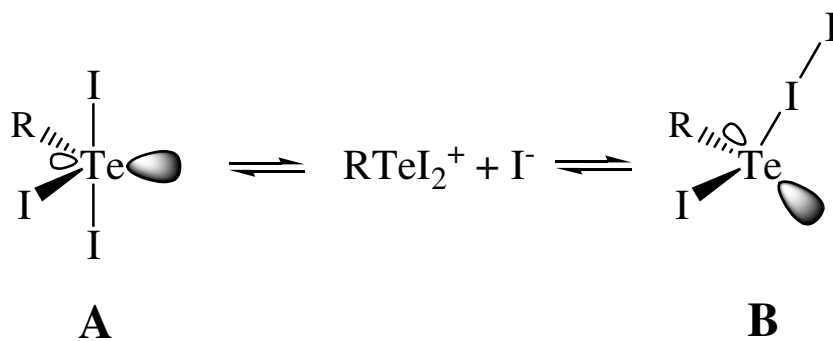


Figura 56. Projeção da cela unitária triclinica no plano ab e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $P\bar{1}$.

Para o composto **2** [tmpTe(I)I₂] (figura 57), observa-se uma estrutura molecular semelhante ao 2,6-mes₂C₆H₃Te(I)I₂.³³ Esses compostos apresentam uma configuração bastante rara para haletos de organitелurenila, porém, já visualizada para compostos contendo átomos de selênio.⁹³ A formação deste composto pode ser explicada quando for considerada a espécie RTe(I)I₂ como um complexo molecular tricoordenado que está em equilíbrio com a espécie RTeI₃, para o qual, o átomo de telúrio apresenta um arranjo eletrônico bipiramidal trigonal, conforme pode ser visualizado no esquema 31.



Esquema 31. Equilíbrio entre as configurações: (A) bipiramidal trigonal e (B) complexo tricoordenado, para compostos do tipo RTe(I)I₂.

Para esse composto observa-se que a configuração (A) é menos favorecida provavelmente devido ao impedimento estérico causado pelos substituintes do anel aromático, localizados na posição *orto*, prevalecendo assim, a configuração (B), contendo átomos de telúrio no estado de oxidação +II.

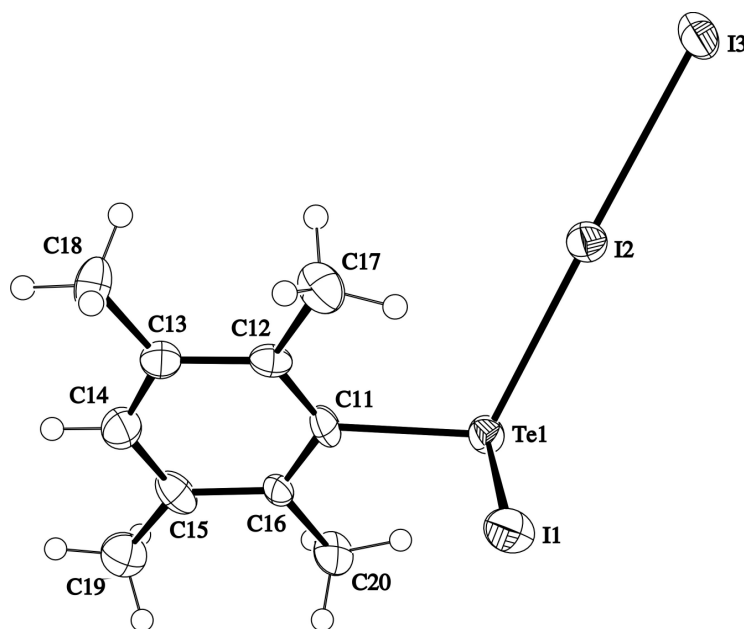


Figura 57. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto molecular [tmpTe(I)I₂] (2).

Para o composto **2**, a distância da ligação Te1–I1 é de 2,757(1) Å, valor este característico para ligações Te–I, similar aos obtidos para haletos de ariltelurenila (RTeI), conforme visualizado na tabela 2 da página 15.

Porém, ao analisarmos a distância entre os átomos de Te1 e I2, observa-se um comportamento inesperado, visto que, apresentam distância interatômica de 2,825(1) Å. Este valor é próximo à soma dos raios covalentes (2,70 Å), prevista por Pauling,⁷ caracterizando assim uma ligação bem mais forte que as típicas ligações secundárias.

Outro fator observado é o prolongamento da ligação I2–I3 [3,017(1) Å], com distância superior a observada para o I₂ livre (I–I = 2,67 Å).⁹⁴

O ângulo formado entre Te1–I1–I2 {173,85(3)°}, é similar aos observados para o complexo do tipo transferência de carga, 2,6-mes₂C₆H₃Te(I)I₂, descrito por Beckmann e colaboradores.³³

Esta transferência de carga deve ocorrer via doação de um dos orbitais ligantes (σ) do telúrio, para o orbital vazio antiligante (σ^*) do I₂.

Analisando as ligações secundárias presentes nesse composto, observa-se a formação de uma estrutura supramolecular bidimensional, estendida no plano *ac* (figura 58). Os comprimentos destas interações são de 3,478(2) Å para {Te1⋯I3^a e I3⋯Te1^a}, 3,759(1) Å para {Te1⋯I3^b e I3⋯Te1^d} e 3,817(8) Å para {I2⋯I1^c e I1⋯I2^c}. Quando são consideradas as ligações secundárias, a geometria de coordenação em torno do átomo de telúrio é bipirâmide trigonal, e sua esfera de coordenação é completada pelas ligações Te1–C11 [2,141(9) Å], Te1–I1 [2,732(1) Å] e Te1–I2 [2,898(1) Å]. Os ângulos formados entre C11–Te1–I1 e C11–Te1–I2 são de 94,1(2)° e 113,2(2)° respectivamente.

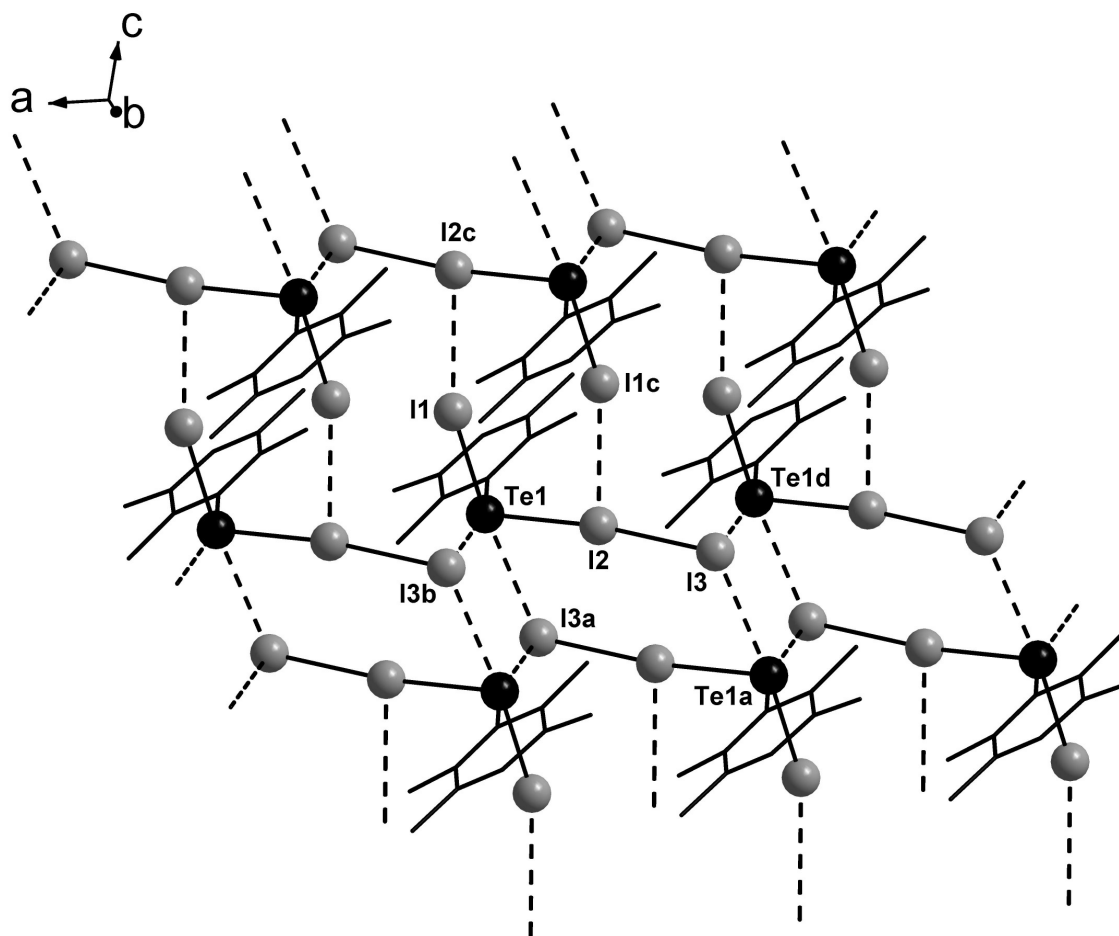


Figura 58. Projeção da estrutura supramolecular do composto [tmpTe(I)I₂] (**2**), no plano *ac*, destacando as ligações secundárias Te⋯I. Operações de simetria utilizadas: (a) = 1+x, y, z; (b) = -x, 2-y, -z; (c) = 1-x, 2-y, 1-z; (d) = -1+x, y, z.

A representação sistemática da cela unitária pode ser prevista pela análise das operações de simetria como o eixo de rotação helicoidal (2₁) e o plano de reflexão-deslizamento (c), contidas no grupo espacial *P*2₁/*c*. A figura 59 apresenta à direita as

operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² e à esquerda, projeção da cela unitária do composto **2**.

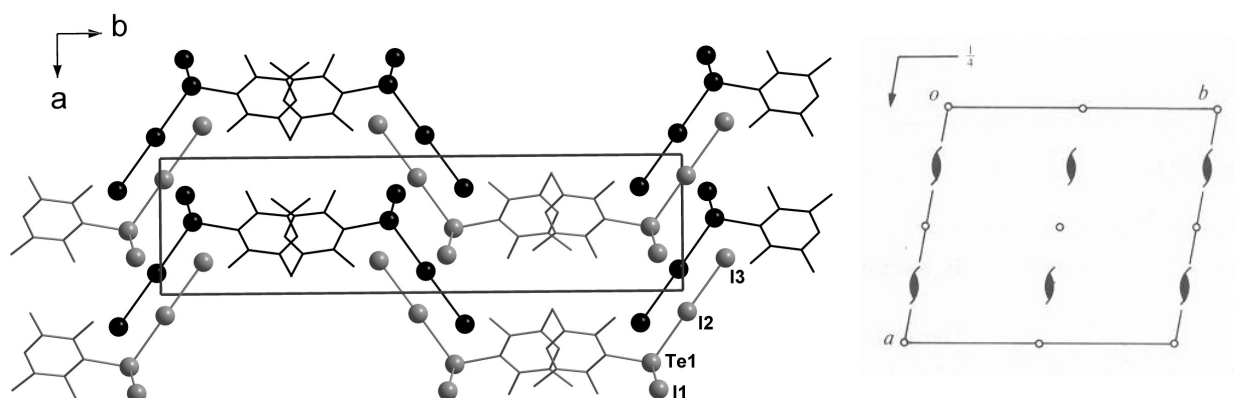
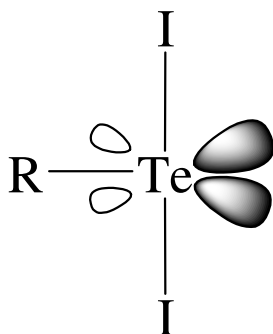


Figura 59. Projeção da cela unitária monoclinica no plano ab e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $P2_1/c$. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás.

O composto **3** (PyH)[tmpTeI₂] (PyH = C₅H₆N; tmp = 2,3,5,6-tetrametilfenil) é definido como um composto contendo ligações do tipo 3c–4e (três centros – quatro elétrons), onde o átomo de Te(II) é hipervalente, apresentando uma geometria em forma de “T”. Porém, ao se observar o ângulo aberto I1–Te1–I1^a de 173,964(1)°, e os dois ângulos ortogonais C11–Te1–I1 e C11–Te1–I1^a de 93,018(6)°, podemos considerar a espécie [tmpTeI₂][–] como um composto tricoordenado, onde o átomo de telúrio apresenta um arranjo bipiramidal trigonal. Nesse arranjo, os dois átomos de iodo ocupam as posições axiais e o átomo de carbono mais os dois pares de elétrons isolados, as posições equatoriais (conforme o modelo RPECV = Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência).

Assim, pode ser introduzida a notação N–X–L descrita por Arduengo e colaboradores,²⁴ que para esse composto é 10–Te–3 (10 é o número de elétrons envolvidos e 3 é o número de átomos ligados ao Te central), conforme visualizado no esquema 32.



Esquema 32. Arranjo bipiramidal trigonal para compostos tricoordenados do tipo $[\text{RTeI}_2]^-$ (10–Te–3).

A cela unitária deste composto representa metade da estrutura molecular, a qual é completada pela operação de simetria $[(a) = \frac{1}{2}-x, y, 1\frac{1}{2}-z]$, onde os átomos: Te1, C11, C14, N21 e C24 encontram-se em posições especiais, conforme deduzido na figura 60.

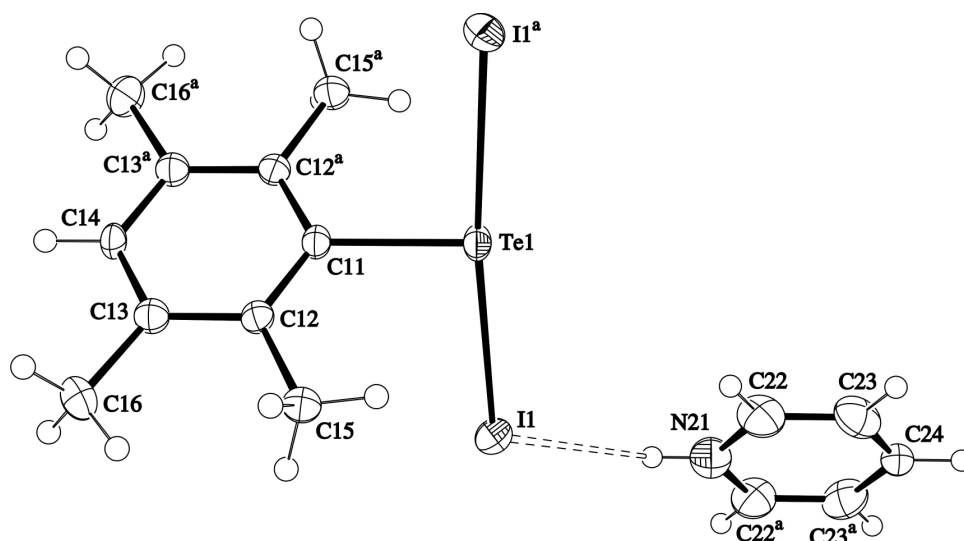


Figura 60. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto $(\text{PyH})[\text{tmpTeI}_2]$ (3). Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $(a) = \frac{1}{2}-x, y, 1\frac{1}{2}-z$.

Para esse composto, o arranjo supramolecular é orientado ao longo do eixo cristalográfico a apenas por ligações de hidrogênio (figura 61). As distâncias dessas ligações são de 3,028(1) Å para ambas, e o ângulo formado entre $\text{I1}\cdots\text{H21}-\text{N21}$ e $\text{I1}^b\cdots\text{H21}-\text{N21}$ são de 130,13(0)°. Estes resultados demonstram que são ligações fracas, visto que a ligação de hidrogênio é mais forte quando o grupo doador de prótons (nitrogênio) e o eixo do par de elétrons isolado estão em uma mesma linha.⁸

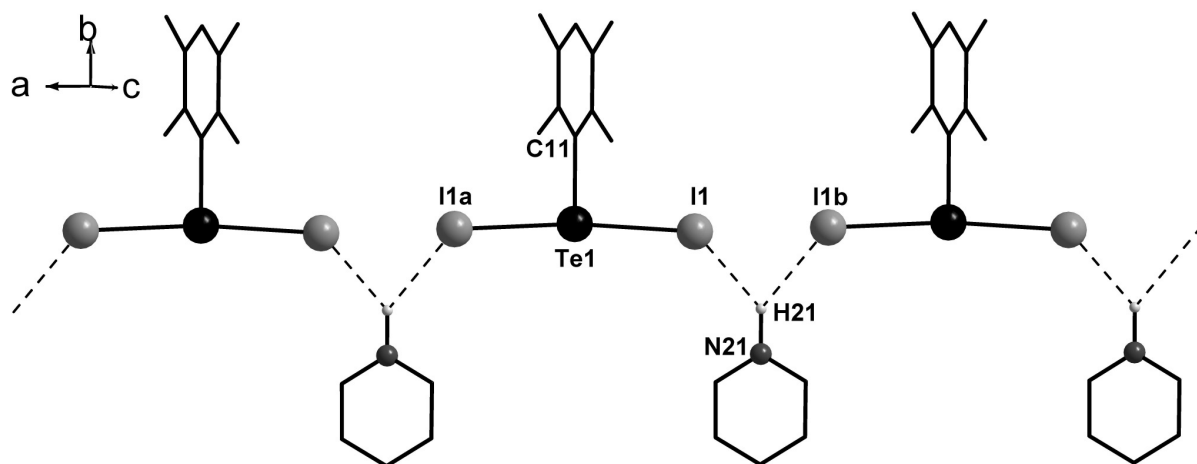


Figura 61. Projeção da estrutura supramolecular do composto $(\text{PyH})[\text{tmpTeI}_2]$ (**3**), estendida ao longo do eixo cristalográfico a , destacando as ligações de hidrogênio. Operações de simetria utilizadas: $(a) = \frac{1}{2}-x, y, 1\frac{1}{2}-z$; $(b) = -\frac{1}{2}-x, y, 1\frac{1}{2}-z$.

Na da figura 62 é comparado o conteúdo da cela unitária desse composto, com as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*.⁹²

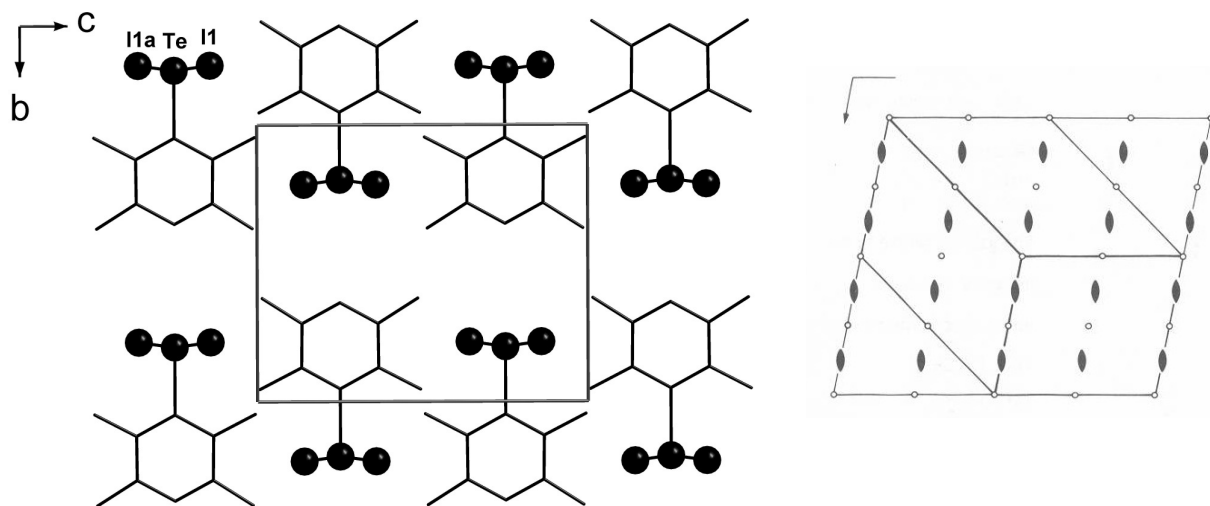


Figura 62. Projeção da cela unitária monoclinica no plano bc e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $P2/n$. Os cátions piridônios foram omitidos.

O (PyH)[tmpTeI₃(I₃)] **4** representa um raro exemplo de composto de Te(IV), onde o íon I₃⁻ está diretamente conectado à estrutura, não comportando-se apenas como solvato, como normalmente ocorre.⁷⁷⁻⁷⁹ Sendo assim, a carga negativa desse composto está deslocalizada na unidade [tmpTeI₃(I₃)]⁻ e não apenas no I₃⁻, esse comportamento pode ser visualizado pela diminuição da distância da interação entre I3...I4 [3,016(2) Å] (entre o tmpTeI₃ e o I₃) e pelo aumento da distância da ligação I4–I5 [3,065(2) Å] do I₃. Essas distâncias são bastante similares, e maiores que a soma dos raios covalentes para estes átomos (2,67 Å).

A linearidade do ângulo formado entre I4–I5–I6 [179,0(7)°] desfavorece uma interpretação desse composto como sendo do tipo [tmpTeI₃...(μ -I) \cdots I₂], a exemplo do {(Me₃N)₃PSeI...(μ -I) \cdots I₂}, descrito por Aragoni e colaboradores.⁹⁵

A estrutura molecular desse composto pode ser visualizada na figura 63, onde se observa a presença de uma ligação de hidrogênio, entre o H21 do cátion piridônio e o I1 [H21...I1 = 3,025(1) Å], com um ângulo N2–H21...I1 de 132,25(2)°. Essa ligação interfere no comprimento da ligação Te1–I1 {3,076(2) Å}, tornando-a mais longa que a ligação Te1–I2 {2,853(2) Å}.

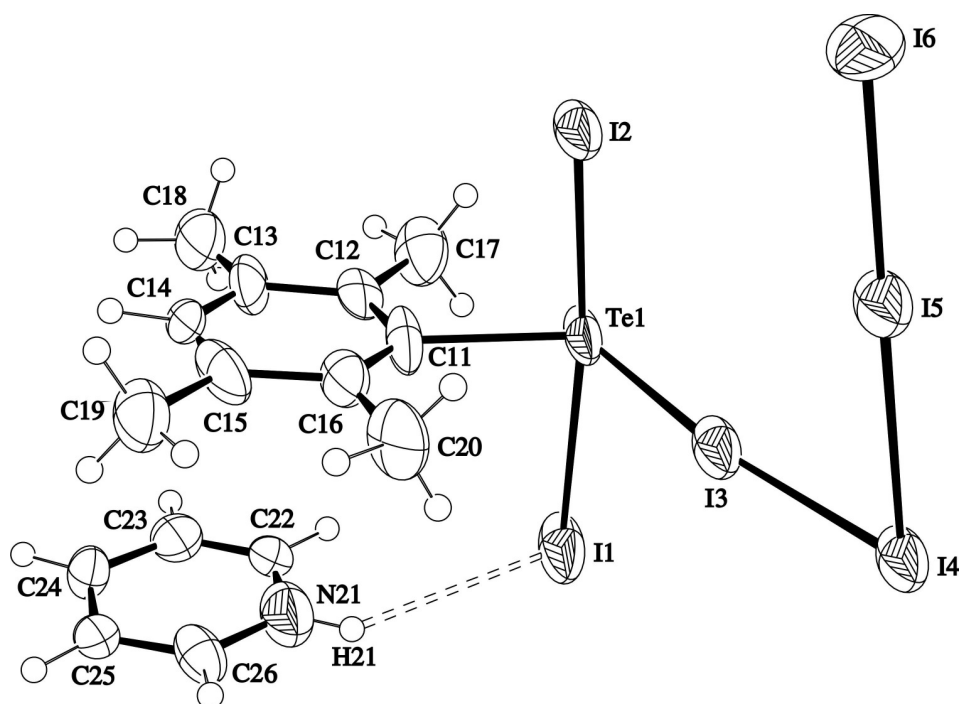


Figura 63. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto (PyH)[tmpTeI₃(I₃)] (**4**).

As ligações observadas nesse tri-iodeto não podem ser explicadas pelo modelo clássico 3c–4e, pelo fato de apresentarem comprimentos bastante diferentes {I4–I5 com 3,065(2) Å e I5–I6 com 2,807(2) Å}. Sendo assim, devemos utilizar o modelo de interação doador/receptor ou transferência de carga entre um iodeto e uma molécula de di-iodo, pelo qual é justificada a diferença na ordem destas ligações (I5–I6 > I4–I5).

As associações recíprocas entre os ânions $[\text{tmpTeI}_3(\text{I}_3)]^-$, através de ligações secundárias I2···I6 com distâncias de 3,587(3) Å produzem um anel de 12 membros com um centro de inversão, que são formados praticamente no mesmo plano. Já os grupamentos orgânicos e os cátions $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$ ficam acima ou abaixo desse plano, conforme pode ser visualizado na figura 64. Esses anéis estão conectados entre si através de uma ligação secundária I4_x···I4_y de 3,750(1) Å, originando um arranjo pseudo polimérico, unidimensional, estendido ao longo do eixo cristalográfico *a*.

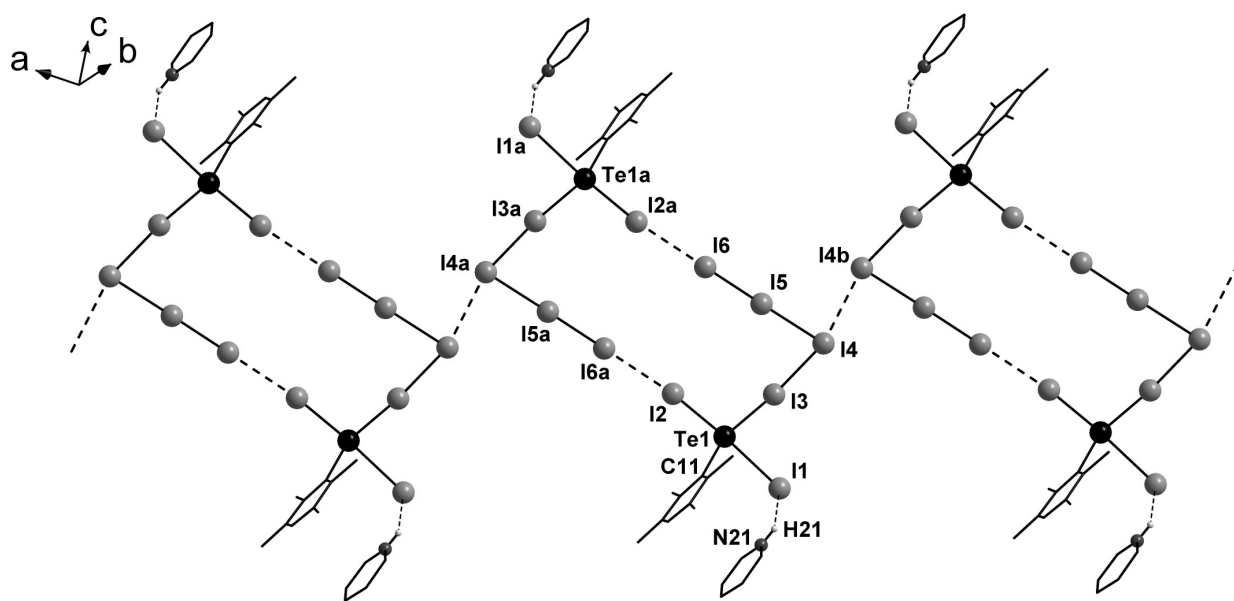


Figura 64. Projeção da estrutura supramolecular do composto $(\text{PyH})[\text{tmpTeI}_3(\text{I}_3)]$ (4), estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*, destacando as ligações secundárias I···I. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*; (b) = –*x*, 2–*y*, 1–*z*.

A geometria de coordenação redor do átomo de Te(IV) com hibridização sp^3d é em forma de gangorra. Porém, o arranjo eletrônico em torno do telúrio é bipiramidal trigonal, devido ao par de elétrons isolado (modelo RPECV). As posições axiais estão ocupadas pelos átomos I1 e I2, enquanto que C11, I3 e o par de elétrons livre ocupam as posições equatoriais.

Os demais comprimentos e ângulos de ligações para esse composto podem ser visualizados na tabela 11.

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C11–Te1	2,174(2)	C11–Te1–I1	85,30(4)
Te1–I1	3,076(2)	C11–Te1–I2	88,20(4)
Te1–I2	2,805(3)	C11–Te1–I3	118,61(4)
Te1–I3	2,853(1)	I1–Te1–I2	172,93(5)
I3–I4	3,016(2)	I1–Te1–I3	89,28(6)
I4–I5	3,065(2)	I2–Te1–I3	91,25(6)
I5–I6	2,807(2)	Te1–I3–I4	173,07(6)
$I2_x \cdots I6_y$	3,587(3)	I3–I4–I5	85,60(5)
$I4_x \cdots I4_y$	3,750(1)	I4–I5–I6	179,30(7)

A representação sistemática da cela desse composto pode ser prevista pela análise das operações de simetria contidas no grupo espacial $P2_1/n$. Comparando os diagramas de *International Tables for Crystallography*⁹² com a projeção do conteúdo da cela unitária encontram-se relações geradas através dos operadores de simetria {rotação helicoidal (2_1) e o plano de reflexão-deslizamento (n)}, conforme evidenciado na figura 66.

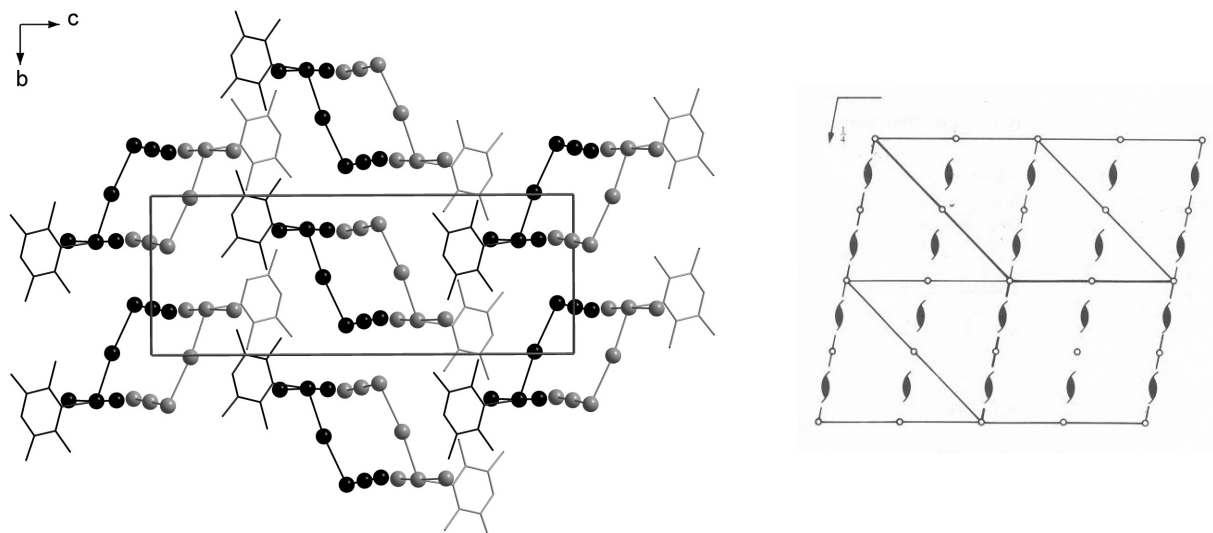


Figura 65. Projeção da cela unitária monoclinica no plano bc e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $P2_1/n$, no mesmo plano. Para fins de clareza, os cátions piridônios foram omitidos. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás.

O composto $(\text{PyH})_2[\text{TeI}_4(\mu\text{-I})_2\text{TeI}_4]$ (**5**) é o único exemplo deste trabalho obtido em meio aquoso. Sua obtenção ocorre através da decomposição parcial do intermediário $[\text{tmpTeI}_2]^-$, devido a clivagem da ligação C–Te, com posterior oxidação do Te(II) para Te(IV). Pesquisas anteriores já demonstraram que a presença de água favorece a clivagem desta ligação C–Te.⁹⁶

A parte assimétrica da cela unitária desse composto é formada pelo grupamento que corresponde exatamente à meia molécula. A outra metade é gerada por operadores de simetria (centros de inversões). A estrutura molecular desse composto está representada na figura 66, onde podemos observar a presença de ligações de hidrogênio, envolvendo o H11 do cátion piridônio e o I1. Essas ligações apresentam comprimentos de 3,083(0) Å. O ângulo formado entre N11–H11...I1 é de 127,18(0)°.

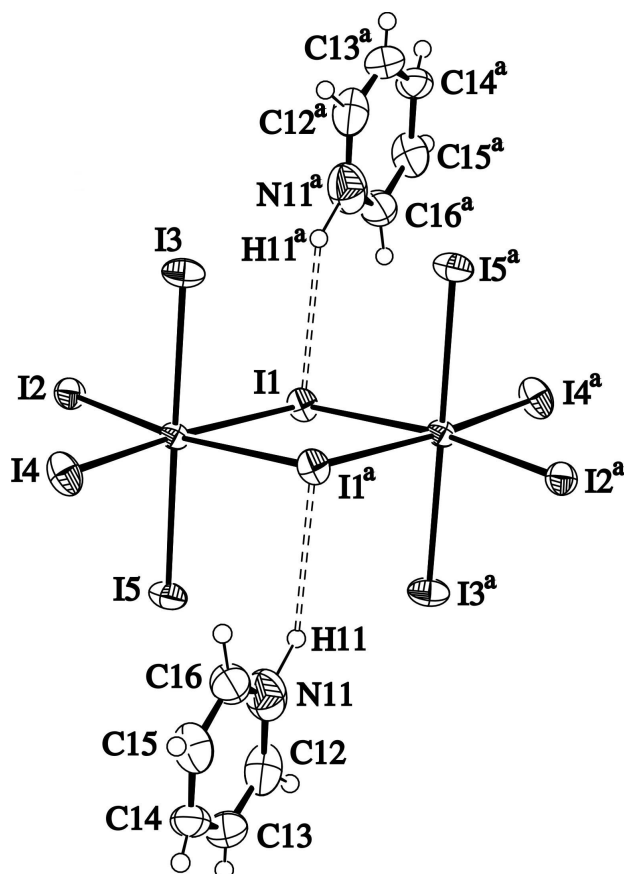


Figura 66. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto $(\text{PyH})_2[\text{TeI}_4(\mu\text{-I})_2\text{TeI}_4]$ (**5**), destacando a presença das ligações de hidrogênio. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $(a) = 2-x, -y, 1-z$.

Avaliando-se os contatos intermoleculares presentes na estrutura cristalina desse composto, observa-se a presença de ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$ $\{\text{I}_{2_x}\cdots\text{I}_{5_y} = 3,521(0) \text{ \AA}$ e $\text{I}_{4_x}\cdots\text{I}_{2_y} = 4,019(0) \text{ \AA}\}$, as quais são responsáveis pela formação de arranjos supramoleculares tridimensionais, elucidados na figura 67.

A geometria em torno dos átomos de Te(IV) é octaédrica distorcida, conforme podemos observar pelos valores dos ângulos formados, demonstrados na tabela 12.

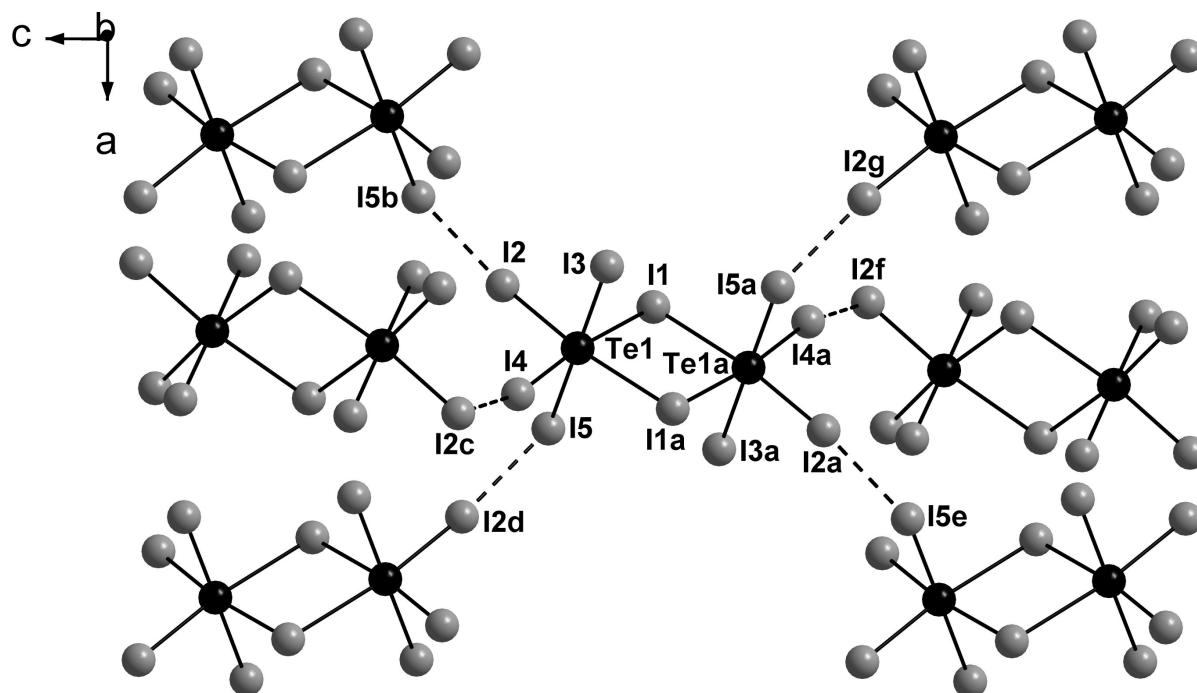


Figura 67. Projeção da estrutura supramolecular tridimensional do composto $(\text{PyH})_2[\text{TeI}_4(\mu\text{-I})_2\text{TeI}_4]$ (**5**), enfatizando as ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$ envolvidas. Os cátions foram omitidos, para melhor clareza. Operações de simetria utilizadas: (a) = $2-x, -y, 1-z$; (b) = $-1/2+x, y, 1/2-z$; (c) = $2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (d) = $1/2+x, y, 1/2-z$; (e) = $2 1/2-x, -y, 1/2-z$; (f) = $x, -1/2-y, -1/2+z$; (g) = $1/2-x, -y, -1/2+z$.

Tabela 12. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te1–I1	3,092(3)	Te1–I1–Te1 ^a	92,80(1)
Te1–I1 ^a	3,259(1)	I1–Te1–I4	172,97(1)
Te1–I2	2,791(3)	I2–Te1–I1 ^a	173,01(1)
Te1–I3	2,899(3)	I3–Te1–I5	177,09(5)
Te1–I4	2,821(4)	I1–Te1–I2	89,53(1)
Te1–I5	2,979(3)	I4–Te1–I1 ^a	85,92(1)

(a) = $2-x, -y, 1-z$.

A reprodução sistemática do conteúdo de célula pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial centrossimétrico *Pbca*, conforme

ilustrado na figura 68, onde podemos observar centros de inversão localizados no centro das faces ab , ac e bc e na metade dos segmentos a , b e c , além de eixos helicoidais (2_1).

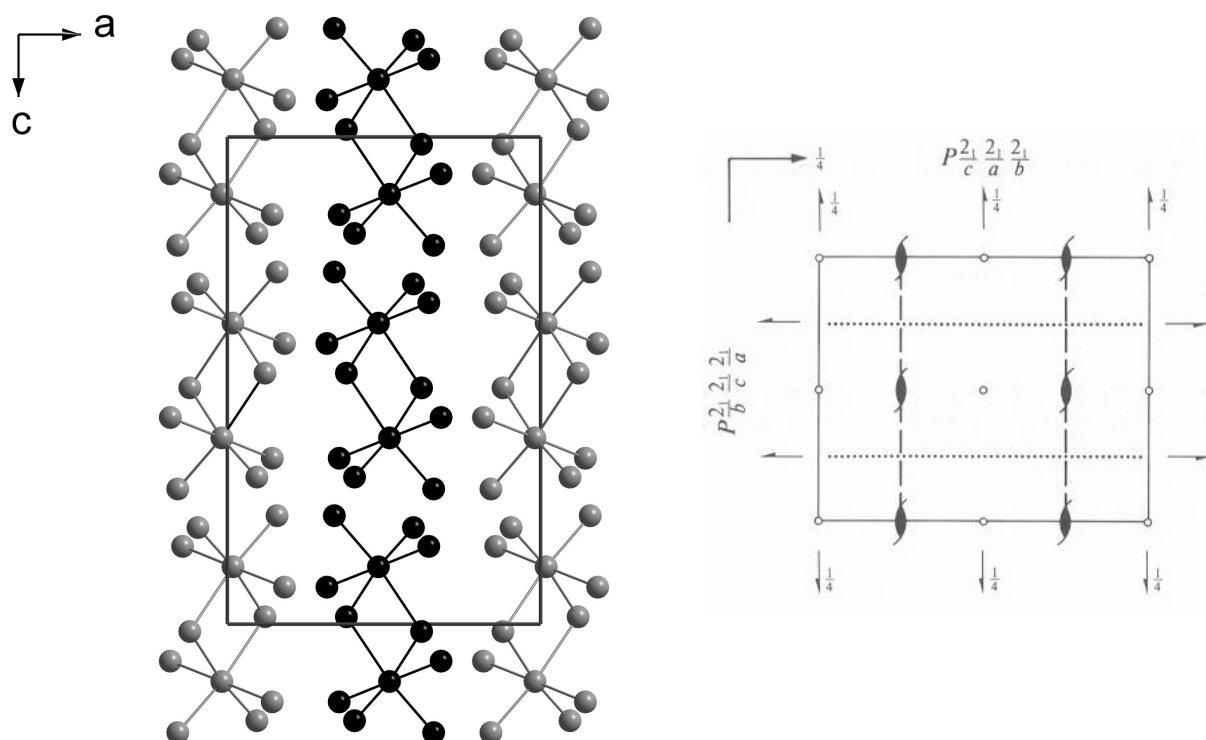


Figura 68. Projeção da cela unitária ortorrômbica do composto **5** no plano ac e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $Pbca$, no mesmo plano. Para fins de clareza, os cátions piridônios foram omitidos. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás.

O composto $[(tmp)_2TeI_2]$ (**6**), representado na figura 69, foi obtido como subproduto durante a síntese do **5**. A sua configuração estrutural apresenta-se na forma de um complexo molecular tricoordenado, contendo espécies de $Te(II)$ e não tetracoordenado contendo $Te(IV)$, como visualizado na literatura para os demais di-haletos de diorganiltelurenila (R_2TeX_2).^{49, 56-59} Porém, essa configuração já foi observada para compostos do tipo R_2EX_2 , quando $E = S$ ou Se , conforme demonstrado na tabela 13.⁹⁷

Tabela 13. Correlação entre complexos moleculares (CM) e trigonais bipiramidais (TBP) para compostos do tipo R_2EX_2 (E = S, Se e Te; X = Cl, Br e I).⁹⁷

	Cl	Br	I
S	TBP/CM	CM	CM
Se	TBP	TBP/CM	CM
Te	TBP	TBP	TBP/CM

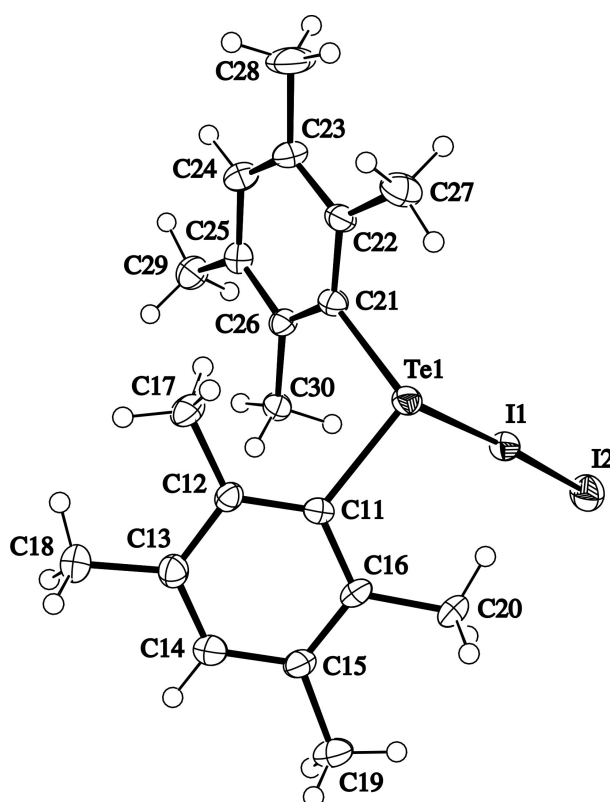
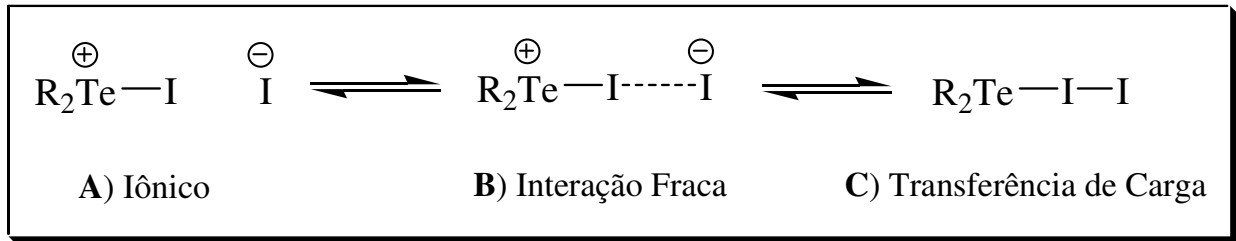


Figura 69. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto $[(tmp)_2TeI_2]$ (6).

Devido a algumas peculiaridades que envolvem a unidade Te1–I1–I2, pode-se fazer algumas explicações a respeito da natureza deste complexo. A dúvida seria em tratar esta espécie como um composto iônico do tipo $\{[(tmp)_2TeI]^+ I^-\}$ ou do tipo doador-receptor (transferência de carga) entre o fragmento Te1–I1 e o I2.

Como este comportamento é incomum para haletos de ariltelurenila pode-se sugerir equilíbrios envolvendo essas espécies (esquema 33), semelhantes aos observados nas espécies R_3PX_2 (R = Aril, Alquil; X = Cl, Br, I).⁹⁸



Esquema 33. Equilíbrios interacionais para compostos do tipo R_2TeI_2 .

Analisando os comprimentos das ligações Te1-I1 [2,980(5) Å] e I1-I2 [2,922(6) Å] e o ângulo praticamente linear, formado entre esses átomos Te1-I1-I2 [177,43(2)°], sugere-se que esse composto apresenta potenciais características de complexos do tipo transferência de carga (representação C).

Considerando-se as ligações secundárias do tipo $\text{Te}\cdots\text{I}$ de 4,132(0) Å, presentes nesse composto observa-se a formação de uma estrutura supramolecular unidimensional, estendida ao longo do eixo cristalográfico a , conforme pode ser visualizado na figura 70. Essas interações apresentam valores inferiores à soma dos raios de van der Waals para átomos de telúrio e iodo (4,35 Å).⁷

O ângulo de ligação formado entre os átomos C11-Te1-C21 é de 104,56(2)°, enquanto que os formados entre C11-Te1-I1 e C21-Te1-I1 são de 100,88(1)° e 95,03(1)°, respectivamente.

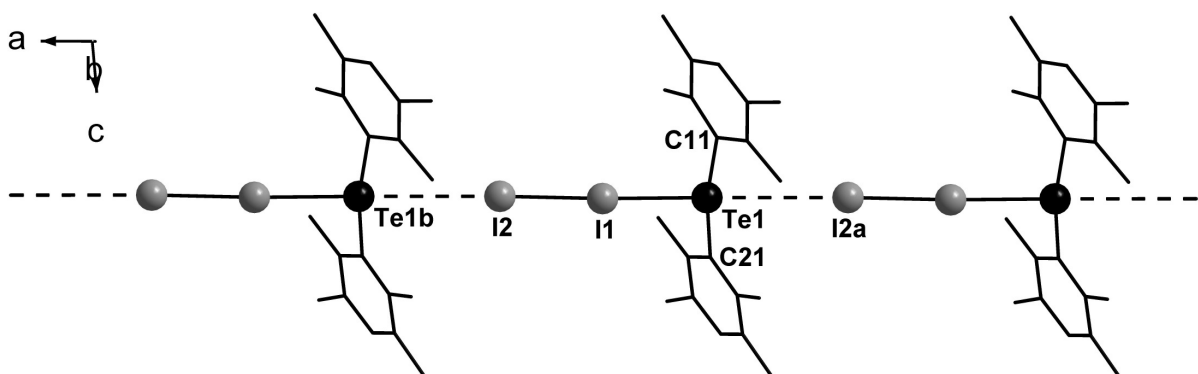


Figura 70. Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto $[(\text{tmp})_2\text{TeI}_2]$ (6), enfatizando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ envolvidas. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = $-1+x, y, z$; (b) = $1+x, y, z$.

A unidade assimétrica do composto $[(\text{dmpTeI})(\text{dmpTeI}_3)]$ (**7**), onde dmp = 2,6-dimetilfenil, está representada na figura 71, essa unidade assimétrica contém exatamente a unidade molecular desse composto.

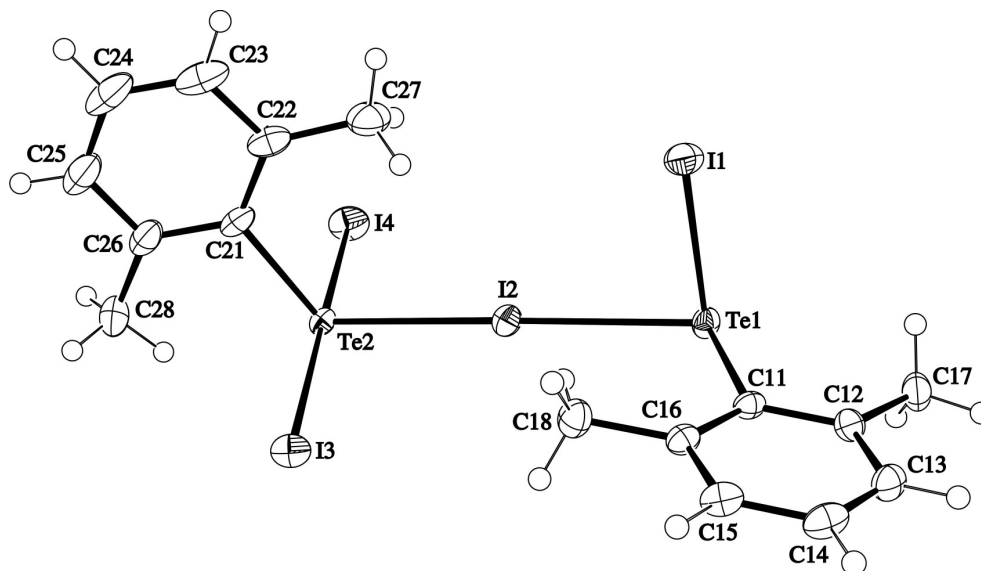


Figura 71. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto $[(\text{dmpTeI})(\text{dmpTeI}_3)]$ (**7**).

Esse composto representa o primeiro exemplo da literatura de um iodeto de ariltelurenila de valência mista neutro, diferenciado dos sais complexos desenvolvidos por Lang e colaboradores.⁶⁰⁻⁶² Para esse composto, observa-se que o átomo de Te(II) encontra-se no fragmento RTeI , e o átomo de Te(IV) no fragmento RTeI_3 .

A obtenção desse composto ocorre a partir do intermediário instável “ dmpTeI ”, gerado *in situ*, e envolve uma reação de redistribuição do iodo de duas unidades dmpTeI , formando a espécie de Te(IV) dmpTeI_3 , de maior estabilidade, e regenerando um equivalente de ditelureto, $\text{dmpTe}-\text{Tedmp}$. Quando o meio reacional contém excesso de iodo, o rendimento reacional aumenta consideravelmente e não se observa o ditelureto como subproduto.

Este comportamento também foi visualizado quando utilizamos o mesitil como grupamento orgânico, conforme será discutido posteriormente. Porém, não ocorre quando o RTeI for estável (composto **1**). Sendo assim, podemos sugerir que esta redistribuição ocorre no sentido de estabilizar as espécies instáveis “ RTeI ” (R = dimetilfenil ou mesitil). Assim, podemos considerar esse composto como sendo um iodeto de organiltelurenila estabilizado por um tri-iodeto de organiltelurenila.

Os comprimentos das ligações C11–Te1 e Te1–I1 de 2,141(3) Å e 2,798(4) Å, respectivamente, e o ângulo formado entre estas ligações C11–Te1–I1 de 91,10(9)° estão em concordância com os valores observados para iodetos de organitелurenila (tabela 2, página 15). Para a espécie de Te(IV) (dmpTeI₃), os valores das distâncias e ângulos de ligações também estão de acordo com os observados para compostos do tipo RTeI₃ descritos na literatura.⁴⁷⁻⁵¹

A tabela 14 contém os principais comprimentos e ângulos de ligações presentes nesse composto, evidenciando a linearidade do ângulo formado entre Te2–I2–Te1 [178,723(1)°].

Através de ligações secundárias Te···I, com distâncias de 3,217(1) Å, ocorre a união entre duas unidades assimétricas [(dmpTeI)(dmpTeI₃)], originando um composto dimérico, com a formação de um anel de 8 membros distorcido, com um centro de inversão. Essas unidades diméricas estão conectadas por ligações secundárias I···I de 3,817(2) Å, gerando um composto supramolecular unidimensional, estendido ao longo do bisetor dos eixos cristalográficos *bc*, conforme visualizado na figura 72.

A geometria de coordenação observada em torno dos átomos de Te(II) com hibridização *sp*³ é angular, contendo telúrio em um arranjo eletrônico tetraédrico (modelo RPECV). Para o Te(IV) com hibridização *sp*³*d*, sua esfera de coordenação apresenta uma geometria em forma de gangorra, contendo átomos de telúrio com arranjo bipiramidal trigonal.

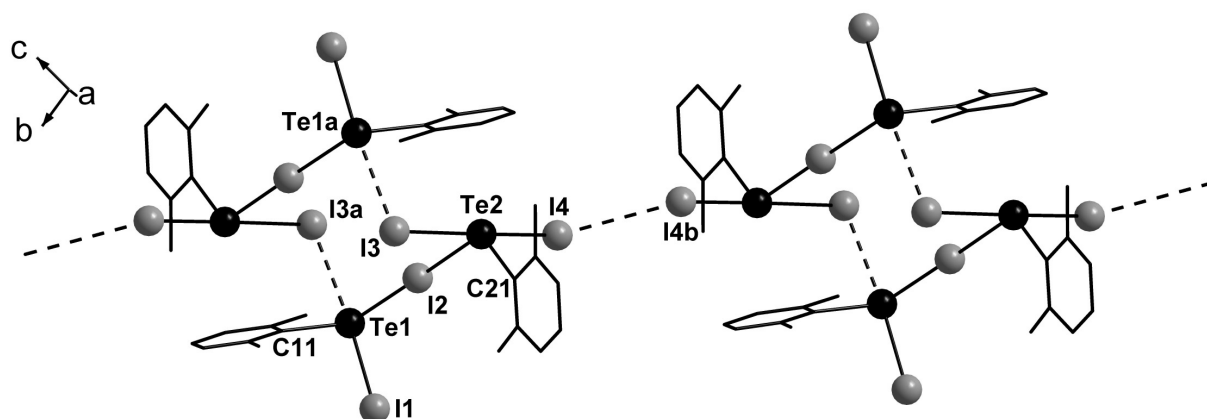


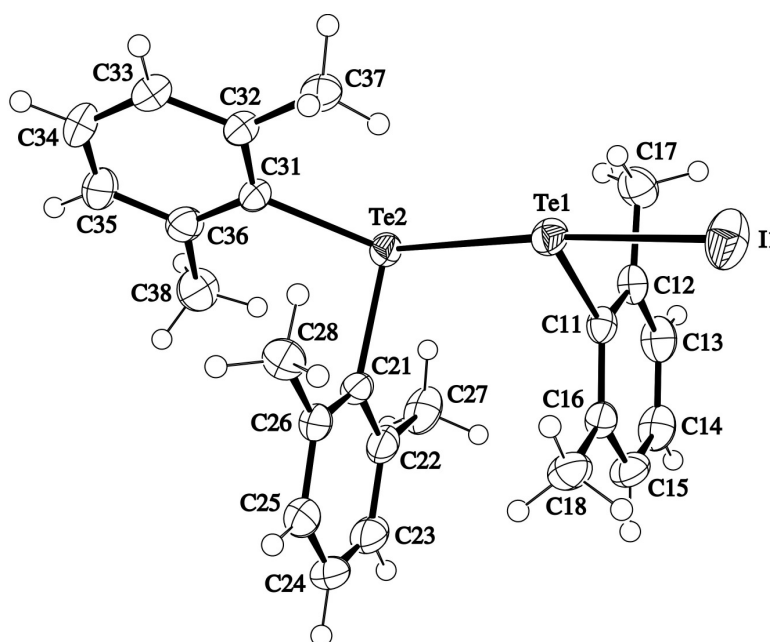
Figura 72. Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto [(dmpTeI)(dmpTeI₃)] (7), destacando as ligações secundárias Te···I e I···I envolvidas. Operações de simetria utilizadas: (a) = 1–*x*, –*y*, 1–*z*; (b) = 1–*x*, 1–*y*, 2–*z*.

Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **7**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C11–Te1	2,141(3)	C11–Te1–I1	91,10(9)
Te1–I1	2,798(4)	C11–Te1–I2	116,07(10)
Te1–I2	3,027(3)	I1–Te1–I2	89,72(10)
C21–Te2	2,899(3)	Te1–I2–Te2	178,72(11)
Te2–I2	2,913(4)	C21–Te2–I2	115,02(11)
Te2–I3	3,168(3)	C21–Te2–I3	89,86(10)
Te2–I4	2,800(4)	C21–Te2–I4	91,25(10)
Te1...I3 ^a	3,217(1)	I2–Te2–I3	82,75(9)
I4...I4 ^b	3,817(2)	I2–Te2–I4	96,91(11)
		I3–Te2–I4	178,88(11)

(a) = $1-x, -y, 1-z$; (b) = $1-x, 1-y, 2-z$.

A unidade assimétrica do composto $[(dmp)_2Te-Te(I)dmp]$ (**8**), onde dmp = dimetilfenil, está representada na figura 73. Esse composto cristaliza como uma molécula discreta, não apresentando associações com moléculas vizinhas via ligações secundárias.

**Figura 73.** Projeção ORTEP⁹⁰ do composto $[(dmp)_2Te-Te(I)dmp]$ (**8**).

O composto **8** pode ser considerado como um iodeto de organitellurenila estabilizado por um teluroéter, via ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{Te}$ de 3,219(1) Å, onde ambos os átomos de telúrio encontram-se no estado de oxidação +II, semelhante ao composto $[(\text{mes})_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes}]$ sintetizado por Lang e colaboradores.⁴¹

O ângulo formado entre $\text{I1}-\text{Te1}\cdots\text{Te2}$ de 171,07(1)° do composto **8**, é mais linear que o observado para o $[(\text{mes})_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes}]$ {166,71(2)°}. Porém, os demais comprimentos e ângulos de ligações são bastante similares para esses dois compostos, conforme podemos observar na tabela 15.

Assim como foi sugerido por Lang, a linearidade do sistema $\text{I1}-\text{Te1}\cdots\text{Te2}$ é um indicativo da ocorrência de transferência de carga do $(\text{dmpTe})_2$ para o dmpTeI , explicando assim o aumento no comprimento da ligação $\text{Te1}-\text{I1}$ [2,815(1) Å], quando comparado aos iodetos de organitellurenila estáveis: 2,6-trip₂C₆H₃TeI { d Te-I = 2,617(1) Å}³¹ e 2,6-mes₂C₆H₃TeI { d Te-I = 2,676(1) Å}.³³

O mecanismo para a síntese desse composto envolve uma reação de desproporcionamento do intermediário instável “ dmpTeI ”, gerando o produto **8**, com dmpTeI_3 e Te elementar como subprodutos, devido ao aquecimento (60 °C) e ao alto tempo reacional (12 horas).

Para o sistema tri-centrado $\text{Te2}-\text{Te1}-\text{I1}$ aproximadamente linear, a esfera de coordenação do átomo de Te1 apresenta uma geometria em forma de “T” distorcida, a qual pode ser atribuída aos dois pares de elétrons isolados, presentes no Te1. A geometria de coordenação em torno do Te2 é trigonal piramidal, com um par de elétrons isolado.

Tabela 15. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **8** e para o [(mes)₂Te–Te(I)mes].⁴¹

	[(dmp) ₂ Te–Te(I)dmp] (8)	[(mes) ₂ Te–Te(I)mes] (Ref. 41)
Comprimentos de Ligação (Å)		
C11–Te1	2,141(3)	2,130(5)
Te1–I1	2,838(1)	2,815(1)
Te1–Te2	3,219(1)	3,283(2)
C21–Te2	2,139(3)	2,128(5)
C31–Te2	2,141(3)	2,138(5)
Ângulos de Ligação (°)		
C11–Te1–I1	93,92(9)	93,08(2)
C11–Te1–Te2	77,30(9)	73,63(2)
I1–Te1–Te2	171,04(1)	166,71(2)
C21–Te2–C31	98,49(1)	101,80(2)
C21–Te2–Te1	94,71(9)	93,27(2)
C31–Te2–Te1	118,96(9)	122,45(2)

O composto (PyH)[dmpTeI₂] (**9**) apresenta ligações do tipo 3c–4e, contendo telúrio hipervalente, onde a esfera de coordenação do átomo de Te(II) apresenta uma geometria em forma de “T”, e pertence à classe dos di-halo-organotelurolatos(II) monoaniônicos, com estrutura semelhante ao composto **3**.

O arranjo eletrônico para o átomo de Te1, com hibridização sp^3d , é descrito como bipiramidal trigonal, onde os dois átomos de iodo ocupam as posições axiais, enquanto que o átomo de carbono do grupamento orgânico e os dois pares eletrônicos isolados ficam nas posições equatoriais. Utilizando a notação de Arduengo e colaboradores,²⁴ podemos classificar esse composto como sendo 10–Te–3.

A estrutura molecular desse composto está representada na figura 74, destacando a presença de uma ligação de hidrogênio.

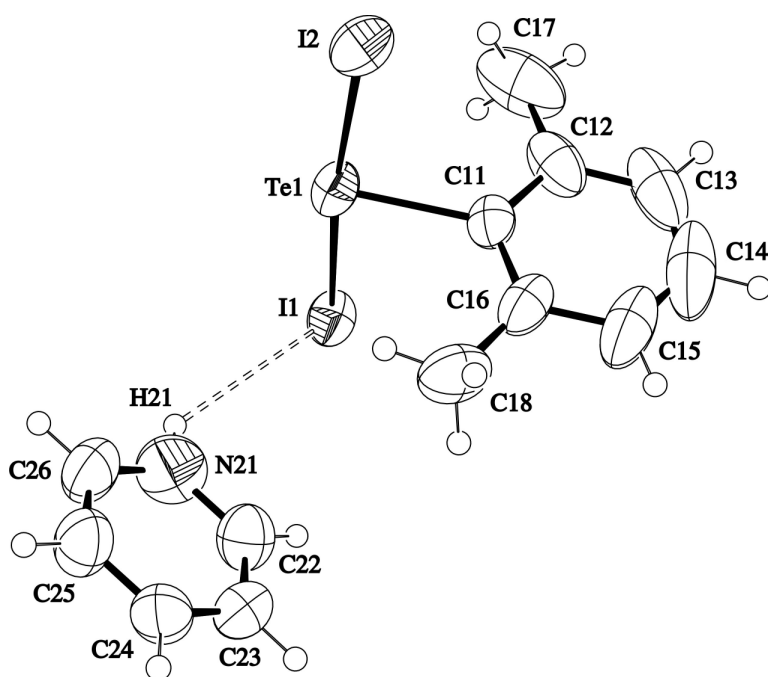


Figura 74. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto (PyH)[dmpTeI₂] (**9**).

Analisando os dados cristalográficos do composto **9**, observam-se ligações secundárias do tipo Te...I conectando as unidades aniônicas [dmpTeI₂]⁻, e ligações de hidrogênio I...H, conforme mostrado através da figura 75.

A quarta posição de coordenação do átomo de telúrio, *trans* ao grupamento orgânico 2,6-dimetilfenil, está ocupada por um átomo de iodo de uma molécula adjacente, que pode ser reproduzida operando-se o centro de inversão, localizado no centro da figura 75. Os comprimentos das ligações secundárias Te1...I1^a e Te1^a...I1 são equivalentes e correspondem a 4,050(13) Å. Essas ligações apresentam distâncias Te...I inferiores à soma dos raios de van der Waals para esses átomos (4,35 Å)⁷ e são semelhantes àquelas descritas em exemplos da literatura para o [β-nafTe(tmtu)I] {4,177(1) Å}.³⁹

A ligação de hidrogênio H21...I1 apresenta comprimento de 3,062(6) Å. Já o ângulo de ligação formado entre N21–H21...I1 é de 136,08(3)°. Esses dados são concordantes quando comparados com diferentes estudos envolvendo ligações de hidrogênio.⁹⁹⁻¹⁰¹

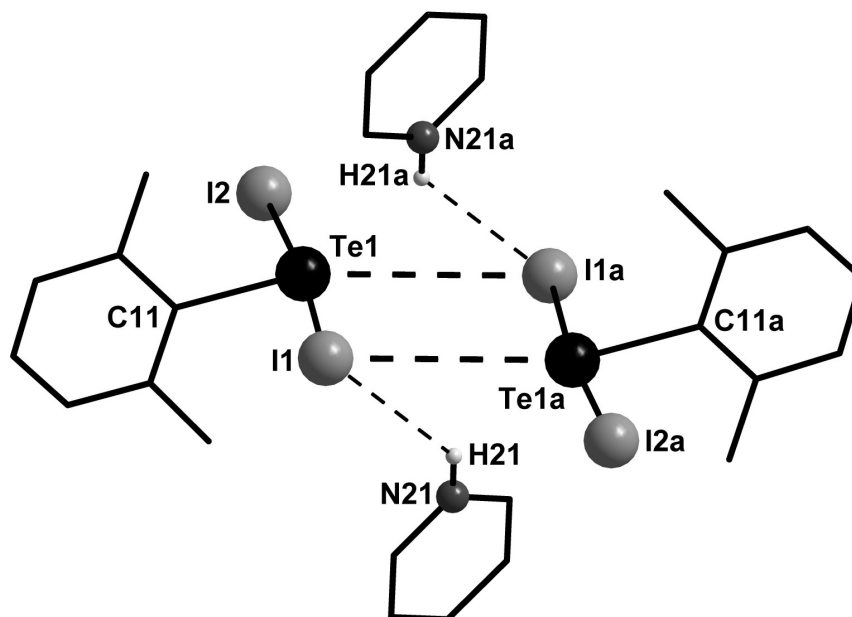


Figura 75. Projeção da estrutura pseudo dimérica do composto (PyH)[dmpTeI₂] (**9**), destacando as ligações secundárias Te...I e ligações de hidrogênio presentes. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = 2-x, -y, 2-z.

Os comprimentos de ligações Te-I em **9** são de 3,008(1) Å, para Te1-I1 e 2,939(1) Å para Te1-I2. Observa-se uma assimetria relacionada aos valores dos comprimentos destas ligações Te-I. Esse fato pode ser associado aos halogênios que estão comprometidos com ligações secundárias e ligações de hidrogênio. Neste caso, o átomo de I1 apresentou um maior comprimento de ligação Te-I, pois participa de uma ligação secundária com o átomo de Te1^a, além de ligações de hidrogênio com o H21 do piridônio. Comparativamente, as distâncias de ligações Te-I para esse composto são semelhantes aquelas descritas em exemplos da literatura, conforme a tabela 16.

Tabela 16. Comprimentos de ligação (Å) Te-I em haletos de Te(II).

Composto	<i>d</i> Te-I (Å)	Literatura
$[(C_2H_5)_4N]^+[2,4,6-(i-C_3H_7)_3C_6H_2TeI_2]^-$	2,958 (1)	ref. 29
$[(mes)ITe(\mu-I)Te(mes)(etu)]$	2,919(1) e 3,013(8)	ref. 35
$[\beta\text{-nafTe}(tmtu)I]$	3,031 (8)	ref. 39

O composto $\{(\text{PyH})_3[\text{dmpTeI}_2(\mu\text{-I}_2)_2\text{TeI}_2\text{dmp}](\text{I}_3)\}$ (**10**), representado na figura 76, foi obtido a partir do composto **9** com adição de mais 1,5 equivalentes de I_2 e 0,5 equivalentes de PyHI . Para esse composto observa-se a presença de duas unidades $[\text{dmpTeI}_2]$ conectadas por duas moléculas de iodo (I_2). Observando os comprimentos das ligações Te1-I3 [3,031(6) Å] e Te2-I7 [3,078(6) Å], muito próximos à soma dos raios covalentes para estes átomos (2,94 Å), porém bem menores que a soma dos raios de van der Waals (4,12 Å).

Podemos sugerir que as cargas negativas dessas unidades encontra-se deslocalizadas entre os fragmentos $[\text{dmpTeI}_2\text{-I}_2]^-$. Outro fator que justifica essa interpretação são as distâncias das ligações I3-I4 [2,877(6) Å] e I7-I8 [2,859(6) Å], com valores levemente superiores à soma dos raios covalentes entre dois átomos de iodo (2,67 Å). A terceira carga negativa provém do íon tri-iodeto (I_3)⁻. Para o balanceamento de carga, observa-se a cristalização de três cátions piridônios ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$)⁺.

Considerando as espécies $[\text{dmpTeI}_2]$, o átomo de Te(II) apresenta uma geometria primária em forma de “T”, com distâncias Te1-I1 [2,913(8) Å], Te1-I2 [2,943(7) Å], Te2-I5 [2,979(7) Å] e Te2-I6 [2,886(7) Å]. Os ângulos formados entre I1-Te1-I2 e I5-Te2-I6 são de 173,54(2)° e 175,67(2)°, respectivamente. Demais comprimentos e ângulos de ligações podem ser visualizados na tabela 17.

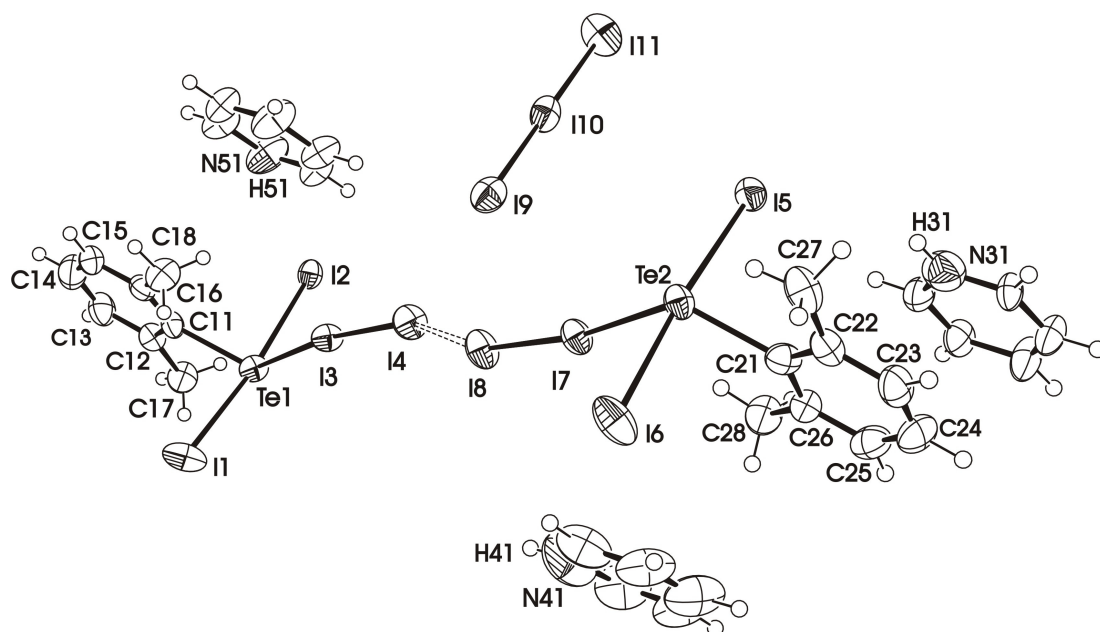


Figura 76. Projeção ORTEP⁹⁰ da unidade assimétrica do composto $\{(\text{PyH})_3[\text{dmpTeI}_2(\mu\text{-I}_2)_2\text{TeI}_2\text{dmp}](\text{I}_3)\}$ (**10**).

Analisando os contatos intermoleculares presentes no estado sólido para o composto **10**, observa-se associação de duas unidades assimétricas, formando dímeros centrossimétricos através de ligações secundárias I6⋯I8^a, com distâncias de 3,964(2) Å. As demais ligações secundárias I4⋯I8 e I4⋯I9 apresentam distâncias de 3,609(2) Å e 4,013(1) Å, respectivamente, conforme ilustrado na figura 77.

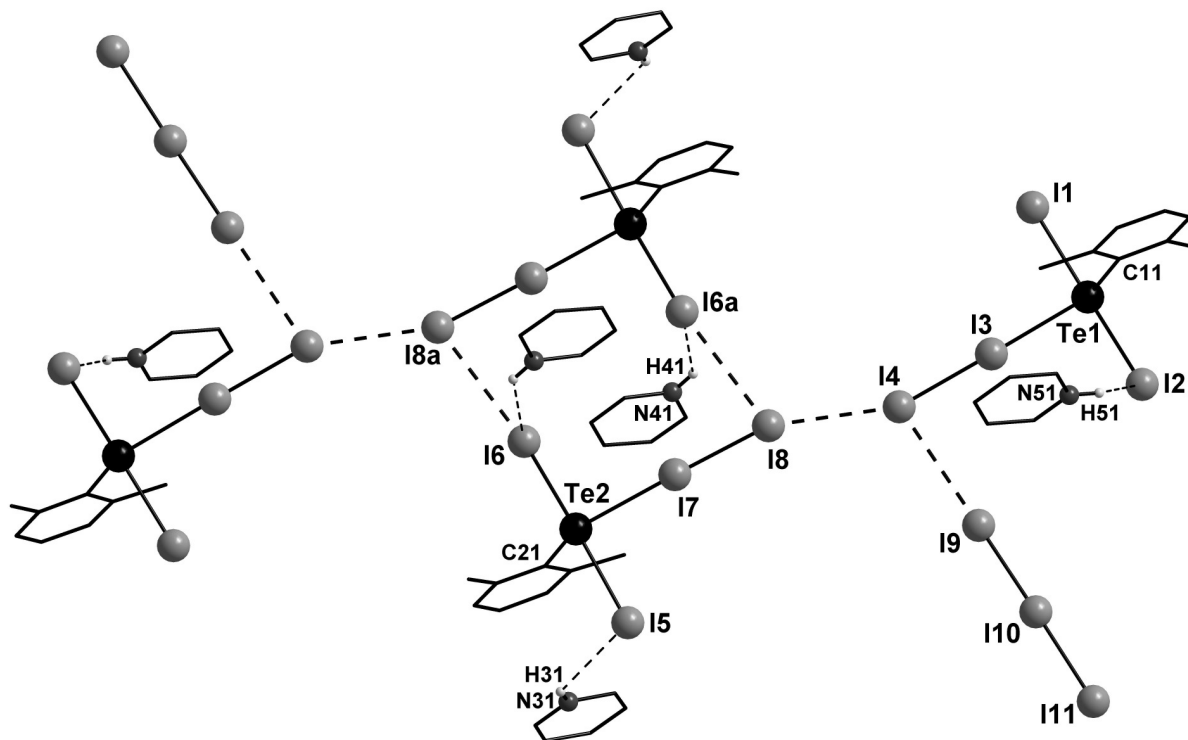


Figura 77. Projeção da estrutura dimérica do $\{(\text{PyH})_3[\text{dmpTeI}_2(\mu\text{-I}_2)_2\text{TeI}_2\text{dmp}](\text{I}_3)\}$ (**10**), destacando as ligações secundárias I⋯I e ligações de hidrogênio presentes. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $(a) = -2-x, -y, -z$.

Podemos observar também, a presença de ligações de hidrogênio conectando as unidades catiônicas $(\text{PyH})^+$, com as unidades aniônicas. As distâncias dessas ligações são de 3,291(4) Å ($\text{H31}\cdots\text{I5}$); 3,058(4) Å ($\text{H41}\cdots\text{I6}^a$) e 3,094(2) Å ($\text{H51}\cdots\text{I2}$). Já os ângulos formados entre os três centros N–H⋯I apresentam $127,31(1)^\circ$ ($\text{N31-H31}\cdots\text{I5}$); $131,45(1)^\circ$ ($\text{N41-H41}\cdots\text{I6}^a$) e $132,34(1)^\circ$ ($\text{N51-H51}\cdots\text{I2}$). Esses valores estão em concordância quando comparados com diferentes estudos envolvendo ligações de hidrogênio.⁹⁹⁻¹⁰¹

Tabela 17. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **10**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C11–Te1	2,158(7)	C11–Te1–I1	88,56(19)
Te1–I1	2,913(8)	C11–Te1–I2	85,99(18)
Te1–I2	2,943(7)	C11–Te1–I3	121,62(16)
Te1–I3	3,031(6)	I1–Te1–I2	173,54(2)
I3–I4	2,877(6)	Te1–I3–I4	172,57(2)
C21–Te2	2,154(7)	C21–Te2–I5	88,59(19)
Te2–I5	2,979(7)	C21–Te2–I6	87,21(19)
Te2–I6	2,886(7)	C21–Te2–I7	120,78(17)
Te2–I7	3,058(6)	I5–Te2–I6	175,67(2)
I7–I8	2,859(6)	Te2–I7–I8	172,43(2)
I9–I10	2,877(9)	I7–I8...I4	160,27(1)
I9–I10	2,956(1)	Te2–I6...I8 ^a	172,03(1)
I6...I8 ^a	3,964(2)	I9–I10–I11	179,18(2)
I4...I8	3,609(2)	N31–H31...I5	127,31(1)
I4...I9	4,013(1)	N41–H41...I6 ^a	131,45(1)
H31...I5	3,291(4)	N51–H51...I2	132,34(1)
H41...I6 ^a	3,058(4)		
H51...I2	3,094(2)		

(a) = $-2-x, -y, -z$.

O composto de valência mista [(mesTeI)₂(mesTeI₃)] (**11**) {mes = mesitol; 2,4,6-trimetilfenil}, difere do **7** pelo grupamento orgânico e por ter cristalizado duas unidades de Te(II) (mesTeI) para cada unidade de Te(IV) (mesTeI₃). No entanto, o procedimento sintético utilizado é similar. A unidade assimétrica, que corresponde à unidade molecular deste composto está representada na figura 78.

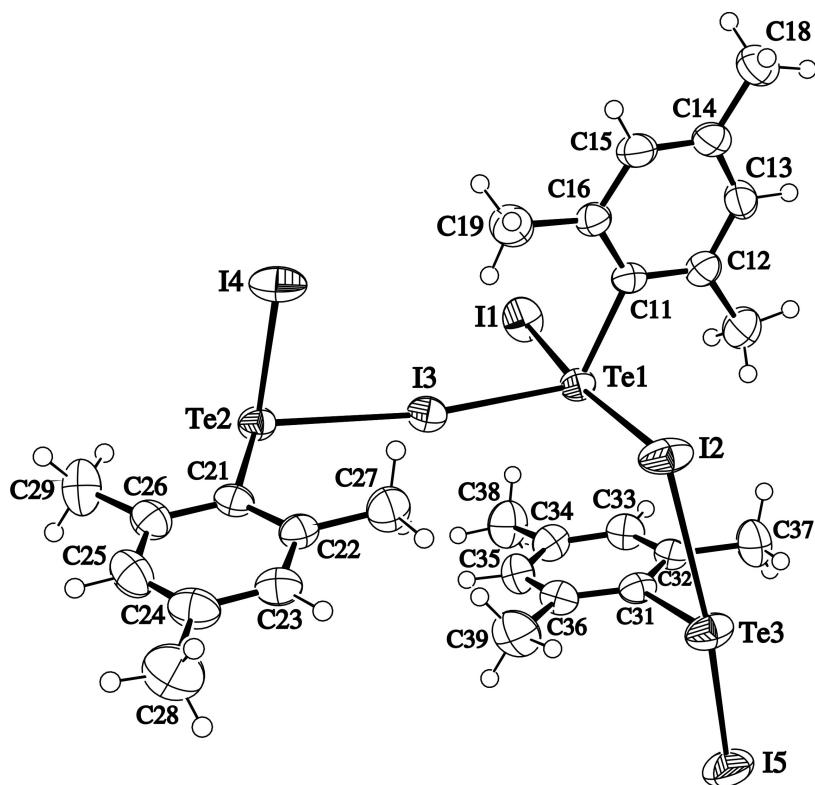


Figura 78. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto [(mesTeI)₂(mesTeI₃)] (**11**).

Analisado o comprimento das ligações presente nesse composto podemos sugerir que ele se comporta na forma de [mesTeI(μ-I)₂(mesTeI)₂], onde a ligação Te3–I2 de 3,342(1) Å, apresenta valores bem superiores à soma dos raios covalentes (2,67 Å), podendo ser considerada como uma ligação secundária.

As unidades assimétricas desse composto estão conectadas através de ligações secundárias Te⋯I {Te2⋯I2^b e I2⋯Te2^a} com distâncias de 3,295(1) Å, formando uma estrutura supramolecular unidimensional, estendido ao longo do eixo cristalográfico *a*, conforme visualizado na figura 79.

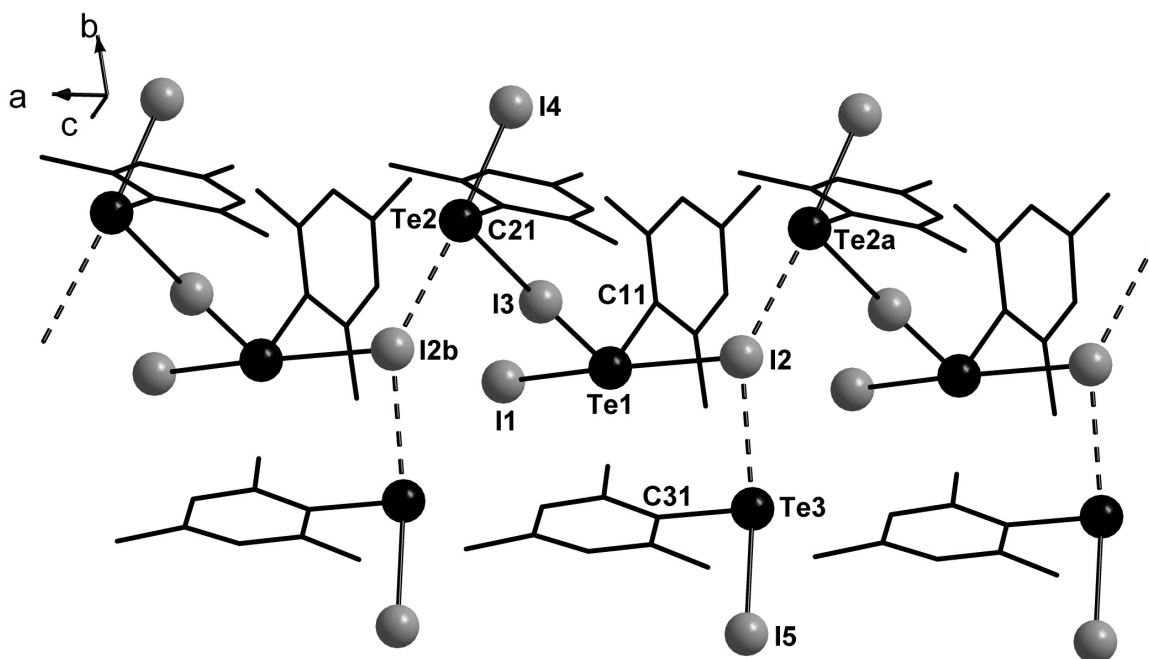


Figura 79. Projeção da estrutura polimérica unidimensional do composto $[(\text{mesTeI})_2(\text{mesTeI}_3)]$ (**11**), estendida ao longo do eixo cristalográfico a , destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ envolvidas. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = $-1+x, y, z$; (b) = $1+x, y, z$.

Na figura 79 pode ser visualizada a versatilidade do átomo de iodo em relação ao seu modo de coordenação. Observam-se átomos de iodo terminais, ligados a um telúrio apenas (I1, I4 e I5), ou em pontes do tipo $\mu_2\text{-I}$, conectando dois átomos de telúrio (I3) e $\mu_3\text{-I}$, conectando três átomos de telúrio diferentes (I2). Os comprimentos dessas ligações, bem como seus ângulos podem ser visualizados na tabela 18.

A geometria de coordenação em torno dos átomos de Te(II) com hibridização sp^3 é angular. Já, para a unidade contendo Te(IV) com hibridização sp^3d , a geometria observada é na forma de gangorra.

Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **11**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C11–Te1	2,135(4)	C11–Te1–I1	90,73(11)
Te1–I1	2,793(4)	C11–Te1–I2	84,84(11)
Te1–I2	3,148(4)	C11–Te1–I3	113,44(12)
Te1–I3	2,984(4)	I1–Te1–I2	172,87(16)
C21–Te2	2,899(3)	I1–Te1–I3	96,76(13)
Te2–I3	2,126(4)	I2–Te1–I3	90,14(13)
Te2–I4	2,752(5)	C21–Te2–I3	116,29(12)
Te2...I2 ^b	3,342(1)	C21–Te2–I4	94,03(11)
C31–Te3	2,128(4)	I3–Te2–I4	90,60(14)
Te3–I5	2,750(5)	Te1–I3–Te2	172,50(14)
Te3...I2	3,342(1)	Te1–I2–Te3	99,95(10)
I2–Te2 ^a	3,242(1)	C31–Te3–I5	91,63(11)
		C31–Te3...I2	82,50(10)
		I5–Te3...I2	173,53(10)

(a) = $-1+x, y, z$; (b) = $1+x, y, z$.

O composto [(mes)₂Te–Te(I)mes] (**12**) já foi sintetizado anteriormente por Lang e colaboradores.⁴¹ Porém, devido ao uso de uma nova metodologia sintética e recristalização em um solvente diferente (CCl₄), obtivemos a mesma estrutura molecular em um sistema cristalino de maior simetria (ortorrômbico, grupo espacial *Pbca*). A unidade assimétrica, que representa a fórmula molecular desse composto, está representada na figura 80.

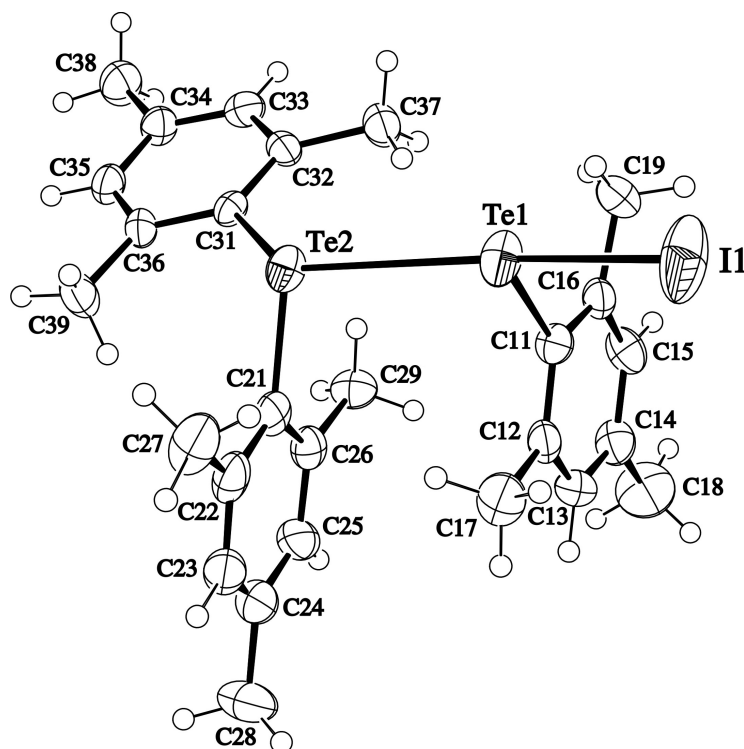


Figura 80. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto [(mes)₂Te–Te(I)mes] (**12**).

A estrutura cristalina deste composto comporta-se diferentemente daquela em forma de moléculas discretas, descrita por Lang e colaboradores. O composto **12** apresenta diferentes ligações secundárias, responsáveis pela sua auto-organização no estado sólido.

Avaliando os contatos intermoleculares presentes na estrutura cristalina de **12**, observamos a presença de uma ligação secundária Te2⋯Te2^a, com distância de 3,849(1) Å, além de duas ligações simétricas envolvendo os átomos de Te2 com o centróide do anel aromático {Te1⋯π = 3,855(0) Å}, gerando uma estrutura centrossimétrica dimérica. O comprimento desta interação Te⋯π apresenta valor próximo ao observado no composto [mesTe(etu)]⁺[mesTeI₂][−] (3,72 Å), obtido por Lang e colaboradores.³⁵

As unidades diméricas de **12** estão conectadas entre si por uma ligação secundária I1⋯I1^b com comprimento de 3,932 (1) Å, inferior à soma dos raios de van de Waals para esses átomos (4,40 Å), originando um arranjo supramolecular unidimensional, estendido ao longo do eixo cristalográfico *a*, conforme visualizado na figura 81.

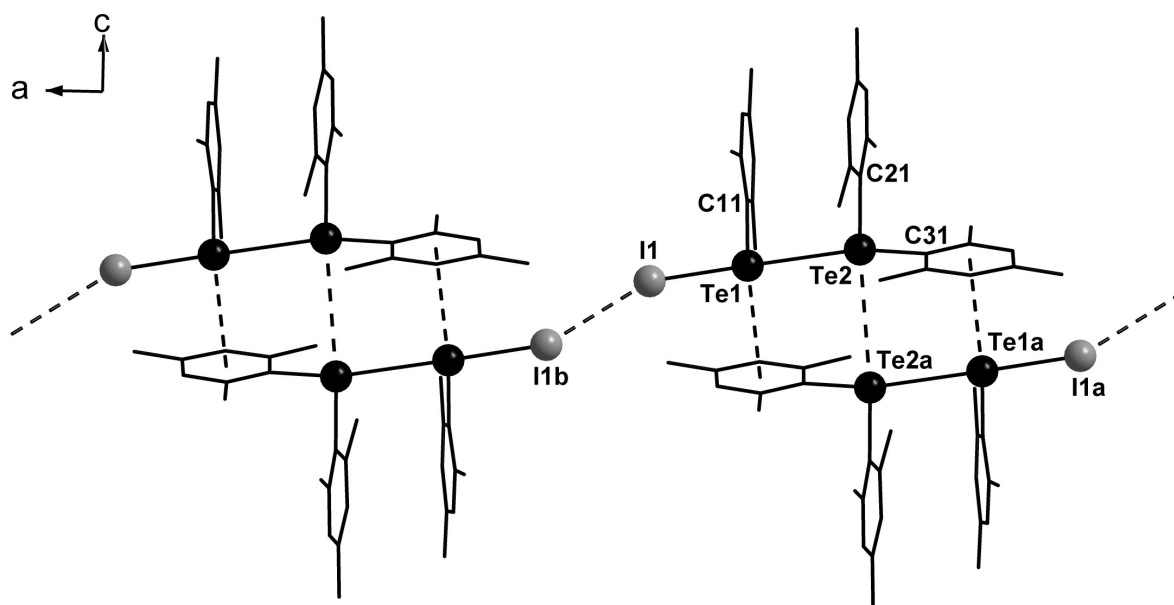


Figura 81. Projeção da estrutura supramolecular do composto $[(\text{mes})_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes}]$ (**12**), estendida ao longo do eixo cristalográfico a , destacando as ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$, $\text{Te}\cdots\text{Te}$ e $\text{Te}\cdots\pi$ envolvidas. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = $1-x, -y, -z$; (b) = $2-x, -y, -z$.

Este composto pode ser considerado como um iodeto de organitелurenila estabilizado por um teluroéter, via ligação secundária $\text{Te1}\cdots\text{Te2}$ de $3,258(1)$ Å, onde ambos os átomos de telúrio encontram-se no estado de oxidação +II. Demais comprimento e ângulos de ligações podem ser visualizados na tabela 19.

Tabela 19. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **12**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C11–Te1	2,132(6)	C11–Te1–I1	93,77(17)
Te1–I1	2,769(8)	C11–Te1–Te2	91,47(10)
Te1–Te2	3,258(1)	C11–Te1 $\cdots\pi$	172,94(10)
Te1 $\cdots\pi$	3,855(0)	C21–Te2–C31	101,20(20)
C21–Te2	2,122(7)	C21–Te2–Te1	102,29(10)
C31–Te2	2,137(6)	C31–Te2–Te1	133,06(10)
Te2 $\cdots\text{Te2}^a$	3,849(1)	C21–Te2 $\cdots\text{Te2}^a$	167,10(10)
I1 $\cdots\text{I1}^b$	3,932 (1)		

(a) = $1-x, -y, -z$; (b) = $2-x, -y, -z$.

O composto $\{(\text{PyH})_3[\text{mesTeI}_3(\mu\text{-I})\text{TeI}_3\text{mes}](\text{I}_3)_2\}$ (**13**) foi obtido a partir do $(\text{PyH})^+[\text{mesTeI}_2]^-$, sintetizado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.¹⁰² Devido ao uso de mais dois equivalentes de iodo, observa-se a oxidação dos átomos de Te(II) para Te(IV).

A figura 82 representa a unidade assimétrica desse composto, na qual observamos a presença de dois ânions tri-iodetos isolados, sem estar diretamente ligados ao fragmento $[\text{mesTeI}_3(\mu\text{-I})\text{TeI}_3\text{mes}]^-$, apenas interagindo via ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$, com comprimentos de 3,674(12) Å para $\text{I1}\cdots\text{I8}$ e 3,617(12) Å para $\text{I6}\cdots\text{I11}$, valores estes inferiores à soma dos raios de van der Waals para dois átomos de iodo (4,40 Å).

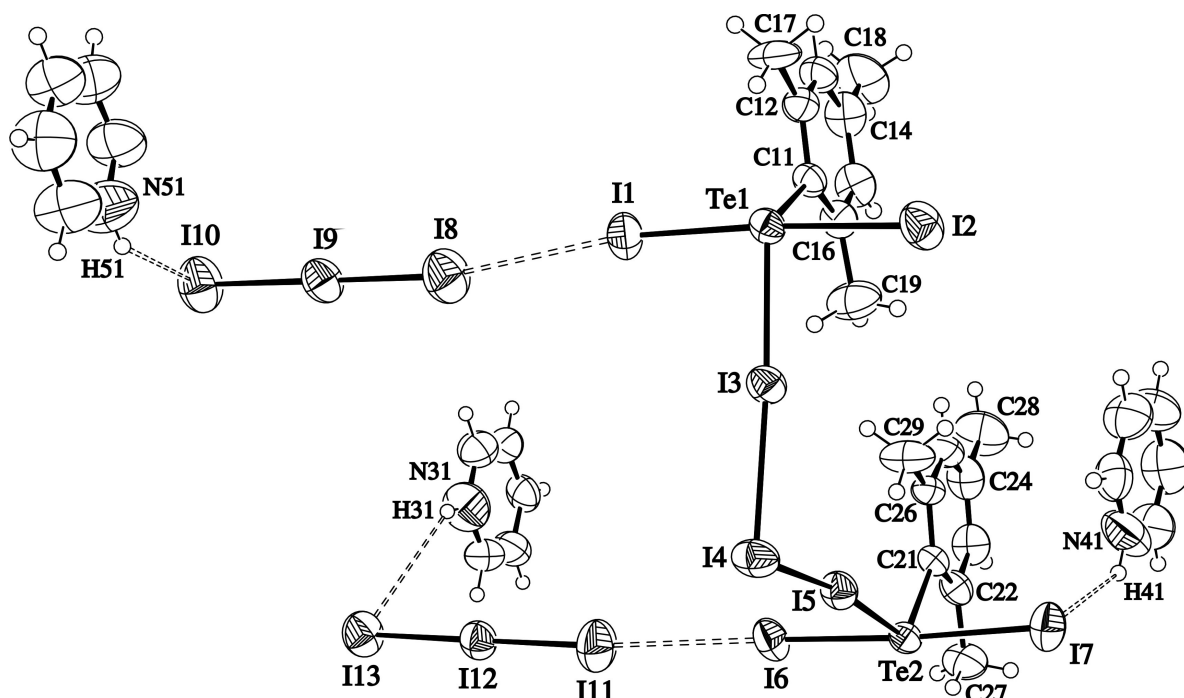


Figura 82. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto $\{(\text{PyH})_3[\text{mesTeI}_3(\mu\text{-I})\text{TeI}_3\text{mes}](\text{I}_3)_2\}$ (**13**), destacando a presença de ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$ e ligações de hidrogênio.

Pode ser observado também, a presença de ligações de hidrogênio conectando as três unidades catiônicas $(\text{PyH})^+$, com as unidades aniônicas. As distâncias dessas ligações são de 3,257(6) Å ($\text{H31}\cdots\text{I13}$); 3,250(6) Å ($\text{H41}\cdots\text{I7}$) e 3,149(2) Å ($\text{H51}\cdots\text{I10}$). Já os ângulos formados entre os três centros $\text{N-H}\cdots\text{I}$ apresentam $127,17(2)^\circ$ ($\text{N31-H31}\cdots\text{I13}$); $132,80(2)^\circ$ ($\text{N41-H41}\cdots\text{I7}$) e $134,86(2)^\circ$ ($\text{N51-H51}\cdots\text{I10}$). Esses valores estão em

concordância quando comparados com diferentes estudos envolvendo ligações de hidrogênio.⁹⁹⁻¹⁰¹

Considerando a presença de três cátions C_5H_6N com carga formal positiva (δ^+) e dois ânions (I_3) com carga formal negativa (δ^-), podemos sugerir que os centros $I_3 \cdots I_4 \cdots I_5$ devem conter uma carga parcial negativa (δ^-), que deve estar deslocalizada entre esses três centros, figura 83. Esse comportamento resulta num aumento do comprimento das ligações simétricas I_3-I_4 {3,099(9) Å} e I_4-I_5 {3,097(9) Å}. O ângulo formado entre esses três centros é de $95,89(2)^\circ$.

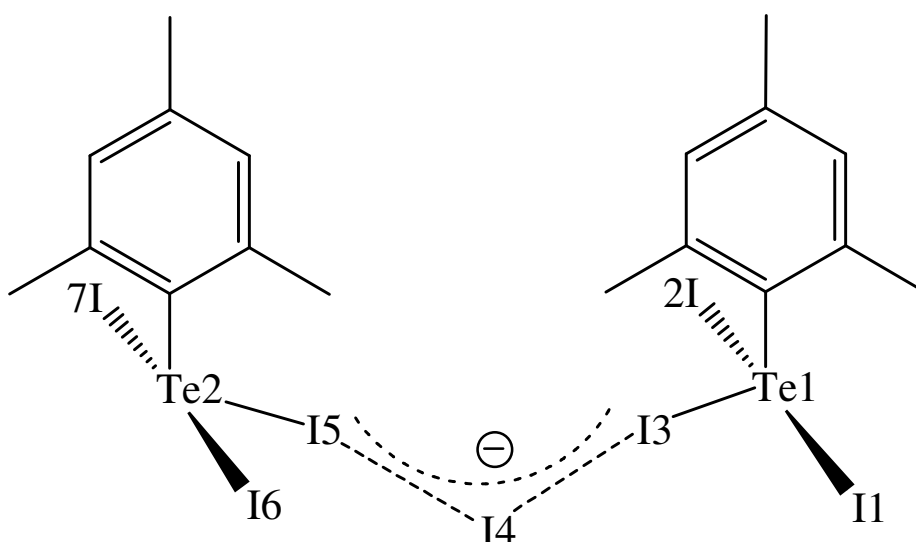


Figura 83. Representação para o fragmento $[mesTeI_3(\mu-I)TeI_3mes]^-$, sugerindo uma deslocalização de carga negativa entre os três centros $I_3 \cdots I_4 \cdots I_5$.

Com base nos dados cristalográficos, observa-se a ocorrência de ligações secundárias $Te \cdots I$ no estado sólido, essas ligações apresentam distâncias de 3,922(7) Å ($Te1 \cdots I5^a$ e $I5 \cdots Te1^b$) e 3,940(7) Å ($Te2 \cdots I3^b$ e $I3 \cdots Te2^a$), sendo responsáveis pela formação do estrutura supramolecular plana, estendida ao longo do eixo cristalográfico b , onde os íons I_3^- ficam acima ou abaixo deste plano, conforme ilustrado na figura 84.

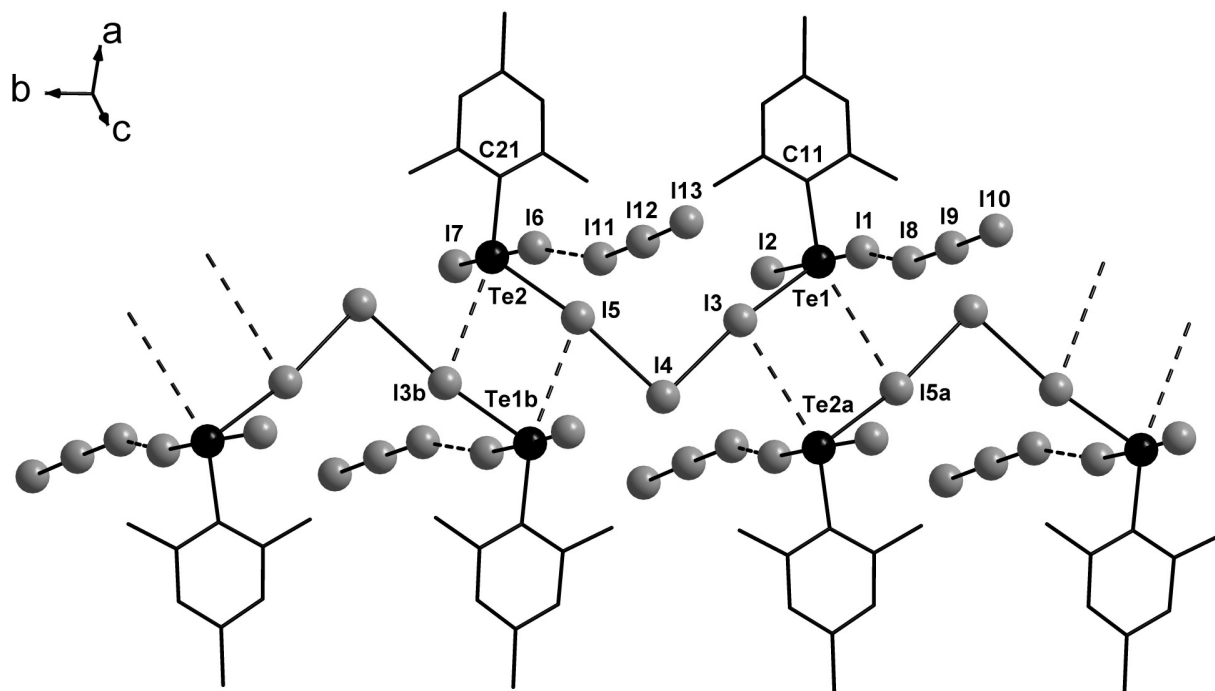


Figura 84. Projeção da estrutura supramolecular do composto **13**, estendida ao longo do eixo cristalográfico *b*, destacando as ligações secundárias I⋯I e Te⋯I presentes. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides e os cátions C₅H₆N⁺ foram omitidos. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = $-x, -1/2+y, 1/2-z$; (b) = $-x, 1/2+y, 1/2-z$.

A geometria de coordenação envolvendo os átomos de Te(IV) com hibridização sp^3d é em forma de gangorra. Quando é considerada a ligação secundária, a geometria de coordenação pode ser descrita como bipirâmide trigonal, onde: para o Te1, as posições axiais são ocupadas pelos átomos de I1 e I2, enquanto que o C11, o I3 e o I5^a ocupam as posições equatoriais. Para o Te2, os átomos de I6 e I7 ocupam as posições axiais enquanto que as posições equatoriais são ocupadas pelo C21, I5 e I3^b.

A tabela 20 reúne as principais distâncias e ângulos de ligações presentes nesse complexo, onde pode ser constatada a simetria e a linearidade das distâncias e ângulos envolvidos nos íons I₃⁻, estando em concordância com os estudos desenvolvidos por Dehnicke⁷⁷ e García-Montalvo.⁷⁸

Tabela 20. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **13**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C11–Te1	2,144(8)	C11–Te1–I1	89,30(2)
Te1–I1	2,884(9)	C11–Te1–I2	91,10(2)
Te1–I2	2,956(9)	C11–Te1–I3	116,30(2)
Te1–I3	2,826(8)	I1–Te1–I2	176,38(3)
I3–I4	3,099(9)	I1–Te1–I3	87,61(2)
I4–I5	3,097(9)	I2–Te1–I3	88,99(2)
C21–Te2	2,144(8)	Te1–I1...I8	169,86(1)
Te2–I5	2,833(8)	I8–I9–I10	179,24(4)
Te2–I6	2,873(9)	I3–I4–I5	95,89(2)
Te2–I7	2,973(9)	C21–Te2–I5	116,90(2)
I8–I9	2,856(11)	C21–Te2–I6	89,20(2)
I9–I10	2,981(12)	C21–Te2–I7	90,00(2)
I11–I12	2,865(11)	I6–Te2–I7	176,08(3)
I12–I13	2,960(11)	I6–Te2–I5	87,05(2)
I1...I8	3,674(12)	I7–Te2–I5	89,88(2)
I6...I11	3,617(12)	Te2–I6...I11	169,01(1)
Te1...I5 ^a	3,922(7)	I11–I12–I13	179,00(4)
I3...Te2 ^a	3,940(7)		

(a) = $-x, -1/2+y, 1/2-z$.

O composto $\{[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{mesTeI}_2(\mu\text{-I}_2)\text{TeI}_2\text{mes}](\text{I}_3)\} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**14**) (mes = mesitol, bpy = biperidina), apresenta ligações do tipo 3c–4e, contendo telúrio hipervalente, no qual o átomo de Te(II) apresenta uma geometria primária em forma de “T”. A presença da ligação secundária conduz a geometria de gangorra.

A estrutura molecular desse composto está representada na figura 85, onde se visualiza a presença do cátion $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ e de duas unidades $[\text{mesTeI}_2]^-$, conectadas por uma molécula de I_2 neutra, através de uma ponte do tipo $(\mu\text{-I}_2)$, com distância de 3,223(1) Å entre o Te1 e o I3. A molécula de I_3^- ($\text{I}_5\text{-I}_4\text{-I}_5^b$) apresenta distâncias

interatômicas idênticas de 2,914(17) Å, visto que o I5^b é obtido a partir do I5, através da operação de simetria $(b) = 2-x, y, 2\frac{1}{2}-z$. O ângulo formado entre essas ligações é praticamente linear {177,28(11)°}.

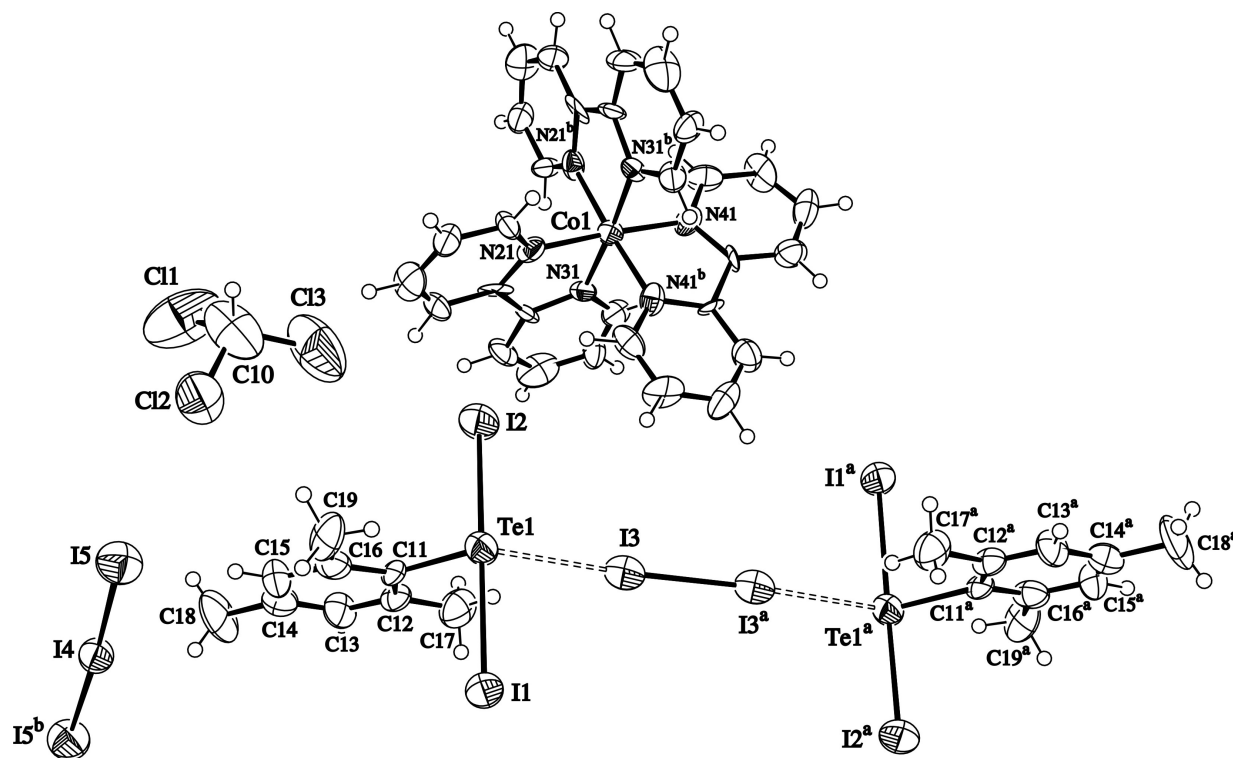


Figura 85. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto {[Co(bpy)₃][mesTeI₂(μ-I₂)TeI₂mes](I₃)}·2CHCl₃ (**14**). Nessa projeção aparece apenas uma molécula de CHCl₃, a segunda é gerada por operação de simetria. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: $(a) = 2-x, -y, 2-z$; $(b) = 2-x, y, 2\frac{1}{2}-z$.

As moléculas do solvato CHCl₃ conectam as unidades [mesTeI₂]⁻ com o I₃⁻, devido à presença de ligações secundárias I...Cl, produzindo assim, um arranjo supramolecular unidimensional na forma de *zig-zag*, estendido ao longo do eixo cristalográfico *c*, conforme mostrado na figura 86. As distâncias dessas interações são de 3,828(1) Å para I2...Cl3 e 3,862(0) Å para Cl2...I5. Demais comprimentos e ângulos de ligações para esse composto podem ser visualizados na tabela 21.

Os íons [Co(bpy)₃]³⁺ não estão realizando nenhuma tipo de interação, e cristalizam entre as unidades [mesTeI₂(μ-I₂)TeI₂mes]²⁻.

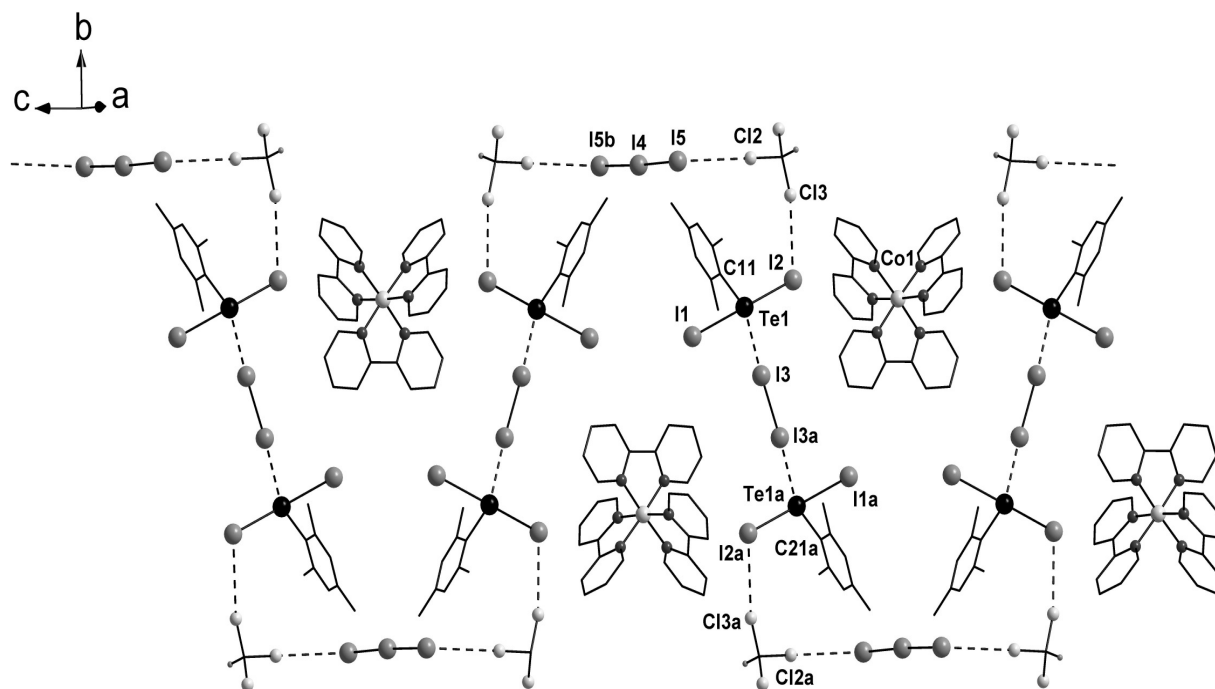


Figura 86. Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto **14**, estendida ao longo do eixo cristalográfico *c*, destacando as ligações secundárias Te⋯I e Cl⋯I presentes. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (*a*) = $2-x, -y, 2-z$; (*b*) = $2-x, y, 2\frac{1}{2}-z$.

A representação sistemática da cela unitária pode ser prevista pela análise das operações de simetria como os eixos (2_1) e centros de inversão, contidas no grupo espacial $C2/c$. A figura 87 apresenta à direita as operações de simetria contidas no diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² e à esquerda, projeção da cela unitária do composto **14**.

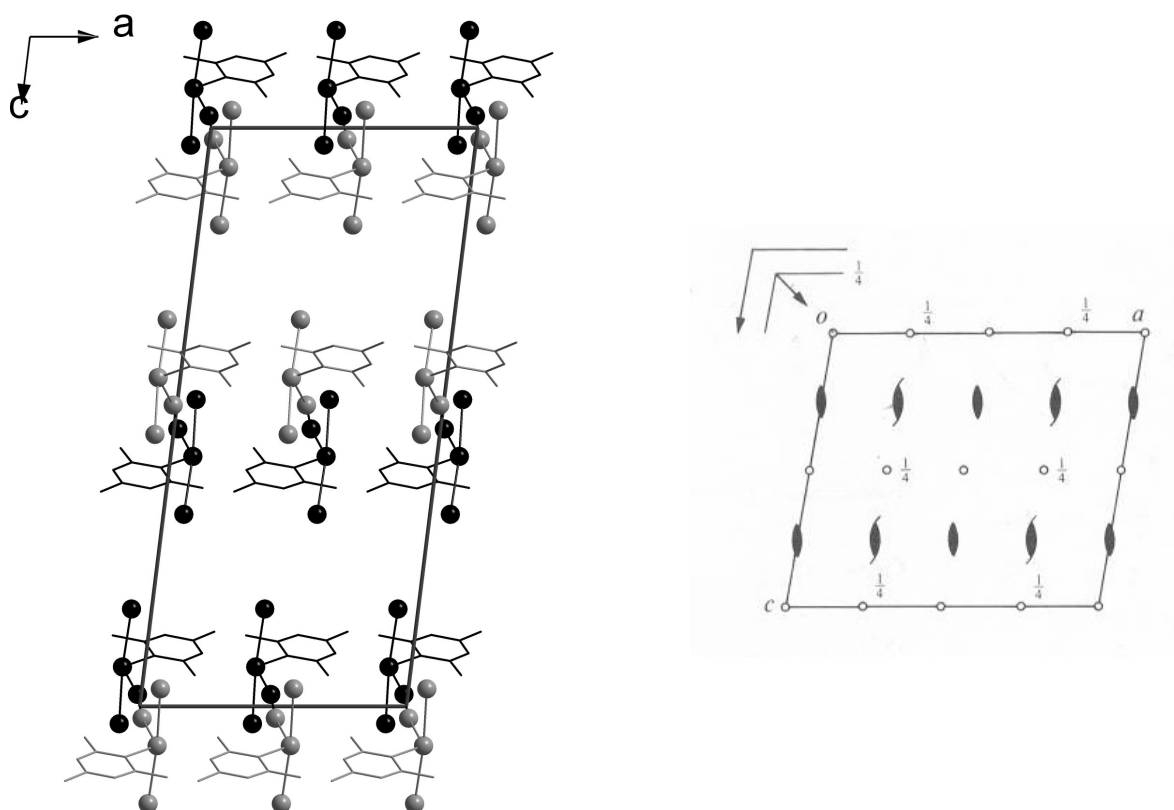


Figura 87. Projeção da cela unitária monoclinica no plano ac para o composto **14** e diagrama extraído da *International Tables for Crystallography*⁹² para o grupo espacial $C2/c$. Para fins de clareza, os cátions $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ e os íons I_3^- foram omitidos. Os átomos claros estão na frente do plano e os escuros atrás.

Tabela 21. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **14**.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C11–Te1	2,210(2)	C11–Te1–I1	88,40(5)
Te1–I1	3,006(2)	C11–Te1–I2	88,80(5)
Te1–I2	2,899(2)	I1–Te1–I2	174,87(8)
Te1⋯I3	3,223(1)	Te1⋯I3–I3 ^a	171,76(0)
I3–I3 ^a	2,851(0)	I5–Te4–I5 ^b	177,28(11)
I5–I4	2,914(17)	N21–Co1–N41	176,20(8)
Co1–N21	1,932(17)	N31–Co1–N41	177,80(12)
Co1–N31	1,931(17)	N21–Co1–N21 ^b	87,70(9)
Co1–N41	1,925(17)	N31–Co1–N41 ^b	87,40(6)

(a) = $2-x, -y, 2-z$; (b) = $2-x, y, 2\frac{1}{2}-z$.

O composto [dmtptTe–Te(I₂)dmtpt] (dmtpt = 2,6-dimetoxifenil) (**15**), representa o primeiro exemplo de um composto de valência mista com átomos de telúrio nos estados de oxidação incomuns +I e +III, contendo iodo. Sua obtenção ocorreu através de duas rotas sintéticas distintas, que envolvem uma oxidação seletiva de apenas um átomo de telúrio, conforme ilustrado no esquema 29 (página 68). Esse comportamento já havia sido observado por Beckmann e colaboradores³³ na síntese dos compostos RTe–Te(X₂)R (R = Ph, X = Br; R = 2,6-mes₂C₆H₃, X = Cl e Br) (figuras 44 e 45 da revisão bibliográfica, páginas 51 e 52), porém segundo o autor, a adição de iodo levou à clivagem da ligação Te–Te, gerando o RTeI (R = 2,6-mes₂C₆H₃) (figura 6, página 14).

O fator determinante para a formação do composto **15** utilizado iodo como agente oxidante foi a presença de interações secundárias Te···O, entre os átomos de telúrio e o oxigênio dos substituintes metoxi, dificultando assim a clivagem da ligação Te–Te. Esse tipo de interações já foi destacado por Wada e colaboradores⁵⁷ na síntese do di-iodeto de bis(2,6–dimetoxifenil)telurenila, R₂TeI₂ (figura 37, página 44). A unidade assimétrica do composto **15** está representada na figura 88.

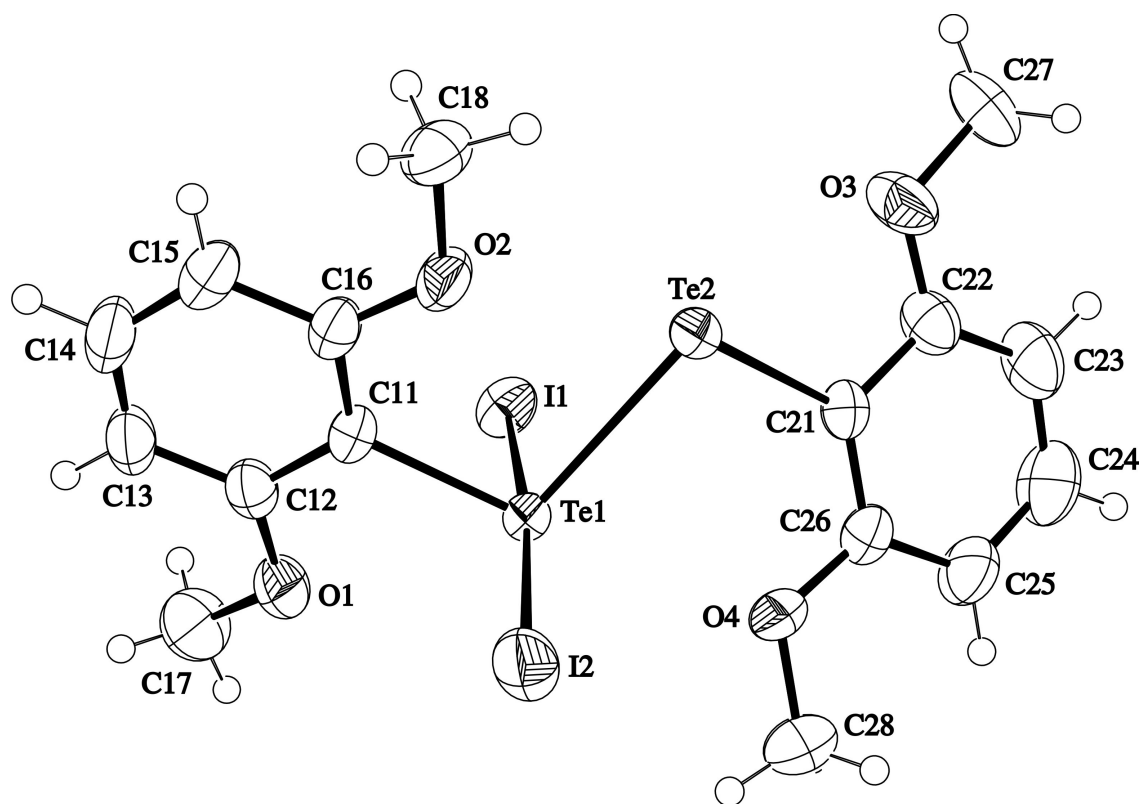


Figura 88. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto [dmtptTe–Te(I₂)dmtpt] (**15**).

Analisando as ligações secundárias presentes nesse composto, percebe-se, além das interações $\text{Te}\cdots\text{O}$ descritas anteriormente, com comprimentos na faixa de 2,886(5)–2,925(5) Å – inferiores à soma dos raios de van der Waals ($R_w = 3,60$ Å) para Te e O, a presença de interações $\text{Te}\cdots\text{I}$ com comprimentos de 4,016(8) Å. Essas últimas são responsáveis pela conexão entre duas moléculas de $[\text{dntpTe}-\text{Te}(\text{I}_2)\text{dntp}]$, gerando uma estrutura pseudo dimérica, conforme ilustrado na figura 89.

O ângulo formado entre $\text{I1}-\text{Te1}-\text{I2}$ foge um pouco da linearidade {173,153(15)°}, porém está semelhante aos ângulos formados entre os fragmentos $\text{X1}-\text{Te1}-\text{X2}$ descritos por Beckmann. O comprimento da ligação $\text{Te}-\text{Te}$ de 2,757(2) Å também está em concordância com os observados para os compostos $[\text{RTe}-\text{Te}(\text{X}_2)\text{R}]$ de Beckmann, que são de 2,783(11) Å e 2,759(6) Å.³³

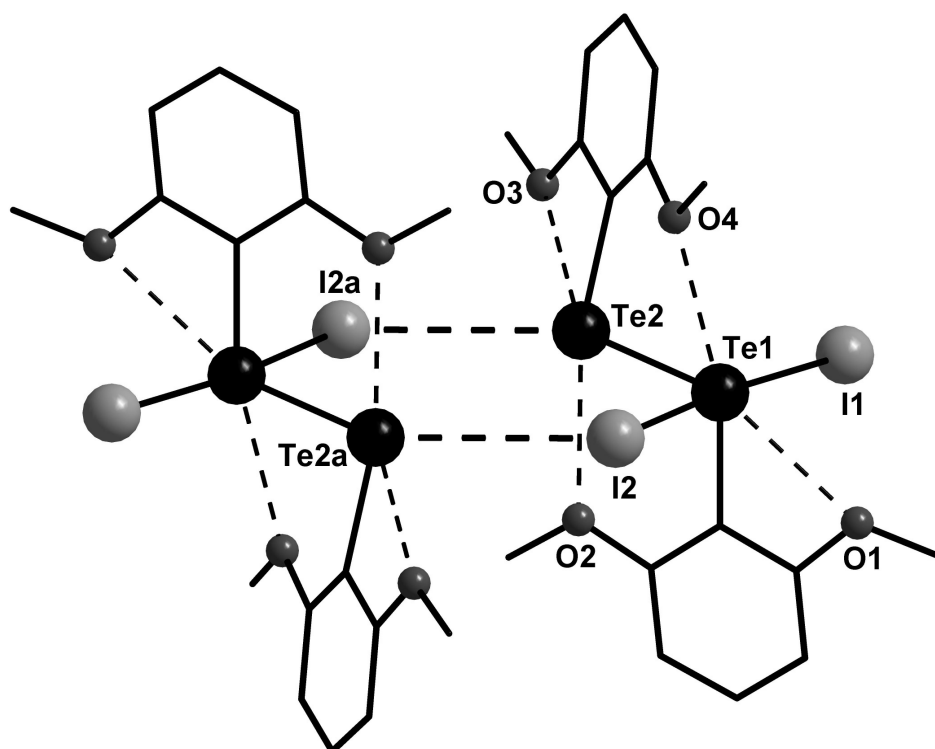


Figura 89. Projeção da estrutura pseudo dimérica do composto **15**, destacando as ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{Te}\cdots\text{O}$ presentes. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = $-x, 2-y, -z$.

As ligações secundárias presentes conduzem a uma geometria de coordenação octaédrica distorcida em torno do átomo de Te^{III} (Te1), e bipiramidal para o átomo de Te^{I} (Te2).

Na tabela 22 constam os principais comprimentos e ângulos de ligações para o composto **15**, juntamente com os dados dos compostos **16** e **17**, que serão discutidos a seguir.

O composto $[\text{dmtpTe}-\text{Te}(\text{Br}_2)\text{dmtp}]$ (**16**) que está representado na figura 90 apresenta uma estrutura similar ao **15**. As interpretações descritas anteriormente podem ser expandidas para esse composto, visto que a única diferença foi a substituição dos átomos de iodo por bromo.

Neste composto também se observa a oxidação de apenas um átomo de telúrio e a permanência da ligação $\text{Te}-\text{Te}$, com distância de $2,740(2)$ Å. As ligações $\text{Te1}-\text{Br1}$ e $\text{Te1}-\text{Br2}$ apresentam comprimentos de $2,688(3)$ Å e $2,742(3)$ Å, respectivamente. O ângulo formado entre $\text{Br1}-\text{Te1}-\text{Br2}$ de $169,747(9)^\circ$ é um pouco inferior ao observado no similar com iodo.

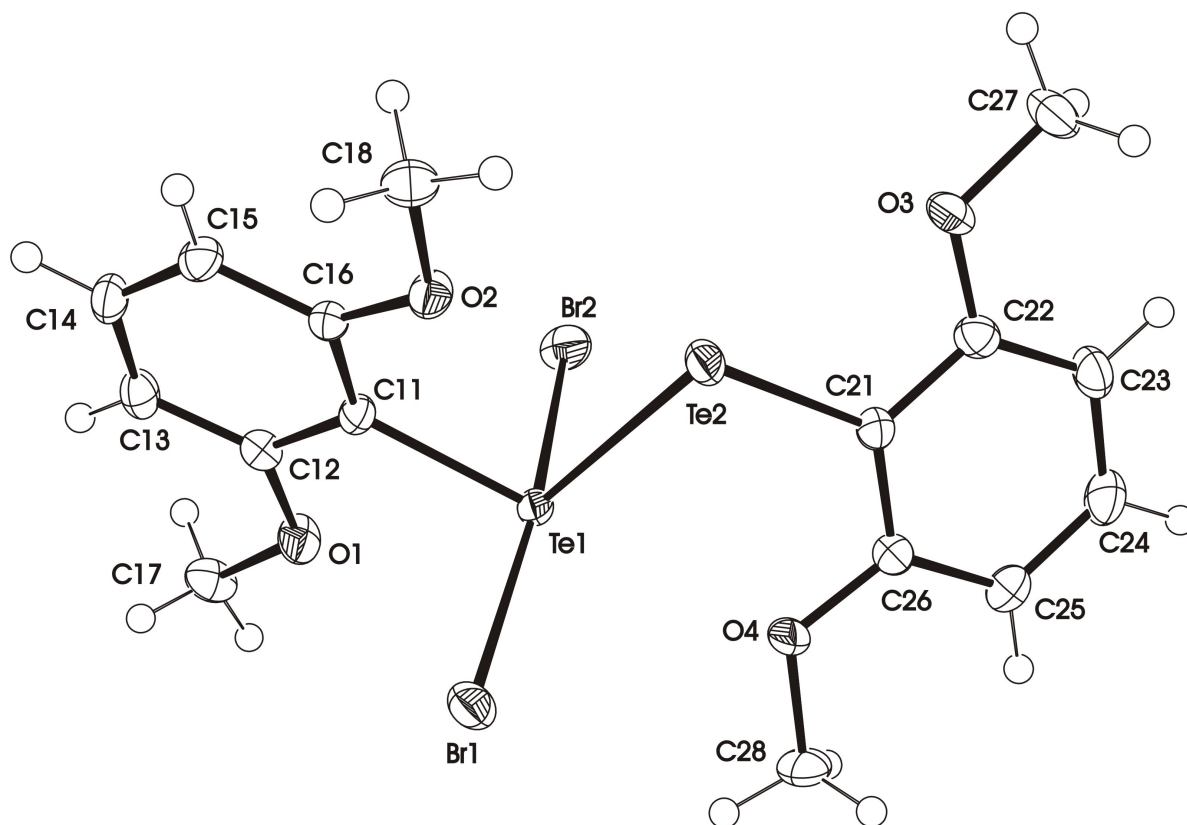


Figura 90. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto $[\text{dmtpTe}-\text{Te}(\text{Br}_2)\text{dmtp}]$ (**16**).

Analisando os dados cristalográficos desse composto não se observa a presença de ligações secundárias Te \cdots Br, sendo assim, ele cristaliza na forma de um monômero, com interações Te \cdots O na faixa de 2,854(1) Å a 2,937(2) Å, conforme pode ser visualizado na figura 91.

A geometria de coordenação para o átomo de Te1 pode ser descrita na forma octaédrica distorcida, enquanto, que para o Te2 podemos admitir uma geometria quadrática distorcida, devido à presença das ligações secundárias.

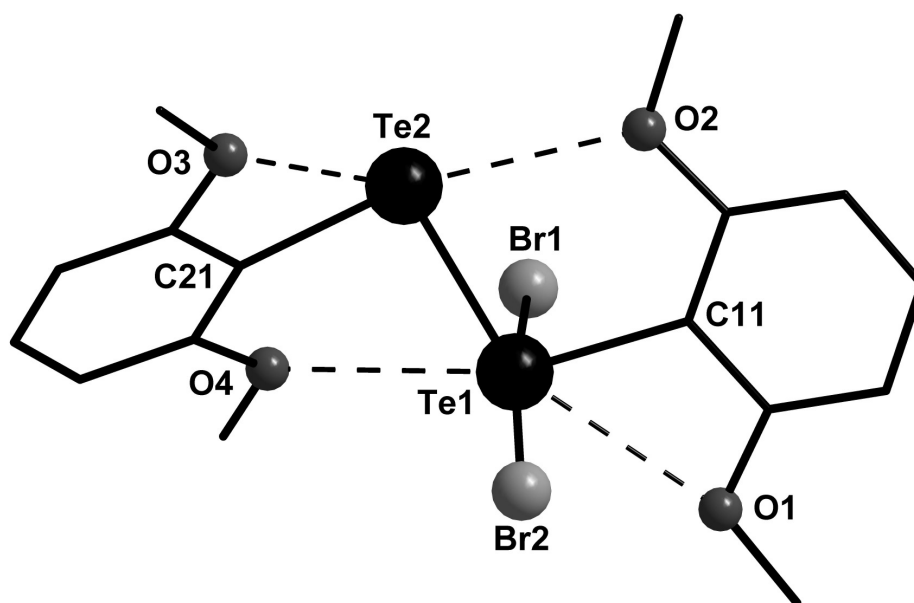


Figura 91. Projeção da estrutura do composto **16**, destacando as ligações secundárias Te \cdots O presentes. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos.

O composto [dntpTe–Te(Cl₂)dntp] (**17**) é o terceiro representante desta rara classe de complexos contendo átomos de telúrio em estados de oxidação mistos. A unidade assimétrica desse composto está representada na figura 92, onde pode ser observado a permanência da ligação Te–Te [2,742(17) Å]. As ligações Te1–C11 e Te1–Cl2 apresentam distâncias de 2,491(5) Å e 2,589(5) Å, respectivamente, enquanto que o ângulo formado entre C11–Te1–Cl2 é de 173,356(18)°.

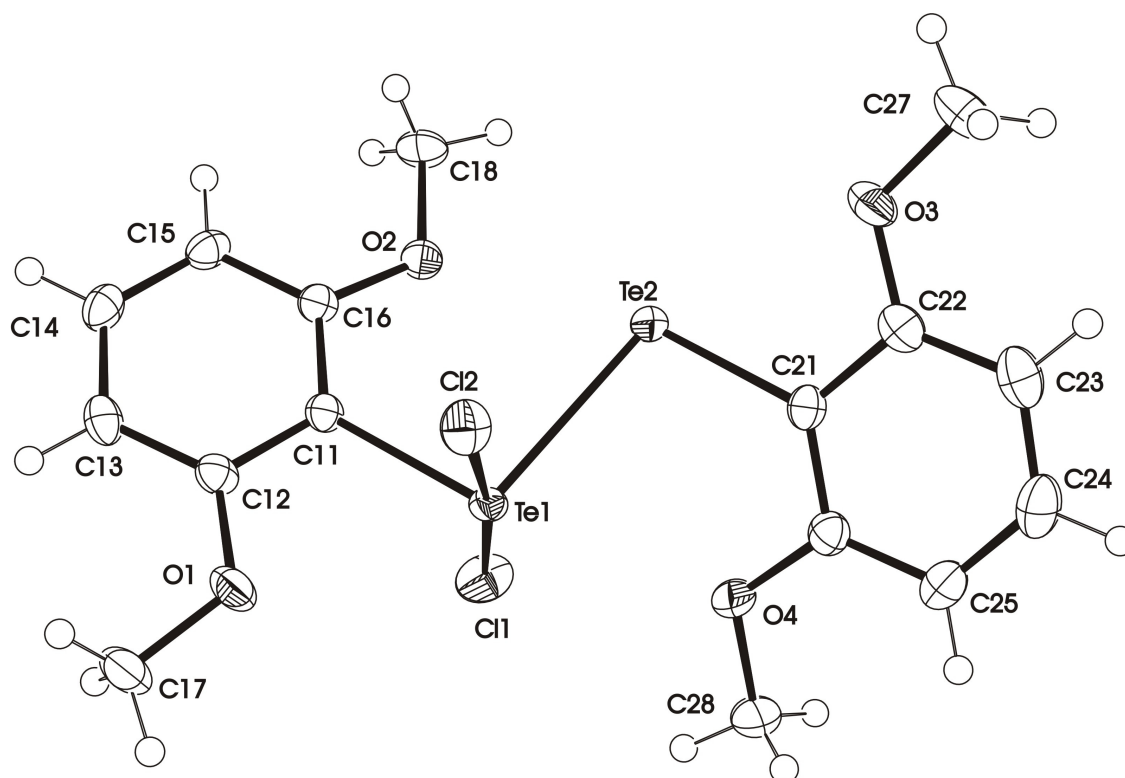


Figura 92. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto [dntpTe–Te(Cl₂)dntp] (17).

A estrutura cristalina desse composto difere das anteriores devido à formação de uma cadeia supramolecular unidimensional, estendida ao longo do eixo cristalográfico *b*, decorrente da presença de ligações secundárias do tipo Te...Cl com distâncias de 3,784(1) Å, valores estes inferiores à soma dos raios de van der Waals para os átomos envolvidos (3,81 Å).⁷ As interações Te...O apresentam comprimento na faixa de 2,854(0) Å a 2,937(2) Å.

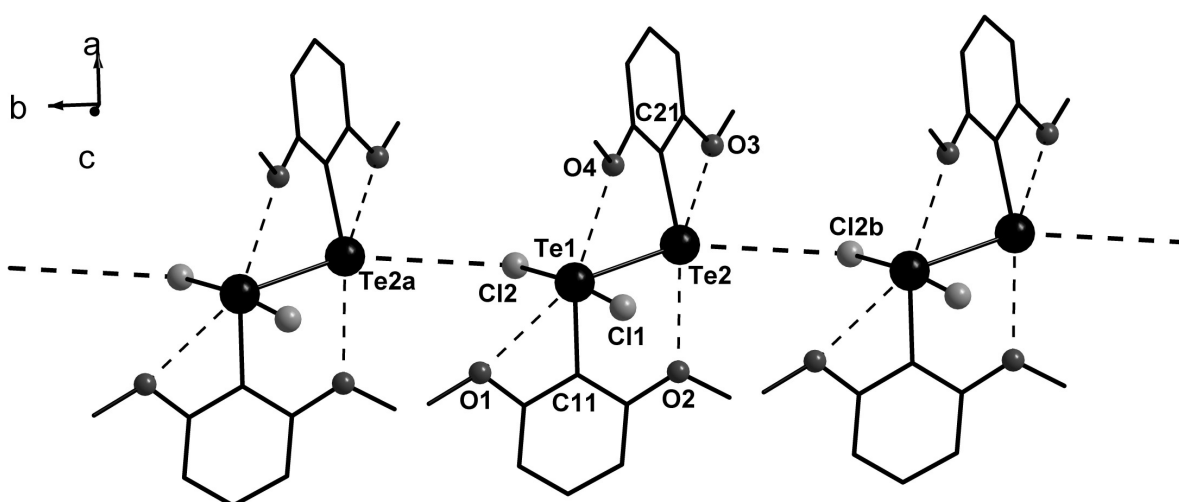


Figura 93. Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto 17, estendida ao longo do eixo cristalográfico *b*. As ligações secundárias Te...Cl e Te...O

presentes estão destacadas por linhas tracejadas. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = $x, 1+y, z$; (b) = $x, -1+y, z$.

As ligações secundárias presentes conduzem a uma geometria de coordenação octaédrica distorcida em torno do átomo de Te^{III} (Te1), e bipiramidal para o átomo de Te^{I} (Te2).

Tabela 22. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos [dmtptTe–Te(X₂)dmtpt] (dmtpt = 2,6-MeOC₆H₃, X = I (**15**), Br (**16**) e Cl (**17**)).

	(15) X = I	(16) X = Br	(17) X = Cl
Comprimentos de Ligação (Å)			
C11–Te1	2,110(4)	2,103(2)	2,106(17)
Te1–X1	2,984(5)	2,688(3)	2,491(5)
Te1–X2	2,922(5)	2,742(3)	2,589(17)
Te1–Te2	2,757(4)	2,740(2)	2,742(17)
C21–Te2	2,126(5)	2,103(2)	2,109(18)
Te1···O1	2,925(5)	2,937(2)	2,880(2)
Te1···O4	2,904(5)	2,880(2)	2,937(2)
Te2···O2	2,886(5)	2,854(2)	2,854(0)
Te2···O3	2,916(4)	2,929(3)	2,929(3)
Ângulos de Ligação (°)			
C11–Te1–X1	89,18(13)	88,82(6)	88,63(5)
C11–Te1–X2	89,13(13)	89,32(6)	87,45(5)
C11–Te1–Te2	101,02(13)	99,41(6)	99,83(5)
X1–Te1–X2	173,15(15)	169,75(9)	173,56(2)
C21–Te2–Te1	95,54(13)	95,70(6)	95,65(5)
Te2–Te1–X1	92,05(14)	97,55 (8)	94,34(1)
Te2–Te1–X2	94,78(14)	92,70(8)	91,61(1)

Para o composto dntpTe(I)I_2 ($\text{dntp} = 2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3$) (**18**) observa-se a presença de átomos de telúrio no estado de oxidação +II. Esse composto apresenta uma estrutura similar ao **2** [tmpTe(I)I_2] (figura 57 – página 76), para o qual observa-se a formação de um composto tricoordenado, com característica de complexos de transferência de carga. Este comportamento é evidenciado pela distância da ligação I2–I3 de $3,098(15)$ Å, bem mais longa que uma ligação covalente normal I–I para o I_2 livre,⁹⁴ e pelo ângulo que busca a linearidade formado entre Te1-I1-I2 [$171,153(18)^\circ$].

A esfera de coordenação do átomo de telúrio é completada pelas ligações Te1-C11 [$2,096(5)$ Å], Te1-I1 [$2,757(1)$ Å] e Te1-I2 [$2,825(14)$ Å]. Os ângulos formados entre C11-Te1-I1 e C11-Te1-I2 são de $93,14(14)^\circ$ e $108,50(15)^\circ$, respectivamente. A unidade assimétrica desse composto, que corresponde a sua estrutura molecular pode ser visualizada na figura 94.

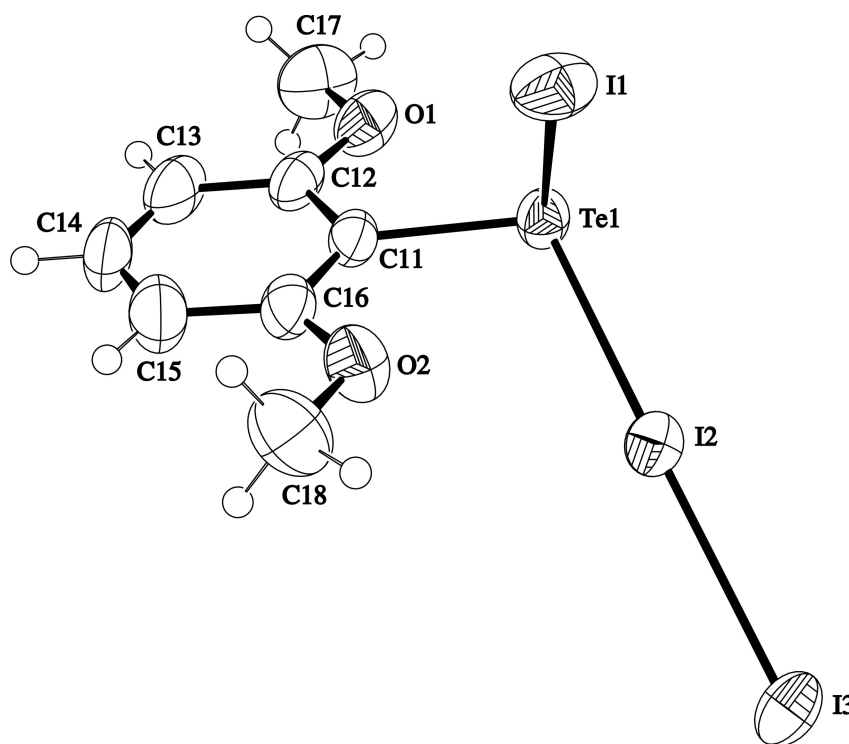


Figura 94. Projeção ORTEP⁹⁰ do composto dntpTe(I)I_2 (**18**).

Com base nos dados cristalográficos deste composto observa-se a presença de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$, responsáveis pela formação de uma estrutura supramolecular unidimensional, estendida ao longo do eixo cristalográfico b (figura 95).

Os comprimentos dessas interações são de 3,345(1) Å para {Te1...I3^a e I3...Te1^a} e 3,892(6) Å para {I1...I3^b e I3...I1^b}, valores estes, inferiores a soma dos respectivos raios de van der Waals (4,40 e 4,35 Å).

A interação entre o Te central e o O1 dos substituintes metoxi apresenta uma distância de 2,986(14) Å, inferior à soma dos raios de van der Waals para Te/O (3,60 Å).

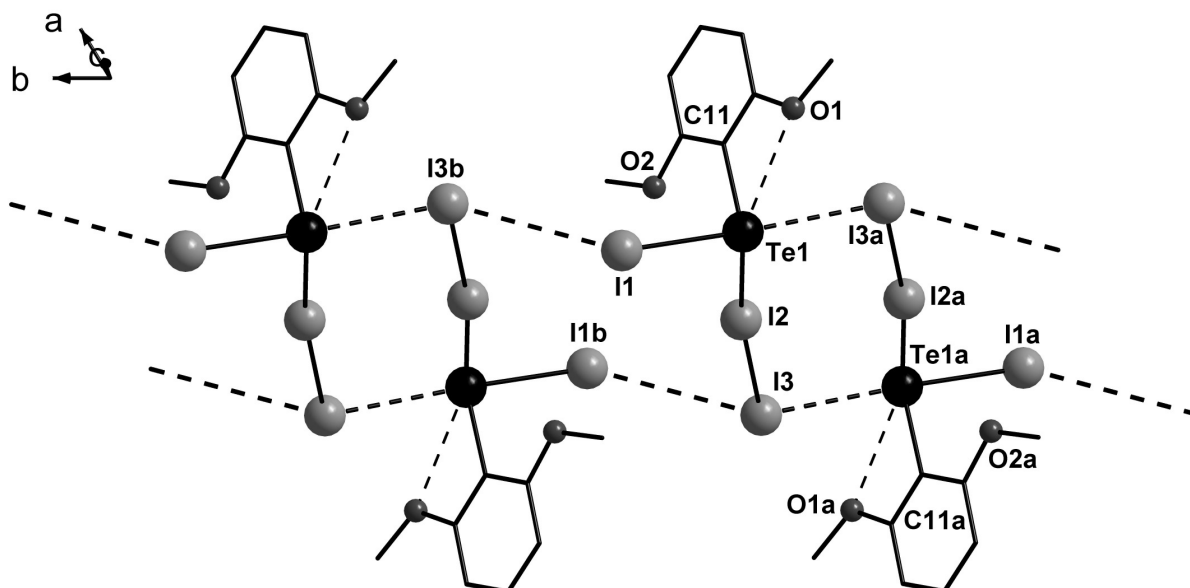


Figura 95. Projeção da estrutura supramolecular unidimensional do composto **18**, estendida ao longo do eixo cristalográfico *b*, destacando a presença de ligações secundárias Te...I e I...I. Para fins de clareza, os átomos hidrogenoides foram omitidos. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (*a*) = 1-*x*, 1-*y*, 1-*z*; (*b*) = 1-*x*, 2-*y*, 1-*z*.

O complexo {[dmp₂Te–Tedmp₂][Te₄I₁₄]} (dmp = 2,6-MeOC₆H₃) (**19**) apresenta uma estrutura cristalina no estado sólido bastante incomum, contendo átomos de telúrio no estado de oxidação +III nas unidades catiônicas [dmp₂Te–Tedmp₂]²⁺ e +II nas unidades aniônicas [Te₄I₁₄]²⁻, esse composto representa o primeiro exemplo da literatura contendo a espécie [Te₄I₁₄]²⁻, porém, estudos anteriores já haviam relatados uma espécie “similar”, o [Se₄Br₁₄]²⁻.^{86,87}

A formação desse composto envolve uma reação de desproporcionamento, devido ao elevado tempo reacional, gerando o di-iodeto de bis(2,6-dimetoxifenil)telurenila, R₂TeI₂ [R = 2,6-(MeO)₂C₆H₃], como subproduto.

A unidade aniônica tetranuclear presente neste complexo, $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}$, pode ser considerada como sendo constituída por duas espécies paralelas planares $[\text{Te}_2\text{I}_6]^{2-}$ conectadas através de um átomo de iodo em ponte, com um número de oxidação +1 ($\mu\text{-I}^+$), correspondente ao I5. Sendo assim, o estado de oxidação dos átomos de telúrio para essa espécie é +II.

Analisando a estrutura molecular desse composto, representada na figura 96, observa-se que o fragmento Te1-I5-Te2 é praticamente linear e simétrico, com distâncias Te-I de 3,012(13) Å $\{\text{Te1-I5}\}$ e 3,041(13) Å $\{\text{I5-Te2}\}$, superior à soma dos raios covalentes para Te e I [2,68 Å], formando uma típica ligação 3c-4e, semelhante à observada para o fragmento simétrico $\text{I}^--\text{I}^+-\text{I}^-$ no I_3^- . O ângulo praticamente linear formado entre Te1-I5-Te2 de $175,65(4)^\circ$, também se assemelha aos observados para os íons I_3^- , sugerindo assim a presença do I^+ realizando a ponte.

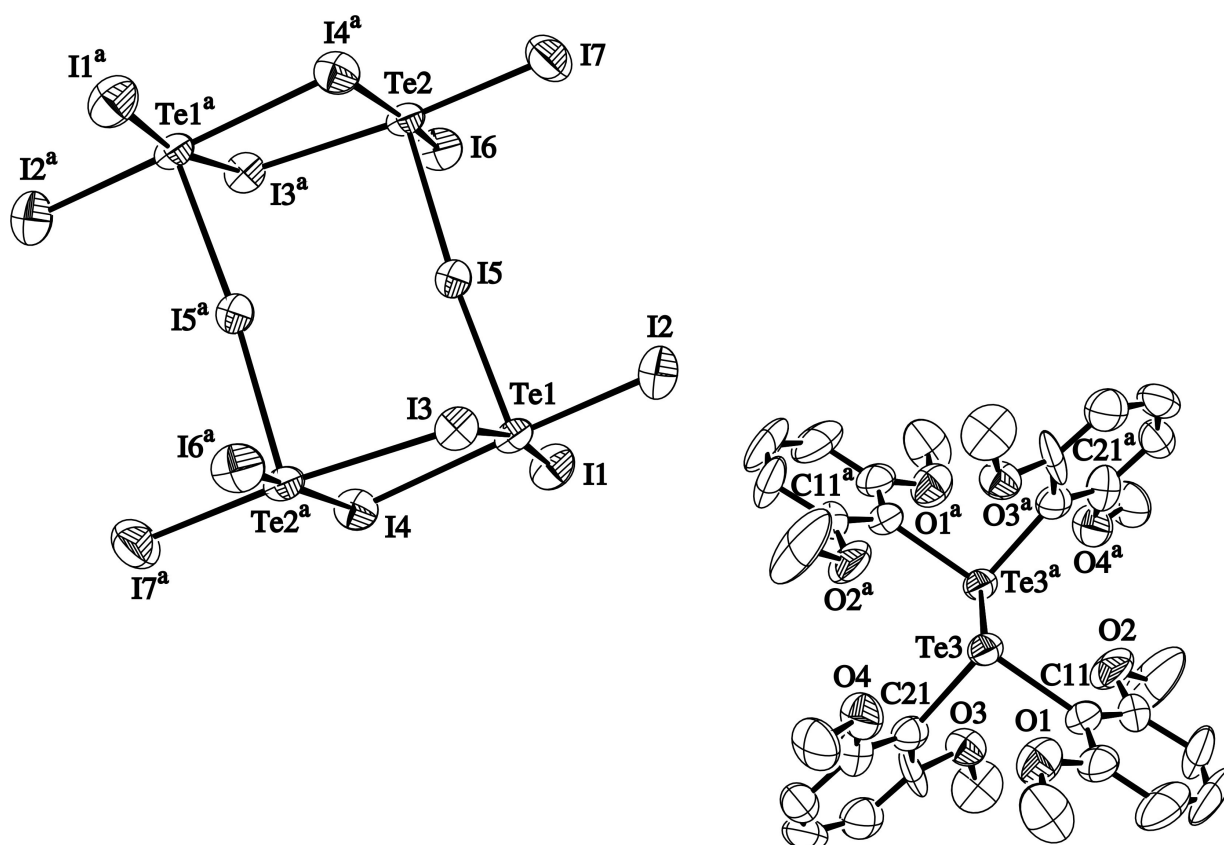


Figura 96. Projeção ORTEP⁹⁰ do complexo $\{[\text{dmp}_2\text{Te-Te(dmp)}_2][\text{Te}_4\text{I}_{14}]\}$ ($\text{dmp} = 2,6\text{-MeOC}_6\text{H}_3$) (**19**). Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: $(a) = 1-x, 1-y, 1-z$.

Observando a figura 97, percebe-se que as espécies aniônicas $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}$ apresentam-se conectadas entre si através de ligações secundárias simétricas $\text{Te}\cdots\text{I}$ de 3,899(5) Å e $\text{I}\cdots\text{I}$ de 3,906(5) Å, as quais são responsáveis pela formação de um arranjo supramolecular bidimensional, estendido no plano cristalográfico ab .

A geometria de coordenação primária para os átomos de telúrio é pirâmide de base quadrada, porém, ao considerarmos a presença da ligação secundária $\text{Te}\cdots\text{I}$ essa geometria pode ser descrita como octaédrica distorcida.

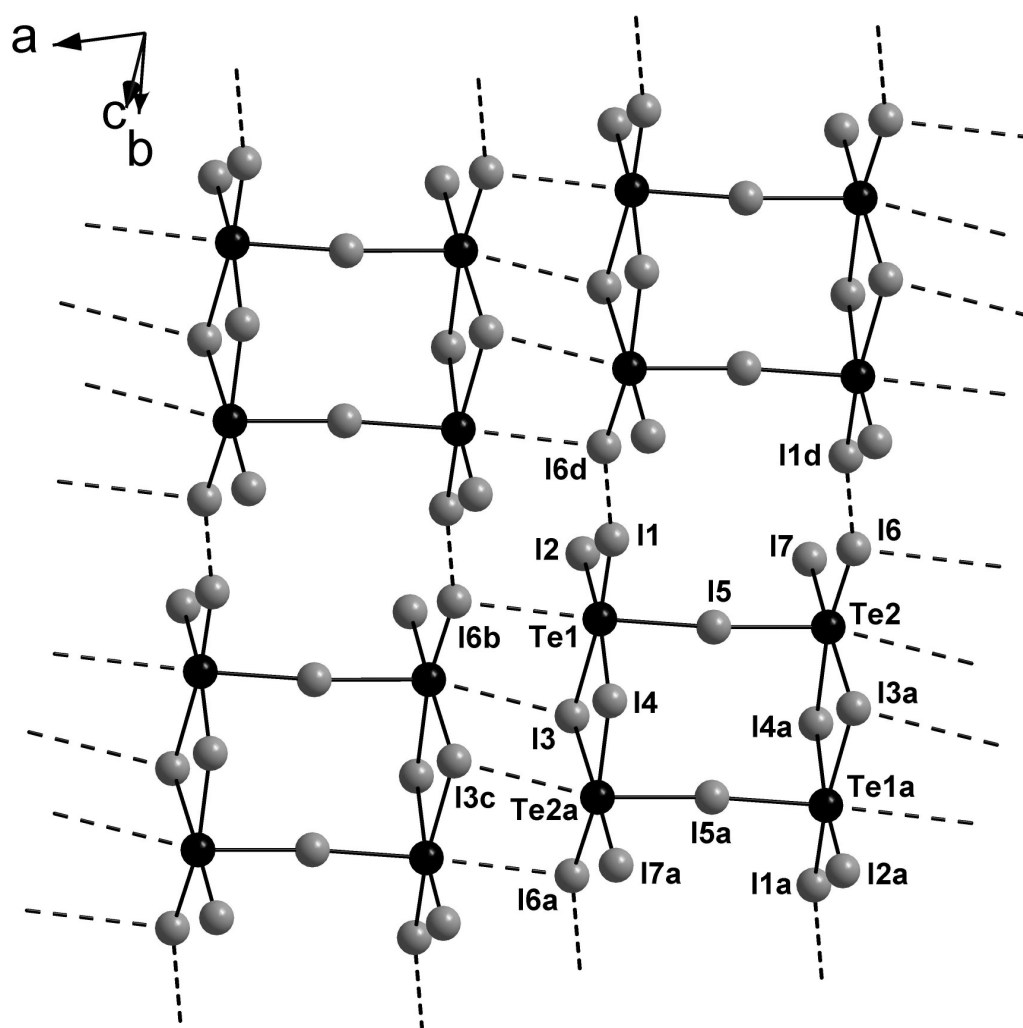


Figura 97. Projeção da estrutura supramolecular bidimensional da unidade aniônica $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}$, estendida no plano cristalográfico ab , destacando a presença de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$ e $\text{I}\cdots\text{I}$. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = $1-x, 1-y, 1-z$; (b) = $1+x, 1-y, 1-z$; (c) = $2-x, 1-y, 1-z$; (d) = $1-x, -y, 1-z$.

As unidades catiônicas $[\text{dmtp}_2\text{Te}-\text{Tedmtp}_2]^{2+}$, onde átomo de telúrio encontra-se no estado de oxidação +III, podem ser interpretadas como duas unidades R_2Te^+ conectadas por uma ligação Te-Te de 2,856(5) Å, com um centro de inversão entre os átomos de telúrio. Nessas unidades observa-se a presença de ligações secundárias Te \cdots O com distâncias de 2,765(4) Å {Te3 \cdots O1} e 2,906(5) Å {Te3 \cdots O2^a}, conforme pode ser visualizado na figura 98.

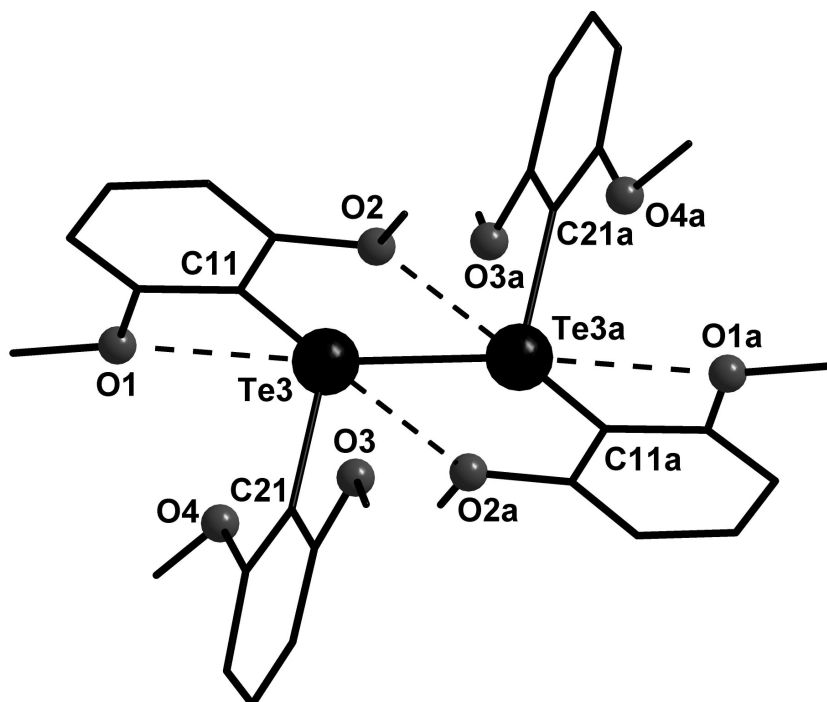


Figura 98. Projeção da estrutura molecular da unidade catiônica $[\text{dmtp}_2\text{Te}-\text{Tedmtp}_2]^{2+}$, destacando a presença de ligações secundárias Te \cdots O. Operação de simetria utilizada para gerar átomos equivalentes: (a) = 1-x, 1-y, 1-z.

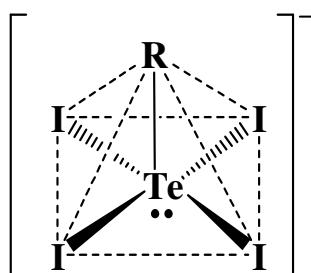
Demais comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o composto **19** podem ser visualizados na tabela 23.

Tabela 23. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **19** {[dmtp₂TeTedmtp₂][Te₄I₁₄]}.

Comprimentos de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Te1–I1	2,798(12)	I1–Te1–I3	170,02(5)
Te1–I2	2,838(14)	I1–Te1–I4	172,72(4)
Te1–I3	3,129(12)	Te1–I3–Te2 ^a	95,19(3)
Te1–I4	3,097(13)	Te1–I4–Te2 ^a	95,09(3)
Te1–I5	3,012(13)	Te1–I5–Te	175,65(4)
Te2–I5	3,041(13)	I6–Te2–I4 ^a	170,29(1)
Te2–I6	2,828(12)	I7–Te2–I3 ^a	174,21(4)
Te2–I7	2,827(14)	Te2–I3 ^a –Te1 ^a	95,19(3)
Te2–I3 ^a	3,078(12)	Te2–I4 ^a –Te1 ^a	95,09(3)
Te2–I4 ^a	3,115(12)	C11–Te3–Te3 ^a	97,99(1)
C11–Te3	2,162(13)	C21–Te3–Te3 ^a	94,92(1)
C21–Te3	2,093(13)	C11–Te3–C21	95,14(1)
Te3–Te3 ^a	2,856(12)		

(a) = 1–x, 1–y, 1–z.

Para os compostos **20** e **21**, os átomos de telúrio encontram-se no estado de oxidação +IV, apresentando uma hibridização sp^3d^2 e simetria aproximada da classe C_{4v} . A geometria de coordenação primária para o átomo de telúrio no ânion $[R\text{TeI}_4]^-$ é piramidal quadrada com o grupamento orgânico R localizado em posição *trans* ao par de elétrons livre, conforme ilustrado na figura 99.



R = C₆H₅ (**20**) e *p*-tbc₆H₄ (**21**)

Figura 99. Geometria de coordenação para o átomo de telúrio no ânion $[R\text{TeI}_4]^-$.

Esses compostos demonstram a facilidade em que ocorrem oxidações dos átomos de telúrio (II) para Te(IV), quando o grupamento orgânico do ditelureto de partida não contém substituintes na posição *orto*.

A unidade assimétrica do complexo $\{(\text{PyH})[\text{PhTeI}_4]\}_2$ (Ph = fenil) (**20**) está representada na figura 100, esse composto apresenta simetria local 1 – nenhum átomo encontra-se em posição especial. Observa-se a presença de dois grupos $(\text{PyH})[\text{PhTeI}_4]$ na unidade assimétrica da cela unitária.

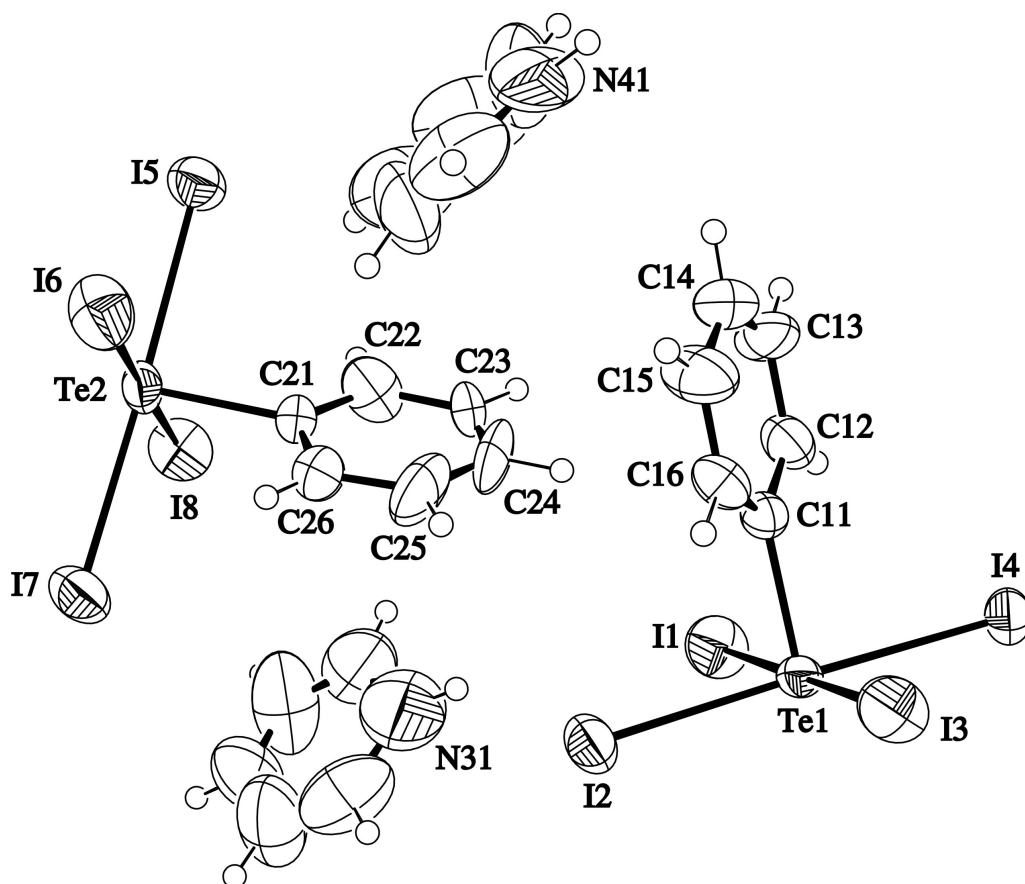


Figura 100. Projeção ORTEP⁹⁰ do complexo $\{(\text{PyH})[\text{PhTeI}_4]\}_2$ (**20**).

Analisando os contatos intermoleculares presentes no estado sólido para o composto **20**, observa-se associações das unidades $[\text{PhTeI}_4]^-$ em dímeros centrossimétricos através de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{I}$, com distâncias de 3,836(9) Å para $\text{Te1}\cdots\text{I4}^{\text{a}}$ e 3,957(18) Å para $\text{Te2}\cdots\text{I5}^{\text{d}}$. Estes dímeros estão conectados entre si através de ligações secundárias $\text{I}\cdots\text{I}$ com comprimentos de 3,596(3) Å para $\text{I1}\cdots\text{I3}^{\text{b}}$ e 3,595(7) Å para $\text{I6}\cdots\text{I6}^{\text{e}}$, formando duas cadeias poliméricas unidimensionais paralelas, estendidas ao longo do eixo cristalográfico *a*, conforme ilustrado na figura 101.

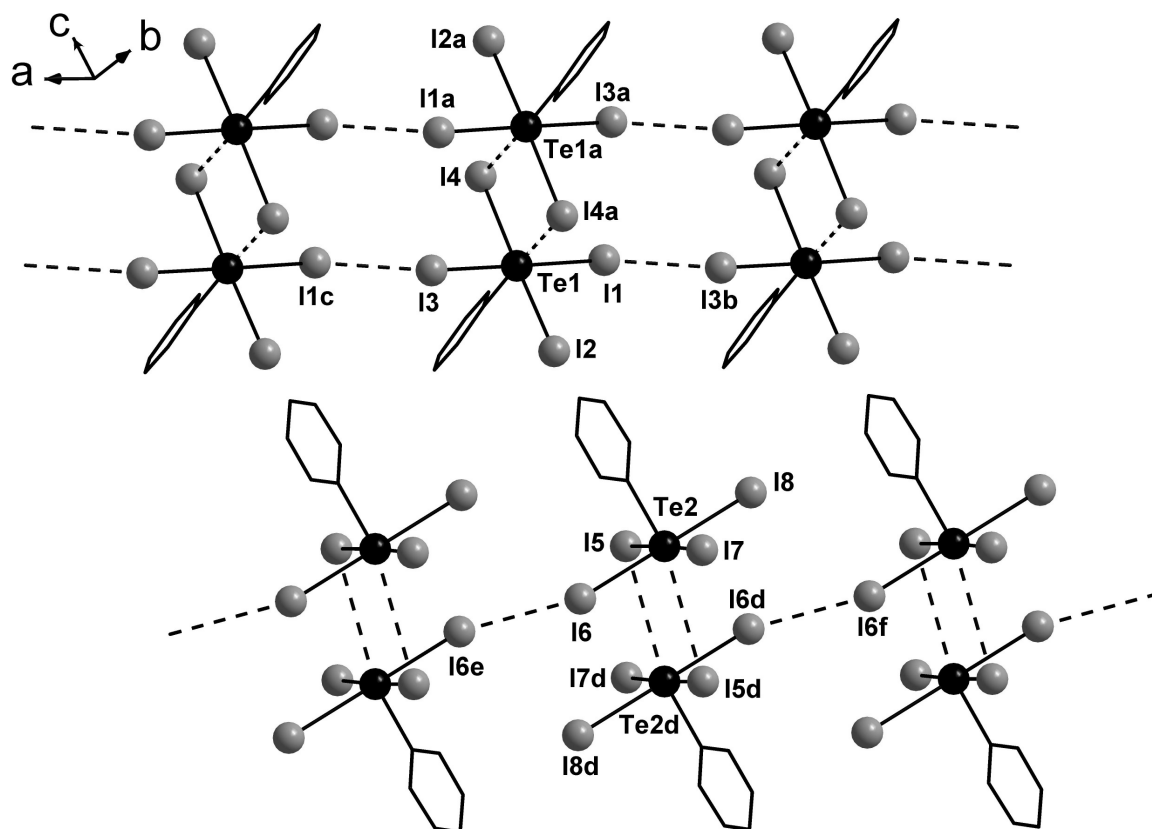


Figura 101. Projeção das cadeias supramoleculares unidimensionais do composto **20**, estendida ao longo do eixo cristalográfico *a*, destacando a presença de ligações secundárias Te...I e I...I. Para fins de clareza, os cátions $(C_5H_6N)^+$ e os átomos hidrogenoides foram omitidos. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = $2-x, 2-y, 1-z$; (b) = $-1+x, y, z$; (c) = $1+x, y, z$; (d) = $-x, -y, -z$; (e) = $1-x, -y, -z$; (f) = $-1-x, -y, -z$.

Considerando-se as ligações secundárias Te...I presentes no arranjo estrutural desse composto, o átomo de Te(IV) das unidades $[PhTeI_4]^-$ apresenta a esfera de coordenação que pode ser associada a uma geometria octaédrica distorcida, com número de coordenação (5+1), formada a partir de uma ligação Te–C, quatro ligações Te–I e uma ligação secundária Te...I, proveniente de uma molécula adjacente localizada em posição *trans* ao grupo orgânico.

A distorção do octaedro de coordenação pode ser visualizada pelos ângulos formados entre I1–Te1–I3 de $179,42(1)^\circ$; I2–Te1–I4 de $178,14(1)^\circ$ e C11–Te1...I4^a de $165,95(1)^\circ$. O afastamento da linearidade do ângulo C11–Te1...I4^a pode estar relacionada

ao efeito estérico do cátion $(C_5H_6N)^+$ com o ânion $[PhTeI_4]^-$ e apresenta valores concordantes com outros exemplos de compostos pertencentes a esta classe.⁵²⁻⁵⁵

Na tabela 24 constam os principais comprimentos e ângulos de ligações para os compostos **20** e **21**, visto que ambos são similares.

A unidade assimétrica do complexo $\{(PyH)[p-tbuC_6H_4TeI_4]\}_2 \cdot (CH_3)_2CO \cdot C_6H_5CH_3$ ($p-tbu = p$ -terc butil) (**21**) está representada na figura 102, este composto também apresenta simetria local 1, onde nenhum átomo encontra-se em posição especial. Observa-se a presença de duas moléculas diferentes de solvato, uma de tolueno utilizado durante a síntese e outra de acetona, adicionada posteriormente, durante a recristalização.

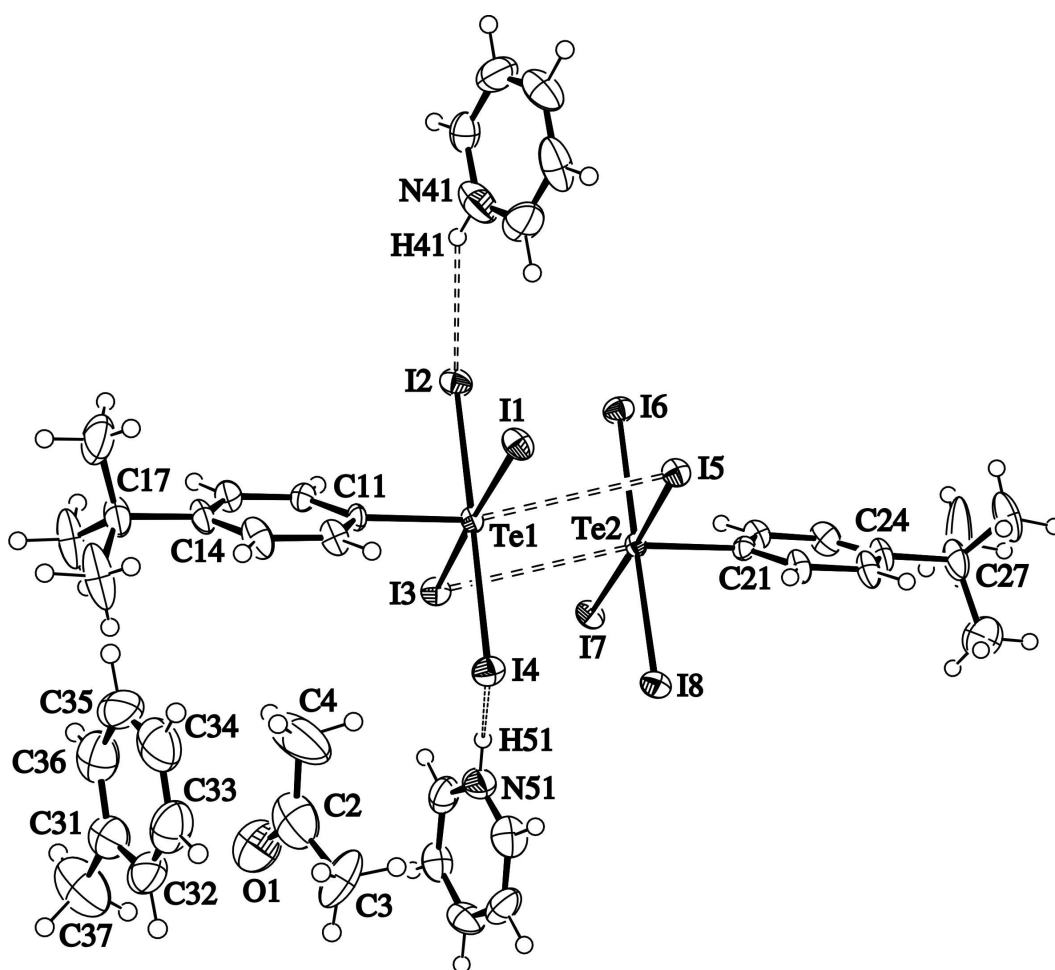


Figura 102. Projeção ORTEP⁹⁰ do complexo $\{(PyH)[p-tbuC_6H_4TeI_4]\}_2 \cdot (CH_3)_2CO \cdot C_6H_5CH_3$ (**21**).

Analisando os contatos intermoleculares presentes no estado sólido para o composto **21**, observa-se a presença de ligações secundárias $Te \cdots I$ e $I \cdots I$, além de ligações de hidrogênio.

As ligações de hidrogênio H41...I2 e H51...I4 apresentam distâncias de 2,991(1) Å e 3,096(1) Å e ângulos de ligação N41-H41...I2 e N51-H51...I4 de 153,80(1)° e 132,29(1)°, respectivamente. O menor comprimento, bem como, o ângulo formado de 153,80(1), mais próximo da linearidade, evidencia uma ligação de hidrogênio mais forte, entre H41...I2. Esses dados estão em concordância para ligações de hidrogênio desta natureza.⁹⁹⁻¹⁰¹

As unidades [RTeI₄]⁻ encontram-se associadas em dímeros centrossimétricos através de ligações secundárias Te...I, com distâncias de 3,890(1) Å para Te1...I5 e 3,925(18) Å para Te2...I3. Esses dímeros estão conectados entre si através de ligações secundárias I...I, formando uma estrutura supramolecular bidimensional, estendida no plano *bc*, conforme ilustrado na figura 103. As distâncias dessas ligações secundárias são de 3,690(1) Å {I1...I5^a} e 3,756(1) Å {I3...I7^b} (ao longo do eixo cristalográfico *c*) e de 3,840(1) Å {I4...I6^c} e 3,657(1) Å {I8...I2^c} (ao longo do eixo cristalográfico *b*).

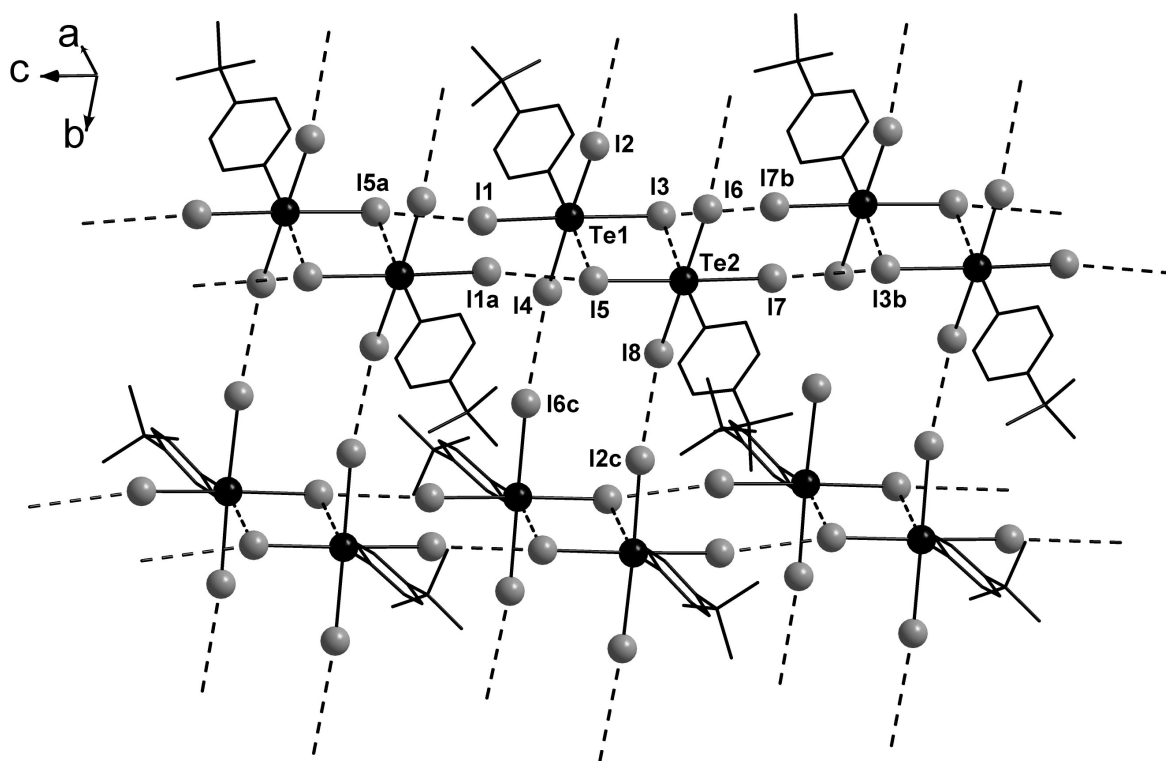


Figura 103. Projeção da estrutura supramolecular bidimensional do composto **21**, estendida no plano cristalográfico *bc*, destacando a presença de ligações secundárias Te...I e I...I. Para fins de clareza, os cátions (C₅H₆N)⁺, as moléculas de solvato e os átomos hidrogenoides foram omitidos. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (a) = -*x*, -*y*, 1-*z*; (b) = -*x*, -*y*, -*z*; (c) = -*x*, 1/2+*y*, 1/2-*z*.

Tabela 24. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos **20** e **21**.

	(PyH)[PhTeI ₄] (20)	(PyH)[<i>p</i> -tBuC ₆ H ₄ TeI ₄] (21)
Comprimentos de Ligação (Å)		
Te1–I1	2,949(15)	2,885(7)
Te1–I2	2,898(14)	2,885(7)
Te1–I3	2,872(14)	2,990(7)
Te1–I4	2,968(14)	2,975(7)
Te2–I5	2,932(13)	2,930(6)
Te2–I6	2,873(14)	2,920(7)
Te2–I7	2,949(14)	2,925(7)
Te2–I8	2,977(14)	2,936(7)
C11–Te1	2,139(11)	2,135(7)
C21–Te2	2,160(10)	2,151(7)
Ângulos de Ligação (°)		
I1–Te1–I3	179,42(5)	176,98(2)
I2–Te1–I4	178,14(4)	177,47(2)
I5–Te1–I7	177,87(4)	176,65(2)
I6–Te1–I8	178,01(4)	179,03(2)

Tentativas de adicionar mais iodo nos compostos **20** e **21**, contendo as espécies de Te(IV) [RTeI₄][−], não mostraram os resultados satisfatórios obtidos com os compostos de Te(II) [RTeI₂][−]. Este comportamento possivelmente se deve ao fato das unidades [RTeI₄][−] apresentarem um maior empacotamento, devido as ligações secundárias presentes.

4.4. Discussão das Análises da Espectroscopia no Infravermelho.

Os espectros de infravermelho destes compostos foram registrados numa janela espectral de 4000-400 cm^{-1} . A seguir serão apresentadas as principais regiões de absorção, com as respectivas correlações existentes segundo a literatura.^{103,104} Os espectros encontram-se em anexo (pág. 134).

- Região de absorção (3200-3000 cm^{-1}): Nessa região observam-se as bandas de estiramento da ligação N–H para sais de amônio. Essas bandas geralmente são descritas em frequências mais elevadas que as observadas para os compostos discutidos nesta tese. Esse comportamento se deve à formação da ligação de hidrogênio, que altera a constante de força de ambos os grupos nela envolvidos, e assim alteram-se as frequências das bandas de estiramento N–H, deslocando para menores valores (maiores comprimentos de onda), usualmente com aumento de intensidade e alongamento da banda¹⁰³.
- Região de absorção (3100-3000 cm^{-1}): Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento C–H, para carbonos aromáticos.
- Região de absorção (2900-3000 cm^{-1}): Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento C–H, para carbonos alifáticos.
- Região de absorção (1630-1565 cm^{-1}): Bandas originadas por vibrações de estiramentos (C=C) e (C=N).
- Região de absorção (1550-1420 cm^{-1}): Bandas originadas por vibrações de deformações (C–N–H) e (C–C–H).
- Região de absorção (1150-1070 cm^{-1}): Vibrações características de estiramentos (C–O).
- Região de absorção (750-600 cm^{-1}): Bandas originadas pelas vibrações de deformações (C–C–H) fora do plano de anéis aromáticos substituídos.

Tabela 25. Ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho dos compostos **1** a **21** (F = forte, md = média e fr = fraca).

Modo Vibracional	Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade	Composto
v(N–H)	3206,9 ; 3156,2	fr	3
”	3208,6 ; 3153,5	fr	4
”	3214,8 ; 3159,3	fr	5
”	3221,3 ; 3165,1	md	9
”	3209,0 ; 3153,5	fr	10
”	3194,9 ; 3141,6	fr	13
”	3198,6 ; 3145,9	fr	20
”	3212,9 ; 3157,5	fr	21
v(C–H) _{Ar.}	2997,0	fr	1
”	3061,2	md	2
”	3095,9	fr	3
”	3058,5	fr	4
”	3057,4	fr	5
”	3011,3	fr	6
”	3051,6	fr	7
”	3058,0	fr	8
”	3069,7	fr	9
”	3053,3	fr	10
”	3062,8	fr	11
”	~3050	fr	12
”	3057,7	fr	13
”	3074,1	fr	14
”	3058,6	fr	15
”	3082,9	fr	16
”	3074,1	fr	17
”	~3050	fr	18
”	~3050	fr	19
”	3083,5	fr	20

”	3067,3	fr	21
$\nu(\text{C-H})_{\text{Me.}}$	2919,8	fr	1
”	2952,3	fr	2
”	2925,4	fr	3
”	~2950	fr	4
”	2923,9	fr	5
”	2946,5 ; 2915,5	fr	6
”	~2950	fr	7
”	2971,5 ; 2908,4	fr	8
”	2964,2	fr	9
”	2915,7	fr	10
”	2922,0	fr	11
”	2964,5 ; 2916,9	fr	12
”	2942,6 ; 2908,2	fr	13
”	2958,4	fr	14
”	2932,2	fr	15
”	2966,8 ; 2934,9	md	16
”	2940,9	fr	17
”	2967,6 ; 2931,1	fr	18
”	2967,7 ; 2931,4	fr	19
”	2956,2	fr	21
$\nu(\text{C=C}) ; \nu(\text{C=N})$	1630,4 ; 1598,6	md	1
”	1628,8 ; 1596,6	md	2
”	1630,4 ; 1598,6	md	3
”	1628,6 ; 1596,6	md	4
”	1627,8 ; 1597,5	md	5
”	1629,0 ; 1453,3	md	6
”	1627,7 ; 1596,6	md	7
”	1628,8 ; 1595,7	md	8
”	1629,1 ; 1599,9	md	9
”	1627,7 ; 1595,7	md	10

”	1630,3	md	11
”	1629,7 ; 1596,0	md	12
”	1628,7 ; 1595,6	md	13
”	1601,0	md	14
”	1587,5	md	15
”	1582,2	md	16
”	1582,0	md	17
”	1587,0	md	18
”	1585,8	md	19
”	1626,8 ; 1593,7	md	20
”	1632,1 ; 1601,8	md	21
<hr/>			
$\delta(\text{C-C-H}) ; \delta(\text{C-N-H})$	1534,8 ; 1456,8	F	1
”	1526,9 ; 1477,9	F	2
”	1527,3 ; 1478,2	F	3
”	1523,9 ; 1475,5	F	4
”	1528,2 ; 1478,8	F	5
”	1561,8 ; 1453,3	md	6
”	1524,5 ; 1475,9	F	7
”	1524,4 ; 1477,4	F	8
”	1530,8 ; 1479,6	F	9
”	1524,0 ; 1476,0	F	10
”	1530,3 ; 1481,2	fr	11
”	1561,2 ; 1450,5	F	12
”	1524,3 ; 1477,4	F	13
”	1562,7 ; 1464,1	F	14
”	1529,8 ; 1472,9	F	15
”	1582,2 ; 1470,2	F	16
”	1582,0 ; 1468,9	F	17
”	1570,7 ; 1472,0	F	18
”	1572,1 ; 1472,1	F	19
”	1523,2 ; 1475,0	F	20

”	1529,6 ; 1481,5	F	21
$\nu(\text{C-O})$	1105,5	F	15
”	1103,8	F	16
”	1102,3	F	17
”	1104,7	F	18
”	1102,5	F	19
$\delta_{\text{f. pl.}}(\text{C-C-H})$	704,5 ; 658,2	F	1
”	740,5 ; 670,8	F	2
”	740,2 ; 670,5	F	3
”	737,6 ; 667,0	F	4
”	744,4 ; 675,2	F	6
”	735,7 ; 668,6	F	7
”	744,5 ; 675,4	F	8
”	729,4 ; 663,9	F	9
”	737,1 ; 669,2	F	10
”	732,1 ; 663,3	F	11
”	~740 ; 636,7	F	12
”	744,5 ; 675,4	F	13
”	720,3 ; 653,9	F	14
”	731,2 ; ~705	F	15
”	739,2 ; 706,9	F	16
”	739,3 ; 707,5	F	17
”	740,8 ; 705,6	F	18
”	739,6 ; 704,9	F	19
”	734,0 ; 665,8	F	20
”	737,6 ; 663,7	F	21

CAPÍTULO 5
PARTE EXPERIMENTAL

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Aspectos Gerais

O bromobenzeno utilizado foi destilado sob atmosfera inerte e armazenado sob peneiras moleculares, magnésio metálico foi ativado com solução diluída de HCl (5%) e lavado com etanol e seco sob vácuo por 2 h. O halogênio Br₂ foi utilizado conforme recebido e I₂ foi sublimado antes de ser utilizado. Telúrio elementar foi seco em estufa por 12 horas antes do uso. Demais reagentes comerciais foram utilizados sem purificação prévia. Os solventes empregados foram secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.^{105,106}

Os compostos sensíveis à umidade e oxidação pelo ar foram manipulados sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio.

5.2. Materiais e Métodos

5.2.1. Pontos de Fusão

Os pontos de fusão (p.f) dos compostos foram determinados em triplicata utilizando um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPEF-301, do Laboratório de Materiais Inorgânicos (UFSM).

5.2.2. Análise Elementar

As análises elementares envolvendo (C, H, N) dos compostos foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (Elementar Analysensysteme GnbH) pertencente à Universidade de São Paulo-SP.

5.2.3. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro Bruker Tensor-27 (DQ-UFSM) com janela espectral de 4000 a 400 cm⁻¹. Para este experimento foram utilizadas pastilhas sólidas das amostras com KBr. Empregou-se a seguinte convenção para classificar as bandas de absorção quanto a sua intensidade relativa: forte (F); média (md); fraca (fr).

5.2.4. Difração de Raios X

A coleta dos dados de difração de raios X foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD, usando radiação de Mo K α (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química (UFSM). As estruturas dos 21 compostos foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-97. Os refinamentos foram efetuados com o pacote de programas SHELXL-97, envolvendo o método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenoides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseada na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não hidrogenoides. As tabelas que reúnem as informações referentes à coleta de dados e do refinamento das estruturas cristalinas de todos os compostos sintetizados encontram-se a seguir.

Tabela 26. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [tmpTeI]₂ (**1**), [tmpTe(I)I₂] (**2**) e (C₅H₆N)[tmpTeI₂] (**3**).

Composto	1	2	3
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₃ ITe	C ₁₀ H ₁₃ I ₃ Te	C ₁₅ H ₁₉ NI ₂ Te
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	387,70	641,50	594,71
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$ (N° 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (N° 14)	<i>P</i> 2/ <i>n</i> (N° 13)
Parâmetros de cela			
<i>a</i> (Å)	7,448(1)	6,324(1)	9,505(3)
<i>b</i> (Å)	9,108(1)	23,879(6)	8,813(3)
<i>c</i> (Å)	9,384(1)	9,880(3)	11,205(4)
<i>α</i> (°)	92,919(1)	90	90
<i>β</i> (°)	111,413(1)	99,853(11)	109,325(10)
<i>γ</i> (°)	109,866(1)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	546,142(18)	1171,30(6)	885,79(15)
<i>Z</i>	2	4	4
Coefficiente linear de absorção <i>μ</i> (mm ⁻¹)	5,498	8,284	5,153
Dimensão do cristal (mm)	0,43 x 0,17 x 0,14	0,12 x 0,06 x 0,05	0,19 x 0,16 x 0,06
F(000)	356	1136	548
Região de varredura angular <i>θ</i> (°)	3,10 – 29,68	3,27 – 27,12	3,36 – 28,70
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Número de reflexos coletados	5165	11863	6970
Número de reflexos independentes	2879 [R _{int} =0,0130]	3183 [R _{int} =0,0833]	2254 [R _{int} =0,0180]
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Correção de absorção	Gaussian (SADABS)	Gaussian (SADABS)	Gaussian (SADABS)
	T _{min} = 0,386 T _{max} = 0,675	T _{min} = 0,436 T _{max} = 0,682	T _{min} = 0,77 T _{max} = 0,92
Método de refinamento	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a
Dado / restrições / parâmetros	2879 / 0 / 109	3183 / 0 / 131	2254 / 0 / 84
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1,157	0,949	1,062
Índices de discordância finais	R ₁ = 0,0191 wR ₂ = 0,0516	R ₁ = 0,0426 wR ₂ = 0,0651	R ₁ = 0,0222 wR ₂ = 0,0534
Índices de discordância final (dados totais)	R ₁ = 0,0204 wR ₂ = 0,0522	R ₁ = 0,0926 wR ₂ = 0,0794	R ₁ = 0,0255 wR ₂ = 0,0549
Densidade eletrônica residual (e. Å ⁻³)	0,652 e -0,682	1,320 e -1,036	0,865 e -0,963

Tabela 27. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de $(C_5H_6N)[tmpTeI_3(I_3)]$ (**4**), $(C_5H_6N)_2[TeI_4(\mu-I)_2TeI_4]$ (**5**) e $[(tmp)_2TeI_2]$ (**6**).

Composto	4	5	6
Fórmula molecular	$C_{15}H_{19}NI_6Te$	$C_{10}H_{12}N_2I_{10}Te_2$	$C_{10}H_{26}I_2Te$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1102,31	1684,42	647,81
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$ (N° 14)	$Pbca$ (N° 61)	$P2_1/n$ (N° 14)
Parâmetros de cela			
a (Å)	12,082(3)	12,269(1)	9,919(3)
b (Å)	8,861(2)	12,925(2)	14,906(4)
c (Å)	24,180(5)	19,086(2)	14,392(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	102,702(3)	90	95,257(2)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	2525,5(10)	3027,01(6)	2118,81(2)
Z	4	4	4
Coefficiente linear de absorção	8,512	12,128	4,317
μ (mm^{-1})			
Dimensão do cristal (mm)	0,20 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,12 x 0,11	0,18 x 0,12 x 0,05
F(000)	1944	2880	1216
Região de varredura angular θ (°)	2,09 – 26,12	2,53 – 29,16	2,39 – 27,12
Índices de varredura h, k, l	$-14 \leq h \leq 14$ $-10 \leq k \leq 10$ $-29 \leq l \leq 29$	$-16 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 17$ $-24 \leq l \leq 26$	$-12 \leq h \leq 12$ $-19 \leq k \leq 19$ $-18 \leq l \leq 18$
Número de reflexos coletados	17935	18271	19544
Número de reflexos independentes	4995 [$R_{int}=0,0814$]	4060 [$R_{int}=0,0283$]	4643 [$R_{int}=0,0641$]
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Correção de absorção	Gaussian (SADABS) $T_{min} = 0,50$ $T_{max} = 0,61$	Gaussian (SADABS) $T_{min} = 0,22$ $T_{max} = 0,35$	Gaussian (SADABS) $T_{min} = 0,51$ $T_{max} = 0,81$
Método de refinamento	M.C / M.Q. (F^2) ^a	M.C / M.Q. (F^2) ^a	M.C / M.Q. (F^2) ^a
Dado / restrições / parâmetros	4995 / 0 / 206	4060 / 0 / 92	46 43 / 0 / 208
Goodness-of-fit (F^2)	1,016	0,994	0,959
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0601$ $wR_2 = 0,1448$	$R_1 = 0,0208$ $wR_2 = 0,0366$	$R_1 = 0,0367$ $wR_2 = 0,0822$
Índices de discordância final (dados totais)	$R_1 = 0,1489$ $wR_2 = 0,1926$	$R_1 = 0,0291$ $wR_2 = 0,0391$	$R_1 = 0,0516$ $wR_2 = 0,0872$
Densidade eletrônica residual ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	3,887 e –1,491	1,006 e –1,330	3,938 e –1,079

Tabela 28. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [(dmpTeI)(dmpTeI₃)] (**7**), [(dmp)₂Te–Te(I)dmp] (**8**) e (C₅H₆N)[dmpTeI₂] (**9**).

Composto	7	8	9
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₈ I ₄ Te ₂	C ₂₄ H ₂₇ ITe ₂	C ₁₃ H ₁₅ NI ₂ Te
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	973,10	697,56	566,66
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$ (N ^o 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (N ^o 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (N ^o 14)
Parâmetros de cela			
<i>a</i> (Å)	8,292(2)	8,081(5)	8,464(5)
<i>b</i> (Å)	11,561(3)	14,093(5)	14,423(5)
<i>c</i> (Å)	12,360(3)	21,208(5)	14,093(5)
α (°)	98,420(1)	90	90
β (°)	104,186(1)	99,482(5)	105,902(5)
γ (°)	93,864(1)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	1129,74(5)	2382,30(18)	1693,6(13)
<i>Z</i>	2	4	4
Coefficiente linear de absorção	8,043	3,751	5,512
μ (mm ⁻¹)			
Dimensão do cristal (mm)	0,25x 0,14 x 0,13	0,21 x 0,12 x 0,08	0,64 x 0,16 x 0,14
F(000)	860	1312	1032
Região de varredura angular θ (°)	1,72 – 29,58	2,42 – 29,13	2,06 – 28,72
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Número de reflexos coletados	27224	24826	15951
Número de reflexos independentes	6294 [R _{int} =0,0206]	6359 [R _{int} =0,0326]	4267 [R _{int} =0,0247]
Critério de observação	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]
Correção de absorção	Gaussian (SADABS)	Gaussian (SADABS)	Gaussian (SADABS)
	T _{min} = 0,59 T _{max} = 0,75	T _{min} = 0,39 T _{max} = 0,43	T _{min} = 0,53 T _{max} = 0,75
Método de refinamento	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a
Dado / restrições / parâmetros	6294 / 0 / 200	6359 / 0 / 245	4267 / 0 / 155
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1,087	0,981	1,011
Índices de discordância finais	R ₁ = 0,0173 wR ₂ = 0,0383	R ₁ = 0,0302 wR ₂ = 0,0771	R ₁ = 0,0252 wR ₂ = 0,0504
Índices de discordância final (dados totais)	R ₁ = 0,0203 wR ₂ = 0,0585	R ₁ = 0,0421 wR ₂ = 0,0840	R ₁ = 0,0395 wR ₂ = 0,0561
Densidade eletrônica residual (e. Å ⁻³)	1,582 e –0,820	0,824 e –0,722	0,731 e –0,604

Tabela 29. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de $\{(C_5H_6N)_3[dmpTeI_2(\mu-I_2)TeI_2dmp](I_3)\}$ (**10**), $[(mesTeI)_2(mesTeI_3)]$ (**11**) e $[(mes)_2Te-Te(I)mes]$ (**12**).

Composto	10	11	12
Fórmula molecular	$C_{31}H_{36}N_3I_{11}Te_2$	$C_{27}H_{33}I_5Te_3$	$C_{27}H_{33}ITe_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	2101,73	1374,83	739,63
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Ortorrômico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (N° 2)	$P2_1/c$ (N° 14)	$Pbca$ (N° 61)
Parâmetros de cela			
<i>a</i> (Å)	8,766(2)	8,164(2)	14,801(1)
<i>b</i> (Å)	14,994 (4)	28,516(9)	16,032(1)
<i>c</i> (Å)	20,164(5)	16,072(5)	23,081(2)
α (°)	107,709(2)	90	90
β (°)	94,931(1)	103,721(2)	90
γ (°)	95,669(1)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	2485,35(11)	3635,09(18)	5476,40(8)
<i>Z</i>	2	4	8
Coefficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	8,030	6,653	3,269
Dimensão do cristal (mm)	0,28 x 0,12 x 0,09	0,23 x 0,06 x 0,06	0,21 x 0,09 x 0,06
F(000)	1860	2464	2816
Região de varredura angular θ (°)	1,50 – 28,67	1,43 – 28,33	2,57 – 28,66
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	$-12 \leq h \leq 12$ $-20 \leq k \leq 20$ $-27 \leq l \leq 28$	$-10 \leq h \leq 8$ $-37 \leq k \leq 38$ $-21 \leq l \leq 18$	$-19 \leq h \leq 19$ $-21 \leq k \leq 21$ $-31 \leq l \leq 25$
Número de reflexos coletados	54021	25937	30130
Número de reflexos independentes	13965 [$R_{int}=0,0542$]	8989 [$R_{int}=0,0242$]	6995 [$R_{int}=0,0821$]
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Correção de absorção	Gaussian (SADABS) $T_{min} = 0,59$ $T_{max} = 0,75$	Gaussian (SADABS) $T_{min} = 0,64$ $T_{max} = 0,96$	Gaussian (SADABS) $T_{min} = 0,79$ $T_{max} = 0,95$
Método de refinamento	M.C / M.Q. (F^2) ^a	M.C / M.Q. (F^2) ^a	M.C / M.Q. (F^2) ^a
Dado / restrições / parâmetros	13965 / 0 / 424	8989 / 0 / 334	6995 / 0 / 271
Goodness-of-fit (F^2)	1,027	1,093	1,015
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0449$ $wR_2 = 0,0907$	$R_1 = 0,0275$ $wR_2 = 0,0658$	$R_1 = 0,0525$ $wR_2 = 0,1162$
Índices de discordância final (dados totais)	$R_1 = 0,0980$ $wR_2 = 0,1106$	$R_1 = 0,0414$ $wR_2 = 0,0792$	$R_1 = 0,1088$ $wR_2 = 0,1387$
Densidade eletrônica residual ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	1,749 e –1,843k	0,983 e –0,804	2,343 e –2,107

Tabela 30. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de $\{(C_5H_6N)_3[mesTeI_3(\mu-I^-)TeI_3mes](I_3)_2\}$ (13), $\{[Co(bpy)_3][mesTeI_2(\mu-I_2)TeI_2mes](I_3)\} \cdot 2CHCl_3$ (14) e $[dmtptTe-Te(I_2)dmtpt]$ (15).

Composto	13	14	15
Fórmula molecular	$C_{33}H_{40}N_3I_{13}Te_2$	$C_{50}H_{48}N_6Co_1Cl_6I_9Te_2$	$C_{16}H_{18}I_2Te_2$
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	2383,58	2401,87	783,30
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$ (N° 14)	$C2/c$ (N° 15)	$P\bar{1}$ (N° 2)
Parâmetros de cela			
<i>a</i> (Å)	16,288(2)	12,394(6)	9,463(5)
<i>b</i> (Å)	17,471(2)	20,302(1)	10,770(7)
<i>c</i> (Å)	21,187(3)	27,225(1)	11,921(7)
α (°)	90	90	66,165(3)
β (°)	107,567(6)	97,016(3)	78,888(3)
γ (°)	90	90	81,05593
<i>V</i> (Å ³)	5747,80(12)	6799,10(6)	1086,39(11)
<i>Z</i>	4	4	2
Coefficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	8,022	5,453	5,542
Dimensão do cristal (mm)	0,40 x 0,11 x 0,10	0,11 x 0,10 x 0,06	0,19 x 0,17 x 0,13
F(000)	4208	4400	712
Região de varredura angular θ (°)	1,54 – 30,14	1,51– 18,94	1,89 – 29,99
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Número de reflexos coletados	122361	14961	22343
Número de reflexos independentes	16854 [R _{int} =0,0477]	2712 [R _{int} =0,0973]	6234 [R _{int} =0,0343]
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS) T _{min} = 0,47 T _{max} = 1,00	Gaussian (SADABS) T _{min} = 0,55 T _{max} = 0,73	Gaussian (SADABS) T _{min} = 0,64 T _{max} = 0,75
Método de refinamento	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a
Dado / restrições / parâmetros	16854 / 0 / 460	2712 / 0 / 336	6234 / 0 / 218
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1,144	1,101	1,099
Índices de discordância finais	R ₁ = 0,0517 wR ₂ = 0,1427	R ₁ = 0,0421 wR ₂ = 0,0775	R ₁ = 0,0336 wR ₂ = 0,0808
Índices de discordância final (dados totais)	R ₁ = 0,1145 wR ₂ = 0,1879	R ₁ = 0,0749 wR ₂ = 0,1185	R ₁ = 0,0535 wR ₂ = 0,1085
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³)	2,343 e -1,979	0,653 e -0,731	1,584e -1,039

Tabela 31. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [dmtpTe–Te(Br₂)dmtp] (**16**), [dmtpTe–Te(Cl₂)dmtp] (**17**) e dmtpTeI(I₂) (**18**).

Composto	16	17	18
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₈ Br ₂ Te ₂	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ Te ₂	C ₈ H ₉ I ₃ Te
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	689,32	600,40	645,45
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$ (N° 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (N° 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (N° 2)
Parâmetros de cela			
<i>a</i> (Å)	7,962(3)	13,264(2)	9,110(5)
<i>b</i> (Å)	10,242(4)	7,507(1)	9,529(5)
<i>c</i> (Å)	13,483(5)	20,316(3)	9,681(5)
α (°)	95,939(2)	90	73,550(5)
β (°)	101,336(2)	104,749(1)	80,002(5)
γ (°)	109,883(2)	90	62,359(5)
<i>V</i> (Å ³)	996,42(7)	1956,24(5)	713,10(7)
<i>Z</i>	2	4	2
Coefficiente linear de absorção	6,954	3,272	8,557
μ (mm ⁻¹)			
Dimensão do cristal (mm)	0,27 x 0,13 x 0,08	0,21 x 0,16 x 0,09	0,18 x 0,09 x 0,08
F(000)	640	1136	568
Região de varredura angular θ (°)	2,04 – 35,04	2,90 – 30,02	2,20 – 28,77
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Número de reflexos coletados	18013	20371	13277
Número de reflexos independentes	4777 [R _{int} =0,0216]	5655 [R _{int} =0,0236]	3676 [R _{int} =0,0342]
Critério de observação	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]
Correção de absorção	Gaussian (SADABS)	Gaussian (SADABS)	Gaussian (SADABS)
	T _{min} = 0,45 T _{max} = 0,71	T _{min} = 0,59 T _{max} = 0,70	T _{min} = 0,63 T _{max} = 0,74
Método de refinamento	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a	M.C / M.Q. (<i>F</i> ²) ^a
Dado / restrições / parâmetros	4777 / 0 / 217	5655 / 0 / 217	3674 / 0 / 127
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1,031	1,028	1,052
Índices de discordância finais	R ₁ = 0,0175 wR ₂ = 0,0400	R ₁ = 0,0187 wR ₂ = 0,0358	R ₁ = 0,0336 wR ₂ = 0,0710
Índices de discordância final (dados totais)	R ₁ = 0,0212 wR ₂ = 0,0413	R ₁ = 0,0243 wR ₂ = 0,0374	R ₁ = 0,0517 wR ₂ = 0,0800
Densidade eletrônica residual (e. Å ⁻³)	0,904 e -0,677	0,390 e -0,355	1,045 e -1,236

Tabela 32. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de $\{[\text{dntp}_2\text{Te}-\text{Tedntp}_2][\text{Te}_4\text{I}_{14}]\}$ (**19**), $\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PhTeI}_4]\}_2$ (**20**) e $\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{p-tbuC}_6\text{H}_4\text{TeI}_4]\}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**21**).

Composto	19	20	21
Fórmula molecular	$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{I}_{14}\text{Te}_6$	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{I}_8\text{Te}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{OI}_8\text{Te}_2$
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	3090,81	1584,82	1847,24
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ ($N^\circ 2$)	$P\bar{1}$ ($N^\circ 2$)	$P2_1/c$ ($N^\circ 14$)
Parâmetros de cela			
a (Å)	10,354(7)	9,374(3)	14,824(7)
b (Å)	12,775(7)	11,630(4)	18,878(1)
c (Å)	14,213(7)	17,702(6)	19,120(9)
α ($^\circ$)	64,698(3)	105,552(7)	90
β ($^\circ$)	70,118(3)	90,648(6)	97,062(2)
γ ($^\circ$)	81,693(4)	103,922(6)	90
V (Å ³)	1598,36(17)	1798,70(10)	5310,00(5)
Z	1	2	4
Coefficiente linear de absorção	9,499	8,503	5,780
μ (mm^{-1})			
Dimensão do cristal (mm)	0,14 x 0,11 x 0,09	0,20 x 0,12 x 0,10	0,21 x 0,17 x 0,10
F(000)	1346	1392	3368
Região de varredura angular θ ($^\circ$)	1,67 – 28,16	1,88 – 28,11	1,52 – 30,11
Índices de varredura h, k, l	$-13 \leq h \leq 10$ $-16 \leq k \leq 16$ $-18 \leq l \leq 18$	$-12 \leq h \leq 12$ $-15 \leq k \leq 13$ $-23 \leq l \leq 18$	$-20 \leq h \leq 20$ $-26 \leq k \leq 26$ $-25 \leq l \leq 26$
Número de reflexos coletados	22983	10398	60621
Número de reflexos independentes	7408 [$R_{\text{int}}=0,0509$]	7262 [$R_{\text{int}}=0,0310$]	15427 [$R_{\text{int}}=0,0442$]
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Gaussian (SADABS)
	$T_{\text{min}} = 0,51$ $T_{\text{max}} = 0,70$	$T_{\text{min}} = 0,30$ $T_{\text{max}} = 0,43$	$T_{\text{min}} = 0,62$ $T_{\text{max}} = 0,75$
Método de refinamento	M.C / M.Q. (F^2) ^a	M.C / M.Q. (F^2) ^a	M.C / M.Q. (F^2) ^a
Dado / restrições / parâmetros	7408 / 0 / 272	7262 / 0 / 308	15527 / 0 / 478
Goodness-of-fit (F^2)	0,983	0,832	1,014
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0554$ $wR_2 = 0,1313$	$R_1 = 0,0482$ $wR_2 = 0,0903$	$R_1 = 0,0476$ $wR_2 = 0,1122$
Índices de discordância final (dados totais)	$R_1 = 0,1215$ $wR_2 = 0,1833$	$R_1 = 0,1127$ $wR_2 = 0,1049$	$R_1 = 0,0851$ $wR_2 = 0,1328$
Densidade eletrônica residual (e. Å ⁻³)	2,668 e –1,523	1,376 e –1,363	2,536 e –1,365

5.3. Procedimentos Experimentais (Síntese dos Materiais de Partida)

Os diteluretos que apresentam substituintes na posição *orto* foram sintetizados via lítio, visto que o impedimento estérico diminui o rendimento da reação via grignard.

5.3.1. Procedimentos gerais para obtenção de (tmpTe)₂, (dmpTe)₂, (mesTe)₂ e (dmtpTe)₂⁴⁶ (tmp = 2,3,5,6-tetrametilfenil; dmp = 2,6-dimetilfenil; mes = mesitil = 2,3,6-trimetilfenil; dmtp = 2,6-dimetoxifenil).

Em um balão de duas bocas, dotado de condensador de refluxo e torneira ligada a uma fonte de nitrogênio, adicionou-se 22,8 mmol do composto orgânico bromado (ou iodado), 22,8 mmol (2,92 g) de telúrio e 45,6 mmol (0,32 g) de lítio em pó (ou em raspas) em 100 mL de THF. O sistema permaneceu sob agitação até o consumo total do lítio, durante aproximadamente 16 h. Após, a mistura foi aberta à atmosfera ambiente e foi adicionado lentamente uma solução de NH₄Cl saturada, para neutralização. O ditelureto foi extraído com éter etílico. O solvente foi evaporado e o produto de cor vermelha, recristalizado utilizando uma mistura de éter etílico e diclorometano, levando à obtenção do produto puro.

Massas dos compostos orgânicos utilizados:

22,8 mmol de 1-Bromo-2,3,5,6-tetrametilbenzeno = 4,86 g.

22,8 mmol de 1-Bromo-2,6-dimetilbenzeno = 4,22 g.

22,8 mmol de 2-Bromomesitileno = 4,54 g. (3,50 mL.)

22,8 mmol de 1-iodo-2,6-dimetoxibenzeno = 6,02 g.

Propriedades físicas:

(tmpTe)₂: sólido cristalino vermelho. Pf: 150,3 – 150,7 °C; Rendimento 76%

(dmpTe)₂: sólido cristalino vermelho escuro. Pf: 158,2 – 158,5 °C; Rendimento 82%

(mesTe)₂: sólido cristalino vermelho-laranja. Pf: 125 – 127 °C ; Rendimento 75%

(dmtpTe)₂: sólido cristalino vermelho escuro. Pf: 131,7 – 132,9 °C; Rendimento 85%

5.3.2. Procedimentos gerais para obtenção de $(\text{PhTe})_2$ e $(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$ (Ph = fenil e $p\text{-tBuC}_6\text{H}_4$ = p- terc-butilbenzeno).

A um balão contendo 2,37 g (0,098 mol) de magnésio ativado e 30 mL de THF, adicionou-se, vagorosamente, [15,34 g (10,30 mL; 0,098 mol) de bromobenzeno] ou [22,88 g. (16,99 mL; 0,098 mol) de 1-Bromo-terc-butilbenzeno] previamente destilados, sob atmosfera de nitrogênio. Adicionou-se alguns cristais de iodo elementar e aqueceu o sistema até dar início a reação. Após o consumo do magnésio (a solução foi gradualmente tornando-se acinzentada), adicionou-se 12,47 g (0,098 mol) de telúrio elementar em porções. Após a adição total do telúrio, a mistura permaneceu sob agitação por mais 30 min. Posteriormente, o sistema foi aberto e deixou-se agitando em atmosfera normal para oxidação. Em seguida, adicionou-se uma solução de NH_4Cl saturada para neutralização.

Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente através de rotaevaporação. O material foi recristalizado através da adição de hexano. Os cristais vermelhos de ditelureto obtidos foram secos sob vácuo.

Propriedades físicas:

$(\text{PhTe})_2$: sólido cristalino vermelho. Pf: 66,2 – 67,1 °C; Rendimento 75%

$(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$: sólido cristalino vermelho escuro. Pf: 119,1 – 120,5 °C; Rendimento 70%

5.4. Síntese dos produtos

5.4.1. Preparação do [tmpTeI]₂ (1).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para a entrada de argônio, dissolveu-se 0,104 g (0,2 mmol) de (tmpTe)₂, em 5 mL de tolueno e adicionou-se 0,051 g (0,2 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu em agitação por um período de 30 minutos, observou-se uma mudança de cor, passando da vermelha para a azul. A solução foi filtrada e o produto foi recristalizado a -18 °C, na própria solução mãe (tolueno), sob atmosfera de argônio.

Propriedades: sólido cristalino preto; Rendimento: 0,153 g (98%); P.f.: 103,5 – 105,3 °C; Análise elementar (%): Teórica C 30,98; H 3,38 / Experimental C 30,87; H 3,41.

5.4.2. Preparação do [tmpTe(I)I₂] (2).

Partindo-se do produto **1** (0,156 g; 0,4 mmol) adicionou-se 0,101 g (0,4 mmol) de iodo ressublimado em 5 mL tolueno. Após uma hora de agitação, separou-se por filtração um precipitado de cor vermelha, o qual foi dissolvido em CH₂Cl₂ e recristalizado a -18 °C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: sólido cristalino vermelho, sensível ao ar; Rendimento: 0,247 g (96%); P.f.: 141,9 – 142,7 °C; Análise elementar (%): Teórica C 18,72; H 2,04 / Experimental C 18,47; H 1,99.

5.4.3. Preparação do (C₅H₆N)[tmpTeI₂] (3).

Partindo-se do produto **1** (0,156 g; 0,4 mmol) adicionou-se 0,083 g (0,4 mmol) de iodeto de piridônio em 5 mL tolueno. Após duas horas de agitação, separou-se por filtração um precipitado de cor vermelha, o qual foi dissolvido em uma mistura 2:1 de CH₂Cl₂/CH₃COCH₃ e recristalizado a -18°C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: sólido cristalino vermelho, higroscópico; Rendimento: 0,231 g (97%); P.f.: 152,1–154,1 °C; Análise elementar (%): Teórica C 30,29; H 3,22; N 2,36 / Experimental C 30,48; H 3,17; N 2,35.

5.4.4. Preparação do $(C_5H_6N)[tmpTeI_3(I_3)]$ (4).

Partindo-se do produto **3** (0,238 g; 0,4 mmol) adicionou-se 0,203 g (0,8 mmol) de iodo ressublimado em 10 mL tolueno. Após uma hora de agitação, separou-se por filtração um precipitado de cor vermelha escura, o qual foi dissolvido em uma mistura 2:1 de CH_2Cl_2/CH_3COCH_3 e recristalizado a $-18\text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: sólido cristalino preto, instável ao ar; Rendimento: 0,414 g (94%)
P.f.: 168,1 – 169,3 $^\circ\text{C}$; Análise elementar (%): Teórica C 16,34; H 1,74; N 1,27 / Experimental C 16,48; H 1,69; N 1,25.

5.4.5. Preparação do $(C_5H_6N)_2[TeI_4(\mu-I)_2TeI_4]$ (5) e $[(tmp)_2TeI_2]$ (6).

Partindo-se do produto **3** (0,238 g; 0,4 mmol) adicionou-se 0,101 g (0,4 mmol) de iodo ressublimado em 10 mL tolueno. Após uma hora de agitação, observou-se a formação de um precipitado de cor vermelha escura, o qual foi filtrado e dissolvido em uma solução composta por 3 mL de CH_2Cl_2 e 3 mL de H_2O . A presença da água favoreceu a clivagem da ligação C–Te, gerando assim o composto **5** e o **6** como subproduto. Os piridônios que não fizeram parte do composto **5** foram identificados na forma de $(C_5H_6N)I$ (cristais incolores).

$(C_5H_6N)_2[TeI_4(\mu-I)_2TeI_4]$ (5). Propriedades: sólido cristalino preto, higroscópico; Rendimento: 0,152 g (45%); P.f.: 168,6 – 169,8 $^\circ\text{C}$; Análise elementar (%): Teórica C 7,13; H 0,72; N 1,66 / Experimental C 7,16; H 0,69; N 1,65.

$[(tmp)_2TeI_2]$ (6). Propriedades: sólido cristalino vermelho, estável ao ar; Rendimento: 0,146 g (43%); P.f.: 157,2 – 159,1 $^\circ\text{C}$; Análise elementar (%): Teórica C 26,97; H 1,88 / Experimental C 26,79; H 1,94.

5.4.6. Preparação do $[(dmpTeI)(dmpTeI_3)]$ (7).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,139 g (0,3 mmol) de $(dmpTe)_2$, em 5 mL de tolueno e adicionou-se 0,076 g (0,3 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu sob agitação por um período de 30 min., quando foi observado uma mudança de cor na reação, passando de vermelha

para azul intensa, evidenciando a formação do intermediário 'dmpTeI'. Adicionou-se, então, 0,099 g (0,6 mmol) de KI e mais 0,076 g (0,3 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu sob agitação por um período de 5 h. A solução final, de cor azul escura, foi filtrada e recristalizada a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio.

Aparentemente o KI não participou diretamente da reação, pois foi recuperado no final do processo, ele apenas auxiliou a migração de um átomo de iodo de duas unidades dmpTeI, gerando a espécie de Te(IV) (dmpTeI₃). Quando não foi adicionado I₂ na segunda etapa, observou-se um menor rendimento, pois foi regenerando 1 equivalente de ditelureto, como subproduto.

Propriedades: Sólido cristalino preto, estável; Rendimento: 0,262 g (90%); P.f.: 81,6–82,4 °C; Análise elementar (%): Teórica C 19,75; H 1,86 / Experimental C 20,34; H 1,67.

5.4.7. Preparação do [(dmp)₂Te–Te(I)dmp] (8).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,139 g (0,3 mmol) de (dmpTe)₂, em 5 mL de tolueno e adicionou-se 0,076 g (0,3 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu sob agitação por um período de 30 min., para a formação do intermediário 'dmpTeI'. Aqueceu-se o sistema a 60 °C e deixou-se agitando por mais 12 h. A solução final foi filtrada para retirar o Te⁰ precipitado e o solvente extraído a vácuo, restando um pó vermelho, que foi dissolvido em uma mistura 1:1 de diclorometano / acetona e recristalizado a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio.

Propriedades: Sólido cristalino vermelho claro; Rendimento: 0,107 g (50%); P.f.: 86,7 – 87,9 °C; Análise elementar (%): Teórica C 41,32; H 3,90 / Experimental C 40,17; H 4,11.

Nesta reação, foi obtido e caracterizado o dmpTeI₃, como subproduto. Apresentando: P.f.: 97 – 98 °C e Análise elementar (%): Teórica C 15,66; H 1,48 / Experimental C 15,59; H 1,50.

5.4.8. Preparação do (C₅H₆N)[dmpTeI₂] (9).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,139 g (0,3 mmol) de (dmpTe)₂, em 5 mL de tolueno e adicionou-se 0,076

g (0,3 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu sob agitação por um período de 30 min., para a formação do intermediário 'dmpTeI'. Adicionou-se, então, 0,124 g (0,6 mmol) de iodeto de piridônio. Após 2 h. de agitação, separou-se por filtração um precipitado de cor vermelha, o qual foi dissolvido em CH₂Cl₂ e recristalizado a -18°C, sob atmosfera de nitrogênio.

Propriedades: Sólido cristalino preto, higroscópico; Rendimento: 0,328 g (97%); P.f.: 158,2 – 159,5 °C; Análise elementar (%): Teórica C 27,55; H 2,67; N 2,47 / Experimental C 28,01; H 2,38; N 2,25.

5.4.9. Preparação do $\{(C_5H_6N)_3[dmpTeI_2(\mu-I_2)TeI_2dmp](I_3)\}$ (10).

Partindo-se do produto **9** (0,227 g; 0,4 mmol) em 10 mL de tolueno, adicionou-se 0,152 g (0,6 mmol) de I₂ sublimado e 0,042g (0,2 mmol) de PyHI. Após 3 h. de agitação o precipitado formado foi filtrado, dissolvido em diclorometano e recristalizado a -18 °C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: Sólido cristalino vermelho escuro, instável fora da solução mãe. Decompõe liberando iodo; Rendimento: 0,391 g (93%); P.f.: 159,2 – 160,5 °C; Análise elementar (%): Teórica C 17,72; H 1,73; N 2,00 / Experimental C 17,79; H 1,69; N 2,07.

5.4.10. Preparação do $[(mesTeI)_2(mesTeI_3)]$ (11).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,148 g (0,3 mmol) de (mesTe)₂, em 5 mL de tolueno e adicionou-se 0,076 g (0,3 mmol) de iodo ressublimado. Após 30 min. de agitação, adicionou-se 0,099 g (0,6 mmol) de KI e mais 0,076 g (0,3 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu sob agitação por um período de 5 h. A solução final, de cor azul escura, foi filtrada e recristalizada a -18 °C, sob atmosfera de nitrogênio.

A exemplo do composto **7**, o KI não participou diretamente da reação, pois foi recuperado no final do processo. Porém, sem o seu uso não foi obtido o produto.

Propriedades: Sólido cristalino preto, estável ao ar; Rendimento: 0,264 g. (88%); P.f.: 159,9 – 161,2 °C; Análise elementar (%): Teórica C 23,49; H 2,55 / Experimental C 23,59; H 2,42.

5.4.11. Preparação do [(mes)₂Te–Te(I)mes] (12).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,197 g (0,4 mmol) de (mesTe)₂, em 10 mL de diclorometano e adicionou-se 0,102 g (0,4 mmol) de Iodo. O sistema permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por um período de 1 h., para a formação do intermediário ‘mesTeI’. Após este período, o intermediário permaneceu sob agitação por mais 18h. O produto final foi filtrado, seco sob vácuo, dissolvido em CCl₄ e recristalizado sob atmosfera ambiente através da evaporação lenta do solvente.

Propriedades Físicas: Sólido cristalino vermelho claro; Rendimento: 0,168 g (53%); P.f.: 87,2 – 88,1 °C; Análise elementar (%): Teórica C 43,84; H 4,50 / Experimental C 42,97; H 4,56.

5.4.12. Preparação do {(C₅H₆N)₃[mesTeI₃(μ-I)TeI₃mes](I₃)₂} (13).

Em 10 ml de tolueno foi dissolvido 0,148 g (0,3 mmol) de dimesitilditelureto, adicionou-se 0,152 g (0,6 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu sob agitação durante um período de 30 min., evidenciando a formação do intermediário mesTeI, de cor azul. Posteriormente, adicionou-se 0,125 g (0,6 mmol) de PyHI. Após 2 horas observou-se a formação do (PyH)[mesTeI₂].⁹⁵ Sobre este sistema adicionou-se mais 0,304 g (1,2 mmol) de iodo e 0,063 g (0,3 mmol) de PyHI. Após 2h de agitação o produto foi filtrado e o precipitado vermelho foi dissolvido em uma mistura 2:1 de diclorometano / acetona e recristalizado a –18°C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: Sólido cristalino pretos, instável. Fora da solução mãe observou-se decomposição com liberação iodo; Rendimento: 0,697 g (88%); P.f.: 143,8 – 145,5 °C; Análise elementar (%): Teórica C 15,75; H 1,95; N 2,05 / Experimental C 16,63; H 1,69; N 1,76.

5.4.13. Preparação do {[Co(bpy)₃][mesTeI₂(μ-I₂)TeI₂mes](I₃)}·2CHCl₃ (14).

Em 10 ml de CHCl₃ foi dissolvido 0,148 g (0,3 mmol) de dimesitilditelureto, adicionou-se 0,152 g (0,6 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu sob agitação durante um período de 30 min., para a formação do intermediário mesTeI. Posteriormente, adicionou-se 0,125 g (0,6 mmol) de PyHI. Após 2 horas observou-se a formação do (PyH)[mesTeI₂].⁹⁵ Sobre este sistema adicionou-se 0,249 g (0,3 mmol) de

[Co(bip)₃]₂I₃ (previamente solubilizado em 10 ml de uma solução 1:1 de THF e H₂O) e 0,152 g (0,6 mmol) de iodo solubilizado e 5 ml de THF. O produto foi recristalizado após acréscimo de 3 ml de CHCl₃, na forma de monocristais retangulares .

Propriedades: Sólido cristalino preto, instável ao ar; Rendimento: 0,560 g. (80%); P.f.: 104,1 – 105,2 °C; Análise elementar (%): Teórica C 25,00; H 2,01; N 3,50 / Experimental C 25,04 ; H 2,05; N 3,56.

5.4.14. Preparação do [dmtptTe–Te(I₂)dmtpt] (15).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,212 g (0,4 mmol) de (dmtTe)₂, em 5 mL de diclorometano e adicionou-se 0,102 g (0,4 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu sob agitação a -10 °C por um período de 2 h. O produto foi filtrado e recristalizado na própria solução (diclorometano) a -18 °C, sob atmosfera de argônio.

Este produto foi obtido também através de uma reação de troca de iodo, entre 2 equivalentes de mesTeI e 1 equivalente de (dmtTe)₂, com bom rendimento. Nesse caso, observou-se a migração do átomo de iodo do iodeto de mesitiltelurenila, causando a regeneração do ditelureto de dimesitila.

Propriedades: Sólido cristalino preto, estável ao ar; Rendimento: 0,304 g. (97%); P.f.: 154,6 – 155,8 °C; Análise elementar (%): Teórica C 24,53; H 2,32 / Experimental C 24,44; H 2,35.

5.4.15. Preparação do [dmtptTe–Te(Br₂)dmtpt] (16)

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,212 g (0,4 mmol) de (dmtptTe)₂, em 5 mL de diclorometano e adicionou-se 0,021 mL (0,4 mmol) de bromo. O sistema permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por um período de 2 h. O produto foi filtrado e recristalizado na própria solução (diclorometano) a -18 °C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: Sólido cristalino vermelho, estável ao ar; Rendimento: 0,262 g. (95%); P.f.: 143,5 – 145,1 °C; Análise elementar (%): Teórica C 27,88; H 2,63 / Experimental C 27,79; H 2,65.

5.4.16. Preparação do [dmtpTe–Te(Cl₂)dmtp] (17).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,212 g (0,4 mmol) de (dmtpTe)₂, em 5 mL de diclorometano e adicionou-se 0,030 mL (0,4 mmol) de SOCl₂. O sistema permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por um período de 1 h. O produto foi filtrado e recristalizado na própria solução (diclorometano) a –18 °C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: Sólido cristalino vermelho claro, estável ao ar; Rendimento: 0,240 g. (96%); P.f.: 142,3 – 143,9 °C; Análise elementar (%): Teórica C 30,01; H 3,02 / Experimental C 29,91; H 3,12.

5.4.17. Preparação do dmtpTe(I)I₂ (18).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,212 g (0,4 mmol) de (dmtpTe)₂, em 5 mL de diclorometano adicionou-se 0,102 g (0,4 mmol) de iodo ressublimado. O sistema permaneceu sob agitação e refluxo por um período de 3 h, observou-se uma mudança de cor na reação, passando de vermelha para marrom, destacando assim a formação do intermediário ‘dmtpTeI’. Adicionou-se, então, 0,204 g (0,8 mmol) de iodo. Após 1 hora de agitação o produto foi filtrado e recristalizado em uma solução 2:1 de diclorometano / acetona, a –18 °C, sob atmosfera de argônio.

Propriedades: Sólido cristalino vermelho, instável ao ar; Rendimento: 0,492 g. (95%); P.f.: 137,3 – 138,9 °C; Análise elementar (%): Teórica C 14,89; H 1,41 / Experimental C 14,71; H 1,49.

5.4.18. Preparação do [dmtp₂TeTedmtp₂][Te₄I₁₄] (19).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,212 g (0,4 mmol) de (dmtpTe)₂, em 5 mL de tolueno e adicionou-se 0,223 g (0,9 mmol) de iodo ressublimado. Após 14 h. de agitação em temperatura ambiente, separou-se por filtração um precipitado de cor vermelha, o qual foi dissolvido em uma mistura 1:1 de diclorometano / acetona e recristalizado a –18 °C, sob atmosfera de argônio. Como subproduto dessa reação foi isolado e caracterizado o composto dmtp₂TeI₂, na forma de cristais vermelhos. Esse subproduto já foi descrito anteriormente por Masanori Wada e colaboradores.⁵⁷

Propriedades: Sólido cristalino vermelho, estável ao ar; Rendimento: 0,239 g. (55%); P.f.: 85,7 – 86,9 °C; Análise elementar (%): Teórica C 12,43; H 1,17 / Experimental C 12,34; H 1,21.

5.4.19. Preparação do $\{(C_5H_6N)[PhTeI_4]\}_2$ (**20**).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,164 g (0,4 mmol) de $(PhTe)_2$, em 10 mL de tolueno e adicionou-se 0,102 g (0,4 mmol) de Iodo. O sistema permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por um período de 1 h., para a formação do intermediário PhTeI. Sobre esse sistema, adicionou-se 0,166 (0,8 mmol) de PyHI e mais 0,208 g (0,8 mmol) de iodo. O produto foi filtrado e o precipitado vermelho foi dissolvido em diclorometano e recristalizado a -18 °C, sob atmosfera de argônio. Quando não foi adicionado iodo na última etapa, o rendimento reacional foi baixo.

Propriedades: Sólido cristalino preto, higroscópico; Rendimento: 0,669 g. (90%); P.f.: 132,0 – 133,0 °C; Análise elementar (%): Teórica C 16,76; H 1,40; N 1,77 / Experimental C 16,45; H 1,38; N 1,69.

5.4.20. Preparação do $\{(C_5H_6N)[p-tbuC_6H_4TeI_4]\}_2 \cdot (CH_3)_2CO \cdot C_6H_5CH_3$ (**21**).

Em um balão de duas bocas, dotado de conexão para entrada de argônio, dissolveu-se 0,186 g (0,4 mmol) de $(p-tbuC_6H_4Te)_2$, em 10 mL de tolueno e adicionou-se 0,102 g (0,4 mmol) de iodo. O sistema permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por um período de 1 h., para a formação do intermediário “ $p-tbuC_6H_4TeI$ ”. A este intermediário, adicionou-se 0,166 (0,8 mmol) de PyHI e 0,208 g (0,8 mmol) de iodo. Após 2 h. de agitação o produto foi filtrado e o precipitado vermelho foi dissolvido em uma mistura 2:1 (acetona / tolueno) e recristalizado a -18 °C, sob atmosfera de argônio. A exemplo do composto **20**, quando não foi adicionado iodo na última etapa o rendimento obtido foi baixo.

Propriedades: Sólido cristalino preto, higroscópico; Rendimento: 0,589 g. (89%); P.f.: 134,2 – 135,4 °C; Análise elementar (%): Teórica C 26,01; H 2,84; N 1,52 / Experimental C 25,96; H 2,79; N 1,49.

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Em função dos objetivos iniciais deste trabalho e baseando-se nos resultados obtidos, conclui-se que:

- Foi possível efetuar a síntese de compostos inéditos representantes da classe dos haletos de telúrio e ariltelurenila, com valências incomuns ou mistas, de forma planejada e com altos rendimentos;
- A formação das espécies $[\text{RTeI}_2]^-$, nas quais o átomo de telúrio permanece no estado de oxidação +II, se deve ao efeito estérico causado pelos substituintes na posição *orto* do grupamento orgânico. Quando este grupamento não contiver esses substituintes observa-se a oxidação do átomo de Te(II) para Te(IV), gerando assim as espécies $[\text{RTeI}_4]^-$;
- A base nitrogenada piridina, ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), mostrou-se a mais eficaz na geração de cátions orgânicos, auxiliando na estabilização das unidades aniônicas $[\text{RTeI}_2]^-$;
- A obtenção de compostos contendo ânions poli-iodetos está relacionada ao menor empacotamento das espécies de Te(II) $[\text{RTeI}_2]^-$, visto que esses ânions não são observados com espécies de Te(IV) $[\text{RTeI}_4]^-$;
- Os compostos neutros de valência mista, do tipo $\{(\text{RTeI}_3)(\text{RTeI})_n, n = 1 \text{ e } 2\}$, só ocorrem quando o iodeto de ariltelurenila (RTeI) é instável, demonstrado que essa reação de redistribuição ocorre no sentido de estabilizar esses iodetos;
- Para os compostos de valência mista do tipo $\text{RTe}(\text{X}_2)\text{TeR}$ ($\text{R} = 2,6\text{-dimetoxifenil}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$) ocorreu a oxidação seletiva de apenas um átomo de telúrio, sem a clivagem da ligação Te–Te do ditelureto de partida. O fator determinante para a sua formação é a presença de grupamentos orgânicos com substituintes na posição *orto*, contendo átomos doadores na posição α ;

- A maioria dos compostos pertencentes à classe dos iodetos de ariltelurenila são altamente instáveis em presença de água ou oxigênio atmosférico, ocasionando reações de decomposição, com a clivagem da ligação C–Te, gerando assim os iodetos de telúrio;
- O aumento do tempo e da temperatura reacional ocasionaram reações de desproporcionamento, gerando principalmente compostos do tipo $R_2Te-Te(II)R$;
- Com base nos dados cristalográficos apresentados neste trabalho, demonstramos que as ordenações das arquiteturas no estado sólido sofrem influências diretas das diferentes possibilidades de ligações secundárias: $Te \cdots Te$, $Te \cdots O$, $Te \cdots X$ ou $X \cdots X$ ($X =$ halogênio) que se formam.

CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Irgolic, K.Y. "In Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie", Müller, E. Ed., 4th Ed., vol. E12b; G. Thieme; Stuttgart, Germany, **1990**.
2. Chitsaz, S.; Neumuller, B.; Dehniche, K. *Z. Naturforsch.B: Chem. Sci.* **1999** (54) 1092.
3. Knobler, C.; McCulough, J. D. *Inorg. Chem.* **1977** (16) 612.
4. Zukerman-Spector, J.; Haiduc, I. *Phosp. Sulfur and Silicon.* **2001** (171) 73.
5. Alcock, J.M. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972** (15) 1.
6. Bondi, A.: *J. Phys. Chem.* **1964** (68) 441.
7. Haiduc, I.; Edelmann, F.T. "Supramolecular Organometallic Chemistry" Ed. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **1999**.
8. Lehn, J.M. *Pure Appl. Chem.* **1978** (50) 871.
9. Cram, D. J.; Cram, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1978** (11) 8.
10. Manke, D. R.; Nocera, D. G. *Polyhedron* **2006** (25) 493.
11. Interrante, L. V.; Casper, L. A.; Ellis, A. B. "Materials Chemistry: an emerging discipline" *Advances in Chemistry series* 241, **1992**.
12. Akiba, K.-y. "Chemistry of Hypervalent Compounds", Wiley, New York, EUA, **1999**.
13. Munzarova, M. L.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4787.
14. Petragani, N.; Comasseto, J.V. *Syntesis* **1986** 1.
15. Schulz, P.; Klar, G. *Z. Naturforsch.* **1975** (30) 43.
16. Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Ahgrén, M. *J. Organomet. Chem.* **2006** (691) 59.
17. Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Ahgrén, M. *Z. Naturforsch., Teil B*, **2000** (55) 361.
18. Back, T. G.; Coddling, P. W. *Can. J. Chem.* **1983** (61) 2749.
19. Lang, E. S.; Fernandez, R. M.; Silveira, E. T.; Abram, U.; Vazquez-Lopez, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999** (625) 1401.
20. Boyle, P. D.; Christie, J.; Dyer, T.; Godfrey, S. M.; Howson, I. R.; McArthur, C.; Omar, B.; Pritchard, R. G.; Williams, G.R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3106.
21. Rudd, M. D.; Linderman, S. V.; Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* **1997** (51) 689.

22. Landrum, G. A.; Goldberg, N.; Hoffmann, R. *J Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997** (19) 3605.
23. a) Hackand, R. J.; Rundle, R. E. *J. American Chem. Soc.* **1951** (73) 4321. b) Pimentel, G. C. *The Journal of Chemical Physics* **1951** (19) 446.
24. Perkins, C. W.; Martin, J. C.; Arduengo, A. J.; Law, W.; Alegrie, A.; Kocki, J. K. *J. American Chem. Soc.* **1980** (102) 7759.
25. Eveland, J. R.; Whitmire, K. H. *Angew. Chemie Intern. Ed.* **1996** (35) 741.
26. Drake, J. E.; Drake, R. J.; Khasrou, L. N.; Mislankar, A. G.; Ratnani, R.; Yang, J. *Can. J. Chem.* **1996** (74) 1968.
27. Cristiani, F.; Demartin, F.; Devillanova, F. A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Verani, G. *Inorg. Chem.* **1994** (33) 6324.
28. Alcock, N. W.; Harrison, W. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983** (9) 2015.
29. Vicentini, G.; Giesbrecht, E. Pitombo, L.R. *Chem. Ber.* **1959** (92) 40.
30. Du Mont, W.W.; Meyer, H.U.; Kubiniok, S.; Saak, W. *Chem Ber.* **1992** (125) 761.
31. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Noth, H.; Galvez-Ruiz, J. C.; Polborn, K.; Schwab, I.; Suter, M. *Inorg. Chem.*, **2005** (44) 5254.
32. Klapotke, T. M.; Krumm, B.; Schwab, I. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Onl.* **2005** (61) o4045.
33. Beckmann, J.; Hesse, M.; Poleschner, H.; Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007** (46) 8277.
34. Petragani, N.; Torres, L.; Wynne, K. J.; Williams, D. J. *J. Organomet. Chem.* **1974** (76) 241.
35. Lang, E.S.; Manzoni de Oliveira, G.; Casagrande, G.A. *J. Organomet. Chem.* **2006** (691) 59.
36. Hrib, C. G.; Jeske, J.; Jones, P. G.; du Mont, W. -W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2007**, 3483.
37. Vikane, O. *Acta Chem. Scand. A*, **1975** (29) 787.
38. Godfrey, S.M.; Boyle, P.D.; McAuliffe, C.A.; Cross, W.I.; Pritchard, R.G.; Sheffield, J.M. *Angew. Chem.* **2000** (112) 1868.
39. Zukerman-Schpector, J.; Lang, E.S.; Abram, U.; Ledesma, G.N. *Z. Kristallogr.* **2006** (221) 1.

40. Hrib, C. G.; Jones, P. G.; du Mont, W.-W.; Lippolis, V.; Devillanova, F. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1294.
41. Lang, E.S.; Ledesma, G.N.; Vazquez-Lopez, E.M.; Abram, U. *Inorg. Chem. Comm.* **2004** (7) 478.
42. Copolovici, L.; Silvestru, C.; Lippolis, V.; Varga R. A. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2007** (63) o528.
43. Sadekov, I. D.; Ladatko, A. A.; Nivorozhkin, V. L.; Kompan, O. E.; Struchkov, Y. T.; Minkin, V. I. *Z. Obshch. Khim. (Russ.) (Russ. J. Gen. Chem.)* **1990** (60) 2764.
44. Singh, H. B.; Kaur, R.; Butcher, R. J. *Organometallics* **1995** (14) 4755.
45. Hamor, T. A.; Chen, H.; McWhinnie, W.R.; McWhinnie, S.L.W.; Majeed, Z. *J. Organomet. Chem.* **1996** (523) 53.
46. Majeed, Z.; McWhinnie, W.R.; Hamor, T.A. *J. Organomet. Chem.* **1997** (549) 257.
47. McCullough, S. D.; Knoble, C. *Inorg. Chem.* **1976** (15) 2728.
48. Bird, H. P.; Kumar, V.; Pant, B.C. *Inorg. Chem.* **1980** (19) 2487.
49. Alcock, N.W.; Harrison, W.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 869.
50. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Silveira, E. T.; Burrow, R.A.; Vazquez-Lopez, E. *M. J. Organomet. Chem.* **2002** (664) 306.
51. Lang, E.S.; Ledesma, G. N.; Abram, U. *J. Organomet. Chem.* **2004** (689) 2092.
52. Einstein, F.; Trotter, J.; Williston, C. S. *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 2018.
53. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Fernandes Junior, R.M.; Vazquez-Lopez, E.M. *Inorg. Chem. Commun.* **2003** (6) 869.
54. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Ledesma, G. N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005** (631) 1524.
55. dos Santos, S. S.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* **2007** (692) 3081.
56. Pritzkow, H. *Inorg. Chem.* **1979** (18) 311.
57. Asahara, M.; Tanaka, M.; Erabi, T.; Wada, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3493.
58. Srivastava, P.C; Bajpai, S.; Ram, C.; Kumar, R.; Jasinski, J.P.; Butcher, R.J. *J. Organomet. Chem.* **2004** (689) 194.
59. Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Spandl, J. *J. Organomet. Chem.* **2008** (693) 957.

60. Lang, E. S.; Casagrande, G.A.; de Oliveira, G. M.; Ledesma, G. N.; Lemos, S. S.; Castellano, E. E.; Abram, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 958.
61. Casagrande, G. A.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Lemos, S. S. Falcomer, V.A.S. *J. Organomet. Chem.* **2006** (691) 4006.
62. Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Casagrande, G. A. *J. Organomet. Chem.* **2006** (691) 59.
63. Krebs, B.; Ahlers, F.-P. *Adv. Inorg. Chem.* **1990** (35) 235.
64. Pietikäinen, J.; Maaninen, A.; Laitinen, R. S.; Oilunkaniemi, R.; Volkonen, J. *Polyhedron*, **2002** (21) 1089.
65. Matulova, V.; Necas, M. *Inorg. Chem. Comm.* **2008** (11) 757.
66. Beck, J.; Hormel, A.; Koch, M. *Eur. J. Chem.* **2002**, 2271.
67. Hauge, S.; Maroy, K. *Acta Chem. Scand.* **1998** (52) 445.
68. Hammerschmidt, A.; Bonmann, S.; Läge, M.; Krebs, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004** (630) 2035.
69. Kume, Y.; Ikeda, R.; Nakamura, D. *J. Phys. Chem.* **1978** (82) 1926.
70. Kiriyaama, H.; Nishizaki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986** (59) 2415.
71. Kiriyaama, H.; Mizuhashi, Y.; Ootani, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986** (59) 581.
72. Srivastava, P. C.; Schmidt, H.-G.; Roesky, H.W. *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1995** (50) 695.
73. Srivastava, P.C.; Bajpai, S.; Bajpai, S.; Ram, C.; Kumar, R.; Jasinski, J.P.; Butcher, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2004** (689) 194.
74. Hrib, C.G.; Jeske, J.; Jones, P.G.; du Mont, W.-W. *Dalton Trans.* **2007**, 3483.
75. Ryan, J.M.; Xu, Z. *Inorg. Chem.* **2004** (43) 4106.
76. Narhi, S. M.; Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R.S.; Ahlgren, M. *Inorg. Chem.* **2004** (43) 3742.
77. Chitsaz, S.; Neumuller, B.; Dehnicke, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000** (626) 1535.
78. Garcia-Montalvo, V.; Zamora-Rosete, M. K.; Gorostieta, D.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Hernandez-Ortega, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2279.
79. Konu, J.; Chivers, T.; Schatte, G.; Parvez, M.; Laitinen, R.S. *Inorg. Chem.* **2005** (44) 2973.
80. Kusama, H.; Arakawa, H.; Sugihara, H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005** (171) 197.

81. Krebs, B.; Schäffer, A.; Pohl, S. *Z. Naturforsch. B*, **1984** (39) 1633.
82. Krebs, B.; Lührs, E.; Ahlers, F.-P. *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* **1989** (28) 187.
83. Hammerschmidt, A.; Beckmann, I.; Mechrild, L.; Krebs, B. *Z. Naturforsch. B*, **2004** (59) 1438.
84. Ahlers, F.-P.; Lührs, E.; Krebs, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991** (594) 7.
85. Krebs, B.; Ahlers, F.-P.; Lührs, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991** (597) 115.
86. Hauge, S.; Maroy, K.; Odegard, T. *Acta Chem. Scand. A*, **1988** (42) 51.
87. Krebs, B.; Ahlers, F.-P.; Lührs, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991** (597) 115.
88. Sheldrick, G.M.; *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Gottingen, Alemanha, **1997**.
89. Sheldrick, G.M.; *SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Gottingen, Alemanha **1997**.
90. Farrugia, L.J.; ORTEP 3 Program for Ellipsoid do Crystal Structures.; *J. Appl. Cryst.* (30) **1997**.
91. Brandenburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* **1999** (32) 1028. (DIAMOND: Visual Crystal Structure).
92. Hann, T.; *International Tables for Crystallography, Vol A: Space Group Symmetry*, 2nd ed. D. Reiel Publishing, Dordrecht, Países Baixos, **1987**.
93. du Mont, W.-W.; Salzen, A. M.; Ruthe, F.; Seppälä, E.; Mugesh, G.; Devillanova, F. A.; Lippolis, V. Kuhn, N. *J. Organomet. Chem.* **2001** (623) 14.
94. Müller, U. "Inorganic Structural Chemistry" Ed. John Wiley & Sons Ltda, Chichester, England, **1992**.
95. Rudd, M. D.; Linderman, S. V.; Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* **1997** (51) 689.
96. Beckmann, J.; Heitz, S.; Hesse, M. *Inorg. Chem.* **2007** (46) 3275.
97. Laur, P. H.; Saberi-Niaki, S. M.; Hu, C.; Englert, U. *Phosp. Sulfur and Silicon.* **2005** (180) 1035.
98. Deplano, P.; Godfrey, S. M.; Isaia, F.; McAuliffe, C. A.; Mercuri, M. L.; Trogu, E. *F. Chem. Ber. Receuil.* **1997** (130) 299.
99. Jeffrey, G.A. – "An Introduction to Hydrogen Bonding", Oxford University Press, Oxford, **1997**.
100. Jeffrey, G.A. & Saenger, W. – "Hydrogen Bonding in Biological Structures" Oxford University Press, Oxford, **1997**.

101. Desiraju, G.R. & Steiner, T. – “The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology”, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
102. Manzoni de Oliveira, G.; Faoro, E.; Lang, E. E.; Casagrande, G. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006** (632) 659.
103. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. “Introduction to Infrared and Raman spectroscopy” 2^{da} Ed. Academic Press, New York, **1975**.
104. Silverstein, R.M.; Webster, F.X. “Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”, 6^a ed., John Wiley & Sons, New York, **1998**.
105. Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. “Purification of Laboratory Chemicals”, 3^{ra} Ed., Pergamon Press, United Kingdom, **1988**.
106. Morita, T.; Assunção, R.M.V., “Manual de Soluções, Reagentes e Solventes”, ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, **1972**.

ANEXO I
ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

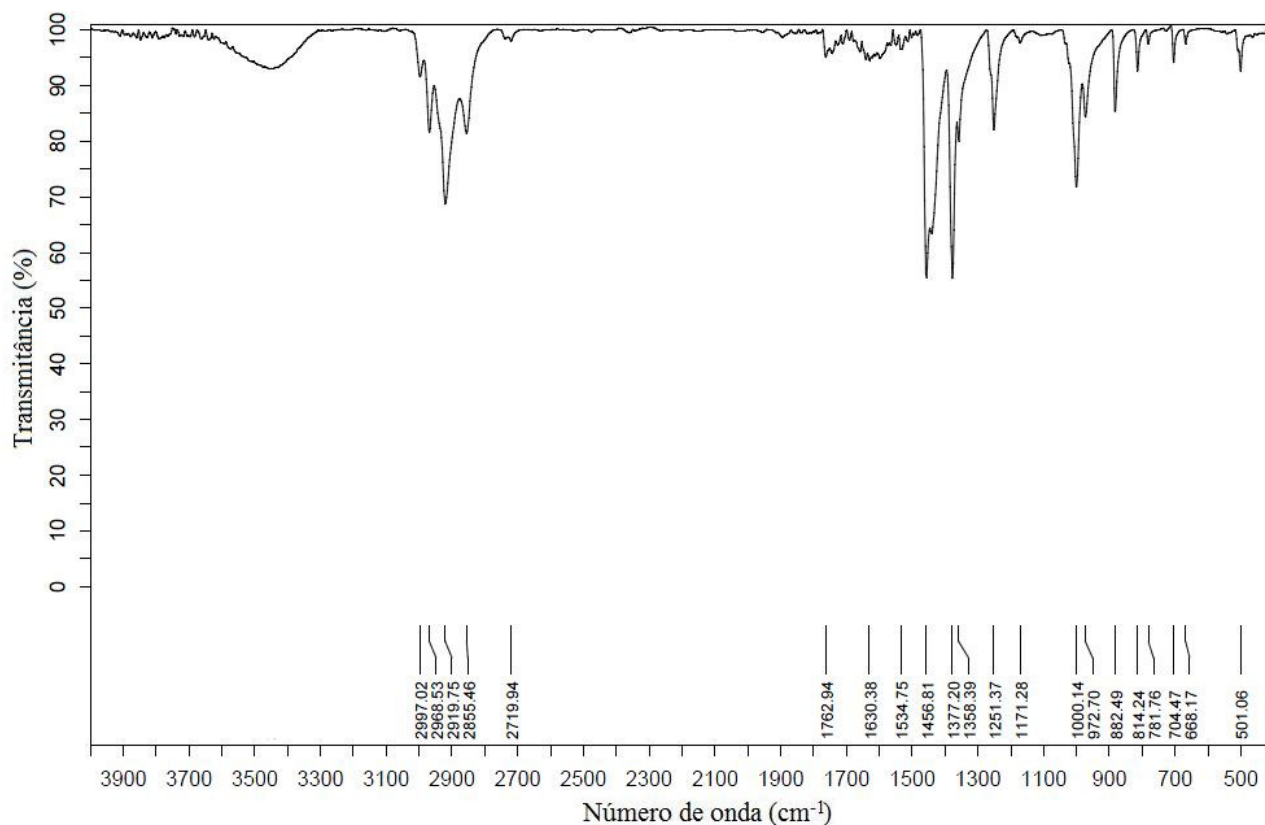


Figura A.1. Espectro de infravermelho do [tmpTeI]₂ (**1**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

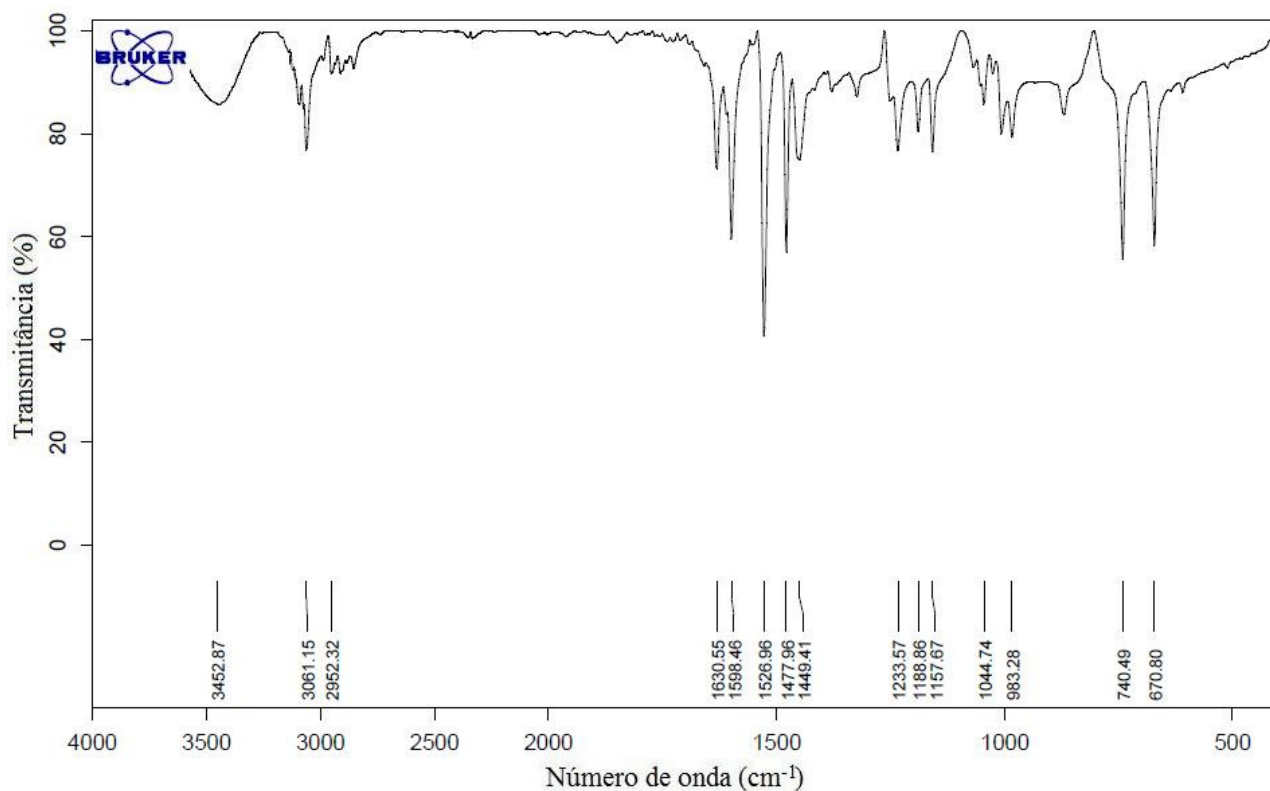


Figura A.2. Espectro de infravermelho do [tmpTe(I)I₂] (**2**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

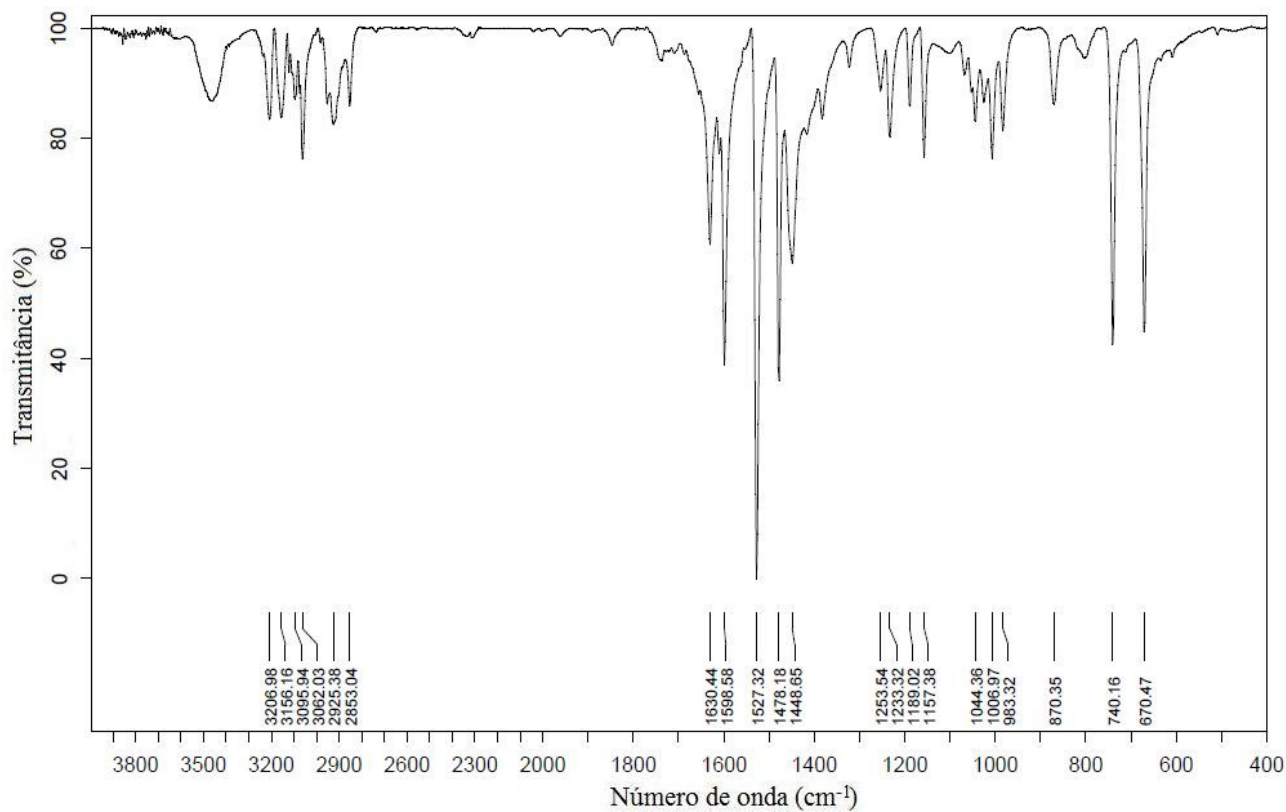


Figura A.3. Espectro de infravermelho do [tmpTeI]₂ (**3**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

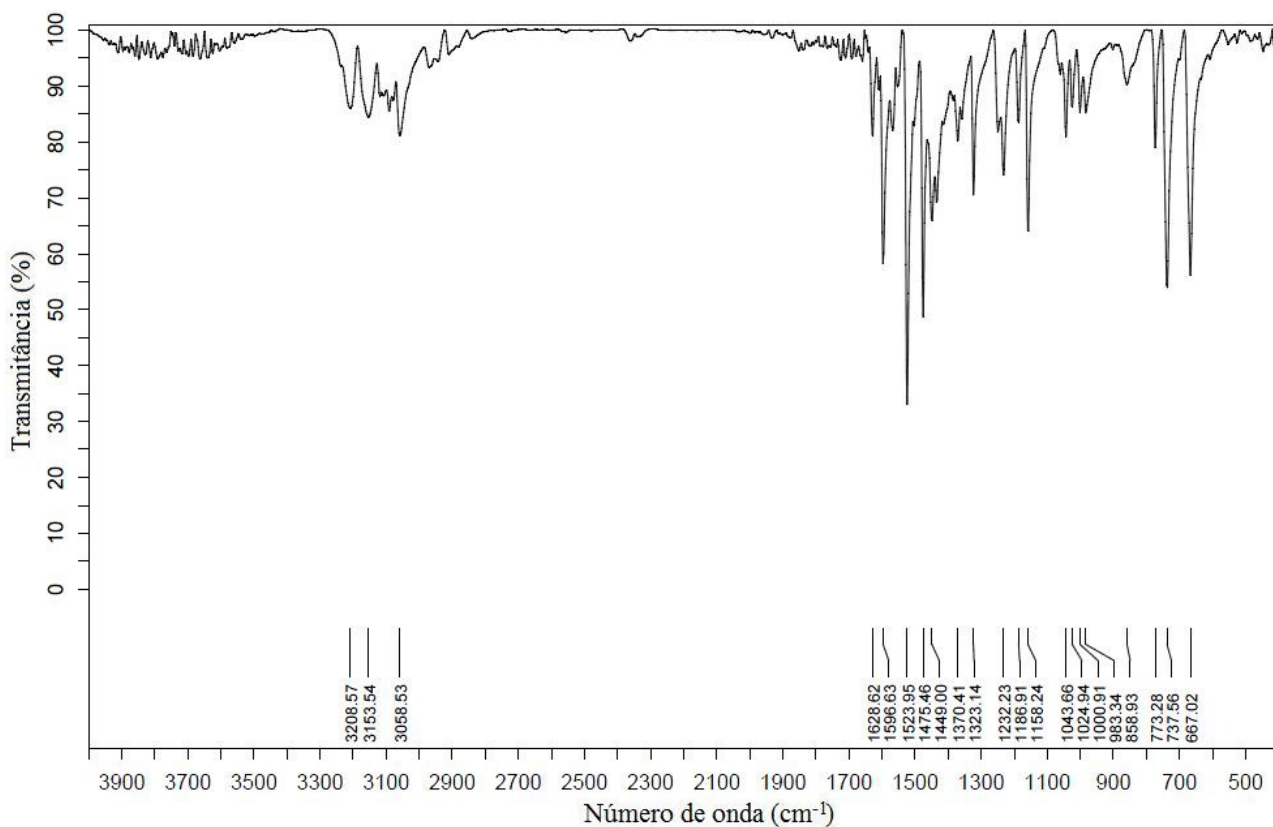


Figura A.4. Espectro de infravermelho do (PyH)[tmpTeI₃(I₃)] (**4**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

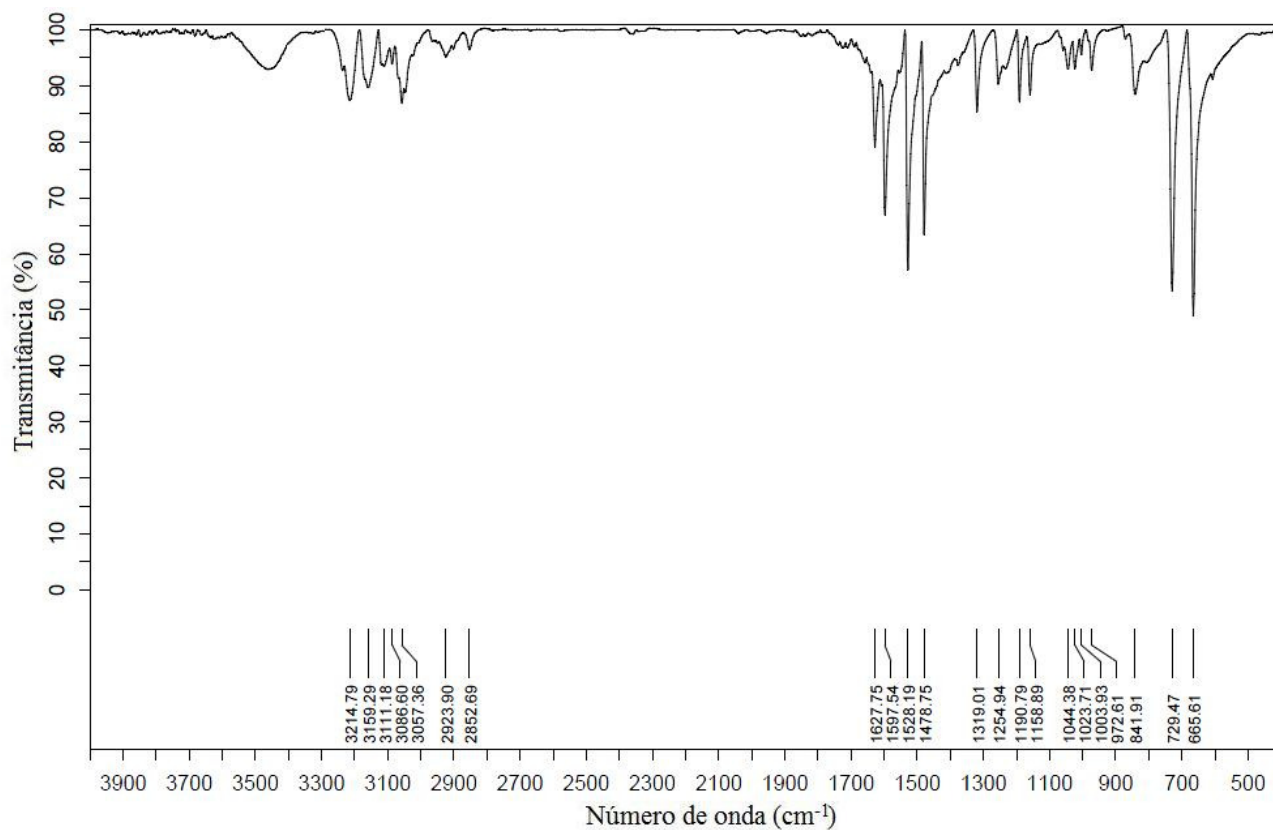


Figura A.5. Espectro de infravermelho do $(\text{PyH})_2[\text{Te}_2\text{I}_{10}]$ (**5**) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

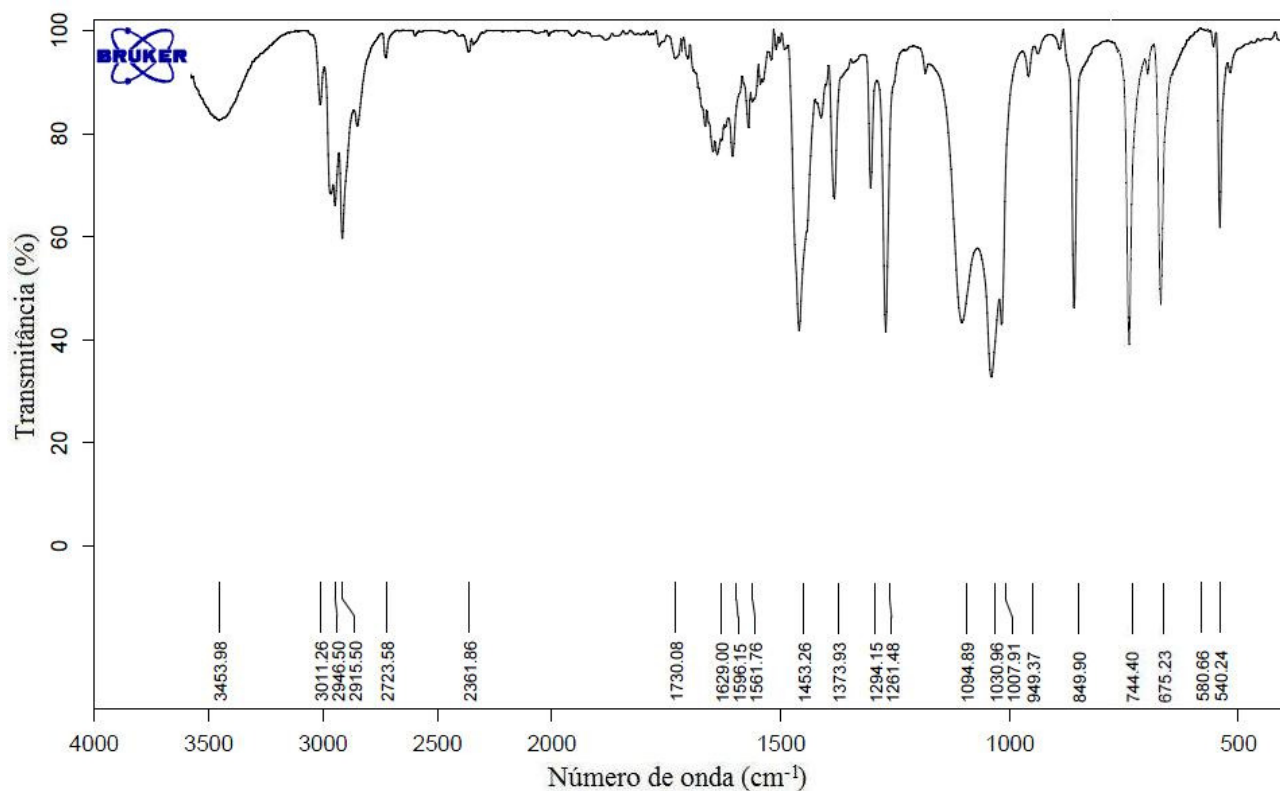


Figura A.6. Espectro de infravermelho do $[\text{tmp}_2\text{TeI}_2]$ (**6**) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

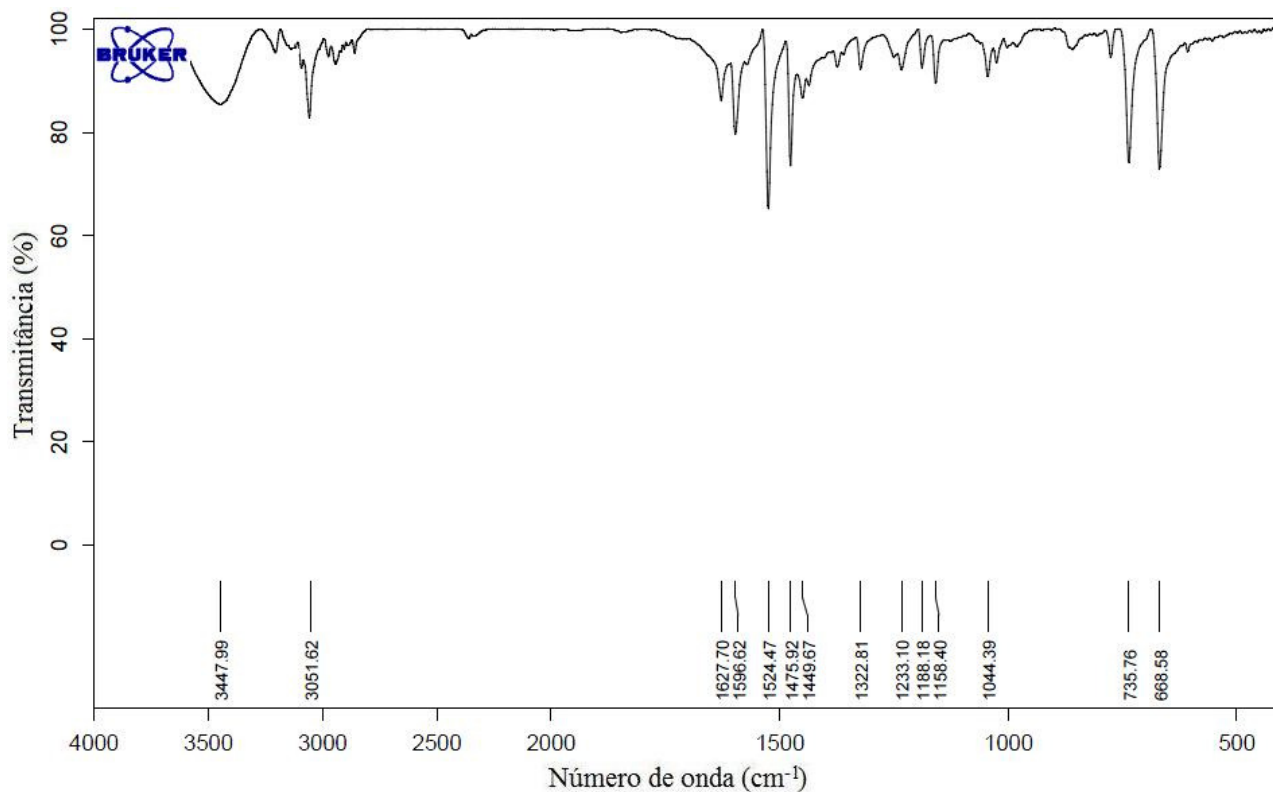


Figura A.7. Espectro de infravermelho do [(dmpTeI)(dmpTeI₃)] (**7**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

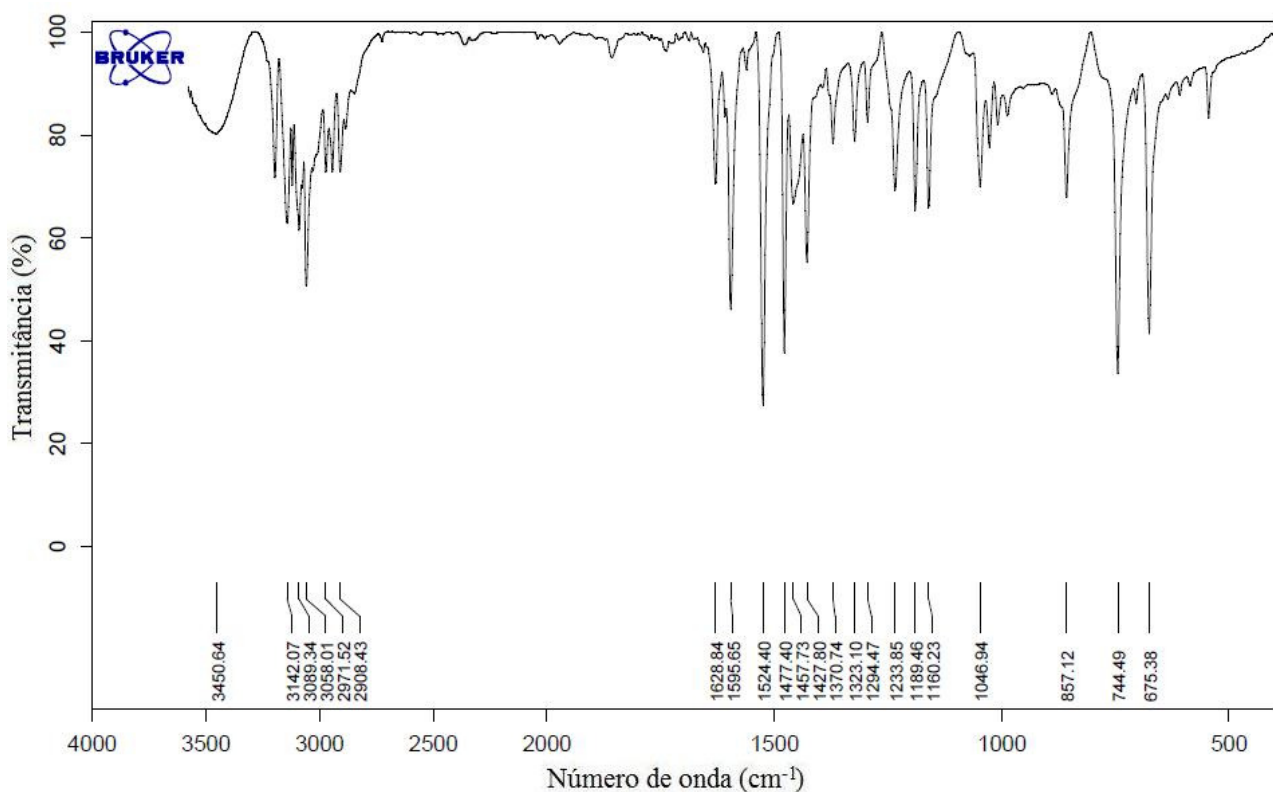


Figura A.8. Espectro de infravermelho do [dmp₂Te-Te(I)dmp] (**8**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

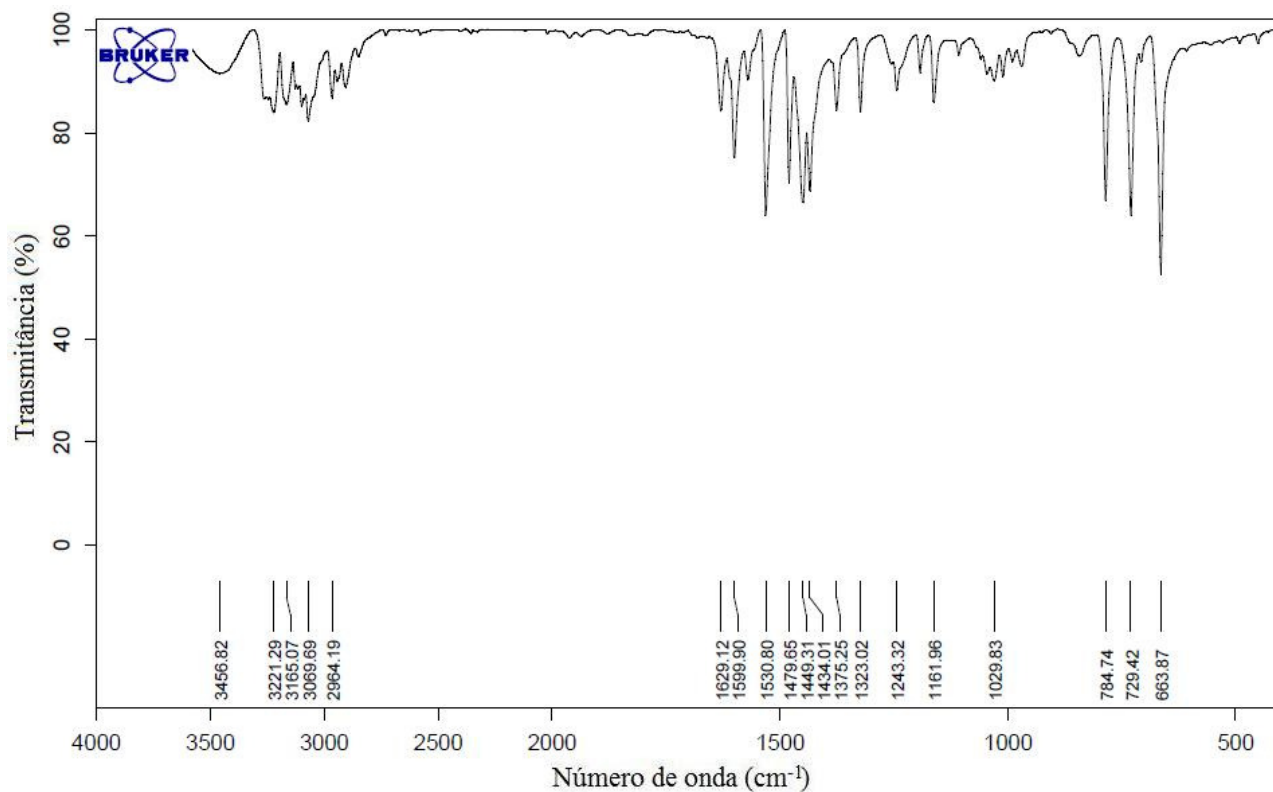


Figura A.9. Espectro de infravermelho do (PyH)[dmpTeI₂] (**9**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

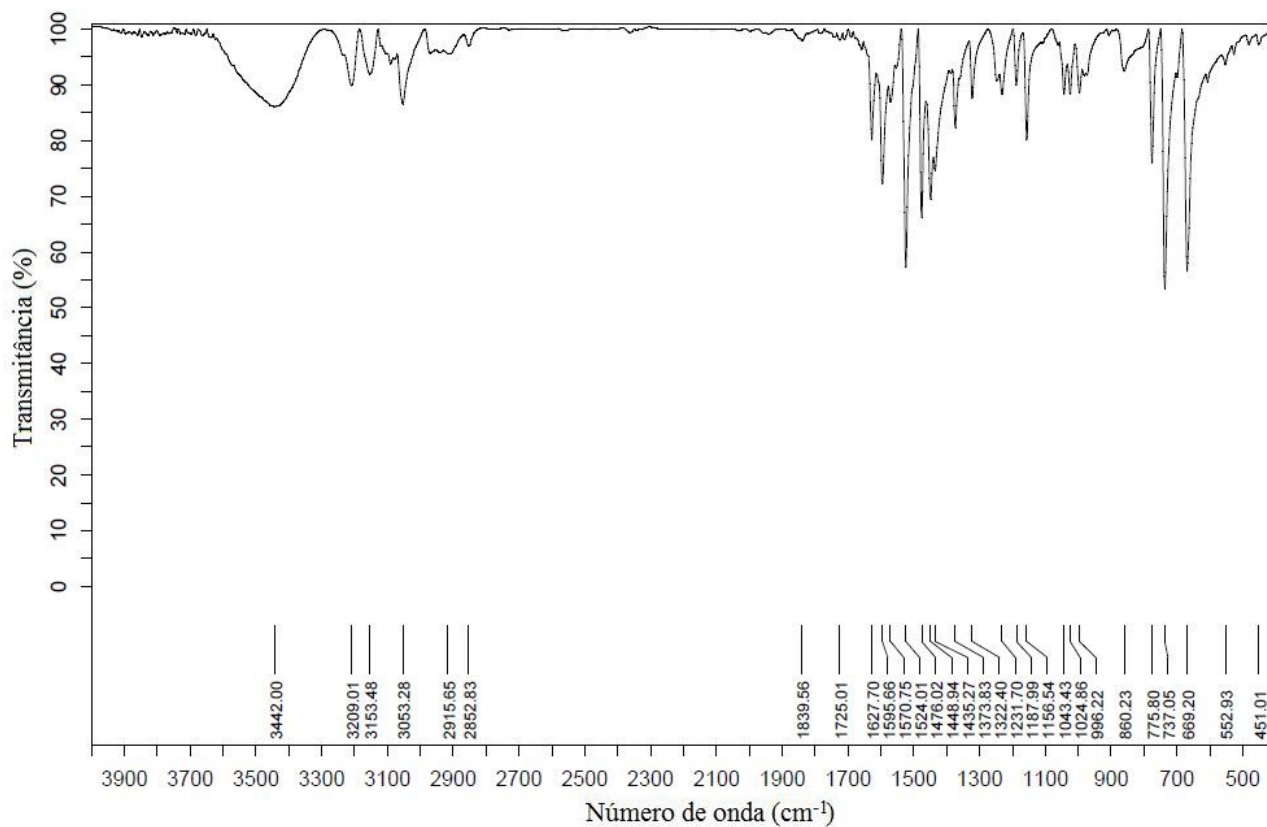


Figura A.10. Espectro de infravermelho do {(PyH)₃[dmpTeI₂(μ-I₂)₂TeI₂dmp]}(I₃) (**10**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

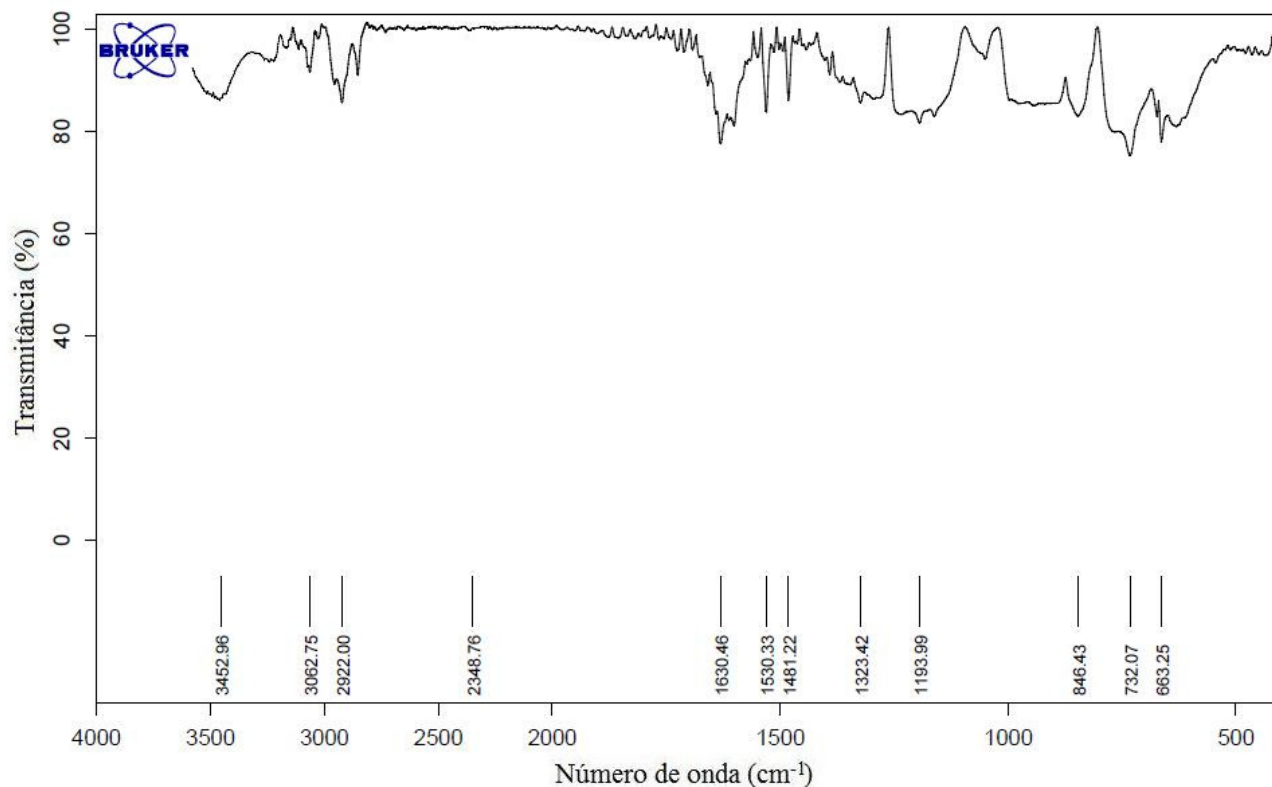


Figura A.11. Espectro de infravermelho do [(mesTeI)₂(mesTeI₃)] (**11**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

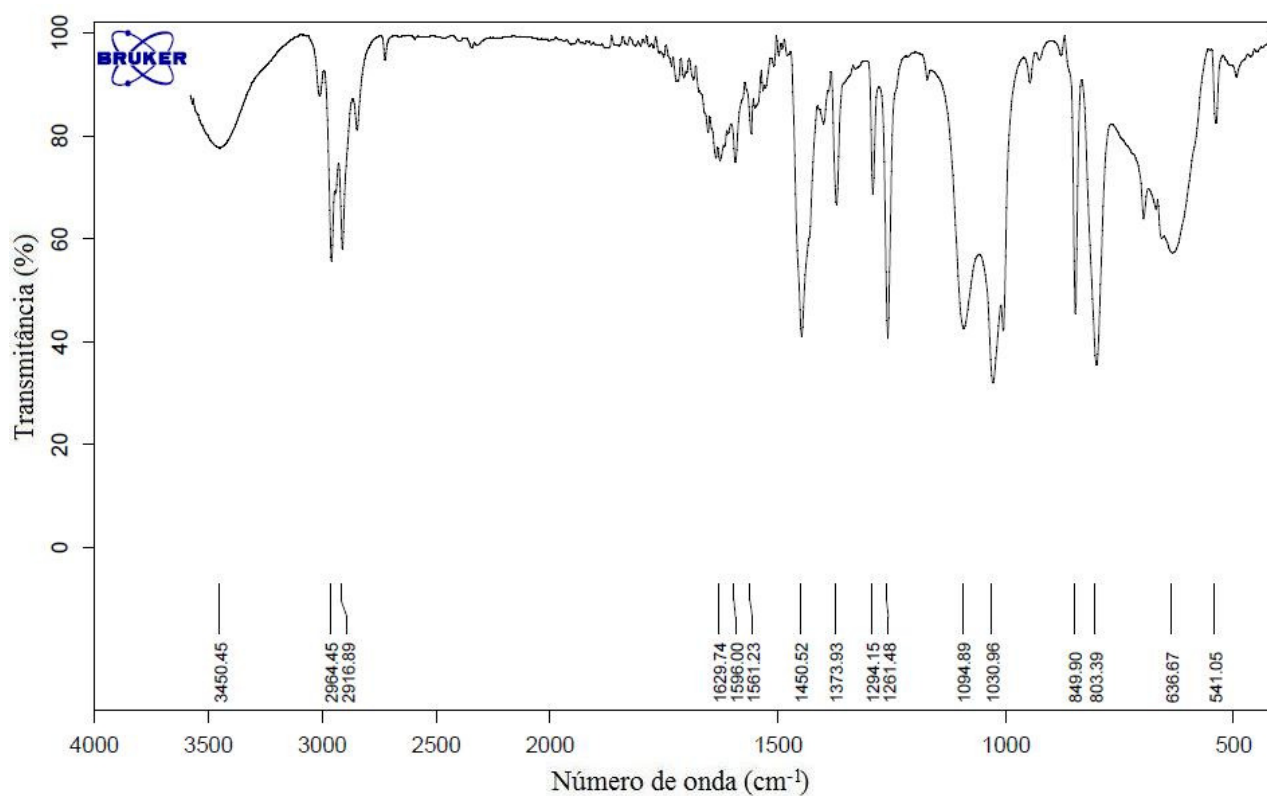


Figura A.12. Espectro de infravermelho do [(mes)₂Te-Te(I)mes] (**12**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

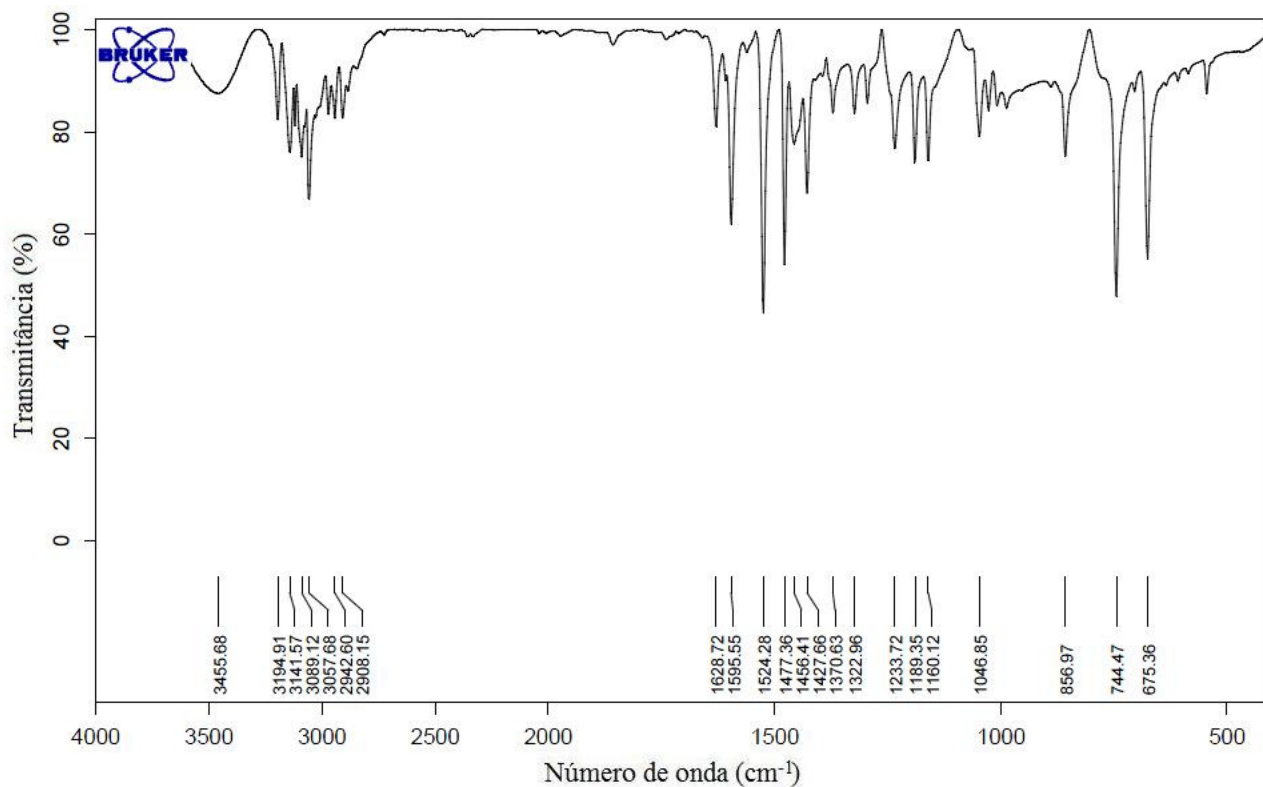


Figura A.13. Espectro de infravermelho do $\{(\text{PyH})_3[\text{mesTeI}_3(\mu\text{-I})\text{TeI}_3\text{mes}](\text{I}_3)_2\}$ (**13**) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

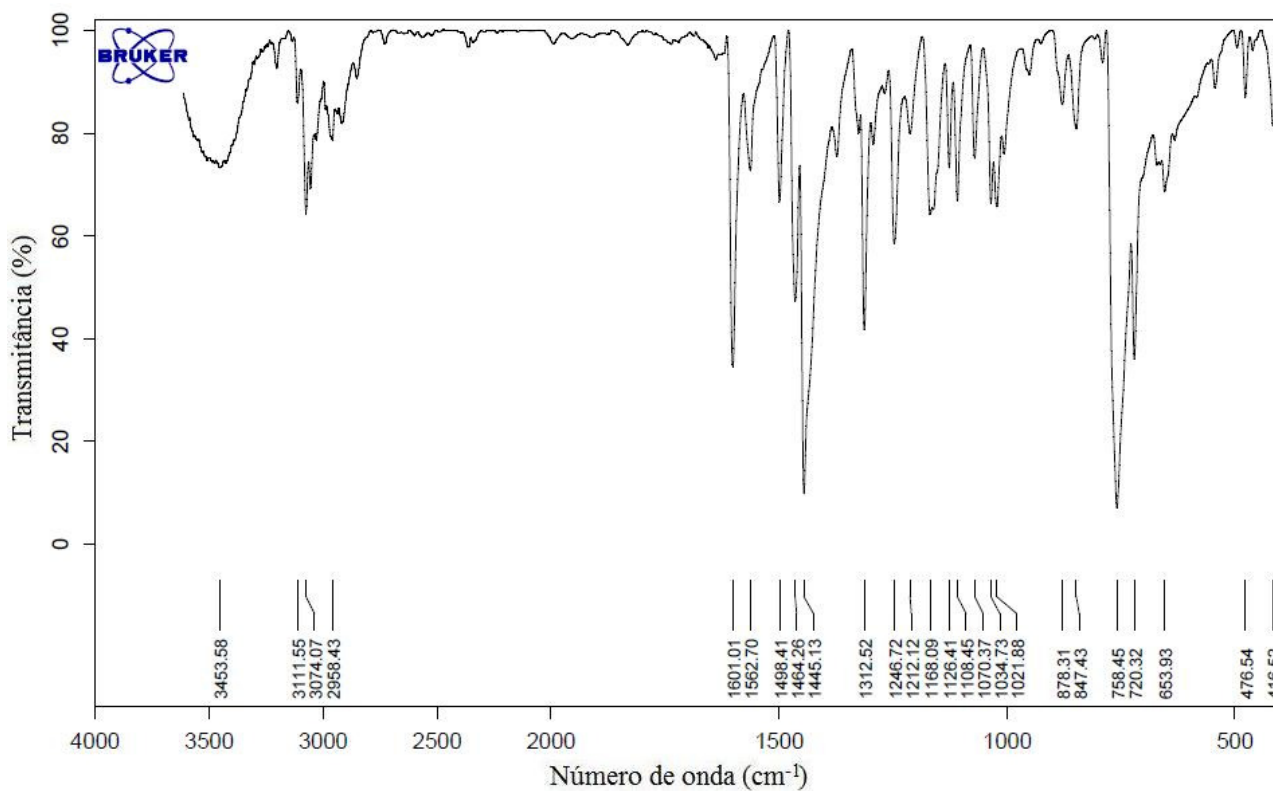


Figura A.14. Espectro de infravermelho do $\{[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{mesTeI}_2(\mu\text{-I}_2)\text{TeI}_2\text{mes}](\text{I}_3)\} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**14**) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

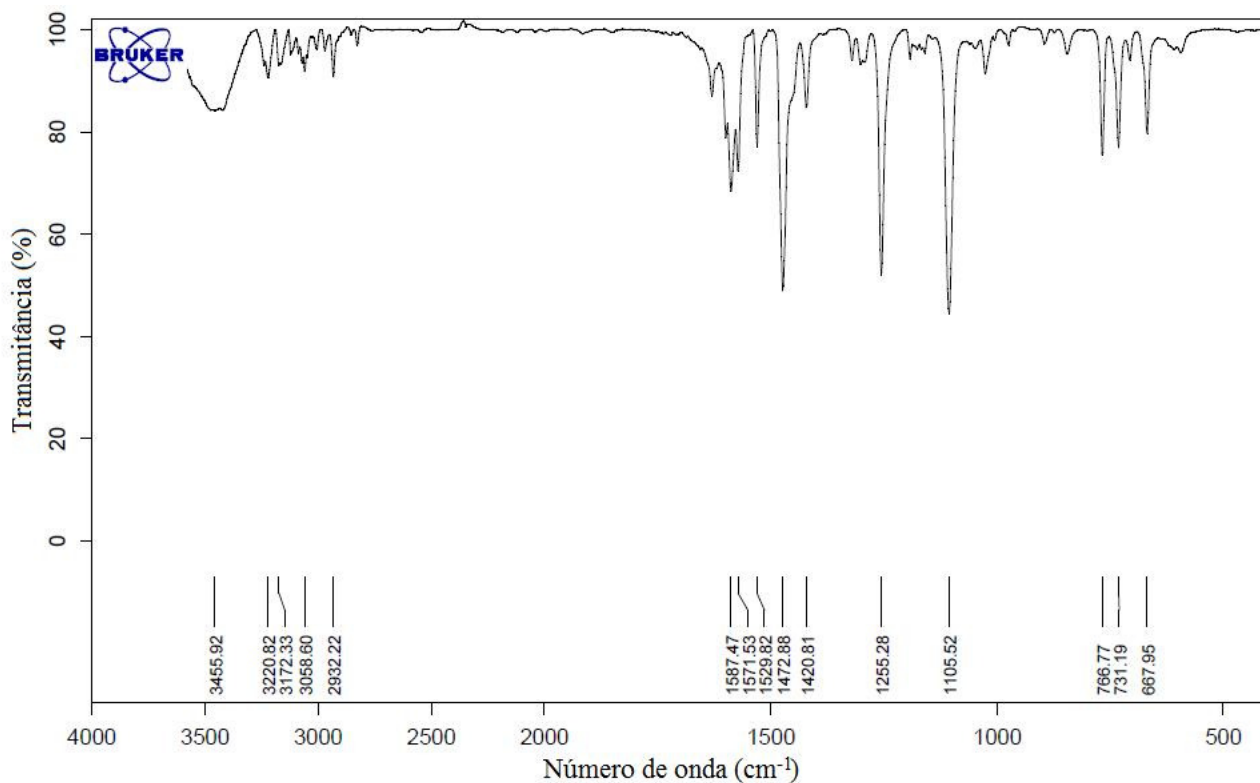


Figura A.15. Espectro de infravermelho do [dntpTe-Te(I₂)dntp] (**15**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

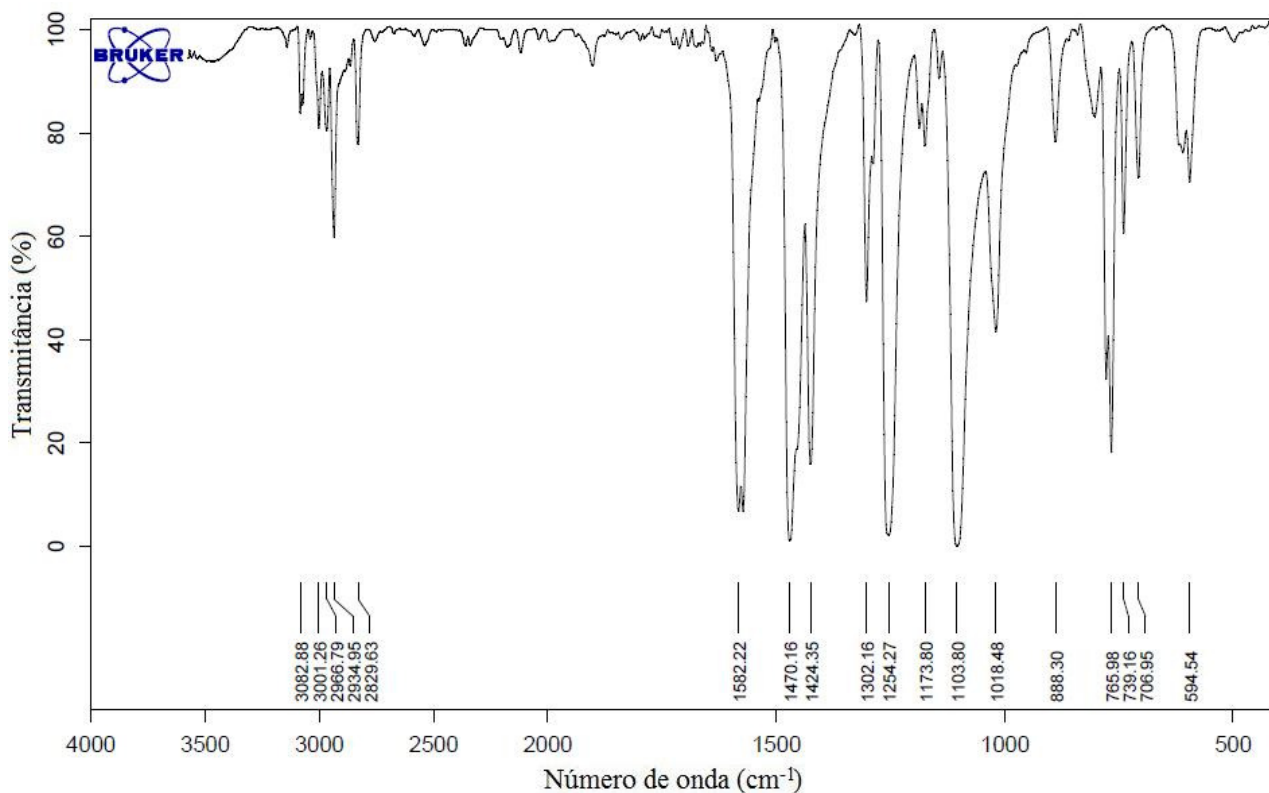


Figura A. 16. Espectro de infravermelho do [dntpTe-Te(Br₂)dntp] (**16**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

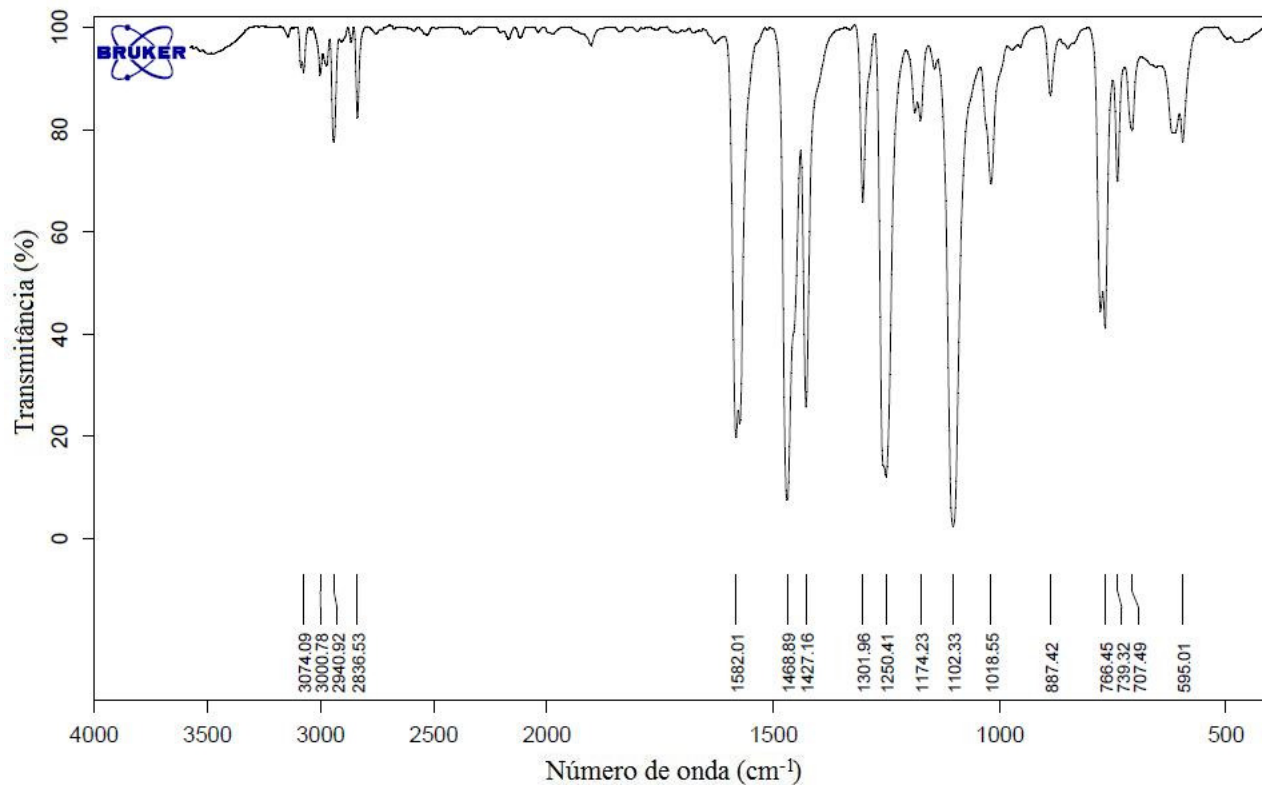


Figura A. 17. Espectro de infravermelho do [dntpTe-Te(Cl₂)dntp] (**17**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

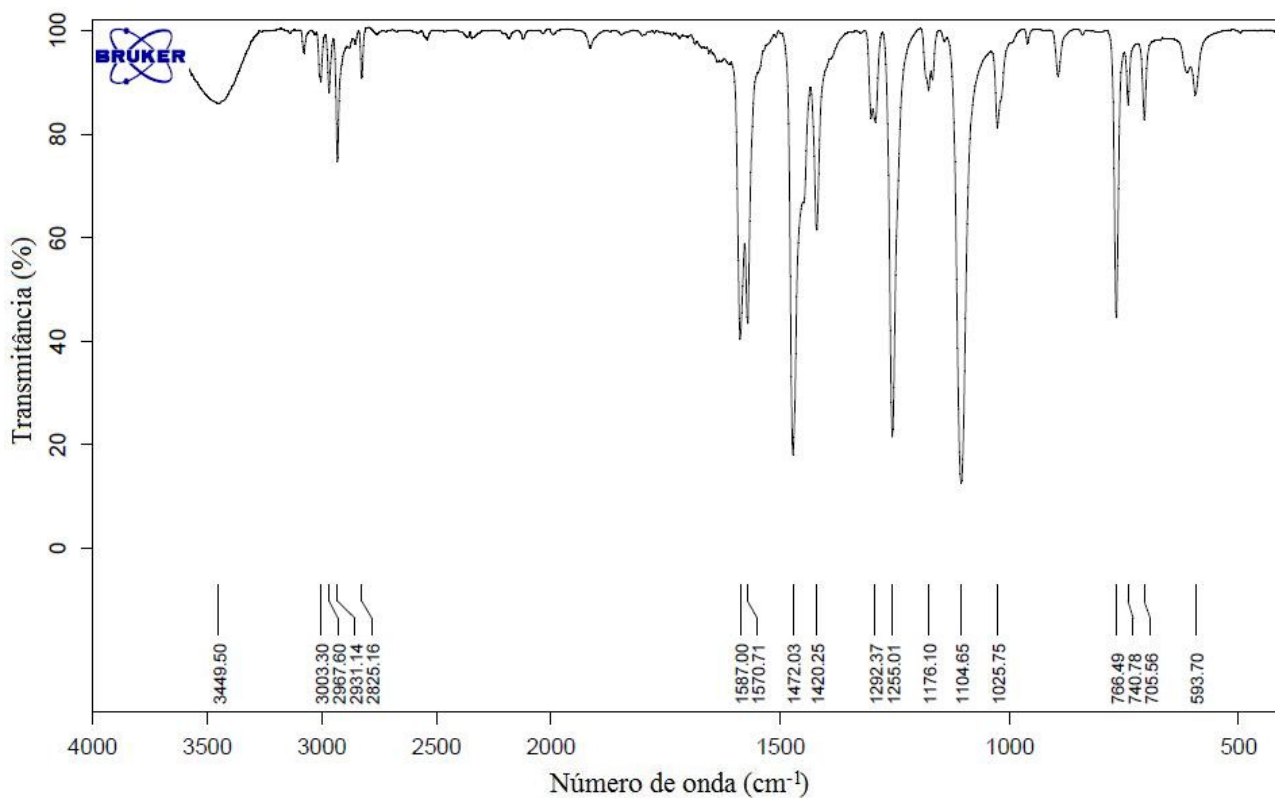


Figura A. 18. Espectro de infravermelho do [dntpTe(I)I₂] (**18**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

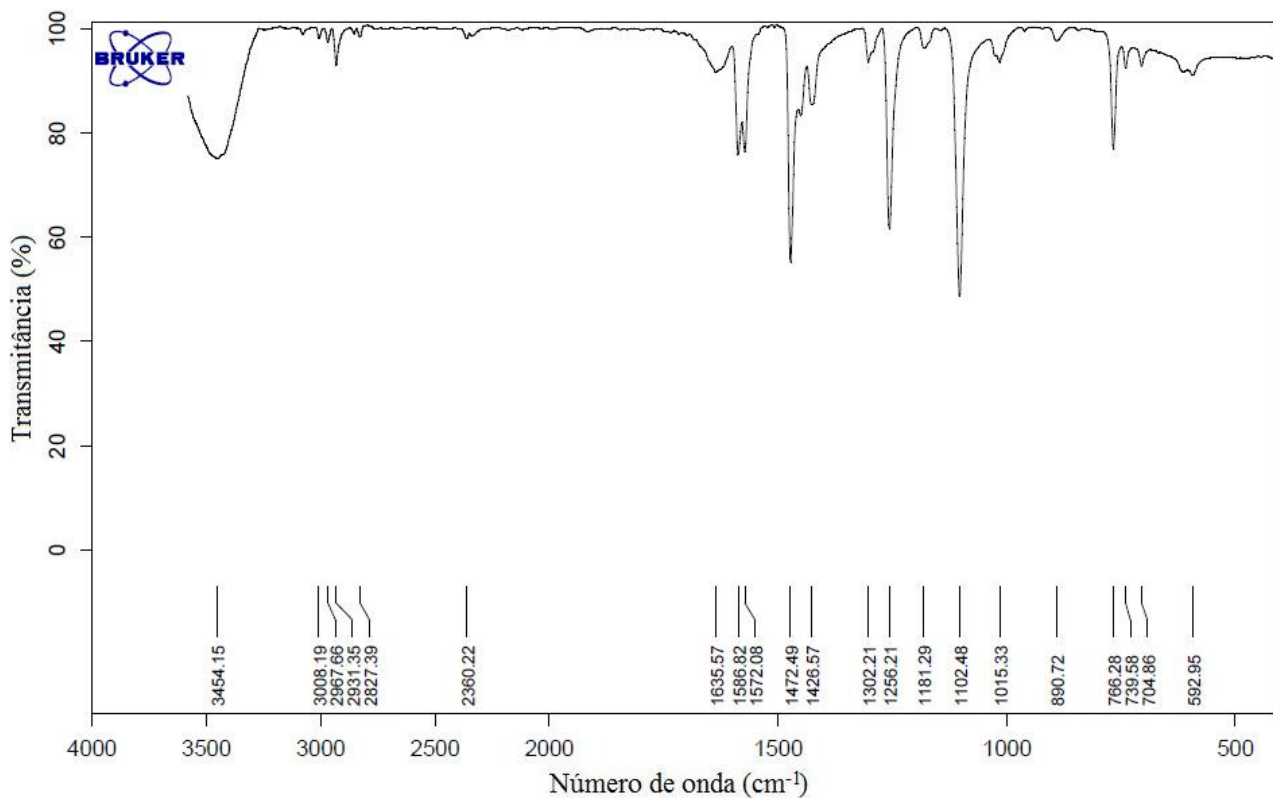


Figura A. 19. Espectro de infravermelho do [dntp₂Te-Tedntp₂][Te₄I₁₄] (**19**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

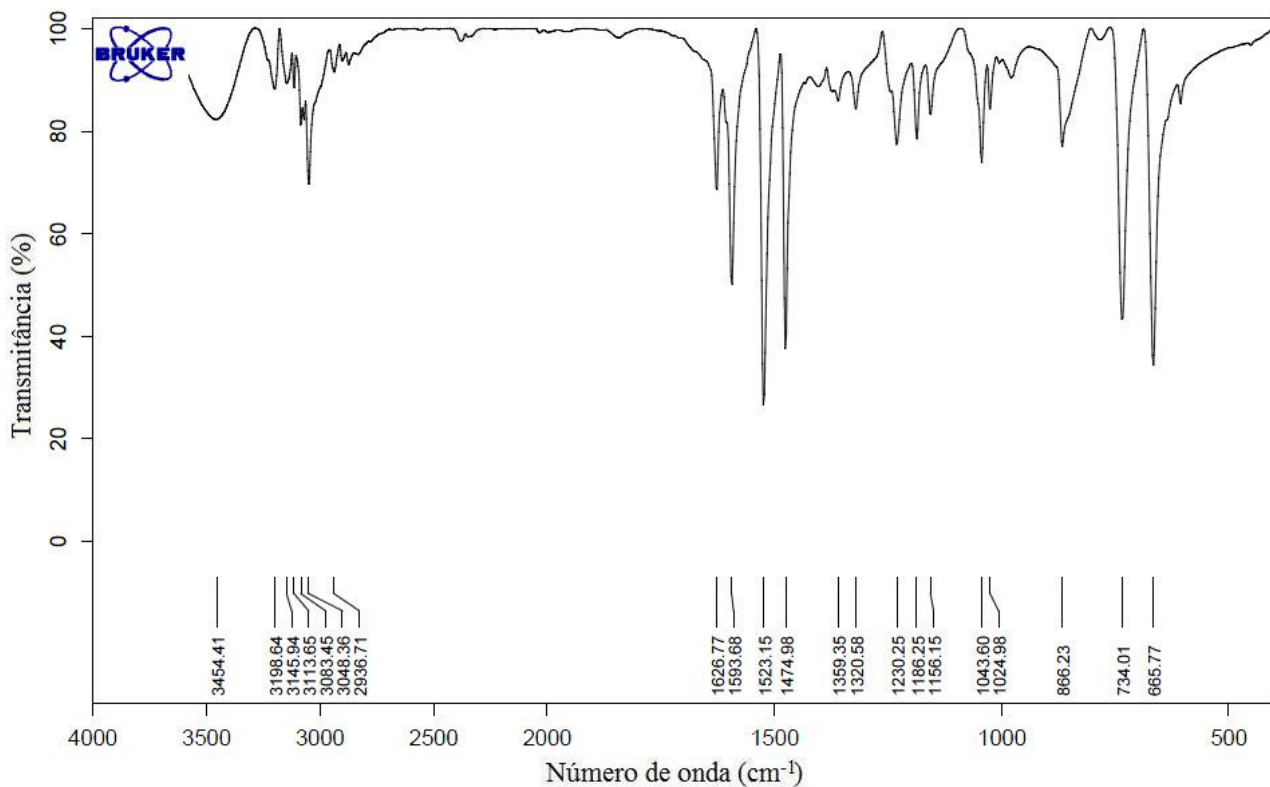


Figura A. 20. Espectro de infravermelho do {(PyH)[PhTeI₄]}₂ (**20**) na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

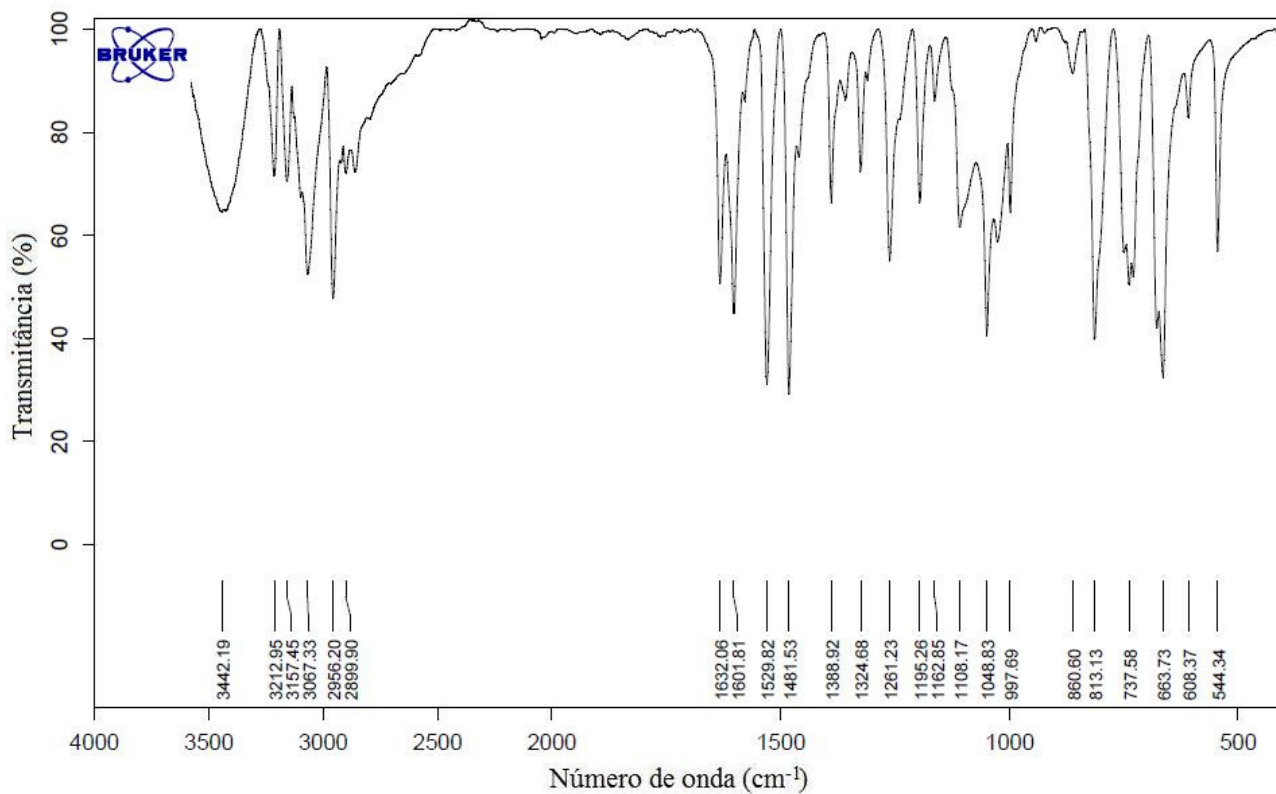


Figura A. 21. Espectro de infravermelho do $\{(\text{PyH})[p\text{-tbuC}_6\text{H}_4\text{TeI}_4]_2\} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**21**) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

ANEXO II
ARTIGOS PUBLICADOS

Uncommon assembling of organotellurium iodides: Synthesis and X-ray characterization of $[\text{mesTeI}(\mu\text{-I})_2(\text{TeImes})_2]_n$, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_4[\text{mesTeI}_2]_2(\text{I}_3)_2$ and $\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3[(\text{mesTeI}_3)(\mu\text{-I}^-)(\text{TeI}_3\text{mes})](\text{I}_3)_2\}_n$ (mes = 2,4,6-trimethylphenyl)

Eliandro Faoro, Gelson Manzoni de Oliveira *, Ernesto Schulz Lang *

LMI, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil

Received 31 July 2006; received in revised form 21 September 2006; accepted 21 September 2006

Available online 29 September 2006

Abstract

(MesTe)₂ (mes = 2,4,6-trimethylphenyl) reacts with iodine in the presence of KI to give $[\text{mesTeI}(\mu\text{-I})_2(\text{TeImes})_2]_n$ (**1**). If pyridinium iodide and two or five equivalents of I₂ are added to the mixture (mesTe)₂/iodine, then (C₅H₆N)₄[mesTeI₂]₂(I₃)₂ (**2**) and {(C₅H₆N)₃[(mesTeI₃)(μ-I⁻)(TeI₃mes)](I₃)₂}_n (**3**) are produced in good yields. Compounds **1**, **2** and **3** are atypical structured organotellurium iodides, attaining interionic I₃⁻ ··· I–Te⁻, N⁺–H ··· I–Te⁻ and N⁺–H ··· I₃⁻ secondary interactions. Complex **2** form single dimers, **1** and **3** assemble onedimensional, polymeric chains. In the neutral compound **1** tellurium occurs in the oxidation states +2 and +4. Besides the occurrence of charge transfer (CT) systems associated to the I₃⁻ ions, the charge delocalization in compound **3** suggests further the existence of an inner CT system within the iodine atoms I(3), I(4) and I(5).

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Organotellurium iodides; Mixed valence complexes of tellurium; Polymeric organotellurium iodides

1. Introduction

Recently we have described the preparation of the new T-shaped organotellurium(II) dihalides (PyH)[mesTeI₂], (PyH)[mesTeIBr] and (PyH)[mesTeICl] (Py = pyridine), starting from (mesTe)₂ and inserting two different halogen atoms on tellurium [1]. The anions [mesTeI₂]⁻ and [mesTeIBr]⁻ are assembled as dimers by reciprocal, secondary Te ··· X interactions, linked also to the pyridinium cations through μ-NH ··· X bonding; the anion [mesTeICl]⁻ do not interact with neighboring anionic moieties, but attains also secondary NH ··· Cl bonding. Te ··· π-aryl interactions have not been detected, differently of earlier reported organochalcogen halides of tellurium^{II}[2]. The synthesis and the X-ray characterization of the series (PyH)[mesT-

eBr₂], (PyH)[mesTeClBr] and (PyH)[mesTeCl₂] were also further reported [3], but these compounds do not reproduce the assembling of the above mentioned parent dihalides, e. g., there is no dimeric association of the anions. Nevertheless, the secondary NH ··· X bonds of the anionic moieties toward the pyridinium cations are also evident. Both compound series have in common the fact that they have been prepared by addition of the stoichiometric amounts of pyridinium halides (PyH)X (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) to the respective intermediary mesTeX (X = Cl, Br, I), last obtained by direct reaction of (mesTe)₂ with chlorine, bromine and resublimated iodine.

Since the chemistry of organochalcogen halides – particularly that of organotellurium iodides – becomes more and more interesting and attractive, we have developed new experimental routes to reach compounds with innovative architectural designs and, possibly, also with pharmacological applications. It is well known that compounds of tellurium have been abundantly explored in the medicine as

* Corresponding authors. Tel.: +55 55 3220 8757; fax: +55 55 3220 8031 (G.M. de Oliveira).

E-mail address: manzoni@quimica.ufsm.br (G.M. de Oliveira).

drugs for a wide range of diseases [4–6]; on the other side, iodine-125 and iodine-131 are very important in the radiotherapy, as well as radioactive tracers in diagnostic techniques of nuclear medicine [7].

If the reaction milieu – in the synthesis of the two series of compounds described in the begin of this report – is anyway disturbed by using appropriated reagents, the final products can be essentially different, structurally as well as chemically. We report now on the effects of these controlled “disturbances” on the intermediary **mesTeI** and the structural characterization of the new organotellurium iodides $[\text{mesTeI}(\mu\text{-I})_2(\text{TeImes})_2]_n$ (**1**), $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_4[\text{mesTeI}_2]_2(\text{I}_3)_2$ (**2**) and $\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3[(\text{mesTeI}_3)(\mu\text{-I}^-)(\text{TeI}_3\text{mes})](\text{I}_3)_2\}_n$ (**3**). All the three complexes show unusual compositions and configurations: **2** (Te^{II}) and **3** (Te^{IV}) attain secondary, interanionic $\text{I}_3^- \cdots \text{I}^--\text{Te}^-$ bonds and $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{I}^--\text{Te}^-$ interactions; $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{I}_3^-$ contacts are present only in **3**. Complex **2** form single dimers, but **1** and **3** assemble onedimensional, polymeric chains. The neutral complex $[\text{mesTeI}(\mu\text{-I})_2(\text{TeImes})_2]_n$ (**1**) represents one specific example of organochalcogen halides with the chalcogen atoms presenting mixed valence states – Te^{II} and Te^{IV} – in the same molecule.

2. Experimental

All manipulations were conducted under argon by use of standard Schlenk techniques. The solvents were dried (toluene with sodium/benzophenone, CH_2Cl_2 with CaCl_2) and distilled before use.

2.1. $[\text{mesTeI}(\mu\text{-I})_2(\text{TeImes})_2]_n$ (**1**)

To a solution of $(\text{mesTe})_2$ (0.148 g, 0.3 mmol) in 5 ml of toluene, 0.077 g (0.3 mmol) of resublimated iodine were added. The color of the solution turned blue (formation of the intermediary **mesTeI**). To this mixture KI (0.050 g, 0.3 mmol) was added as seed crystal (the alternative addition of 0.3 mmol of CsI or CsCl do not change the end results). After 5 h stirring the solution was concentrated and allowed to recrystallize at -18°C .

Properties: air stable, cubic blue crystals. $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{I}_5\text{Te}_3$ (1374.83). Yield: 90.0% based on $(\text{mesTe})_2$; Melting point: $159.9\text{--}161.2^\circ\text{C}$. C, H, N-analysis, Found: C, 23.49; H, 2.55; N, 0.00. Calc.: C, 23.59; H, 2.42; N, 0.00%.

IR (KBr): 2961.8 $[\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}]$, 2908.8 $[\nu(\text{C-H})_{\text{me}}]$, 1588.2 $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1436.1 $[\delta(\text{C-C-H})]$, 848.6 cm^{-1} $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C-C-H})_{\text{mes.}}]$.

2.2. $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_4[\text{mesTeI}_2]_2(\text{I}_3)_2$ (**2**), $\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3[(\text{mesTeI}_3)(\mu\text{-I}^-)(\text{TeI}_3\text{mes})](\text{I}_3)_2\}_n$ (**3**)

To a solution of $(\text{mesTe})_2$ (0.148 g, 0.3 mmol) in 5 ml of toluene, 0.077 g (0.3 mmol) of resublimated iodine were added. The color of the solution turned immediately blue. After addition of pyridinium iodide (0.096 g, 0.6 mmol) the

system was stirred for 2 h and a red precipitate of $(\text{PyH})\text{-}[\text{mesTeI}_2]$ (**1**) was formed. At this point the addition of two and five equivalents of I_2 (0.6 and 1.5 mmol) leads to the formation of **2** and **3**, respectively. After 1/2 h stirring the products (red precipitates) were filtered and dissolved in CH_2Cl_2 . Monocrystals of **2** and **3** were obtained by recrystallization in CH_2Cl_2 at -18°C .

$(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_4[\text{mesTeI}_2]_2(\text{I}_3)_2$ (**2**): hygroscopic, rectangular black crystals. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{I}_5\text{N}_2\text{Te}$ (1041.49). Yield: 90.0% based on $(\text{mesTe})_2$; Melting point: $152.8\text{--}154.2^\circ\text{C}$. C, H, N-analysis, Found: C, 21.54; H, 2.46; N, 2.89. Calc.: C, 21.91; H, 2.23; N, 2.69%.

IR (KBr): 3198.5, 3142.3 $[\nu(\text{N-H})]$, 3052.5 $[\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}]$, 2961.8 $[\nu(\text{C-H})_{\text{me}}]$, 1626.5 $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1593.6 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 1522.9 $[\delta(\text{C-C-H})]$, 1475.0 $[\delta(\text{C-N-H})]$, 856.5 $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C-C-H})_{\text{mes.}}]$, 736.2, 666.6 cm^{-1} $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C-C-H})_{\text{pyr.}}]$.

$\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3[(\text{mesTeI}_3)(\mu\text{-I}^-)(\text{TeI}_3\text{mes})](\text{I}_3)_2\}_n$ (**3**): hygroscopic, rectangular black crystals. $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{I}_{13}\text{N}_3\text{Te}_2$ (2383.58). Yield: 88.0% based on $(\text{mesTe})_2$; Melting point: $143.8\text{--}145.5^\circ\text{C}$. C, H, N-analysis, Found: C, 15.75; H, 1.95; N, 2.05. Calc.: C, 16.63; H, 1.69; N, 1.76%.

IR (KBr): 3215.0 $[\nu(\text{N-H})]$, 3152.4 $[\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}]$, 3057.2 $[\nu(\text{C-H})_{\text{me}}]$, 1627.7 $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1595.0 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 1524.1 $[\delta(\text{C-C-H})]$, 1475.7 $[\delta(\text{C-N-H})]$, 837.4 $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C-C-H})_{\text{mes.}}]$, 726.5, 662.3 cm^{-1} $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C-C-H})_{\text{pyr.}}]$.

2.3. Crystallography

Single crystals fixed on a glass fiber were used for the X-ray data collection. Data were collected with a Bruker APEX II CCD area-detector diffractometer and graphite-monochromatized $\text{Mo K}\alpha$ radiation. Computing data reduction and absorption correction [8]. The structures of $[\text{mesTeI}(\mu\text{-I})_2(\text{TeImes})_2]_n$ (**1**), $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_4[\text{mesTeI}_2]_2(\text{I}_3)_2$ (**2**) and $\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3[(\text{mesTeI}_3)(\mu\text{-I}^-)(\text{TeI}_3\text{mes})](\text{I}_3)_2\}_n$ (**3**) were solved by direct methods [9] and refined on F^2 with anisotropic temperature parameters for all non H atoms [10]. H atoms of the mesityl groups were positioned geometrically ($\text{C-H} = 0.93 \text{ \AA}$ for Csp^2 atoms) and treated as riding on their respective C atoms, with $U_{\text{iso}}(\text{H})$ values set at $1.2U_{\text{eq}}\text{Csp}^2$. The hydrogen atom (N-H) of the pyridonium ion was located in a difference-Fourier map and refined isotropically. The crystallographic parameters and details of data collection and refinement are given in Table 1.

3. Results and discussion

Crystal data and experimental conditions are given in Table 1. Selected bond distances and angles of $[\text{mesTeI}(\mu\text{-I})_2(\text{TeImes})_2]_n$ (**1**), $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_4[\text{mesTeI}_2]_2(\text{I}_3)_2$ (**2**) and $\{(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_3[(\text{mesTeI}_3)(\mu\text{-I}^-)(\text{TeI}_3\text{mes})](\text{I}_3)_2\}_n$ (**3**) are listed in Tables 2–4, with dashed lines representing the secondary bonds. Fig. 1 represents the unidimensional assembling of complex **1** in the *ab* plane; Fig. 2 shows the dimeric association of **2**. Fig. 3 displays the asymmetric unit of **3**, with the secondary interactions and charge delocalization in dashed

Table 1
Crystal data and structure refinement for **1**, **2** and **3**

	1	2	3
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₃ I ₅ Te ₃	C ₁₉ H ₂₃ I ₅ N ₂ Te	C ₃₃ H ₄₀ I ₁₃ N ₃ Te ₂
Formula weight	1374.83	1041.49	2383.58
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Radiation, λ (Å)	Mo K α , 0.71	Mo K α , 0.71	Mo K α , 0.71
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions			
<i>a</i> (Å)	8.1642(2)	8.4019(4)	16.2880(2)
<i>b</i> (Å)	28.5166(9)	8.6610(4)	17.4708(2)
<i>c</i> (Å)	16.0723(5)	21.2534(1)	21.1867(3)
α (°)	90	86.979(2)	90
β (°)	103.721(2)	89.221(2)	107.567(6)
γ (°)	90	63.966(1)	90
<i>V</i> (Å ³)	3635.09(18)	1387.65(12)	5747.82(12)
<i>Z</i>	4	2	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	6.653	6.642	8.022
Crystal size (mm)	0.06 × 0.06 × 0.23	0.07 × 0.15 × 0.25	0.10 × 0.11 × 0.43
<i>F</i> (000)	2464	936	4208
θ Range (°)	1.43–28.33	0.96–30.59	1.31–30.14
Index ranges	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 8, −37 ≤ <i>k</i> ≤ 38, −21 ≤ <i>l</i> ≤ 18	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, −12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, −27 ≤ <i>l</i> ≤ 30	−22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, −24 ≤ <i>k</i> ≤ 23, −29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflections collected	25937	24062	122702
Reflections unique	8989 [<i>R</i> _{int} = 0.0242]	8493 [<i>R</i> _{int} = 0.0208]	16887 [<i>R</i> _{int} = 0.0477]
Absorption correction	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
Maximum and minimum transmission	1.00 and 0.64	1.00 and 0.67	1.00 and 0.47
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	8989/0/316	8493/0/244	16887/0/460
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.093	1.023	1.135
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0279; <i>wR</i> ₂ = 0.0675	<i>R</i> ₁ = 0.0403; <i>wR</i> ₂ = 0.1362	<i>R</i> ₁ = 0.0534; <i>wR</i> ₂ = 0.1486
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0418; <i>wR</i> ₂ = 0.0807	<i>R</i> ₁ = 0.0626; <i>wR</i> ₂ = 0.1551	<i>R</i> ₁ = 0.1204; <i>wR</i> ₂ = 0.2028
Largest difference in peak and hole (e Å ⁻³)	0.985 and −0.812	1.226 and −2.239	2.382 and −1.997

Table 2
Selected bond lengths [Å] and angles [°] for [mesTeI(μ -I)₂(TeImes)₂]_{*n*} (**1**)

Bond lengths		Bond angles	
C(11)–Te(1)	2.139(0)	I(1)–Te(1)–I(2)	172.85(2)
Te(1)–I(1)	2.794(7)	I(2)–Te(3)–I(5)	173.48(0)
Te(1)–I(2)	3.148(7)	Te(1)–I(2)–Te(3)	99.94 (1)
Te(1)–I(3)	2.924(6)	Te(1)–I(2)–Te(2)′	101.51(0)
C(21)–Te(2)	2.121(0)	Te(1)–I(3)–Te(2)	172.52(2)
Te(2)–I(3)	3.063(7)	I(4)–Te(2)–I(2)″	175.33(1)
Te(2)–I(4)	2.752(7)	C(11)–Te(1)–I(1)	90.73(1)
Te(2)′–I(2)	3.297(0)	C(11)–Te(1)–I(2)	84.84(1)
C(31)–Te(3)	2.130(6)	C(11)–Te(1)–I(3)	113.44(1)
Te(3)–I(2)	3.340(0)	C(21)–Te(2)–I(3)	116.33(1)
Te(3)–I(5)	2.751(8)	C(21)–Te(2)–I(4)	94.04(1)
		C(31)–Te(3)–I(2)	82.49(1)
		C(31)–Te(3)–I(5)	91.64(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (′) = −1 + *x*, *y*, *z*; (″) = 1 + *x*, *y*, *z*.

lines. Fig. 4 exhibits the polymerization of **3** in the *ab* plane. In the polymeric assembling of [mesTeI(μ -I)₂(TeImes)₂]_{*n*} (**1**, Fig. 1) the I(2) atom attains a triple bridge function, linking Te(1) {Te(1)–I(2) = 3.148(7)}, Te(2) {Te(2)′–I(2) = 3.297(0)} and Te(3) {Te(3)–I(2) = 3.340(0) Å}. The μ_2 -I(3) distances I(3)–Te(1) and I(3)–Te(2) are 2.924(6) and 3.063(7) Å respectively. The Te(3)–I(2) {3.340(0)} and Te(3)–I(5) {2.751(8) Å} distances show that [mesTeI(μ -I)₂(TeImes)₂]_{*n*} (**1**) formally can be viewed as Te^{IV}

moieties {Te(1) and Te(2)} linked to Te^{II} groups {Te(3)}, e.g., the tellurium atoms attain mixed valence states in the same molecule, a very rare occurrence form of organochalcogen halides [11,12]. In addition, such clear molecular association between [mesTeI₃] and [mesTeI] moieties has not yet been reported in the solid state.

The complex salt (C₅H₆N)₄[mesTeI₂]₂(I₃)₂ (**2**) exhibits atypical secondary interactions – through iodine atoms – between the anions I₃[−] and [mesTeI₂][−]. These twofold negatively charged units are combined in dimers through reciprocal Te(1)⋯I(1) interactions {3.924(3) Å}, with the I(1)/I(1)′ and I(2)/I(2)′ atoms fulfilling the charge balance

Table 3
Selected bond lengths [Å] and angles [°] for (C₅H₆N)₄[mesTeI₂]₂(I₃)₂ (**2**)

Bond lengths		Bond angles	
C(11)–Te(1)	2.130(5)	C(11)–Te(1)–I(1)	89.14(1)
Te(1)–I(1)	2.919(6)	C(11)–Te(1)–I(2)	89.81(1)
Te(1)–I(2)	2.974(6)	I(1)–Te(1)–I(2)	178.90(2)
I(2)⋯I(3)	3.659(4)	Te(1)–I(2)⋯I(3)	146.86(2)
I(3)–I(4)	2.896(8)	I(3)–I(4)–I(5)	179.45 (2)
I(4)–I(5)	3.006(8)	I(1)⋯H(31)′–N(31)′	133.82(1)
Te(1)⋯I(1)′	3.924(3)	I(2)⋯H(21)–N(21)	144.80(2)
I(1)⋯H(31)′	3.158(2)		
I(2)⋯H(21)	2.904(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (′) = −*x*, 1 − *y*, −*z*.

Table 4
Selected bond lengths [Å] and angles [°] for $\{(C_5H_6N)_3[(\mu-I)(TeI_3mes)](I_3)_2\}_n$ (**3**)

Bond lengths		Bond angles	
C(11)–Te(1)	2.147(8)	C(11)–Te(1)–I(1)	89.2(2)
Te(1)–I(1)	2.884(10)	C(11)–Te(1)–I(2)	91.2(2)
Te(1)–I(2)	2.956(10)	C(11)–Te(1)–I(3)	116.2(2)
I(1)···I(8)	3.675(12)	C(11)–Te(1)···I(5)''	156.59(1)
I(8)–I(9)	2.856(11)	I(1)···I(8)–I(9)	167.12(2)
I(9)–I(10)	2.982(12)	Te(1)–I(3)–I(4)	172.53(3)
Te(1)–I(3)	2.826(9)	I(3)–I(4)–I(5)	95.87(3)
I(3)–I(4)	3.100(10)	C(21)–Te(2)–I(5)	116.9(2)
I(4)–I(5)	3.097(9)	C(21)–Te(2)–I(6)	89.1(2)
C(21)–Te(2)	2.149(4)	C(21)–Te(2)–I(7)	90.1(2)
Te(2)–I(5)	2.833(9)	C(21)–Te(2)···I(3)'	155.80(1)
Te(2)–I(6)	2.873(10)	Te(2)–I(5)–I(4)	171.77(3)
Te(2)–I(7)	2.974(11)	I(6)···I(11)–I(12)	165.48(1)
I(6)···I(11)	3.618(12)	N(31)–H(31)···I(13)	126.76(2)
I(11)–I(12)	2.865(12)	N(41)–H(41)···I(7)	133.04(2)
I(12)–I(13)	2.961(12)	N(51)–H(51)···I(10)	134.79(2)
Te(1)···I(5)''	3.922(7)	I(8)–I(9)–I(10)	179.20(1)
I(3)···Te(2)''	3.940(7)	I(11)–I(12)–I(13)	178.97(1)
H(31)···I(13)	3.279(6)		
H(41)···I(7)	3.150(2)		
H(51)···I(10)	3.265(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$; (") = $-x, -0.5 + y, 0.5 - z$.

by means of four $N^+-H \cdots I$ bonding $\{N-H(31) \cdots I(1) = 3.158(2), N-H(21) \cdots I(2) = 2.904(2) \text{ \AA}\}$, as shown in Fig. 2. The structure of $\{(C_5H_6N)_3(\mu-I)(TeI_3mes)](I_3)_2\}_n$ (**3**) has also not yet been described. The complex asymmetric unit is assembled formally by the association of two $mes-TeI_3$ moieties through an iodide ion. The charge delocalization, also represented in Fig. 3, is suggested by the equivalence of the bond distances $I(3)–I(4)$ $\{3.100(10)\}$ and $I(4)–I(5)$ $\{3.097(9) \text{ \AA}\}$. Also hier interanionic $I_3^- \cdots I-Te^-$ bonding and $N^+-H \cdots I-Te^-$ interactions take place, besides $N^+-H \cdots I_3^-$ effective contacts. The asymmetric units represented in Fig. 3 attain the complex polymeric, unidimensional structure shown in Fig. 4: each $(C_5H_6N)_3(\mu-I)(TeI_3mes)](I_3)_2$ unit is linked to the half of two facing

ones through reciprocal $Te–I$ secondary interactions $\{Te(1) \cdots I(5)'' = 3.922(7), Te(2)'' \cdots I(3) = 3.940(7) \text{ \AA}$, see Fig. 4}, achieving a zigzag polymeric assembling of centrosymmetric dimers connected along the chain through iodine bridges. The presence, in **2** and **3**, of linear chains of I_3^- anions $\{2: I(3)–I(4)–I(5) = 179.45(2)^\circ; 3: I(8)–I(9)–I(10) = 179.20(1)^\circ, I(11)–I(12)–I(13) = 178.97(1)^\circ\}$ allows their classification as charge-transfer (CT) compounds, since the charge-transfer effect is associated with this anionic iodine species. Although we have not experimentally confirmed, in compound **3** a CT system probably is present also within the iodine atoms $I(3), I(4)$ and $I(5)$, as consequence (or perhaps as cause) of the charge delocalization.

Recently we have reported some new examples of simultaneous occurrence of secondary $Te \cdots I$ and $I \cdots I$ interactions: in the complex salts $(Et_4N)[PhTeI_4]$ and $(Et_4N)-[(\beta\text{-naphthyl})TeI_4]$ [13], only anionic interactions of the types $Te \cdots I$ and $I \cdots I$ take place, cation–anion effective contacts do not occur. For each case the secondary bonds keep the anionic moieties in a whole supramolecular gathering, being also able to assure an octahedral coordination to the tellurium atoms. The well known sequence of $[(\beta\text{-naphthyl})TeI_4]^-$ dimers – through reciprocal $Te \cdots I$ interactions – connected in chains by means of $I \cdots I$ bonding had been already found in the supramolecular lattice of $(\alpha\text{-naphthyl})TeI_3$ [14]. Further examples of interesting anion–anion and polymeric associations through $Te \cdots I$ and $I \cdots I$ interactions offer the lattices of $[p\text{-CH}_3O(C_6H_4)Te(etu)] [p\text{-CH}_3O(C_6H_4)TeI_4]$ ($etu = \text{ethylenethiourea}$) and $[RTeI_3(\mu-I)Te(tu)R]$ $\{R = p\text{-PhO}(C_6H_4); tu = \text{thiourea}\}$, recently described [15]. Typical “three center–four electron” bonds, i.e. triiodide like bonding involving $Se \cdots I$ and $I \cdots I$ interactions have also been shown by du Mont and co-workers [16] in solid $\{[C_5H_{10}N_2-Se]_2^{2+} \cdot 2I_3^- \cdot C_5H_{10}N_2-Se - I_2\}$.

It is well known that the heavier halogens, particularly I_2 , tend to form oligomeric catenated polyanions which can assume a wide range of structural designs [17]. Polyiodides such as I_3^-, I_4^{2-} and I_5^- are very numerous in the literature and have been well discussed by Devillanova, Lippolis

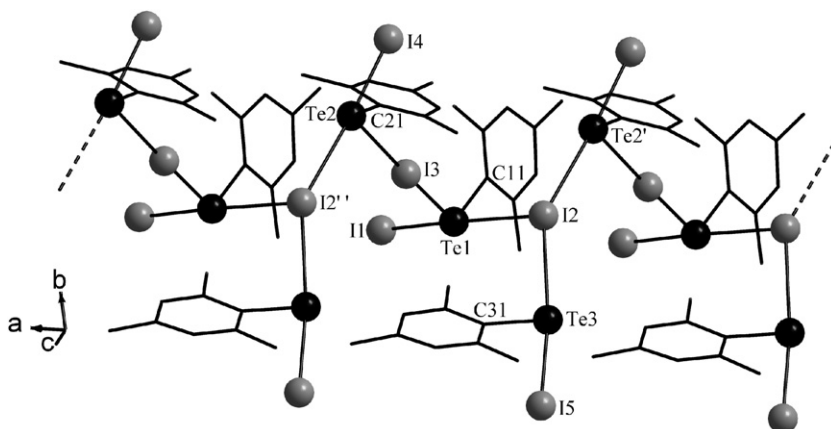


Fig. 1. Unidimensional assembling of $[mesTeI(\mu-I)_2(TeImes)_2]_n$ (**1**) in the ab plane. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $-1 + x, y, z$; (") = $1 + x, y, z$.

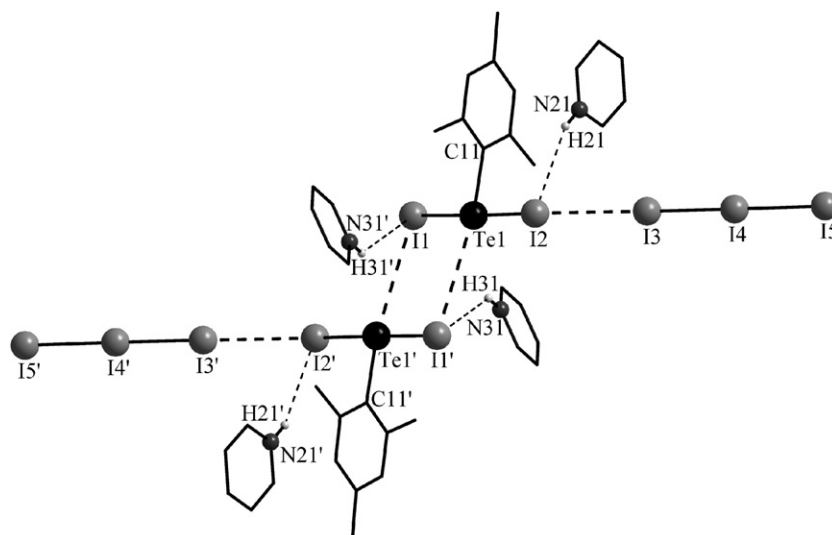


Fig. 2. Structure of the dimer $(C_5H_6N)_4[mesTeI_2]_2(I_3)_2(2)$. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $-x, 1-y, -z$. Dashed lines are secondary interactions.

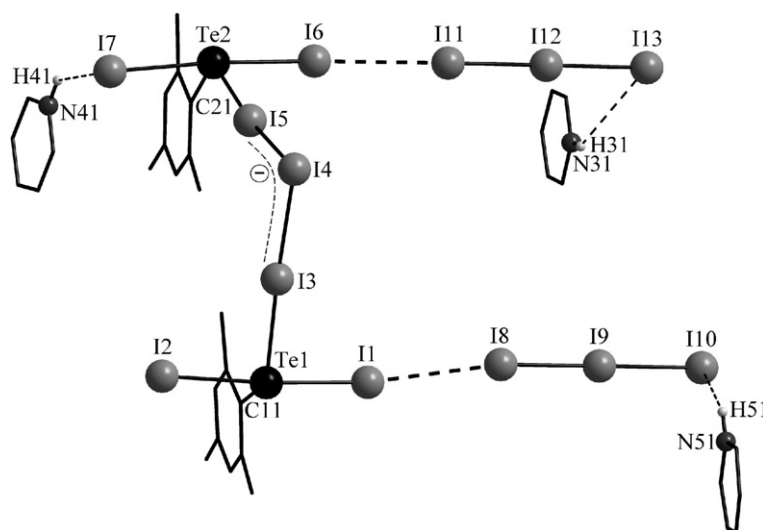


Fig. 3. Asymmetric unit of $\{(C_5H_6N)_3[(mesTeI_3)(\mu-I^-)(TeI_3mes)](I_3)_2\}_n$. Dashed lines represent secondary bonding and charge delocalization.

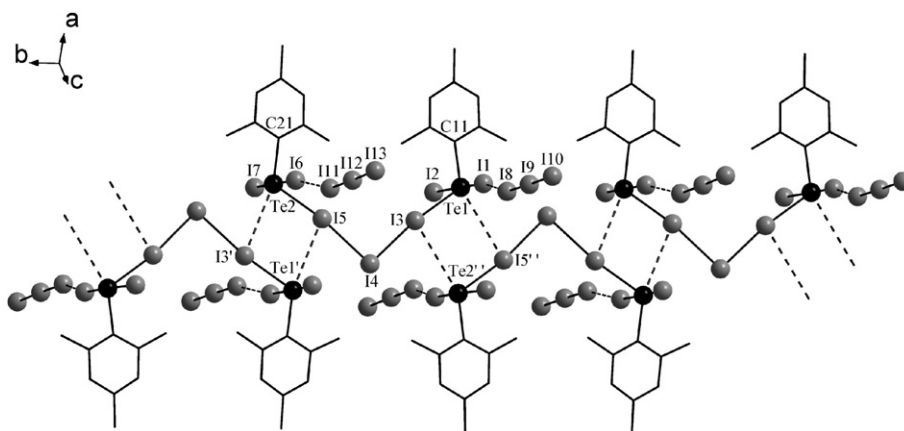


Fig. 4. Polymerization of $\{(C_5H_6N)_3[(mesTeI_3)(\mu-I^-)(TeI_3mes)](I_3)_2\}_n$ in the ab plane, with dashed lines representing secondary interactions. For clarity the pyridinium cations do not appear. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $-x, 0.5+y, 0.5-z$; (") = $-x, -0.5+y, 0.5-z$.

and co-workers [18], according to whom all higher polyiodides can be considered to be derived from the donor/acceptor interaction of asymmetric I_3^- and/or I^- with di-iodine molecules that emerge slightly elongated. Although some polyiodides are present in the crystal lattices as discrete aggregates, they frequently attain polymeric one-dimensional chains or extended two- or three-dimensional networks in the polyanionic matrix via $I \cdots I$ cross-linking soft–soft secondary interactions: these range generally from 3.6 Å up to the van der Waals sum for two iodine atoms (4.3 Å) [19], and the identification of the basic polyiodide unit can become arbitrary [17,20]. However, the value of 3.6 Å for an $I \cdots I$ is commonly accepted as the borderline for the identification of the basic polyiodide unit in extended multi-dimensional polyanionic networks [17]: values lower than 3.6 Å identify the polyiodide unit, values higher than this limit distance should be considered as contacts between polyiodide units.

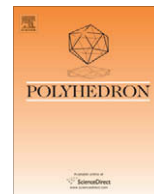
Although our results do not deal with higher polyiodide chains, all the measured values for I–I bond distances in the complexes **2** and **3** (see Tables 3 and 4) are limited by 3.6 Å: lower values identify covalent I–I bonds, longer distances characterize the secondary I–I interactions between single I_3^- and $I-Te^{\ominus}-I$ chains. Finally, it has been also pointed out [18] that bond angles of iodine chains are frequently observed at 90° and 180°, but can deviate considerably from these values with longer (I_3^-) $I^- \cdots I-I$ bond lengths.

4. Supplementary material

CCDC 619645, 619646 and 619647 contains the supplementary crystallographic data for **1**, **2** and **3**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

References

- [1] G. Manzoni de Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, G.A. Casagrande, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 659.
- [2] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, G. Antonio Casagrande, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 59.
- [3] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 2049.
- [4] L.-O. Klotz, K.-D. Kröncke, D.P. Buchczyk, H. Sies, *J. Nutr.* 133 (2003) 1448S.
- [5] M.A. Lucas, O.T.K. Nguyen, C.H. Schiesser, S.-L. Zheng, *Tetrahedron* 56 (2000) 3995.
- [6] N. Al-Maharik, L. Engman, J. Malmström, C.H. Schiesser, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 6286.
- [7] Radioisotopes in Medicine, Nuclear Issues Briefing Paper 26, Published by Uranium Information Centre Ltd. GPO Box 1649N, Melbourne 3001, Australia, phone (03) 9629 7744.
- [8] SADABS: N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr A* 39 (1983) 158.
- [9] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Casciarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 381.
- [10] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [11] H.M.K.K. Pathirana, J.H. Reibenspies, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, *Acta Cryst.* C47 (1991) 516.
- [12] E. Schulz Lang, G.A. Casagrande, G. Manzoni de Oliveira, G.N. Ledesma, S.S. Lemos, E.E. Castellano, U. Abram, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5 (2006) 958.
- [13] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, G.N. Ledesma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 1524.
- [14] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, E.T. Silveira, R.A. Burrow, E.M. Vázquez-López, *J. Organomet. Chem.* 664 (2002) 306.
- [15] G.A. Casagrande, E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, S.S. Lemos, V.A.S. Falcomer, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 4006.
- [16] W.-W. du Mont, A. Martens-von Salzen, F. Ruthe, E. Seppälä, G. Mugesh, F.A. Devillanova, V. Lippolis, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 623 (2001) 14.
- [17] P.H. Svenson, L. Kloo, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1649, and references therein.
- [18] M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, S. Rizzato, G. Verani, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 3803.
- [19] S.C. Nyburg, C.H. Faerman, *Acta Crystallogr. B* 41 (1985) 274; D. Kirin, *Acta Crystallogr. B* 43 (1987) 274.
- [20] A.J. Blake, F.A. Devillanova, R.O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 195.



Attainment of new Te^{II} and Te^{IV} iodides by unexpected removal of the mesityl group of [mesTeI₂]⁻: Synthesis and structural features of [TeI₄][Co(en)₃] · I, [TeI₆][Co(en)₃] · I, {[TeI₆]{Te₂I₁₀}}[Co(NH₃)₆]₂ · 2I · 6H₂O and [(mesTeI₂)₂(μ-I₂)] [Co(bpy)₃] · I₃ · 2CHCl₃ (mes = 2,4,6-trimethylphenyl; en = ethylenediamine; bpy = bipyridine)

Eliandro Faoro, Gelson Manzoni de Oliveira *, Ernesto Schulz Lang

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 August 2008

Accepted 2 October 2008

Available online 5 November 2008

Keywords:

Organyltellurium iodides

Supramolecular assemblies

Secondary interactions

ABSTRACT

(MesTe)₂ reacts with I₂ and [CoL_n]₃ {L = (NH₃)₆, (en)₃} in a biphasic system (chloroform and water) to give, in the interface of the two phases, crystals of [TeI₄][Co(en)₃] · I⁻ (**1**), [TeI₆][Co(en)₃] · I⁻ (**2**) and {[TeI₆]{Te₂I₁₀}} [Co(NH₃)₆]₂ · 2I⁻ · 6H₂O (**3**), in a high yield. If the crystallization is carried out with [Co(bpy)₃]₃ under addition of THF, the mesityl groups are retained and the final product is [(mesTeI₂)₂(μ-I₂)] [Co(bpy)₃] · I₃ · 2CHCl₃ (**4**), which crystallizes in the organic phase. The already known species {mesTeI · · I(mes)Te–Te(mes)₂} appears as subproduct in the syntheses of **1**, **2** and **3**, in the organic phase.

The X-ray structural characterization of the new complexes is discussed, together with some synthetic features related with the abstraction of the mesityl groups in the three first syntheses.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

It is not an overstatement when we classify the chemistry of organochalcogene halides, this subject of considerable current interest, as the “chemistry of the secondary bonds”. The bonding in these compounds get away from simple description, and concepts like hypervalence, multicenter bonding, charge transfer interactions and secondary bonds have been arisen in the understanding of their structural and chemical features [1–5]. Intermolecular bonding effects of the type E · · X and X · · X (E = Se, Te; X = Cl, Br, I) of various strengths, together with hydrogen bonding (especially if pyridinium counter ions occur), lead to the formation of one, bi and three-dimensional polymeric chains, dimeric structures or monomers with fairly strong intermolecular interactions. Many of these halogen compounds lie close to the ionic/covalent borderline, and several identified species have been found to be dependent on variables like the substituents R, the donor atom, the identity of the halogen, and, in some cases, also on the dielectric constant of the solvent in which they have been prepared [6–9].

Newly we have described [10] the synthesis and the X-ray characterization of the new T-shaped [9,11] organotellurium dihalides (PyH)[mesTeI₂] (**A**), (PyH)[mesTeI₂Br] (**B**) and (PyH)[mesTeI₂Cl] (**C**), which were prepared starting from (mesTe)₂, with insertion – in

B and **C** – of two different halogen atoms on tellurium and without the participation of ethylenethiourea, a coordinating solvent commonly used to mediate this type of reactions [12]. The anions [mesTeI₂] and [mesTeI₂Br] build dimers by reciprocal, secondary Te · · X interactions and are also linked to the pyridinium cations through NH · · X bonding; the anion [mesTeI₂Cl] do not interact with neighboring anionic moieties, but attains as well secondary NH · · Cl bonding with the pyridinium cation. Following these experimental studies we have reported further [13] the analogous T-shaped organotellurium(II) dihalides (PyH)[mesTeBr₂], (PyH)[mesTeClBr] and (PyH)[mesTeCl₂], which do not reproduce the assembling of the above mentioned parent dihalides, e.g., there is no dimeric association of the anions, although the secondary NH · · X bonds of the anionic moieties toward the pyridinium cations are maintained.

If the reaction milieu – in the synthesis of the two series of compounds described above – is anyway disturbed by using appropriated reagents, the final products can be essentially different, chemically and structurally. We have demonstrated [14] the effects of these controlled “disturbances” on the intermediary mesTeI, with the syntheses of the organotellurium iodides [mesTeI(μ-I)₂(Telmes)₂]_n, (C₅H₆N)₄[mesTeI₂(I₃)₂] and {(C₅H₆N)₃[(mesTeI₃(μ-I⁻)(Tel₃mes)](I₃)₂]_n. All these compounds show unusual compositions and configurations, attaining secondary, interanionic I₃ · · I–Te⁻ bonds, N⁺–H · · I–Te⁻ interactions and N⁺–H · · I₃⁻ contacts. The last compound presents the tellurium atoms with mixed valence states, Te^{II} and Te^{IV}.

* Corresponding author. Tel.: +55 55 3220 8757; fax: +55 55 3220 8031.

E-mail address: manzoni@quimica.ufsm.br (Gelson Manzoni de Oliveira).

Because of the structural importance (multicenter and secondary bonding) and chemical properties of T-shaped organochalcogen dihalides [15–18], as well as their charge transfer interactions, we have attempted the recrystallization in two phases of an excess of [mesTel](CHCl₃) plus I₂ with [CoL_n]₃(H₂O) {L = (NH₃)₆, (en)₃} to obtain products related to **A**, but containing a Co^{III} complex as counter ion, as well as the already observed I₃⁻ interactions, with different stoichiometric relations. Instead, the obtained crystalline products, [TeL₄][Co(en)₃] · I⁻ (**1**), [TeL₆][Co(en)₃] · I⁻ (**2**) and [{TeL₆}{Te₂I₁₀}] [Co(NH₃)₆]₂ · 2I⁻ · 6H₂O (**3**), are quite different of those expected, and all of them present a common feature: the absence of the mesityl group. When the reaction is carried out with [Co(bpy)₃]₃, under addition of THF, the mesityl groups are retained and the final product is [(mes-TeL₂)₂(μ-I₂)] [Co(bpy)₃]₃ · I₃⁻ · 2CHCl₃ (**4**), which presents an iodine bridge between the two (mesTeL₂) anions. The already known [19], neutral species {mesTel · I(mes)Te–Te(mes)₂} appears as subproduct in the syntheses of **1**, **2** and **3**.

We discuss now the synthetic procedures and the structural characterization of the title complexes, as well as possible reasons for the surprising withdrawal of the mesityl group in **1**, **2** and **3**.

2. Results and discussion

2.1. Structural features of **1**, **2**, **3** and **4**

The X-ray crystal data and the experimental conditions for the analyses of the complexes [TeL₄][Co(en)₃] · I⁻ (**1**), [TeL₆][Co(en)₃] · I⁻ (**2**), [{TeL₆}{Te₂I₁₀}] [Co(NH₃)₆]₂ · 2I⁻ · 6H₂O (**3**) and [(mesTeL₂)₂(μ-I₂)] [Co(bpy)₃]₃ · I₃⁻ · 2CHCl₃ (**4**), are given in Table 1. Table 2 summarizes selected bond distances and angles for the title compounds. Figs. 1 and 2 represent the molecular structures of compounds **1** and **2** with their multiple secondary interactions

(identified by dashed lines), which lead to the one-dimensional assembling of both compounds. Fig. 3 shows the two-dimensional assembly of the molecules in compound **3** (without the solvate molecules), with the secondary interactions also represented by dashed lines. Fig. 4 displays the structural composition of **4** (not including the chloroform molecules), with the iodine bridge as dotted lines, and Fig. 5 shows the one-dimensional assembly of **4**, attained by all the compound-forming entities.

In the complex [TeL₄][Co(en)₃] · I⁻ (**1**), the octahedral [Co(en)₃]³⁺ ions are linked through angular (105.7°) NH ··· I⁻ ··· HN secondary bonding, with distances of 2.726(2) and 2.721(1) Å. Each octahedral moiety is connected to one semi planar [TeL₄]²⁻ ion through a secondary NH ··· I bond, measuring 2.775(1) Å. The Te–I bonds are not symmetrical, ranging from 2.894(2) to 3.064(2) Å. The association of the ionic species through secondary interactions yields a one-dimensional chain along the bisector of the ac axes (see Fig. 1).

The complex [TeL₆][Co(en)₃] · I⁻ (**2**) presents two kinds of NH ··· I⁻ interactions, H(2)^{''} ··· I(7) {2.834(0)} and H(4) ··· I(7) {2.809(0) Å}, (see Fig. 2). The secondary iodine interactions of the tipe Te–I ··· I⁻ {I(2) ··· I(7')} exhibit a distance of 3.934(1) Å, whereas the Te–I ··· I–Te contacts {I(2) ··· I(3')} are somewhat shorter {3.907(0) Å}. The octahedral [TeL₆]²⁻ ions are linked through iodine interactions, alternating [Co(en)₃]³⁺ and I⁻ ions in a zigzag configuration, which leads also to the assembly of the ionic species in a one-dimensional chain.

The unusual structure of the two-dimensional lattice of [{TeL₆}{Te₂I₁₀}] [Co(NH₃)₆]₂ · 2I⁻ · 6H₂O (**3**) appears as a result of the transversal interlacement (in the same plane) of two kinds of chains: along a direction close on 20° to the *b* axis the ionic species [TeL₆]²⁻ and [Te₂I₁₀]²⁻ build parallel single chains through two I ··· I interactions {I(2) ··· I(7')} with 3.930(2) Å. The [Te₂I₁₀]²⁻ species attain also secondary bonding with two I⁻ ions {I(6) ··· I(9)}, 3.674(2) Å. With these shorter I ··· I⁻ contacts, each two I⁻ ions assemble a parallelogram with one [Te₂I₁₀]²⁻ moiety, in the

Table 1
Crystal data and structure refinement for **1**, **2**, **3** and **4**.

	1	2	3	4
Empirical formula	C ₆ H ₂₄ N ₆ CoI ₅ Te	C ₆ H ₂₄ N ₆ CoI ₇ Te	H ₂₄ N ₆ O ₃ CoI ₉ Te _{1.50}	C ₅₀ H ₄₈ N ₆ CoI ₆ Te ₂
Formula weight	1001.34	1255.14	1548.68	2401.87
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Radiation, λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system, space group	triclinic, <i>P</i> 1̄	monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	triclinic, <i>P</i> 1̄	monoclinic, <i>C</i> 2/ <i>c</i>
Unit cell dimensions <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	<i>a</i> = 8.4679(2) <i>b</i> = 8.6754(2) <i>c</i> = 14.9450(3)	<i>a</i> = 8.4705(10) <i>b</i> = 26.2899(5) <i>c</i> = 11.5526(2)	<i>a</i> = 8.4665(2) <i>b</i> = 11.4469(2) <i>c</i> = 16.2735(3)	<i>a</i> = 12.3930(4) <i>b</i> = 20.3038(7) <i>c</i> = 27.2267(9)
α, β, γ (°)	α = 89.7150(10) β = 83.4430(10) γ = 81.1510(10)	α = 90 β = 101.680(10) γ = 90	α = 74.8210(10) β = 76.9250(10) γ = 68.6100(10)	α = 90 β = 97.015(2) γ = 90
<i>V</i> (Å ³)	1077.64(4)	2519.36(7)	1402.20(5)	6799.6(4)
<i>Z</i> , <i>D</i> _{calc.} (g cm ⁻³)	2, 3.086	4, 3.309	2, 3.654	4, 2.346
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	9.284	10.397	12.059	5.453
<i>F</i> (000)	892	2208	1332	4400
Crystal size (mm)	0.205 × 0.079 × 0.06	0.301 × 0.162 × 0.085	0.49 × 0.195 × 0.188	0.112 × 0.099 × 0.057
θ range (°)	1.37–32.20	1.96–29.99	1.95–30.10	1.94–24.79
Index ranges	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –36 ≤ <i>k</i> ≤ 36 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 –31 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Reflections collected	28758	29353	33670	26803
Reflections unique (<i>R</i> _{int})	7353 (0.0485)	7209 (0.0308)	8157 (0.0437)	5809 (0.1331)
Completeness to theta max. (%)	96.7	98.4	98.9	99.5
Absorption correction	Gaussian	Gaussian	Gaussian	Gaussian
Maximum and minimum transmission	0.573 and 0.419	0.413 and 0.144	0.746 and 0.398	0.745 and 0.618
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	7353/0/173	7209/0/191	8157/0/177	5809/0/336
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.036	1.110	1.093	0.951
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0497, <i>wR</i> ₂ = 0.1226	<i>R</i> ₁ = 0.0324, <i>wR</i> ₂ = 0.0773	<i>R</i> ₁ = 0.0333, <i>wR</i> ₂ = 0.0854	<i>R</i> ₁ = 0.0602, <i>wR</i> ₂ = 0.1523
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0834, <i>wR</i> ₂ = 0.1365	<i>R</i> ₁ = 0.0466, <i>wR</i> ₂ = 0.0906	<i>R</i> ₁ = 0.0421, <i>wR</i> ₂ = 0.0985	<i>R</i> ₁ = 0.1512, <i>wR</i> ₂ = 0.2338
Largest difference in peak and hole (e Å ⁻³)	2.249 and –1.392	2.088 and –1.382	3.362 and –1.897	1.241 and –1.191

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for the compounds **1**, **2**, **3** and **4**.

1		2		3		4	
<i>Bond lengths</i>		<i>Bond lengths</i>		<i>Bond lengths</i>		<i>Bond lengths</i>	
Te(1)–I(1)	3.034(8)	Te(1)–I(1)	2.946(6)	Te(1)–I(1)	2.9428(4)	Te(1)–C(1)	2.21(2)
Te(1)–I(2)	3.064(8)	Te(1)–I(2)	2.866(5)	Te(1)–I(2)	2.9559(4)	Te(1)–I(2)	2.900(1)
Te(1)–I(3)	2.894(8)	Te(1)–I(3)	2.857(5)	Te(1)–I(3)	2.9435(4)	Te(1)–I(1)	3.006(2)
Te(1)–I(4)	2.911(8)	Te(1)–I(4)	2.934(6)	Te(2)–I(4)	2.8203(6)	I(3)–I(4)	2.9142(17)
N(1)–Co(1)	1.971(7)	Te(1)–I(5)	3.066(5)	Te(2)–I(5)	3.1480(5)	I(5)–I(5) ^{''}	2.847(4)
N(3)–Co(1)	1.978(7)	Te(1)–I(6)	3.023(5)	Te(2)–I(6)	2.8225(5)	N(11)–Co(1)	1.932(17)
N(2)–Co(1)	1.959(6)	N(1)–Co(1)	1.970(5)	Te(2)–I(7)	3.1720(6)	N(21)–Co(1)	1.931(16)
N(4)–Co(1)	1.961(6)	N(2)–Co(1)	1.963(5)	Te(2)–I(8)	2.7839(6)	N(31)–Co(1)	1.925(17)
N(5)–Co(1)	1.973(6)	N(3)–Co(1)	1.974(5)	N(1)–Co(1)	1.952(5)	Te(1)···I(5)	3.225(1)
N(6)–Co(1)	1.962(7)	N(4)–Co(1)	1.965(5)	N(2)–Co(1)	1.984(2)	Cl(1) ^{'''} ···I(2) ^{''''}	3.855(11)
H(2a)···I(1)	2.775(1)	N(5)–Co(1)	1.981(5)	N(3)–Co(1)	1.953(5)	Cl(3) ^{''''} ···I(4)	3.862(8)
H(2b)···I(5)	2.721(1)	N(6)–Co(1)	1.983(5)	N(4)–Co(1)	1.969(5)	<i>Bond angles</i>	
H(4a) ['] ···I(5)	2.726(2)	I(2)···I(3) [']	3.907(0)	N(5)–Co(1)	1.961(5)	C(1)–Te(1)–I(1)	88.4(5)
<i>Bond angles</i>		I(2)···I(7)	3.934(1)	N(6)–Co(1)	1.957(5)	C(1)–Te(1)–I(2)	88.8(5)
I(1)–Te(1)–I(4)	175.42(3)	H(2) ^{''} ···I(7)	2.834(0)	I(2)···I(7) [']	3.930(2)	C(1)–Te(1)–I(5)	123.44(0)
I(2)–Te(1)–I(3)	174.40(2)	H(4)···I(7)	2.809(0)	I(6)···I(9)	3.674(2)	I(1)–Te(1)–I(2)	174.87(8)
N(1)–Co(1)–N(5)	173.90(3)	<i>Bond angles</i>		H(6)···I(9)	2.800(3)	I(4)–I(3)–I(4) ^{''}	177.28(11)
N(2)–Co(1)–N(4)	172.60(3)	I(1)–Te(1)–I(4)	175.464(19)	H(1) ^{'''} ···I(9)	2.843(1)	Te(1)···I(5)–I(5) [']	171.74(0)
N(3)–Co(1)–N(6)	174.60(3)	I(2)–Te(1)–I(5)	177.969(18)	<i>Bond angles</i>		N(11)–Co(1)–N(31)	176.2(8)
		I(3)–Te(1)–I(6)	174.816(19)	I(1)–Te(1)–I(1) [']	180.0(17)	N(21)–Co(1)–N(21) [']	177.8(11)
		N(1)–Co(1)–N(5)	175.4(2)	I(2)–Te(1)–I(2) [']	180.0(17)	N(11)–Co(1)–N(21)	82.7(9)
		N(2)–Co(1)–N(3)	175.8(2)	I(3)–Te(1)–I(3) [']	180.0(16)	N(31)–Co(1)–N(31) [']	82.6(12)
		N(4)–Co(1)–N(6)	175.3(2)	I(4)–Te(2)–I(5)	176.674(19)		
				I(6)–Te(2)–I(7)	178.287(19)		
				I(8)–Te(2)–I(5) [']	177.561(2)		
				Te(2)–I(5)–Te(2) [']	93.021(1)		
				N(1)–Co(1)–N(2)	178.42(18)		
				N(3)–Co(1)–N(6)	178.6(2)		
				N(4)–Co(1)–N(5)	178.7(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: **1** {(') = 1 - x, 1 - y, 1 - z}; **2** {(') = -x, -y, 1 - z; (') = -1 - x, -y, 1 - z}; **3** {(') = 1 - x, 2 - y, 1 - z; (') = -x, 1 - y, -z; (') = 1 + x, y, z}; **4** {(') = -x, 1 - y, -z; (') = 1 - x, y, 0.5 - z; (') = -x, y, 0.5 - z; (') = 0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z}.

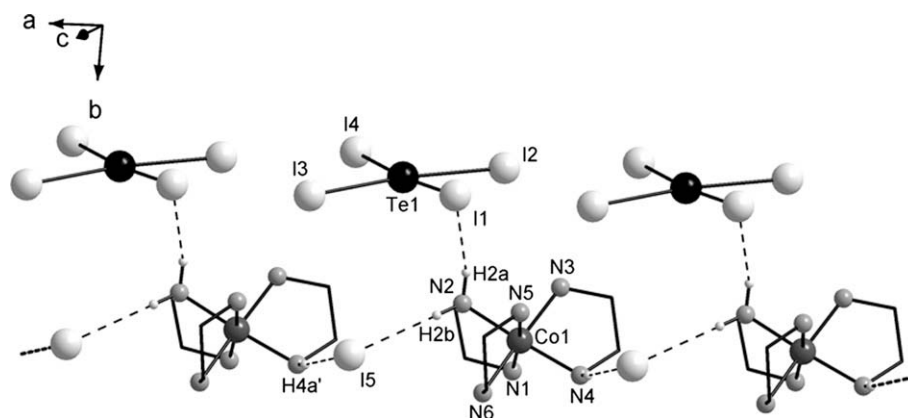


Fig. 1. Molecular/ionic structure and one-dimensional assembly of $[\text{Te}_4][\text{Co}(\text{en})_3] \cdot \text{I}^-$ (**1**). The dashed lines represent secondary interactions. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = 1 - x, 1 - y, 1 - z.

equatorial plane of the two octahedrons. An inversion center is located in the middle of the ring formed by the four Te(2) and I(5) atoms. The second set of chains crosses over the first one along the *a* axis, and is formed by $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ octahedral moieties linked through $\text{NH} \cdots \text{I}^-$ interactions. These non-symmetrical hydrogen bridges, $\text{H}(1)^{\prime\prime} \cdots \text{I}(9)$ and $\text{I}(9) \cdots \text{H}(6)$, have distances of 2.843(1) and 2.800(3) Å, respectively (see Fig. 3).

The ionic species $[\text{Te}_2\text{I}_{10}]^{2-}$, counterbalanced by *N,N*-dimethylanilinium cations – with secondary $\text{I} \cdots \text{I}$ bonds building up a 3D network – was described for the first time by Ryan and Xu [20]. Also the analogous $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ ion is already known [21].

Complex **4**, $[(\text{mesTeI}_2)_2(\mu\text{-I}_2)][\text{Co}(\text{bpy})_3] \cdot \text{I}_3^- \cdot 2\text{CHCl}_3$, the only product which retains the mesityl rings, is a typical T-shaped tellurium diiodide. The Te–I bonds show distances of 2.900(1) {Te(1)–I(2)} and 3.006(2) Å {Te(1)–I(1)}. The I(1)–Te(1)–I(2) an-

gle is 174.87(8)°, and the C(1)–Te(1)–I(1)/C(1)–Te(1)–I(2) angles measure 88.4(5) and 88.8(5)°, respectively. These angles characterize the classical T configuration of this type of compounds. As shown in Fig. 4, the two (mesTeI₂) ions are linked by a symmetrical iodine bridge of 3.225(1) Å.

The solvate I_3^- accomplishes the charge balance of **4** and shows identical I(4)–I(3)–I(4)^{''} interatomic distances, an uncommon feature in the case of polyiodides {I(4)–I(3) = 2.9142(17) Å; the position of I(4)^{''} is obtained from I(4) through the symmetry transformation (') = 1 - x, y, 0.5 - z}; the two bonds are virtually linear, with an angle of 177.28(11)° (see Table 2).

Also in the compound **4** secondary interactions produce a one-dimensional arrangement of the lattice, as shown in Fig. 5. The chain increases in a zigzag configuration along the direction which forms an angle of nearly 45° with the *a* axis. The molecules of the

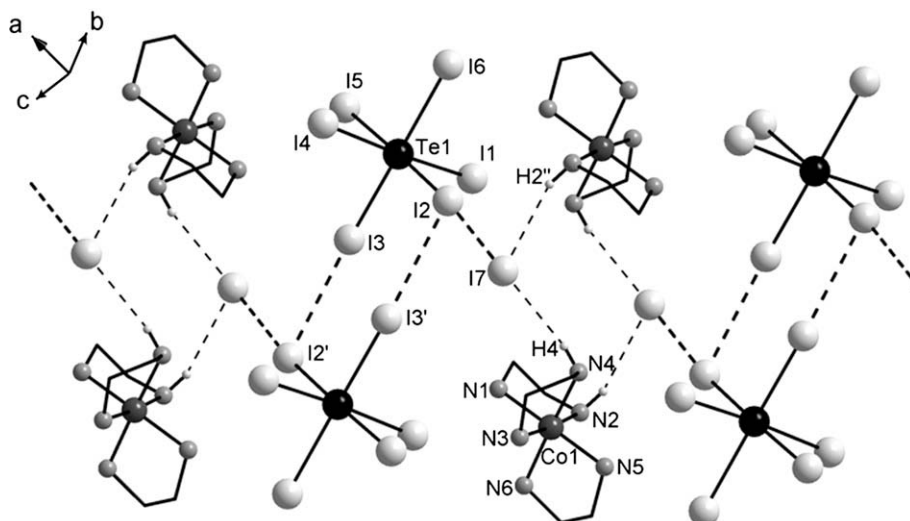


Fig. 2. Molecular/ionic structure and one-dimensional assembly of $[\text{Te}_6][\text{Co}(\text{en})_3] \cdot \text{I}^-$ (**2**). Secondary interactions are represented by dashed lines. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $-x, -y, 1-z$; (") = $--1-x, -y, 1-z$.

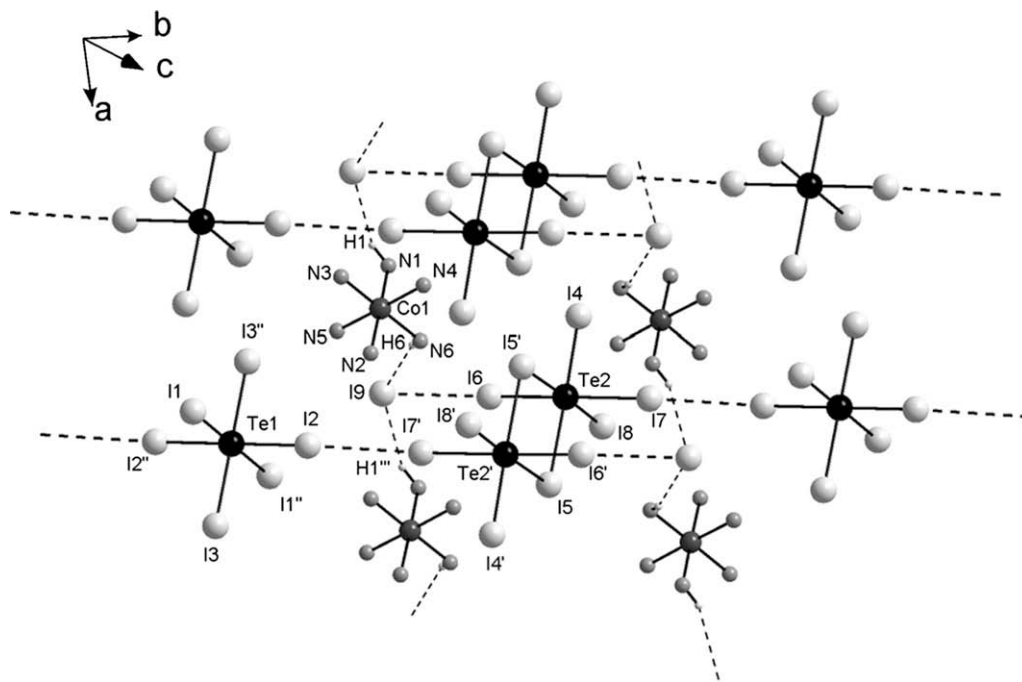


Fig. 3. The two-dimensional assembly of the species in $[(\text{Te}_6)(\text{Te}_2\text{I}_{10})][\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot 2\text{I}^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**). For clarity the water molecules are not displayed. The dashed lines represent secondary interactions. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $1-x, 2-y, 1-z$; (") = $-x, 1-y, -z$; (''') = $1+x, y, z$.

solvate CHCl_3 attain symmetrical, secondary interactions with I_3^- $\{\text{Cl}(3)'''\cdots\text{I}(4), 3.862(8) \text{ \AA}\}$ and with the single $(\text{mesTeI}_2)^-$ units $\{\text{Cl}(1)'''\cdots\text{I}(2)''', 3.855(11) \text{ \AA}\}$, these last also connected through I_2 bridges. Each chain is delimited by two series of linear standing $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ions, which do not interact ostensibly with any species.

2.2. Synthetic considerations

The syntheses of **1**, **2**, **3** and **4** were carried out with basis on the formation of the intermediary **{mesTel}** (see Section 3) and its further reactions and rearrangements.

The obtained products allow the conclusion that in the three first reactions (synthesis of **1**, **2** and **3**) has occurred partial decom-

position of the intermediary **mesTel** in the water/chloroform interface, due to the high difference of polarity. The action of the water dipoles probably has led to the cleavage of C–Te bonds, what should explain the formation and crystallization, in the $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ interface, of products without mesityl rings. Rearrangement reactions of mesityl rings and chemically altered **mesTel** should also explain the crystallization, in the organic phase (for all the three first procedures), of the already known compound $\{\text{mesTeI} \cdots \text{I}(\text{mes})\text{Te} - \text{Te}(\text{mes})_2\}$ [19]. The preparation of **4** differs only in the addition of 5 mL of THF to the aqueous solution, together with iodine, in the second step of the synthesis. Since 5 mL of THF is the half of the amount of water (10 mL) in the system, and THF and water are miscible in good extent, the addition of THF has reduced the polarity of the milieu, attenuating also the

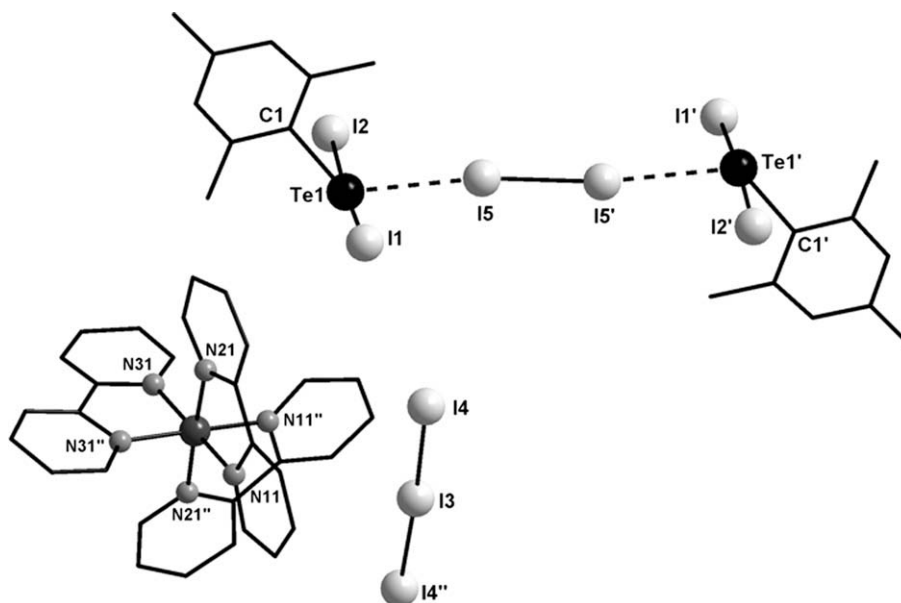


Fig. 4. Structural composition of $[(\text{mesTeI}_2)_2(\mu\text{-I}_2)][\text{Co}(\text{bpy})_3] \cdot \text{I}_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**4**), not including the chloroform solvate molecules. The dashed lines represent the iodine bridge. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $-x, 1-y, -z$; (") = $1-x, y, 0.5-z$.

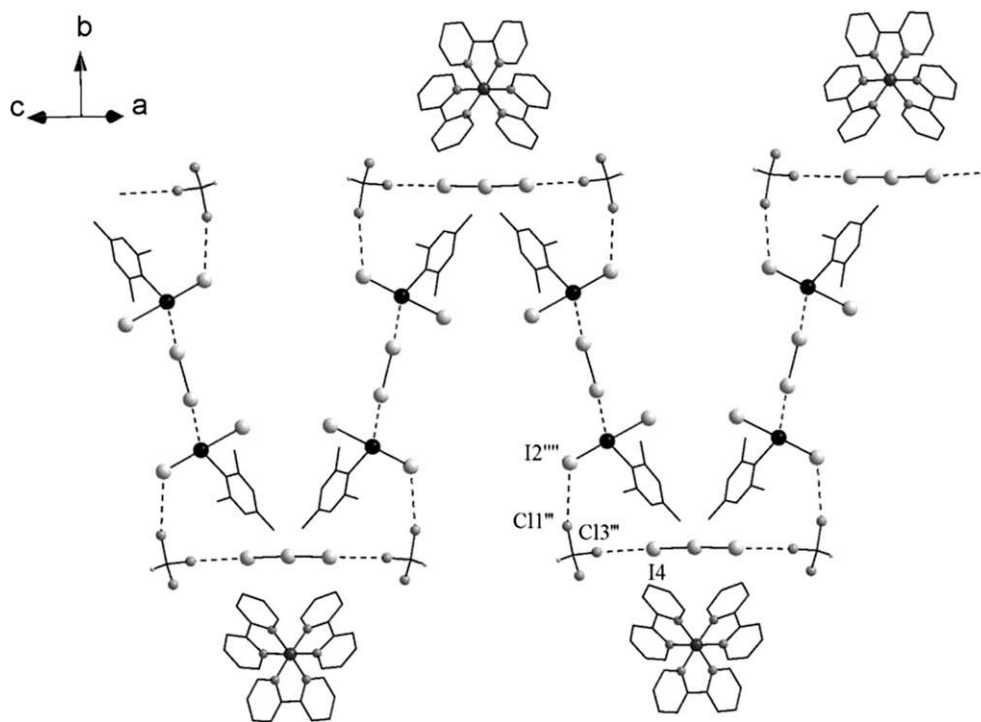


Fig. 5. Zigzag chain of **4**, delimited by the $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ions, involving secondary interactions of the solvate molecules/ions and iodine bridges, in dashed lines. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (""') = $-x, y, 0.5-z$; (""") = $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$.

decomposition power of the water. This allowed the formation of compound **4** in the (mild) interface of the system and its resettlement to the organic phase, where the crystallization has occurred. From these considerations can be easily inferred that the solubility of these compounds is a strongly limiting factor for the availability of structural analytical methods. For example, the possibility of use of ^{125}Te NMR spectroscopy is remarkable reduced.

Finally, the title compounds here discussed represent also examples of supramolecular compounds. This is typical for a large amount of organotellurium halides, in which multiple secondary

interactions are able to build chemical nets whose interpretation can be sometimes troublesome to puzzle out.

3. Experimental

3.1. Synthesis of $[\text{TeI}_4][\text{Co}(\text{en})_3] \cdot \text{I}^-$ (**1**) and $[\text{TeI}_6][\text{Co}(\text{en})_3] \cdot \text{I}^-$ (**2**)

To a solution of $(\text{MesTe})_2$ (0.148 g, 0.3 mmol) in 5 mL CHCl_3 , resublimed I_2 (0.077 g, 0.3 mmol) was added. The solution was

stirred by 30 min and the color turned blue, making evident the formation of the intermediary {mesTel}. Over this solution 10 mL of an aqueous solution of [Co(en)₃]₃ (0.125 g, 0.2 mmol) plus I₂ (0.052 g, 0.2 mmol) was added, remaining a biphasic system. After a few days, in the interface of the system arose the crystallization of two distinct crystalline products, **1** and **2**. In the organic phase occurs the crystallization of the adduct {(mes)₂Te–Tel(mes)}–(mesTel) [19]. Yield: 25% (**1**), 65% (**2**) based on [Co(en)₃]₃.

[TeI₄][Co(en)₃] · I[−] (**1**): red crystalline substance. C₆H₂₄N₆CoI₅Te (1001.34). Melting point: 159.5–160.8 °C. *Anal. Calc.*: C, 7.20; H, 2.42; N, 8.39. Found: C, 7.24; H, 2.38; N, 8.43%.

IR (KBr): 3016.4 [ν(N–H)], 2917.2 [ν(C–H)], 1591.3 [δ(C–N–H)], 1438.8 [δ(C–C–H)], 849.8 cm^{−1} [δ_{out.pl.}(NH₂)].

[TeI₆][Co(en)₃] · I[−] (**2**): black crystals. C₆H₂₄N₆CoI₇Te (1255.14). Melting point: 105.5–106.2 °C. *Anal. Calc.*: C, 5.74; H, 1.93; N, 6.70. Found: C, 5.69; H, 1.96; N, 6.76%.

IR (KBr): 3014.2 [ν(N–H)], 2915.5 [ν(C–H)], 1592.5 [δ(C–N–H)], 1433.4 [δ(C–C–H)], 851.7 cm^{−1} [δ_{out.pl.}(NH₂)].

3.2. Synthesis of [{TeI₆}{Te₂I₁₀}]Co(NH₃)₆]₂ · 2I[−] · 6H₂O (**3**) and [(mesTel)₂(μ-I₂)]Co(bpy)₃ · I₃[−] · 2CHCl₃ (**4**)

According to the former synthesis (**1** and **2**), under addition of [Co(NH₃)₆]₃ (0.108 g, 0.2 mmol) (**3**), and [Co(bpy)₃]₃ (0.181 g, 0.2 mmol) (**4**), in lieu of [Co(en)₃]₃. In the preparation of **4** the second addition of iodine (to the aqueous solution) was preceded by its (I₂) dissolution in 5 mL of THF. The single product **3** crystallizes also in the interface of the biphasic system, while the crystallization of **4** occurs in the organic phase. In the case of **3**, crystalline {(mes)₂Te–Tel(mes)}(mesTel) [19] was identified in the organic phase as well. Yield: 80% based on [Co(NH₃)₆]₃ (**3**), 82% based on [Co(bpy)₃]₃ (**4**).

[{½TeI₆}{½Te₂I₁₀}]Co(NH₃)₆ · I[−] · 3H₂O (**3**): black crystalline substance. H₂₄N₆O₃CoI₉Te_{1.50} (1548.68). Melting point: 168.5–169.9 °C. *Anal. Calc.*: H, 1.55; N, 5.52; O, 3.17. Found: H, 1.51; N, 5.48; O, 3.14%.

IR (KBr): 3449.4 [ν(O–H)], 3147.7 [ν(N–H)], 1324.1 [δ(NH₂)], 818.7 cm^{−1} [δ_{out.pl.}(NH₂)].

[(mesTel)₂(μ-I₂)]Co(bpy)₃ · I₃[−] · 2CHCl₃ (**4**): dark red crystals. C₅₀H₄₈N₆Cl₆CoI₉Te₂ (2401.87). Melting point: 104.1–105.2 °C. *Anal. Calc.*: C, 25.00; H, 2.01; N, 3.50. Found: C, 25.04; H, 2.05; N, 3.56%.

IR (KBr): 3074.0 [ν(C–H)_{Ar.}], 2958.4 [ν(C–H)CH₃], 1601.0 [ν(C=C)], 1562.8 [ν(C=N)], 1445.1 [δ(C=C–H)], 758.4 cm^{−1} [δ_{out.pl.}(NH₂)].

3.3. X-ray structure determinations

Data were collected with a Bruker APEX II CCD area-detector diffractometer and graphite-monochromatized Mo K α radiation. The structures were solved by direct methods using SHELXS [22]. Subsequent Fourier-difference map analyses yielded the positions of the non-hydrogen atoms. Refinements were carried out with the SHELXL package [22]. All refinements were made by full-matrix least-squares on F² with anisotropic displacement parameters for

all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions. Crystal data and more details of the data collections and refinements are contained in Table 1.

Acknowledgment

This work was supported with funds from PRONEX-CNPq/FAPERGS (Brazil).

Appendix A. Supplementary data

CCDC 698816, 698817 and 698818 contain the supplementary crystallographic data for **1**, **2** and **4**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

The supplementary crystallographic data for **3** were deposited with FIZ Karlsruhe receiving the number CSD 419781. The data can be obtained free of charge via http://www.fiz-karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html.

References

- [1] N.W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 15 (1972) 1.
- [2] B. Krebs, F.-P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* 35 (1990) 235.
- [3] W.-W. Du Mont, J. Jeske, P.G. Jones, *Phosphorous, Sulfurphur Silicon* 136–138 (1998) 305.
- [4] M.C. Aragoni, M. Arca, A.J. Blake, F.A. Devillanova, W.W. du Mont, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, C. Wilson, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 4229.
- [5] M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, P. Grimaldi, F. Isaia, F. Leij, V. Lippolis, G. Verani, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2363.
- [6] P.D. Boyle, W.I. Cross, S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, S.J. Teat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2845.
- [7] E. Schulz Lang, R.M. Fernandes Jr., E.T. Silveira, U. Abram, E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1401.
- [8] P.D. Boyle, W.I. Cross, S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, S. Sarwar, J.M. Sheffield, *Angew. Chem.* 112 (2000) 1866.
- [9] P.D. Boyle, W.I. Cross, S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, S. Sarwar, J.M. Sheffield, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 1796.
- [10] G. Manzoni de Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, G.A. Casagrande, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 659.
- [11] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, E.T. Silveira, R.A. Burrow, E.M. Vázquez-López, *J. Organomet. Chem.* 664 (2002) 306.
- [12] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, G.A. Casagrande, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 59.
- [13] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 2049.
- [14] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 5867.
- [15] J. Konu, T. Chivers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2006) 3941.
- [16] S.M. Godfrey, S.L. Jackson, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 4201.
- [17] C.G. Hrib, F. Ruthe, E. Seppälä, M. Bätcher, C. Druckenbrodt, C. Wismach, P.G. Jones, W.-W. du Mont, V. Lippolis, F.A. Devillanova, M. Bühl, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 88.
- [18] A.K.S. Chauhan, Anamika, A. Kumar, R.C. Srivastava, R.J. Butcher, J. Beckmann, A. Duthie, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 1350.
- [19] L. Copolovici, C. Silvestru, V. Lippolis, R.A. Varga, *Acta Crystallogr.* C63 (2007) o528.
- [20] J.M. Ryan, Z. Xu, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 4106.
- [21] J. Beckmann, S. Heitz, M. Hesse, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3275.
- [22] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* A64 (2008) 112.



The intermediary RTel as a source of new Te^{II} and Te^{IV} iodides by addition of (PyH)I and KI: Synthesis and structural features of [RTel]{RTel₃}]_n, [R₂Te–TeIR], (PyH)[RTel₂] and (PyH)_n[RTel(μ-I)TeIR]_n (R = 2,6-dimethylphenyl; Py = pyridine)

Eliandro Faoro, Gelson Manzoni de Oliveira*, Ernesto Schulz Lang

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 December 2008
Received in revised form 2 January 2009
Accepted 4 January 2009
Available online 13 January 2009

Keywords:

Organyltellurium iodides
Secondary interactions
Supramolecular assemblies

ABSTRACT

(DmephTe)₂ (dmeph = 2,6-dimethylphenyl) reacts with resublimed iodine or with pyridinium iodide under Ar atmosphere to yield [RTel]{RTel₃}]_n (**1**), [R₂Te–TeIR] (**2**), (PyH)[RTel₂] (**3**) and (PyH)_n[RTel(μ-I)TeIR]_n (**4**) (R = dmeph; Py = pyridine). While mesityl species analogue to **2** and **3** have been already described, the compounds **1** and **4** represent the first organotellurium iodides of their classes reported. In compound **4** a symmetrical, covalent iodine bridge links two RTel groups, attaining single [RTel(μ-I)TeIR] anions connected by Te···I secondary bonds and stabilized by pyridinium cations.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Because of rapid dismutation or disproportionation reactions, organytellurenyl halides RTeX (X = Cl, Br, I) are very unstable. Their stabilization arises, in general, by complexation with external neutral ligands, by addition of a second halide, or by functionalization of an organic ligand to provide a donor atom for intramolecular coordination (donor-stabilized tellurenyl halides) [1–4]. The stabilization can be achieved as well by the use of bulky substituents or coordinating functional groups [5,6]. It is also known that these species (RTeX) are relatively stable in solution, although in the literature few reports describe their characteristics in the solid state.

We have reported the synthesis and the structural characterization of PhTel (Ph = phenyl), the first organotellurenyl halide without additional functional groups [7,8]. The compound was obtained in the tetrameric form by the reaction between diphenylditelluride and the equivalent amount of iodine, and most of the experimental studies on the chemical and structural behaviour of organytellurium^{II/IV} halogen compounds in our group are based upon the reactivity of the intermediary RTeX [9–12].

Since the chemistry of organotellurium iodides becomes more and more interesting and attractive, we have developed new

experimental routes to reach compounds with innovative architectural designs and (possibly) also with pharmacological applications.

Unusual compositions and configurations are characteristic for organotellurium iodides [13]. Many structures of Te^{II} and Te^{IV} iodide compounds attain secondary, interanionic I₃···I–Te[–], N⁺–H···I–Te[–] and N⁺–H···I₃ interactions, as well as Te···I, I···I or Te···π-aryl contacts [14–16]. Single monomers and dimers are often described, but also polymeric chains attaining 1D, 2D and 3D networks, as well rare polymeric structures with the chalcogen atoms presenting mixed valence states [17,18], like, for example, the recently reported neutral species [mesTel(μ-I)₂(Telmes)₂]_n [12].

If the intermediary PhTel could be isolated as tetramer [7], Mes⁺TeI (Mes⁺ = 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl) exhibits discrete molecules, without Te···I, Te···Te or I···I intermolecular interactions [19]. The compound represents a kinetically (sterically) stabilized arenotellurenyl iodide with a very bulky substituent. The molecule achieves an angular C–Te–I configuration {95.75(8)°} with a Te–I single bond {2.7181 (6) Å}.

Either the structure of the intermediary RTel or the structural features of the resulting products are dependent upon the substituent R. In our experiments in this field we have normally started from PhTel and MesTel (Mes = mesityl, 2,4,6-trimethylphenyl). To search more accurately the effects of small variations of the size of the R group on the stereochemistry of the obtained products, we have carried out some experiments starting from the intermediary (dmeph)Tel (dmeph = 2,6-dimethylphenyl). We report now

* Corresponding author. Tel.: +55 55 3220 8757; fax: +55 55 3220 8031.

E-mail addresses: manzonideo@smail.ufsm.br, manzoni@quimica.ufsm.br (G. M. de Oliveira).

the chemical and the structural features of the final products $[\{\text{RTel}\}\{\text{RTel}_3\}]_n$ (**1**), $[\text{R}_2\text{Te}-\text{TeIR}]$ (**2**), $(\text{PyH})[\text{RTel}_2]$ (**3**) and $(\text{PyH})_n[\text{RTel}(\mu\text{-I})\text{TeIR}]_n$ (**4**) ($\text{R} = \text{dmeph}$; $\text{Py} = \text{pyridine}$).

2. Results and discussion

The X-ray crystal data and the experimental conditions for the analyses of the complexes, $[\{\text{RTel}\}\{\text{RTel}_3\}]_n$ (**1**), $[\text{R}_2\text{Te}-\text{TeIR}]$ (**2**), $(\text{PyH})[\text{RTel}_2]$ (**3**) and $(\text{PyH})_n[\text{RTel}(\mu\text{-I})\text{TeIR}]_n$ (**4**) are given in Table 1. Table 2 summarizes selected bond distances and angles for the title compounds. Fig. 1 shows the polymerization of the compound **1**, with the multiple secondary interactions identified by dashed lines. Figs. 2 and 3 represent the molecular structures of compounds **2** and **3**, last attaining a pseudo dimeric configuration, indicated by the thicker dashed lines. Fig. 4 displays the one-dimensional assembly of **4**, attained through secondary interactions (dashed lines).

In $[\{\text{RTel}\}\{\text{RTel}_3\}]_n$ (**1**), $\{(\text{dmephTe})_2\text{I}_4\}$ moieties are connected through $\text{Te}\cdots\text{I}$ {3.271(1) Å} and $\text{I}\cdots\text{I}$ {3.817(2) Å} intermolecular interactions, assembling one-dimensional chains along the bisector of the bc axes (see Fig. 1).

The $\text{Te}(1)-\text{I}(2)$ and $\text{Te}(2)-\text{I}(2)$ bond lengths are very similar, with 3.0266(3) and 2.9130(3) Å, respectively. Formally, we consider the second bond as a covalent bond and assign to $\text{Te}(1)$ the oxidation state +2 and to $\text{Te}(2)$ the oxidation number +4 (because of the secondary bonding interactions the oxidation states are formal and approximative). The occurrence of chalcogen compounds with mixed valence states ($\text{Te}^{\text{II}}/\text{Te}^{\text{IV}}$) is very uncommon, as we have already seen in the Section 1.

Compound **2**, $[\text{R}_2\text{Te}-\text{TeIR}]$, attains single Te^{II} molecules, with $\text{Te}(1)-\text{Te}(2)$ distances equal to 3.2188(12) Å. The $\text{Te}(1)-\text{I}(1)$ bond

is 2.8305(10) Å, the three center system $\text{I}(1)-\text{Te}(1)-\text{Te}(2)$ is almost linear {171.082(13)°}, suggesting the occurrence of a charge transfer complex. The geometry about the $\text{Te}(1)$ atom is a distorted T-shape, indicating the presence of a stereochemically active lone pair. In the analogous compound $\text{Mes}(\text{I})\text{Te}(\text{TeMes}_2)$ [1] the presence of a somewhat bulkier R group is evident also in the $\text{I}(1)-\text{Te}(1)-\text{Te}(2)$ bond angle {166.71(2)°}. The $\text{Te}(1)-\text{Te}(2)$ and $\text{Te}(1)-\text{I}(1)$ bond lengths are respectively 3.2834(15) and 2.8146(14) Å.

Since the Te^{II} compound $(\text{PyH})[\text{RTel}_2]$ (**3**) also presents a T-shaped configuration, with a three center system attained by the almost linear atoms $\text{I}(1)-\text{Te}(1)-\text{I}(2)$ {174.586(11)°}, the remarks made for compound **2** (with respect to the possible existence of a charge transfer complex, as well as the stereochemical activity of a lone pair) are appropriate also for **3**. The $\text{Te}(1)-\text{I}(1)$ and $\text{Te}(1)-\text{I}(2)$ bonds are very similar, with distances of 3.0082(10) and 2.9393(10) Å, respectively. Weak $\text{Te}(1)\cdots\text{I}(1)$ interactions {4.050(13) Å} suggest a pseudo dimerization of the $[\text{RTel}_2]$ anions. The interionic $\text{I}(1)\cdots\text{H}(\text{Py})$ contacts measure 3.068(6) Å. These secondary interactions are situated in the limit of the sums of the van der Waals radii for Te/I and I/H , which are 4.04 and 3.07 Å, respectively [20].

The polymeric (also partially T-shaped) compound $(\text{PyH})_n[\text{RTel}(\mu\text{-I})\text{TeIR}]_n$ (**4**) attains angular, five center moieties $\{\text{I}(1)-\text{Te}(1)-(\mu\text{-I}(2)-\text{Te}(1)')-\text{I}(1)'\}$. The $\text{I}(1)-\text{Te}(1)-(\mu\text{-I}(2))$ bonds are almost linear {175.83(2)°}, while the $\text{Te}(1)-(\mu\text{-I}(2)-\text{Te}(1)')$ atoms enclose an angle of 148.56(3)°. As a consequence of the asymmetry of the five center axis, in the lattice of **4** the extremities of the $\text{I}(1)-\text{Te}(1)-(\mu\text{-I}(2)-\text{Te}(1)')-\text{I}(1)'$ moieties {the groups $\text{I}(1)-\text{Te}(1)-(\mu\text{-I}(2))$ and $\text{Te}(1)'\text{-I}(1)'$ }, are placed face to face in opposite sides, so that two pairs of $\text{Te}\cdots\text{I}$ effective interactions with

Table 1
Crystal data and structure refinement for **1**, **2**, **3** and **4**.

	1	2	3	4
Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{I}_4\text{Te}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{ITe}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NI}_2\text{Te}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NI}_3\text{Te}_2$
Formula weight	973.10	697.56	566.66	926.31
T (K)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Radiation, λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system, space group	Triclinic, $P1$	Monoclinic, $P21/c$	Monoclinic, $P21/n$	Monoclinic, $C2/c$
<i>Unit cell dimensions</i>				
a (Å)	8.2922(2)	8.081(5)	8.464(5)	15.3911(11)
b (Å)	11.5610(3)	14.093(5)	14.423(5)	7.7223(5)
c (Å)	12.3596(3)	21.208(5)	14.093(5)	21.5657(14)
α (°)	98.4200(10)	90	90	90
β (°)	104.1860(10)	99.482(5)	105.902(5)	92.279(4)
γ (°)	93.8640(10)	90	90	90
V (Å ³)	1129.74(5)	2382.3(18)	1654.6(13)	2561.2(3)
Z , D_{calc} (g cm ⁻³)	2, 2.861	4, 1.945	4, 2.275	4, 2.402
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	8.043	3.751	5.512	5.901
$F(000)$	860	1312	1032	1680
Crystal size (mm)	0.252 × 0.136 × 0.132	0.21 × 0.123 × 0.084	0.645 × 0.162 × 0.138	0.264 × 0.178 × 0.109
θ Range (°)	1.72–29.58	1.74–29.13	2.06–28.72	1.94–24.79
Index ranges	–11 < h < 11, –16 < k < 16, –16 < l < 17	–11 < h < 10, –19 < k < 12, –28 < l < 29	–11 < h < 11, –19 < k < 19, –19 < l < 19	–20 < h < 20, –19 < k < 10, –28 < l < 29
Reflections collected	27224	24970	16094	15047
Reflections unique	6294 [$R_{\text{int}} = 0.0206$]	6385 [$R_{\text{int}} = 0.0326$]	4294 [$R_{\text{int}} = 0.0246$]	3316 [$R_{\text{int}} = 0.0617$]
Completeness to θ maximum (%)	99.5	99.8	99.9	99.8
<i>Absorption correction</i>				
Maximum and minimum transmission	0.7459 and 0.5946	0.4318 and 0.3889	0.7458 and 0.5278	0.7458 and 0.5372
Refinement method	Full-matrix	Full-matrix	Full-matrix	Full-matrix
	Least-squares on F^2	Least-squares on F^2	Least-squares on F^2	Least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	6294/0/200	6385/0/245	4294/0/155	3316/0/121
Goodness-of-fit on F^2	1.587	1.104	1.018	1.125
Final R indices [$I > 2 < \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0173$, $wR_2 = 0.0383$	$R_1 = 0.0314$, $wR_2 = 0.0811$	$R_1 = 0.0256$, $wR_2 = 0.0534$	$R_1 = 0.0443$, $wR_2 = 0.0989$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0203$, $wR_2 = 0.0585$	$R_1 = 0.0439$, $wR_2 = 0.0944$	$R_1 = 0.0400$, $wR_2 = 0.0596$	$R_1 = 0.0730$, $wR_2 = 0.1242$
Largest difference in peak and hole (e Å ⁻³)	1.582 and –0.820	0.880 and –0.965	0.746 and –0.636	1.517 and –1.207

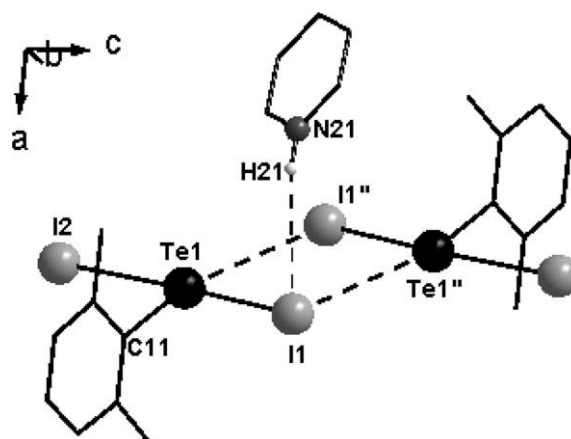
Table 2
Selected bond lengths [Å] and angles [°] for the compounds **1**, **2**, **3** and **4**.

1	
<i>Bond lengths</i>	
C(11)–Te(1)	2.141(3)
C(21)–Te(2)	2.137(4)
Te(1)–I(1)	2.7982(4)
Te(1)–I(2)	3.0266(3)
Te(2)–I(2)	2.9130(3)
Te(2)–I(3)	3.1682(3)
Te(2)–I(4)	2.8000(4)
Te(1)···I(3) ^y	3.271(1)
I(4)···I(4) ^y	3.817(2)
<i>Bond angles</i>	
C(11)–Te(1)–I(1)	91.10(9)
C(11)–Te(1)–I(2)	116.07(10)
C(21)–Te(2)–I(2)	115.02(11)
C(21)–Te(2)–I(3)	89.860(10)
C(21)–Te(2)–I(4)	91.250(10)
I(1)–Te(1)–I(2)	89.717(10)
Te(1)–I(2)–Te(2)	178.723(11)
I(3)–Te(2)–I(4)	178.880(12)
I(2)–Te(2)–I(3)	82.753(9)
I(2)–Te(2)–I(4)	96.909(11)
I(1)–Te(1)···I(3) ^y	173.290(0)
Te(2)–I(4)···I(4) ^y	150.130(0)
2	
<i>Bond lengths</i>	
C(11)–Te(1)	2.141(4)
C(21)–Te(2)	2.139(4)
C(31)–Te(2)	2.141(4)
Te(1)–I(1)	2.8305(10)
Te(1)–Te(2)	3.2188(12)
<i>Bond angles</i>	
I(1)–Te(1)–Te(2)	171.082(13)
C(11)–Te(1)–I(1)	93.94(10)
C(11)–Te(1)–Te(2)	77.29(10)
C(21)–Te(2)–Te(1)	94.83(10)
C(31)–Te(2)–Te(1)	118.95(10)
C(21)–Te(2)–C(31)	98.35(15)
3	
<i>Bond lengths</i>	
C(11)–Te(1)	2.132(4)
Te(1)–I(1)	3.0082(10)
Te(1)–I(2)	2.9393(10)
Te(1)···I(1) ^y	4.050(13)
I(1)···H(21) ^y	3.068(6)
<i>Bond angles</i>	
C(11)–Te(1)–I(1)	86.82(9)
C(11)–Te(1)–I(2)	87.83(8)
C(11)–Te(1)···I(1) ^y	159.230(1)
I(1)–Te(1)–I(2)	174.586(11)
N(21) ^y –H(21) ^y ···I(1)	135.920(2)
4	
<i>Bond lengths</i>	
C(11)–Te(1)	2.144(6)
Te(1)–I(1)	2.846(7)
Te(1)–I(2)	3.117(5)
Te(1)···I(1) ^y	3.963(4)
I(1)···H21	3.049(1)
<i>Bond angles</i>	
I(1)–Te(1)–I(2)	175.83(2)
Te(1)–I(2)–Te(1) ^y	148.56(3)
C(11)–Te(1)–I(1)	90.11(18)
C(11)–Te(1)–I(2)	85.79(18)
C(11)–Te(1)–I(1) ^y	166.81(0)
N(21)–H(21)···I(1)	149.68(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1 {^y = 1 – x, –y, 2 – z; {^y = 1 – x, –y, 1 – z}; **3** {^y = 2 – x, –y, 2 – z; {^y = 1 – x, –y, 2 – z}; **4** {^y = –x, y, 0.5 – z; {^y = 1 – x, 2 – y, 1 – z}.

the same distance {3.963(4) Å} take place. These secondary, inter-anionic interactions, allow the one-dimensional propagation of the chains along the *c*-axis. The picture below reproduces the symmetric partial dimerization of I(1)–Te(1)–(μ-I(2)).



There is a pronounced difference between the Te(1)–I(1) and Te(1)–I(2) bond lengths which are, respectively, 2.846(7) and 3.117(5) Å. This difference can be attributed to the bridging properties of the I(2) atoms. The interionic I(1)···H(Py) contacts measure, in the case of **4**, 3.049(1) Å.

3. Conclusion

The syntheses of the compounds **1**, **2**, **3** and **4** have shown that a relatively small modification of the size of R (substitution of the mesityl by the dmeph group) in the starting reagent (R₂Te) led to new and different products, with exception of [R₂Te–TeIR] (**2**) and (PyH)[R₂Te] (**3**), both compounds analogue to already reported mesityl species [1,10]. In the case of compound **1**, we have recently described a similar polymer, [mes-Tel(μ-I)₂(Telmes)₂]_n [12], the first clear molecular association between [mesTel₃] and [mesTel] moieties (i.e., Te^{IV}/Te^{II}) ever reported in the solid state. However, besides the composition, also the structure of [mesTel(μ-I)₂(Telmes)₂]_n, in which Te atoms attain double and triple bridge functions, is more complicated than the structure of [{R₂Te}{R₂Te}]_n (**1**), probably an stereochemical effect of the bulky mesityl groups. In both compounds the tellurium atoms attain mixed valence states in the same molecule, a very rare occurrence form of organochalcogen halides [17,18,21].

As already mentioned, we have previously reported a pseudo dimeric mesityl compound, (PyH)[mesTel₂] [10], similar to the T-shaped complex described in this work, (PyH)[R₂Te] (**3**). Both compounds seem to be unable to form authentic dimers, i.e., with dimeric interactions within the sum of the Te/I van der Waals radii {4.04 Å}. The secondary interactions Te(1)···I(1)^y and Te(1)^y···I(1) in (PyH)[mesTel₂] measure 4.0712(16) Å, practically identical to the distance found in **3** {4.050(13) Å}.

Finally, the polymeric compound (PyH)_n[R₂Te(μ-I)TeIR]_n (**4**) represents the first case described in the literature of a symmetrical, covalent iodine bridge, linking two R₂TeI groups in a relatively opened angle {148.56(3)°}, to build single [R₂Te(μ-I)TeIR] anions connected by two opposite pairs of Te···I secondary bonds, and stabilized by pyridinium cations. This occurrence can be associated with the differentiated stabilization of the species dmephTel in the course of the reaction.

4. Experimental

The syntheses and the recrystallizations of **1**, **2**, **3** and **4** were carried out under Ar atmosphere according to Scheme 1, by chemical additions to the intermediary (dmeph)Tel or by its rearrangement.

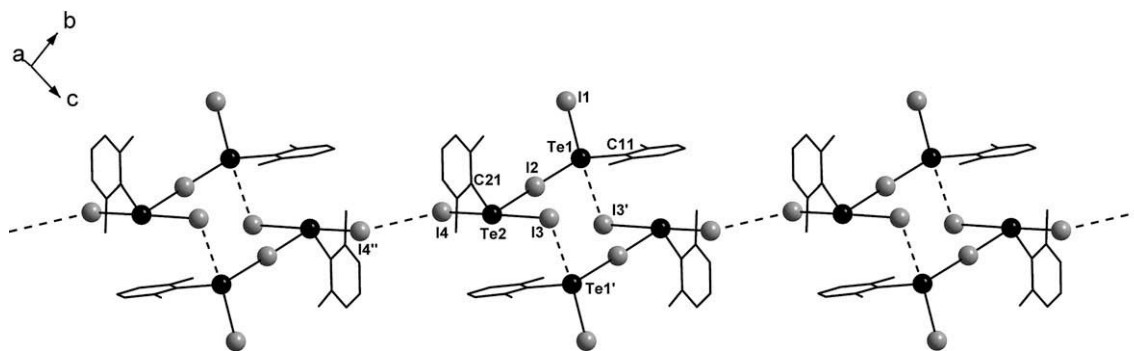


Fig. 1. Polymeric assembly of $[(RTel)\{RTel_3\}]_n$ (**1**). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $1 - x, 1 - y, 2 - z$; (") = $1 - x, -y, 1 - z$.

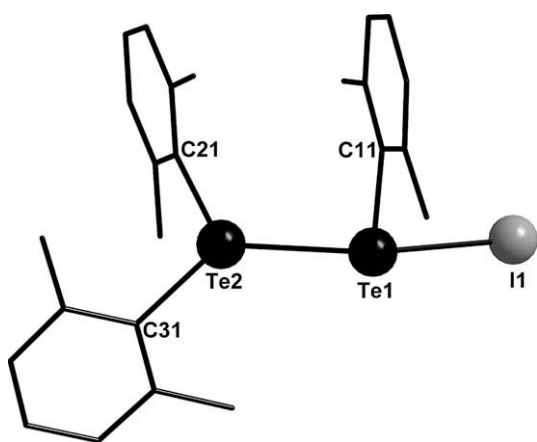


Fig. 2. Molecular structure (asymmetric unit) of $[R_2Te-TeIR]$ (**2**).

was stirred for 5 h. The deep blue final solution was cleaned by filtration and kept under -18°C for recrystallization. Yield: 88%.

Properties: black, crystalline solid. $C_{16}H_{18}I_4Te_2$ (973.10). Melting point: $81.6-82.4^\circ\text{C}$. Anal. Calc.: C, 19.75; H, 1.86. Found: C, 20.34; H, 1.67%.

IR (KBr): 3052 [$\nu(\text{C-H})$], 2965 [$\nu(\text{C-H})$], 1628 [$\nu(\text{C=C})$], 1524 [$\delta(\text{C=C-H})$], 775, 738 cm^{-1} [$\delta_{\text{out pl.}}(\text{C=C-H})$].

4.2. Preparation of $[R_2Te-TeIR]$ (**2**)

To a solution of $(\text{dmephTe})_2$ (0.139 g, 0.3 mmol) in 5 mL of toluene, 0.076 g (0.3 mmol) of resublimed iodine was added. During the 30 min stirring the red solution turned indigo (formation of dmephTeI). The system was warmed up at 60°C under stirring for 12 h. The precipitate of Te^0 was removed by filtration and the solvent was extracted under vacuum. The remaining red powder was dissolved in a 1:1 mixture of dichloromethane/acetone e kept under -18°C for recrystallization. Yield: 50% {very probably occurs also the formation of dmephTeI_3 as subproduct}.

Properties: red, crystalline solid. $C_{24}H_{27}ITe_2$ (697.56). Melting point: $86.7-87.9^\circ\text{C}$. Anal. Calc.: C, 41.32; H, 3.90. Found: C, 40.17; H, 4.11%.

IR (KBr): 3076 [$\nu(\text{C-H})$], 2966 [$\nu(\text{C-H})$], 1624 [$\nu(\text{C=C})$], 1519 [$\delta(\text{C=C-H})$], 762, 722 cm^{-1} [$\delta_{\text{out pl.}}(\text{C=C-H})$].

4.3. Preparation of $(\text{PyH})[RTel_2]$ (**3**)

To a solution of $(\text{dmephTe})_2$ (0.139 g, 0.3 mmol) in 5 mL of toluene, 0.076 g (0.3 mmol) of resublimed iodine was added. During the 30 min stirring the red solution turned indigo (formation of dmephTeI). Pyridinium iodide (0.124 g, 0.6 mmol) was then added. After 2 h stirring a red precipitate was isolated by filtration, dissolved in CH_2Cl_2 and recrystallized at -18°C . Yield: 97%.

Properties: black, hygroscopic crystalline solid. $C_{13}H_{15}NI_2Te$ (566.66). Melting point: $158.2-159.5^\circ\text{C}$. Anal. Calc.: C, 27.55; H, 2.67; N, 2.47. Found: C, 28.01; H, 2.38; N, 2.25%.

IR (KBr): 3221 [$\nu(\text{N-H})$], 3070 [$\nu(\text{C-H})$], 2965 [$\nu(\text{C-H})$], 1629 [$\nu(\text{C=C})$], 1600 [$\nu(\text{C=N})$], 1531 [$\delta(\text{C=C-H})$], 1480 [$\delta(\text{C=N-H})$], 785, 729 cm^{-1} [$\delta_{\text{out pl.}}(\text{C=C-H})$].

4.4. Preparation of $(\text{PyH})_n[RTel(\mu-I)TeIR]_n$ (**4**)

According to the preparation of **3**, with 0.062 g (0.3 mmol) of pyridinium iodide. Yield: 95%.

Properties: dark red, hygroscopic crystalline solid. $C_{21}H_{24}NI_3Te_2$ (926.31). Melting point: $124.3-125.7^\circ\text{C}$. Anal. Calc.: C, 27.23; H, 2.61; N, 1.51. Found: C, 27.95; H, 2.31; N, 1.39%.

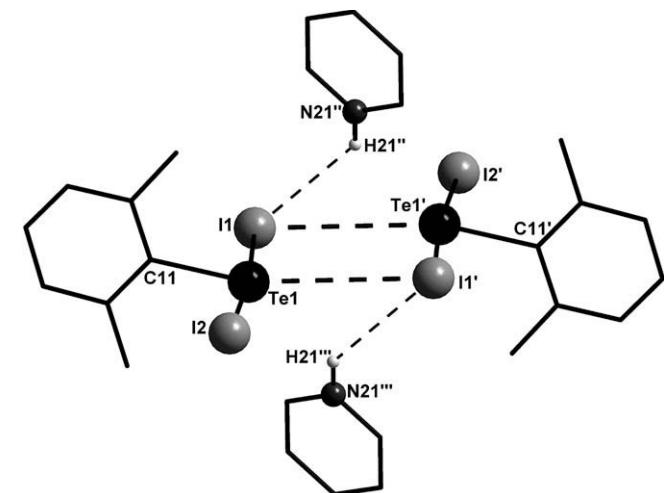


Fig. 3. Pseudo dimeric arrangement of $(\text{PyH})[RTel_2]$ (**3**). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $2 - x, -y, 2 - z$; (") = $1 - x, -y, 2 - z$.

4.1. Preparation of $[(RTel)\{RTel_3\}]_n$ (**1**)

To a solution of $(\text{dmephTe})_2$ (0.139 g, 0.3 mmol) in 5 mL of toluene, 0.076 g (0.3 mmol) of resublimed iodine was added. During the 30 min stirring the red solution turned indigo (formation of dmephTeI). Thereafter 0.099 g (0.6 mmol) of KI plus 0.076 g (0.3 mmol) resublimed I_2 were added, and the system

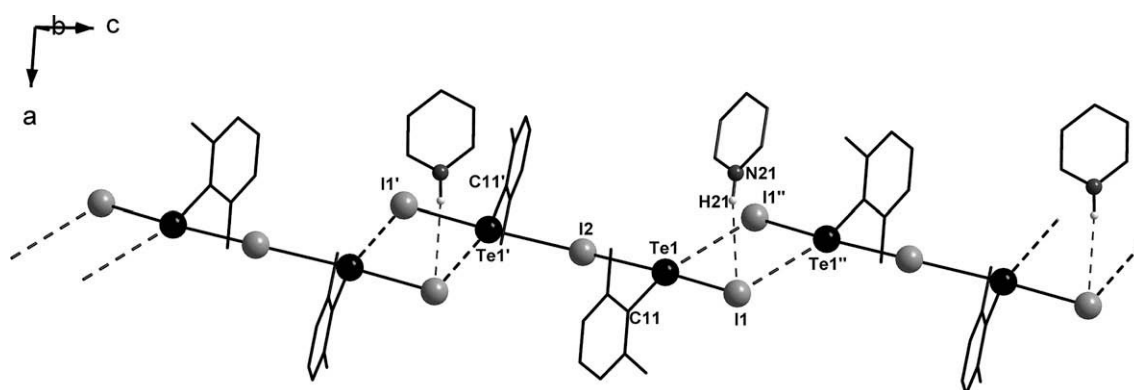
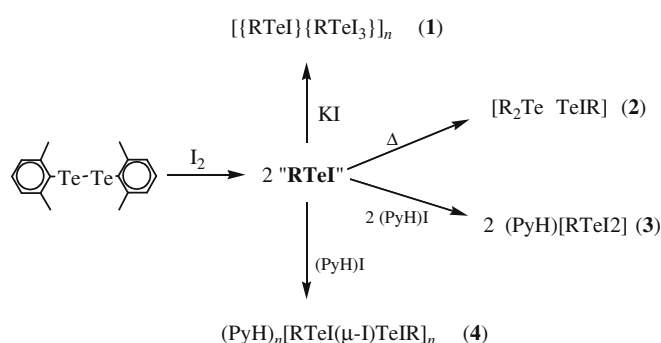


Fig. 4. One-dimensional assembly of $(\text{PyH})_n[\text{RTe}(\mu\text{-I})\text{TeIR}]_n$ (**4**) along the c axis. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (') = $1 - x, y, 0.5 - z$; (") = $1 - x, 2 - y, 1 - z$.



Scheme 1.

IR (KBr): 3194 $[\nu(\text{N-H})]$, 3057 $[\nu(\text{C-H})]$, 2965 $[\nu(\text{C-H})]$, 1631 $[\nu(\text{C=C})]$, 1599 $[\nu(\text{C=N})]$, 1522 $[\delta(\text{C=C-H})]$, 1478 $[\delta(\text{C=N-H})]$, 775. 754 cm^{-1} $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C=C-H})]$.

4.5. X-ray structure determinations

Data were collected with a Bruker APEX II CCD area-detector diffractometer and graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation. The structures were solved by direct methods using SHELXS [22]. Subsequent Fourier-difference map analyses yielded the positions of the non-hydrogen atoms. Refinements were carried out with the SHELXL package [22]. All refinements were made by full-matrix least-squares on F^2 with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions. H atoms of the phenyl groups were positioned geometrically ($\text{CH} = 0.93 \text{ \AA}$ for Csp^2 atoms) and treated as riding on their respective C atoms, with $U_{\text{iso}}(\text{H})$ values set at $1.2U_{\text{eq}}\text{Csp}^2$. Crystal data and more details of the data collections and refinements are contained in Table 1.

5. Supplementary material

CCDC 710686, 710687, 710688, and 710689 contain the supplementary crystallographic data for **1**, **2**, **3**, and **4**, respectively. These

data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgment

This work was supported with funds from PRONEX-CNPq/FA-PERGS (Brazil).

References

- [1] G.N. Ledesma, E. Schulz Lang, E.M. Vázquez-López, U. Abram, Inorg. Chem. Commun. 7 (2004) 478–480.
- [2] I.D. Sadekov, V.I. Minkin, Russ. Chem. Rev. 64 (6) (1995) 491–522.
- [3] N. Sudha, H.B. Singh, Coord. Chem. Rev. 135 (1994) 469–515.
- [4] R. Kaur, H.B. Singh, R.J. Butcher, Organometallics 14 (1995) 4755–4763.
- [5] W.-W. Du Mont, H.U. Meyer, S. Kubiniok, S. Pohl, W. Saak, Chem. Ber. 125 (1992) 761–766.
- [6] K. Giselbrecht, B. Bildstein, F. Sladky, Chem. Ber. 122 (1989) 1255–1256.
- [7] E. Schulz Lang, R.M. Fernandes Jr., E.T. Silveira, U. Abram, E.M. Vázquez-López, Z. Anorg. Allg. Chem. 625 (1999) 1401–1404.
- [8] P.D. Boyle, W.I. Cross, S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, S. Sarwar, J.M. Sheffield, Angew. Chem., Int. Ed. 39 (2000) 1796–1798.
- [9] G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, G.A. Casagrande, J. Organomet. Chem. 691 (2005) 59–64.
- [10] G. Manzoni de Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, G.A. Casagrande, Z. Anorg. Allg. Chem. 632 (2006) 659–663.
- [11] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, Z. Anorg. Allg. Chem. 632 (2006) 2049–2052.
- [12] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 5867–5872.
- [13] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, Polyhedron (2008), doi:10.1016/j.poly.2008.10.001. and references therein.
- [14] I. Haiduc, J. Zuckerman-Schpector, Phosphorus Sulfur Silicon 171 (2001) 171–185.
- [15] J. Zuckerman-Schpector, I. Haiduc, Cryst. Eng. Commun. 4 (2002) 178–193.
- [16] W.-W. du Mont, C.G. Hrib, in: F.A. Devillanova (Ed.), Handbook of Chalcogen Chemistry – New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2007, pp. 833–872.
- [17] H.M.K.K. Pathirana, J.H. Reibenspies, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, Acta Crystallogr. C 47 (1991) 516–519.
- [18] S. Hauge, K. Maroy, T. Odegard, Acta Chem. Scand. Ser. A 42 (1988) 56–60.
- [19] T.M. Klapötke, B. Krumm, I. Schwab, Acta Crystallogr. E 61 (2005) o4045–o4046.
- [20] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441.
- [21] E. Schulz Lang, G.A. Casagrande, G. Manzoni de Oliveira, G.N. Ledesma, S.S. Lemos, E.E. Castellano, U. Abram, Eur. J. Inorg. Chem. 5 (2006) 958–964.
- [22] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A 64 (2008) 112.

New Aryltellurenyl Iodides with Uncommon Valences: Synthetic and Structural Characteristics of $[\text{RTeTeI}_2\text{R}]$, $[\text{R}_2\text{TeTeR}_2][\text{Te}_4\text{I}_{14}]$, and $[\text{RTe}(\text{I})_2]$ ($\text{R} = 2,6\text{-Dimethoxyphenyl}$)

G. Manzoni de Oliveira,* Eliandro Faoro, and E. Schulz Lang*

Departamento de Química, Laboratório de Materiais Inorgânicos, Universidade Federal de Santa Maria, 97115-900 Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil

Received January 29, 2009

$(\text{RTe})_2$ ($\text{R} = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}$) reacted with iodine to give $[\text{RTeTeI}_2\text{R}]$ (**1**), $[\text{R}_2\text{TeTeR}_2][\text{Te}_4\text{I}_{14}]$ (**2**), and $[\text{RTe}(\text{I})_2]$ (**3**). The synthesis of the mixed-valent, neutral complex **1** occurred easily through the reaction of $(\text{RTe})_2$ with mesTeI (mes = 2,4,6-trimethylphenyl), which proved the ability of mesTeI to act as a selective oxidation reagent. In the cationic species $[\text{R}_2\text{TeTeR}_2]^{2+}$ as well in the counterion $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}$ of compound **2**, tellurium occurs in the rare oxidation state 3+.

The halogenation of diarylditellurides $(\text{RTe})_2$ has been experimentally studied in recent years with the purpose of obtaining Te^{II} and Te^{IV} compounds, as well as mixed-valent aryltellurenyl halides and related charge-transfer complexes.

Because the chemistry of organytellurenyl iodides is becoming more and more interesting and attractive, new experimental routes to synthesize compounds with innovative architectural designs – and possibly also with pharmaceutical applications – have been attempted worldwide.

Unusual compositions and configurations are characteristic for these types of organytellurenyl halides.¹ Many structures of tellurium(II) and -(IV) iodide compounds attain secondary, interionic $\text{I}_3^- \cdots \text{I}^- \cdots \text{Te}^-$, $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{I}^- \cdots \text{Te}^-$, and $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{I}_3^-$ interactions, as well as $\text{Te} \cdots \text{I}$, $\text{I} \cdots \text{I}$, or $\text{Te} \cdots \pi$ -aryl contacts.^{2,3} Single monomers and dimers and also polymeric chains attaining 1D, 2D, and 3D networks, as well as rare polymeric structures with chalcogen atoms

presenting mixed-valence states⁴ like, for example, the recently reported neutral species $[\text{mesTeI}(\mu\text{-I})_2(\text{TeImes})_2]_n$ (mes = 2,4,6-trimethylphenyl),⁵ are often described.

The chemical and structural versatility of organytellurenyl halides, combined with the already observed effect of the ligand R on the stabilization of mixed-valent aryltellurenyl iodides, led us to the development of functionalized organic substituents to stabilize Te centers in uncommon and useful assemblies.

Earlier studies⁶ on the influence of the substituent R on the controlled oxidation of the Te atom have shown that the aryltellurenyl iodides ArTeI can be viewed as key compounds in the synthesis of Te^{II} and Te^{IV} products. Recently, we have attained the selective oxidation of $(\text{PhTe})_2$ with I_2 with the formation of $(\text{PhTeI})_4$.⁷ Because the oxidation of Te^{II} to Te^{IV} occurs relatively easily, the stabilization of Te^{II} compounds can be valuable in many cases. We have investigated the ability of the mesityl group to stabilize tellurium(II) iodides as mesTeI, and the obtained results were undoubted and reproducible.^{5,8} This finding aroused our interest for the possibility of using mesTeI as a selective oxidation reagent, an hypothesis that was proven also in the case of the preparation of $[\text{RTeTeI}_2\text{R}]$ (**1**; $\text{R} = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}$) by the reaction of $(\text{RTe})_2$ with mesTeI at room temperature (see Scheme 1). The specific mixed-valence state of **1** is also promoted by the organic substituent R (2,6-dimethoxyphenyl) because the direct reaction with I_2 can also be carried out, although under controlled conditions (-10°C). Some reactions of bis(2,6-dimethoxyphenyltellurium) with I_2 under different conditions presented in this work are summarized in Scheme 1.

*Corresponding author. E-mail: manzonideoliveira@smail.ufsm.br (G.M.d.O.), eslang@smail.ufsm.br (E.S.L.).

(1) (a) Faoro, E.; Oliveira, G. M.; Lang, E. S. *Polyhedron* **2008**, *28*, 6368 and references cited therein. (b) Faoro, E.; Oliveira, G. M.; Lang, E. S. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1557–1561.

(2) (a) Haiduc, I.; Zuckerman-Schpector, J. *Phosphorus, Sulfur Silicon* **2001**, *171*, 171–185. (b) Zuckerman-Schpector, J.; Haiduc, I. *Cryst. Eng. Commun.* **2002**, *4*, 178193.

(3) Du Mont, W.-W.; Hrib, C. G. In *Handbook of Chalcogen Chemistry—New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*; Devillanova, F. A., Ed.; Royal Society of Chemistry Publishing: Cambridge, U.K., **2007**; p 833ff.

(4) (a) Pathirana, H. M. K. K.; Reibenspies, J. H.; Meyers, E. A.; Zingaro, R. A. *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 516519. (b) Hauge, S.; Maroy, K.; Odgaard, T. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1988**, *42*, 5660.

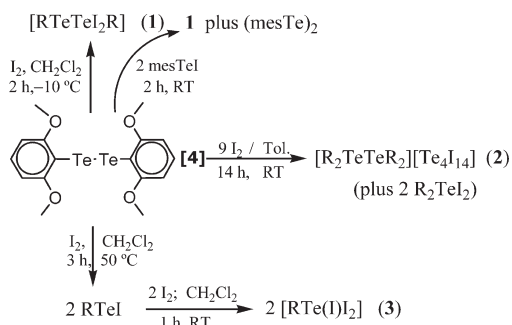
(5) Faoro, E.; Oliveira, G. M.; Lang, E. S. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5867–5872.

(6) Lang, E. S.; Abram, U.; Strähle, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1968–1972.

(7) Lang, E. S.; Fernandes, R. M. Jr.; Silveira, E. T.; Abram, U.; Vázquez-López, E. M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1401–1404.

(8) (a) Ledesma, G. N.; Lang, E. S.; Vázquez-López, E. M.; Abram, U. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 478–480. (b) Oliveira, G. M.; Faoro, E. S.; Casagrande, G. A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 659–663. (c) Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Casagrande, G. A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 59–64.

Scheme 1. Reactions of (RTe)₂ (R = 2,6-Dimethoxyphenyl) with Iodine and also with mesTeI (mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) for **1**



Because all of the reactions should occur with the formation of the relatively unstable intermediary RTeI,^{1b} we can presume that the two methoxy groups of 2,6-dimethoxyphenyl are particularly able to stabilize tellurium iodides in mixed-valent, unusual compositions.

The structure of compound **1**, also the pseudodimeric association of the molecules (in dashed lines), is represented in Figure 1. The reciprocal Te2···I2 interactions, with a distance of 4.016(8) Å, are less than the sum of the van der Waals radii for Te/I (4.04 Å).⁹ Compound **1**, with vicinal, asymmetrically substituted Te atoms with oxidation numbers 1+ and 3+, exemplifies the steric effect of the 2,6-dimethoxyphenyl group in regard to the stabilization of unusual structures, as well as the selective oxidative character of the mesTeI species. Compounds analogous to **1**, with Cl and Br instead I, have already been obtained by Beckmann and co-workers,¹⁰ by the reaction of (PhTe)₂ with Br₂, such as through halogenation of the bulky diarylditelluride (RTe)₂ {R = 2,6-(mes)-C₆H₃} with bromine or sulfonyl chloride.

The structure of the complex salt [R₂TeTeR₂][Te₄I₁₄] (**2**) is shown in Figure 2. On the basis of the geometry and bond lengths, the anion tetramer [Te₄I₁₄]²⁻ can be considered as assembled by two [Te₂I₆]²⁻ dianions connected by two I⁻, generating two Te–I–Te fragments (with 3.012 and 3.041 Å) having a 3c–4e bond system. In turn, each Te₂I₆²⁻ dianion can be seen as formed by two neutral TeI₂ connected by two bridging I⁻. The structurally analogous dianion [Se₄Br₁₄]²⁻ was earlier reported by Krebs and co-workers.¹¹ In the cation [R₂TeTeR₂]²⁺, the Te–Te bond is 2.855 Å and the R–Te–R bonds have different distances (2.162 and 2.093 Å). In both ionic species, the Te atoms occur in the rare oxidation state 3+. Figure 3 shows the supramolecular, 2D lattice of the anion [Te₄I₁₄]²⁻ in the *ab* plane. This configuration was attained through Te1···I6, Te2···I3 (both 3.899 Å), and I1···I6 (3.906 Å) secondary interactions. In the synthesis of **2**, light-red crystals of R₂TeI₂ were also identified.

As is also depicted in Scheme 1, our reaction of (RTe)₂ (R = 2,6-dimethoxyphenyl) with I₂ at 50 °C affords initially 2 equiv of RTeI, which reacts stoichiometrically with iodine to give [RTe(I)I₂] (**3**), whose structure is shown in Figure 4. Secondary Te···I and I···I contacts hold pairs of RTe(I)I₂ moieties in a 1D arrangement along the *b* axis. The Te1–I1 bond [2.757(16) Å] is shorter than the Te1–I2 one

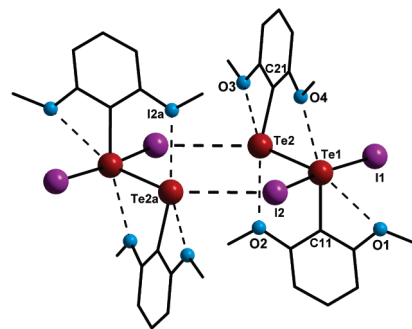


Figure 1. Molecular structure of **1** and the pseudodimeric association of the molecules. H atoms have been omitted for clarity. Symmetry code: *a* = −*x*, 2 − *y*, *z*. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Te1–C11 2.110(4), Te1–Te2 2.757(4), Te1–I2 2.922(5), Te1–I1 2.984(5), Te2–C21 2.126(5), Te2···I2a 4.016(8), Te1···O1 2.925(5), Te1···O4 2.904(5), Te2···O2 2.886(5), Te2···O3 2.916(4); C11–Te1–Te2 101.02(13), C11–Te1–I1 89.18(13), C11–Te1–I2 89.13(13), Te2–Te1–I2 94.78(14), Te2–Te1–I1 92.05(14), I1–Te1–I2 173.15(15), C21–Te2–Te1 95.54(13), Te1–Te2···I2a 157.38(11), Te1–I2···Te2a 100.61(11).

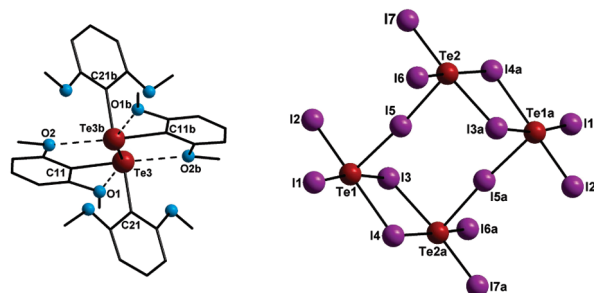


Figure 2. Molecular structure of **2**. H atoms have been omitted for clarity. Symmetry codes: *a* = 1 − *x*, 1 − *y*, 1 − *z*; *b* = 3 − *x*, −*y*, −*z*. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: C11–Te3 2.162(13), C21–Te3 2.093(13), Te3–Te3b 2.855(16), Te1–I1 2.798(12), Te1–I2 2.838(14), Te1–I3 3.129(12), Te1–I4 3.097(13), Te1–I5 3.012(13), Te2–I5 3.041(13), Te2–I6 2.828(12), Te2–I7 2.826(14), Te2–I3a 3.077(12), Te2–I4a 3.115(12), Te3···O1 2.765(4), Te3···O2b 2.905(5); C11–Te3–C21 95.10(5), C11–Te3–Te3b 97.90(4), C21–Te3–Te3b 94.90(4), Te1–I5–Te2 175.65(4), I1–Te1–I2 97.04(4), I1–Te1–I5 95.79(4), I2–Te1–I5 90.32(4), I1–Te1–I4 89.35(4), I2–Te1–I4 172.72(4), I5–Te1–I4 92.513, I1–Te1–I3 170.02(5), I2–Te1–I3 89.12(4), I5–Te1–I3 92.01(3), I4–Te1–I3 84.08(3), Te2a–I3–Te1 95.19(3), I7–Te2–I6 96.79(4), I7–Te2–I5 92.23(4), I6–Te2–I5 92.84(4), I7–Te2–I3a 174.21(4), I6–Te2–I3a 87.76(4), I5–Te2–I3a 91.11(3), I7–Te2–I4a 90.45(4), I6–Te2–I4a 170.29(4), I5–Te2–I4a 93.35(3), I3a–Te2–I4a 84.64(3), Te1–I4–Te2a 95.09(3).

[2.825(14) Å], and the I2–I3 bond measures 3.098(15) Å. The I1–Te1–I2 angle presents 96.25(2)°, and the Te1–I2–I3 axis is predominantly linear, with 171.15(18)°. The reciprocal Te1···I3a interactions have a distance of 3.345(5) Å, and the associated, chain-forming I1_{*x*}···I3_{*y*} interactions measure 3.892(6) Å. A similar compound, 2,6-(mes)C₆H₃TeI···I₂, has also been reported by the group previously mentioned,¹⁰ but the chaining of the pairs of molecules occurs in the form of stairs because the bonds analogous to Te1–I1···I3 in **3** [in our case with 147.179(14)°] present, in the charge-transfer complex 2,6-(mes)-C₆H₃TeI···I₂,¹⁰ an open angle of 170.97(2)°, holding the molecule pairs almost parallel to each other. The six-membered rings of compound **3**, delimited by Te1, Te1a, I3, and I3a (see Figure 4), suggest two different pictures for its structure, represented by the dimers [RTe(I)I₂]₂ and [RTeI₃]₂. In both formulations, however, the Te atoms occur in the oxidation number 3+.

(9) Bondi, A. J. *Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–452.

(10) Beckmann, J.; Hesse, M.; Poleschner, H.; Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8277–8280.

(11) Krebs, B.; Ahlers, F.-P.; Lühns, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *597*, 115–132.

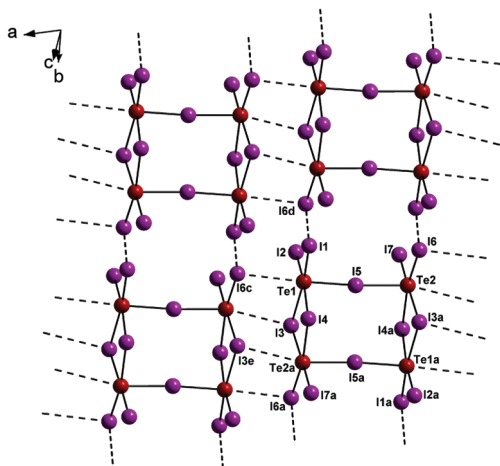


Figure 3. 2D assembly of the anions $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}$ (**2**) in the ab plane (dashed lines). Symmetry codes: $a = 1 - x, 1 - y, 1 - z$; $b = 1 - x, 2 - y, 1 - z$; $c = 1 + x, y, z$; $d = 1 - x, -y, 1 - z$; $e = 2 - x, 1 - y, 1 - z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: $\text{Te1}\cdots\text{I6c}$ 3.899(5), $\text{I1}\cdots\text{I6d}$ 3.906(5); $\text{I5}-\text{Te1}\cdots\text{I6c}$ 176.72(1), $\text{I5a}-\text{Te2a}\cdots\text{I3e}$ 166.06(1).

Complex **1** has a trigonal-bipyramidal (TBP) configuration of the type $\text{RR}'\text{E}\cdot\text{X}_2$,¹² and the $\text{I1}-\text{Te1}-\text{I2}$ bonds are hypervalent $3c-4e$. According to the $\text{N}-\text{X}-\text{L}$ notation proposed by Martin and co-workers,¹³ the hypervalent atoms in $\text{X}-\text{E}-\text{X}$ (TBP) are represented by $10-\text{E}-4$. The apical $\text{I1}-\text{Te1}-\text{I2}$ bonds are appropriately longer than the two equatorial ones. In the dication $[\text{R}_2\text{TeTeR}_2]^{2+}$ (**2**), the three-coordinated Te centers would be classified as $8-\text{E}-3$ (onium ions). Through strong interaction with O2 and O2b [2.905(5) Å], both atoms assume a $10-\text{E}-4$ TBP configuration, with $\text{C11}-\text{Te3}-\text{O2b}$ and $\text{C11b}-\text{Te3b}-\text{O2}$ as apical axes [167.653(4)°]. The Te centers in $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}$ (**2**) present a square-pyramidal geometry, typical of both R_5Te^+ ($10-\text{Te}-5$) and R_5Te^- ($12-\text{Te}-5$) ions.

Also, the open $\text{Te1}-\text{I2}-\text{I3}$ angle [171.15(18)°] of **3** allows us to consider the species $\text{RTe}(\text{I})_2$ as a $\text{RR}'\text{E}\cdot\text{X}_2$, three-coordinated molecular complex (MC).¹² The hypervalent $3c-4e$ atoms in $\text{E}-\text{X}-\text{X}$ (MC) are represented by $10-\text{X}-2$. An alternative configuration for **3** would be the TBP RTeI_3 ($10-\text{E}-4$). Probably, this realizable form was hindered by the interactions with bulky neighbor molecules, forcing the preferential three-coordinated configuration (**B**, Scheme 2) because the increased bulkiness around E prefers MC to TBP.¹⁴

(12) Nakanishi, W. In *Handbook of Chalcogen Chemistry—New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*; Devillanova, F. A., Ed.; Royal Society of Chemistry Publishing: Cambridge, U.K., 2007; p 644ff.

(13) Perkins, C. V.; Martin, J. C.; Arduengo, A. J.; Lau, W.; Alegria, A.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7753–7759.

(14) Nakanishi, W.; Hayashi, S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 178–189.

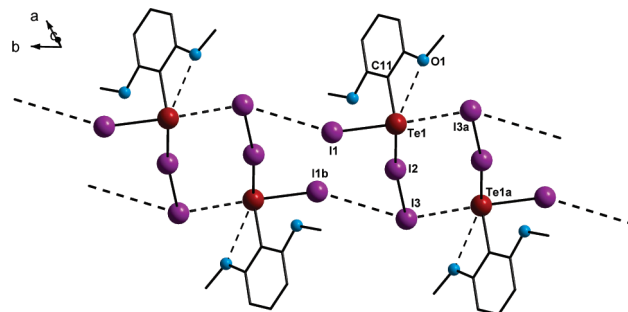
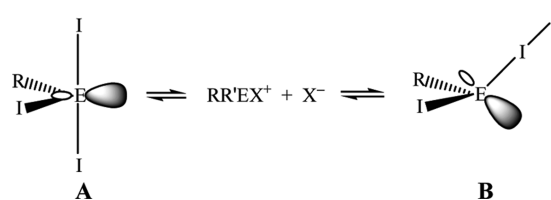


Figure 4. Molecular structure and the 1D assembly along the b axis (in dashed lines) of **3**. H atoms have been omitted for clarity. Symmetry codes: $a = 1 - x, 1 - y, 1 - z$; $b = 1 - x, 2 - y, 1 - z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: $\text{Te1}-\text{C11}$ 2.096(5), $\text{Te1}-\text{I1}$ 2.757(16), $\text{Te1}-\text{I2}$ 2.825(14), $\text{I2}-\text{I3}$ 3.098(15), $\text{Te1}\cdots\text{I3a}$ 3.345(5), $\text{I3}\cdots\text{I1b}$ 3.892(6), $\text{Te1}\cdots\text{O1}$ 2.986(14); $\text{C11}-\text{Te1}-\text{I1}$ 93.14(14), $\text{C11}-\text{Te1}-\text{I2}$ 108.50(15), $\text{Te1}-\text{I2}-\text{I3}$ 171.15(18), $\text{I1}-\text{Te1}-\text{I2}$ 96.25(2), $\text{C11}-\text{Te1}\cdots\text{I3a}$ 82.64(1), $\text{I1}-\text{Te1}\cdots\text{I3a}$ 174.26(1), $\text{Te1a}\cdots\text{I3}\cdots\text{I1b}$ 141.82(1).

Scheme 2. TBP and MC Configurations for $\text{RR}'\text{E}\cdot\text{X}_2$



The interactions between the Te centers and the O atoms of the methoxy groups in 2,6-dimethoxyphenyltellurium compounds have been studied by Wada and co-workers.¹⁵ These interactions in our title compounds are remarkably shorter than the sum of the Te/O van der Waals radii (3.58 Å)⁹ and are also depicted as dashed lines in Figures 1, 2, and 4. A torsion of the 2,6-dimethoxyphenyl rings is observed in compound **1** (Figure 1) due to the double interaction of the two methoxy groups of both rings with Te1 and Te2 .

Acknowledgment. This work was supported with funds from PRONEX-CNPq/FAPERGS (Brazil).

Supporting Information Available: A detailed experimental section including the synthetic procedures and information of the equipment used, crystallographic information, ORTEP projections, and X-ray crystallographic data in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(15) (a) Asahara, M.; Taomoto, S.; Tanaka, M.; Erabi, T.; Wada, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 973–979. (b) Asahara, M.; Tanaka, M.; Erabi, T.; Wada, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3493–3499.



Synthesis and structural features of new aryltellurenyl iodides

Eliandro Faoro, Gelson Manzoni de Oliveira *, Ernesto Schulz Lang, Cesar Bicca Pereira

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 January 2010

Received in revised form 1 March 2010

Accepted 2 March 2010

Available online 6 March 2010

Keywords:

Organyltellurium iodides

Secondary interactions

Supramolecular assemblies

ABSTRACT

(TmptTe)₂ (tmp = 2,3,5,6-tetramethylphenyl) reacts with I₂ to yield the sterically stabilized arenetellurenyl iodide [tmpTe(I)I₂] (**1**). The reaction of **1** with I₂ gives [tmpTe(I)I₂] (**2**), which formally results from the association of the intermediary RTel with I₂ under oxidation to Te^{III}. Compound **1** reacts also with (PyH)I to give the hypervalent, 3c–4e, T-shaped complex (PyH)[tmpTeI₂] (**3**). The reaction of **3** with I₂ gives (PyH)[tmpTeI₃(I₃)] (**4**), a rare example of Te^{IV} compound in which a I₃⁻ chain appears as component of the complex and not as solvate. Complex **3** reacts also with I₂ in the presence of water with hydrolysis of the R–Te bond, leading to the structurally rare compounds (PyH)₂[TeI₄(μ-I)₂TeI₄] (**5**), [(tmp)₂TeI₂] (**6**) and (PyH)₂[TeI₆]·I₂ (**7**). The structural features of the products are discussed, as well as the synthetic procedures.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The increasingly interesting and attractive chemistry of organytellurenyl iodides affords worldwide the emergence of new experimental routes to achieve compounds with innovative architectural designs. The reactions of diarylditellurides (R₂Te)₂ with iodine have been experimentally studied with the purpose of obtaining Te^{II} and Te^{IV} compounds, as well as mixed-valent aryltellurenyl iodides and related charge-transfer complexes. It is well known that uncommon compositions and configurations are characteristic for these types of compounds [1,2]. Almost as a rule, tellurium(II) and tellurium(IV) iodide compounds attain all possible combinations of secondary, interionic interactions. Single monomers and dimers and also polymeric chains attaining 1D, 2D and 3D networks, as well as rare polymeric structures with chalcogen atoms presenting mixed-valence states are often described [3,4], like, for example, the recently reported [5] neutral species [mes-TeI(μ₃-I)(TeImes)₂]_n (mes = 2,4,6-trimethylphenyl). The chemical and structural versatility of organytellurenyl iodides, combined with the noticeable effect of the ligand R on the stabilization of mixed-valent aryltellurenyl iodides, led us to the development of functionalized organic substituents to stabilize Te centers in uncommon and useful assemblies. Recently we have shown that the two methoxy groups of the unstable intermediary RTel (R = 2,6-dimethoxyphenyl) are particularly able to stabilize tellurium iodides in mixed-valent, unusual compositions [6].

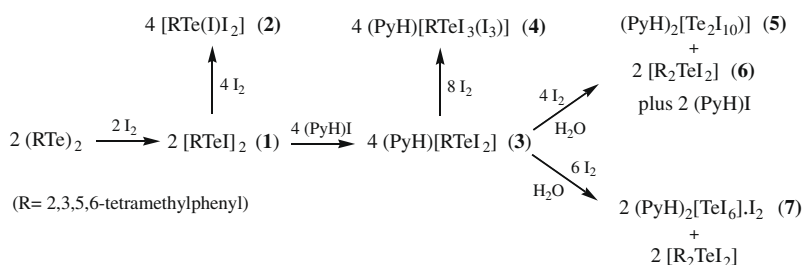
Either the structure of the intermediary RTel or the structural features and oxidation states of the resulting products are dependent upon the substituent R. After working with PhTel (Ph = phe-

nyl) and mesTel, newly we have carried out some experiments starting from the intermediary (dmeph)Tel [2], to search more accurately the effects of small variations of the size of the R group on the stereochemistry of the reaction products. The new Te^{II} and Te^{IV} iodides obtained from these reactions were [(RTel){RTel₃}]_n, [R₂Te–TeIR], (PyH)[RTel₂] and (PyH)_n[RTel(μ-I)TeIR]_n (R = dmeph = 2,6-dimethylphenyl; Py = pyridine). Former studies [7] on the influence of the substituent R on the controlled oxidation of the Te atom have shown that the aryltellurenyl iodides ArTel can be viewed also as key compounds in the syntheses of Te^{II} and Te^{IV} products. Since the mesityl group allows the stabilization of tellurium(II) iodides as mesTel [5,8,9], the possibility of using mesTel as a selective oxidation reagent has been studied and demonstrated also in the case of the preparation of the mixed-valent complex [RTeTeI₂R] (R = 2,6-dimethoxyphenyl) [7]. As part of our research on further effects of the ligand R on the stabilization and structure of aryltellurenyl iodides, we describe in this work the syntheses and the structural characterization of the intermediary [tmpTel]₂ (**1**) and of the new complexes [tmpTe(I)I₂] (**2**), (PyH)[tmpTel₂] (**3**), (PyH)[RTel₃(I₃)] (**4**), (PyH)₂[TeI₄(μ-I)₂TeI₄] (**5**), [R₂TeI₂] (**6**) and (PyH)₂[TeI₆]·I₂ (**7**) (tmp = 2,3,5,6-tetramethylphenyl). The new products corroborate again the versatility of aryltellurenyl iodides regarding reactivity and structure, as well as the close dependence of these factors with the substituent R.

2. Experimental

The preparation of all complexes mentioned and discussed in this work is resumed in Scheme 1. (TmptTe)₂ was prepared by modification of known routes [10]. The syntheses and recrystallizations of compounds **1–4** were carried out under Ar atmosphere.

* Corresponding author. Tel.: +55 55 3220 8757; fax: +55 55 3220 8031.
E-mail address: manzonideo@mail.ufsm.br (G.M. de Oliveira).



Scheme 1. Reactions of $(\text{R})_2\text{Te}_2$ (R = 2,3,5,6-tetramethylphenyl), $[\text{R}_2\text{TeI}_2]$ and $(\text{PyH})[\text{R}_2\text{TeI}_2]$ with $\text{I}_2/(\text{PyH})\text{I}$ discussed in this work.

2.1. Preparation of $[\text{tmpTeI}_2]_2$ (1)

To a solution of 0.104 g (0.2 mmol) of $(\text{TmpTe})_2$ in 5 mL of toluene, 0.051 g (0.2 mmol) of resublimed iodine were added. After stirring by 30 min the red solution turned blue. The mixture was filtered and the concentrated solution was cooled at -18°C to give black crystals. Yield: 0.153 g (98%).

Properties: black, crystalline solid. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{I}_2\text{Te}$ (775.41). Melting point: $103.5\text{--}105.3^\circ\text{C}$. Anal. Calc.: C, 30.98; H, 3.38. Found: C, 30.87; H, 3.41%.

IR (KBr): 2997 $[\nu(\text{C}=\text{H})]$, 2968 $[\nu(\text{C}=\text{H})]$, 1630 $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1535 $[\delta(\text{C}=\text{H})]$, 782, 704 $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C}=\text{H})]$.

2.2. Preparation of $[\text{tmpTe}(\text{I})_2]$ (2)

To 0.156 g (0.4 mmol) of **1**, 0.101 g (0.4 mmol) of resublimed iodine dissolved in 5 mL of toluene were added. After 1 h stirring a red precipitate was filtered, dissolved in CH_2Cl_2 and recrystallized at -18°C , giving red crystals. Yield: 0.247 g (96%).

Properties: red, crystalline substance. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{I}_3\text{Te}_1$ (641.50): Melting point: $141.9\text{--}142.7^\circ\text{C}$. Anal. Calc.: C, 18.72; H, 2.04. Found: C, 18.47; H, 1.99%.

IR (KBr): 2965 $[\nu(\text{C}=\text{H})]$, 2924 $[\nu(\text{C}=\text{H})]$, 1630 $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1529 $[\delta(\text{C}=\text{H})]$, 802 $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C}=\text{H})]$

2.3. Preparation of $(\text{PyH})[\text{tmpTeI}_2]$ (3)

To 0.156 g (0.4 mmol) of **1**, 0.083 g (0.4 mmol) of pyridinium iodide dissolved in 5 mL of toluene were added. After 2 h stirring a

red precipitate was filtered, dissolved in a 2:1 mixture of CH_2Cl_2 /acetone and recrystallized at -18°C , giving hygroscopic red crystals. Yield: 0.231 g (97%)

Properties: red, hygroscopic crystalline solid. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_1\text{I}_2\text{Te}_1$ (594.71). Melting point: $152.1\text{--}154.1^\circ\text{C}$. Anal. Calc.: C, 30.29; H, 3.22; N, 2.36. Found: C, 30.48; H, 3.17; N, 2.35%.

IR (KBr): 3207 $[\nu(\text{N}=\text{H})]$, 3063 $[\nu(\text{C}=\text{H})]$, 2954 $[\nu(\text{C}=\text{H})]$, 1631 $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1599 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 1527 $[\delta(\text{C}=\text{H})]$, 1478 $[\delta(\text{C}=\text{N}=\text{H})]$, 740, 670 $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C}=\text{H})]$.

2.4. Preparation of $(\text{PyH})[\text{tmpTeI}_3(\text{I}_3)]$ (4)

To 0.238 g (0.4 mmol) of **3**, 0.203 g (0.8 mmol) of resublimed iodine dissolved in 10 mL of toluene were added. After 1 h stirring a dark red precipitate was filtered, dissolved in a 2:1 mixture of CH_2Cl_2 /acetone and recrystallized at -18°C , giving hygroscopic black crystals. Yield: 0.414 g (94%).

Properties: black, hygroscopic crystalline substance. $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_1\text{I}_2\text{Te}_1$ (1102.31). Melting point: $168.1\text{--}169.3^\circ\text{C}$. Anal. Calc. C, 16.34; H, 1.74; N, 1.27. Found: C, 16.48; H, 1.69; N, 1.25%.

IR (KBr): 3209 $[\nu(\text{N}=\text{H})]$, 3053 $[\nu(\text{C}=\text{H})]$, 2916 $[\nu(\text{C}=\text{H})]$, 1628 $[\nu(\text{C}=\text{C})]$, 1596 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 1524 $[\delta(\text{C}=\text{H})]$, 1476 $[\delta(\text{C}=\text{N}=\text{H})]$, 776, 669 $[\delta_{\text{out pl.}}(\text{C}=\text{H})]$.

2.5. Preparation of $(\text{PyH})_2[\text{Te}_4(\mu\text{-I})_2\text{Te}_4]$ (5) and $[(\text{tmp})_2\text{TeI}_2]$ (6)

To 0.238 g (0.4 mmol) of **3**, 0.101 g (0.4 mmol) of resublimed iodine dissolved in 10 mL of toluene were added. After 1 h stirring a dark red precipitate was isolated by filtration and dissolved in 4 mL

Table 1
Crystallographic data and refinement parameters for **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** and **7**.

	1	2	3	4	5	6	7
Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{Te}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{I}_3\text{Te}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{I}_2\text{NTe}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{I}_6\text{NTe}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{I}_{10}\text{N}_2\text{Te}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{Te}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{I}_8\text{N}_2\text{Te}$
Fw	775.41	641.50	594.71	1102.31	1684.42	647.81	1303.02
T (K)	170(2)	170(2)	170(2)	170(2)	170(2)	170(2)	170(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pbca$	$P2_1/n$	$C2/c$
a/Å	7.44810(10)	6.3246(13)	9.5051(3)	12.082(3)	12.26970(10)	9.9186(3)	18.1474(5)
b/Å	9.1083(2)	23.879(6)	8.8133(3)	8.861(2)	12.9259(2)	14.9060(4)	10.2878(3)
c/Å	9.3839(2)	9.888(3)	11.2052(4)	24.180(5)	19.0862(2)	14.3917(4)	14.8906(4)
$\alpha/^\circ$	92.9190(10)	90	90	90	90	90	90
$\beta/^\circ$	111.4130(10)	99.853(11)	109.3250(10)	102.702(3)	90	95.257(2)	107.6620(10)
$\gamma/^\circ$	109.8660(10)	90	90	90	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	546.142(18)	1471.3(6)	885.79(5)	2525.3(10)	3027.01(6)	2118.81(10)	2648.99(13)
Z	1	4	2	4	4	4	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	2.358	2.896	2.230	2.899	3.696	2.031	3.267
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	5.498	8.284	5.153	8.512	12.128	4.317	10.443
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
F (0 0 0)	356	1136	548	1944	2880	1216	2248
Collected reflns.	5165	11,863	6970	17,935	18,271	19,544	13,505
Unique reflectionns	3097	3252	2292	5014	4084	4682	2787
GOF (F^2)	1.157	0.936	1.063	1.016	1.031	0.959	1.020
R_1^a	0.0191	0.0426	0.0222	0.0601	0.0206	0.0367	0.0224
wR_2^b	0.0522	0.0836	0.0550	0.1924	0.0373	0.0872	0.0446

^a $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$

^b $wR_2 = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2) \}^{1/2}$.

of CH_2Cl_2 , with further addition of 2 mL of water. Hygroscopic black crystals of **5** (Yield: 0.152 g, 45%) grew at the interface of the solvents $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. In the organic phase red crystals of **6** (Yield: 0.146 g, 43%) were formed, also with colourless crystals of (PyH)I.

Properties of 5: black, hygroscopic crystalline solid. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{I}_{10}\text{Te}_2$ (1684.42). Melting point: 168.6–169.8 °C. Anal. Calc.: C, 7.13; H, 0.72; N, 1.66. Found: C, 7.16; H, 0.69; N, 1.65%.

IR (KBr): 3215 [$\nu(\text{N-H})$], 3057 [$\nu(\text{C-H})$], 1628 [$\nu(\text{C=C})$], 1597 [$\nu(\text{C=N})$], 1528 [$\delta(\text{C=C-H})$], 1479 [$\delta(\text{C=N-H})$], 729, 666 [$\delta_{\text{out pl.}}(\text{C=C-H})$].

Properties of 6: red, crystalline solid. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{Te}_1$ (647.81). Melting point: 157.2–159.1 °C. Anal. Calc.: C, 26.97; H, 1.88. Found: C, 26.79; H, 1.94%.

IR (KBr): 3962 [$\nu(\text{C-H})$], 2917 [$\nu(\text{C-H})$], 1618 [$\nu(\text{C=C})$], 1537 [$\delta(\text{C=C-H})$], 783 [$\delta_{\text{out pl.}}(\text{C=C-H})$].

2.6. Preparation of (PyH)₂[TeI₆]₂ (7)

To 0.238 g (0.4 mmol) of **3**, 0.152 g (0.6 mmol) of resublimed iodine dissolved in 10 mL of toluene were added. After 1 h stirring a dark red precipitate was isolated by filtration and dissolved in 4 mL of CH_2Cl_2 , with further addition of 2 mL of water. Hygroscopic black crystals grew at the interface of the solvents $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. In the organic phase occurred also the formation of a significant amount of **6**. Yield: 0.179 g (46%).

Properties: black, hygroscopic crystalline substance. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{I}_8\text{Te}$ (1303.02). Melting point: 159.5–160.8 °C. Anal. Calc.: C, 9.22; H, 0.93; N, 2.15. Found: C, 9.37; H, 0.96; N, 2.12%.

IR (KBr): 3203 [$\nu(\text{N-H})$], 3055 [$\nu(\text{C-H})$], 1629 [$\nu(\text{C=C})$], 1598 [$\nu(\text{C=N})$], 1527 [$\delta(\text{C=C-H})$], 1481 [$\delta(\text{C=N-H})$], 744, 675 [$\delta_{\text{out pl.}}(\text{C=C-H})$].

2.7. X-ray structure determinations

Data were collected with a Bruker APEX II CCD area-detector diffractometer and graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation. The structure was solved by direct methods using SHELXS [11]. Subsequent Fourier-difference map analyses yielded the positions of the non-hydrogen atoms. Refinements were carried out with the SHELXL package [11]. All refinements were made by full-matrix least-squares on F^2 with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions. Crystal data and more details of the data collection and refinements are contained in Table 1.

3. Results and discussion

Because of rapid dismutation or disproportionation, the compounds RTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$) are very unstable. Their stabilization can also be achieved by using bulky substituents or coordinating functional groups [12,13]. It is also known that these species present a relative stability in solution, although in the literature few reports describe their characteristics in the solid state. We have reported the synthesis and the tetrameric structure of PhTeI ($\text{Ph} = \text{phenyl}$), the first organotellurenyl halide without additional functional groups [14,15]. The use of a very bulky R allowed the isolation of Mes^+TeI ($\text{Mes}^+ = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-butylphenyl}$), which exhibits discrete molecules, without $\text{Te}\cdots\text{I}$, $\text{Te}\cdots\text{Te}$ or $\text{I}\cdots\text{I}$ intermolecular interactions [16]. The compound $[\text{tmpTeI}]_2$ (**1**) ($\text{tmp} = 2,3,5,6\text{-tetramethylphenyl}$), whose structure is displayed in Fig. 1, represents also a sterically stabilized arenetellurenyl iodide with a bulky substituent. Since the sum of the $\text{Te}\cdots\text{Te}$ covalent/van der Waals radii [17,18] are 2.94 and 4.12 Å, respectively, the $\text{Te1}\cdots\text{Te1a}$ distance of 3.1458(4) Å in **1** allows its formulation as a dimer. Double, reciprocal $\text{Te}\cdots\text{I}$ secondary contacts, with a distance of 3.898(2) Å, hold the dimers in a one-dimensional, polymeric association along the a axis.

As is also depicted in Scheme 1, our reaction of $(\text{RTe})_2$ ($\text{R} = 2,3,5,6\text{-tetramethylphenyl}$) with I_2 affords initially 2 equiv of $[\text{RTeI}]_2$ (**1**), which reacts with 4 equiv of iodine under splitting of the $\text{Te}\cdots\text{Te}$ bond to give $[\text{tmpTe}(\text{I})_2]$ (**2**), whose structure is shown in Fig. 2. Single molecules of **2**, which formally result from the gathering of the intermediary RTeI with I_2 under oxidation to Te^{III} , act upon one another through secondary $\text{Te1}\cdots\text{I3a}$ (3.4769(0)) and $\text{I3c}\cdots\text{Te1b}$ (3.7569(0) Å) bonds. These interactions keep the molecules of **2** in a two-dimensional, supramolecular assembly in the ac plane. Single, also network-forming molecules analog to the new compound $[\text{RTe}(\text{I})_2]$ (**2**) were already obtained, with $\text{R} = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}$ [6] and $2,6\text{-dimesitylphenyl}$ [19]. Nevertheless, compound **2** is the unique of its species to perform a two-dimensional assemblage of the molecules. The relatively open $\text{Te1}\cdots\text{I2}\cdots\text{I3}$ angle (173.85(3)°) allows us to consider the species $\text{RTeI}(\text{I})_2$ (**2**) as a $\text{RR}'\text{E}\cdots\text{X}_2$ ($\text{R}' = \text{I}$), three-coordinated molecular complex (MC) [20,21]. According to the N-X-L notation proposed by Martin and co-workers [22], the hypervalent $3\text{c}\cdots 4\text{e}$ atoms in X-E-X trigonal-bipyramidal configurations (TBP) [20,21] are represented by 10-E-4 , and the $3\text{c}\cdots 4\text{e}$ atoms in E-X-X configurations (MC), as in the case of compound **2**, are represented by 10-X-2 . An alternative configuration for **2** would be the TBP RTeI_3 (10-E-4). As in the case of the early reported [6] compound $[\text{RTe}(\text{I})_2]$ ($\text{R} = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}$), probably this realizable form was hindered by

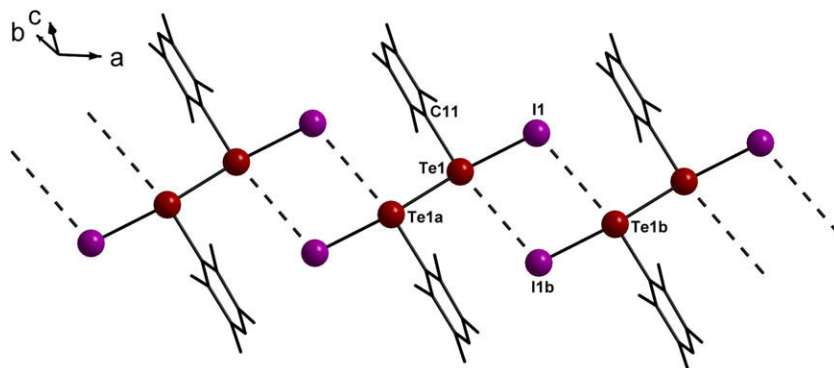


Fig. 1. Molecular structure of $[\text{tmpTeI}]_2$ (**1**) and the one-dimensional assembling of the dimers along the a axis. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Dashed lines represent secondary interactions. Symmetry code: (a) = $-x, -y, 1 - z$; (b) = $1 - x, -y, 1 - z$. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: $\text{Te1}\cdots\text{C11}$ 2.145(3), $\text{Te1}\cdots\text{I1}$ 2.7743(3), $\text{Te1}\cdots\text{Te1a}$ 3.1458(4), $\text{Te1}\cdots\text{I1b}$ 3.898(2); $\text{C11}\cdots\text{Te1}\cdots\text{I1}$ 95.08(7), $\text{C11}\cdots\text{Te1}\cdots\text{Te1a}$ 93.23(7), $\text{I1}\cdots\text{Te1}\cdots\text{Te1a}$ 147.247(11), $\text{C12}\cdots\text{C11}\cdots\text{Te1}$ 118.77(19), $\text{C16}\cdots\text{C11}\cdots\text{Te1}$ 119.07(19), $\text{Te1a}\cdots\text{Te1}\cdots\text{I1b}$ 96.32(11).

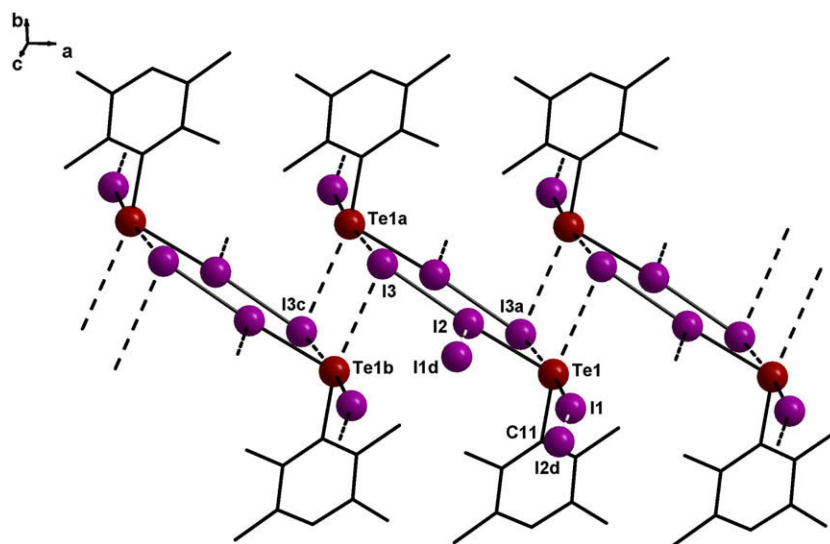
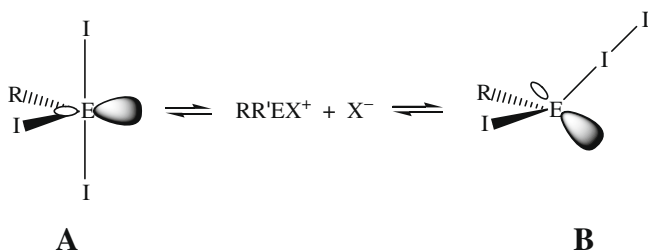


Fig. 2. Molecular structure of [tmpTe(I)₂] (**2**) and the two-dimensional assembling of the molecules along the *ac* plane through Te...I and I...I secondary interactions (dashed lines). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Symmetry code: (a) = 1 - *x*, -*y*, -*z*; (b) = -1 + *x*, *y*, *z*; (c) = -*x*, -*y*, -*z*; (d) = 2 - *x*, -*y*, 1 - *z*. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: I2–I3 3.0169(10), I1–Te1 2.7316(12), Te1–C11 2.140(9), Te1–I2 2.8977(10), Te1...I3a 3.4769(0), I1...I2d 3.8156(0), Te1a...I3c 3.7569(0), I2...I1d 3.8156(0); C11–Te1–I1 94.10(3), C11–Te1–I2 113.20(3), I1–Te1–I2 98.78(3), Te1–I2–I3 173.85(3), I1–Te1...I3a 174.53(1), I2–Te1...I3a 77.58(1), Te1–I1...I2d 163.11(1), I2–I3...Te1b 77.61(0).



Scheme 2. TBP and MC configurations for RR'E-X₂.

the interactions with bulky neighbor molecules, forcing the preferential three-coordinated configuration (**B**, Scheme 2) because the increased bulkiness around E prefers MC to TBP [23].

The hypervalent, 3c–4e T-shaped compound (PyH)[tmpTeI₂] (**3**), represented in Fig. 3, does not show the tendency of the analog complex (PyH)[mesTeI₂] (mes = 2,4,6-trimethylphenyl) [24] to undergo dimerization through secondary and reciprocal Te...I interactions. The open I1a–Te1–I1 angle (173.963(12)°), as well as the somewhat open orthogonal angles C11–Te1–I1a (93.019(6)) and C11–Te1–I1 (93.019(6)°), allow us to consider

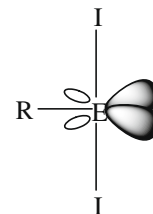


Chart 1. TBP configuration for a three-coordinated RE-X₂ complex (X–E–X=10–E–3).

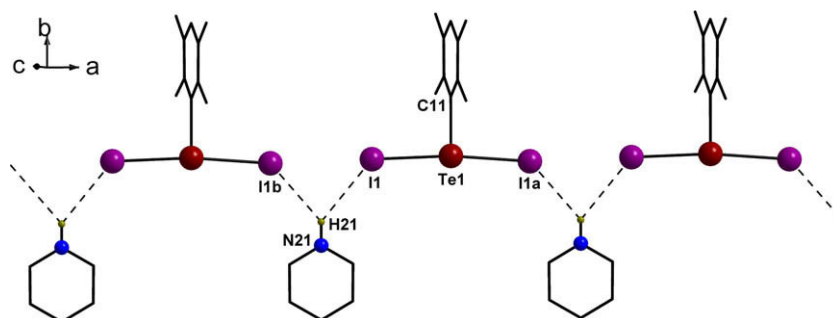


Fig. 3. Molecular structure of (PyH)[tmpTeI₂] (**3**) and the one-dimensional assembling of the T-shaped molecules along the *a* axis. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Dashed lines represent secondary, interionic interactions. Symmetry code: (a) = 0.5 - *x*, *y*, 1.5 - *z*; (b) = -0.5 - *x*, *y*, 1.5 - *z*. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Te1–C11 2.153(4), Te1–I1a 2.9787(2), Te1–I1 2.9787(2), N21–H21 0.860(0), H21...I1 3.196(1), H21...I1b 3.196(1); C11–Te1–I1a 93.019(6), C11–Te1–I1 93.019(6), I1a–Te1–I1 173.963(12), N21–H21...I1 133.580(1).

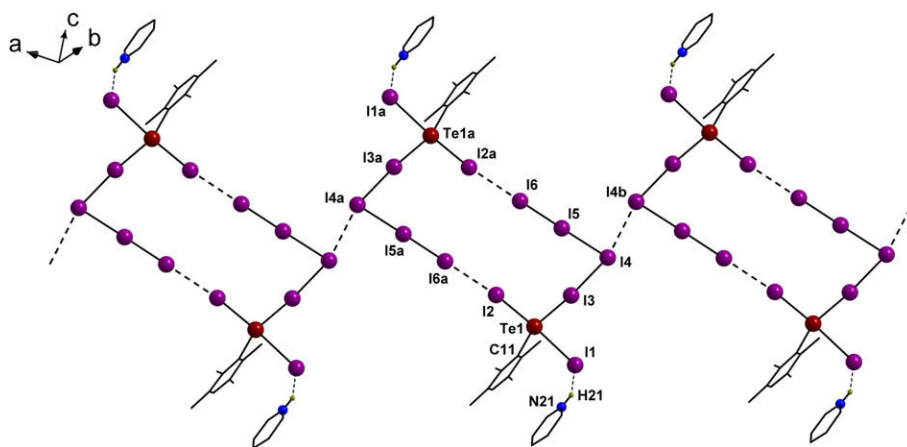


Fig. 4. Molecular structure of $(\text{PyH})[\text{tmpTel}_3(\text{I}_3)]$ (**4**) and the one-dimensional assembling of the molecules. Hydrogen atoms have been omitted by clarity. Dashed lines represent secondary interactions. Symmetry code: (a) = $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (b) = $-x, 2 - y, 1 - z$. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Te1–C11 2.175(16), Te1–I1 3.075(18), Te1–I2 2.805(17), Te1–I3 2.853(2), I5–I6 2.807(18), I5–I4 3.065(17), I4–I3 3.016(2), N21–H21 0.860(1), I2...I6a 3.587(3), I4...I4b 3.750(1), H21...I1 3.025(1); I6–I5–I4 179.30(7), I3–I4–I5 85.60(5), C11–Te1–I2 88.2(4), C11–Te1–I3 118.6(7), I2–Te1–I3 91.25(6), C11–Te1–I1 85.3(4), I2–Te1–I1 172.93(5), I3–Te1–I1 89.28(6), Te1–I3–I4 173.07(6), Te1–I2...I6a 171.81(1), I3–I4...I4b 163.34(1), N21–H21...I1 132.25(2).

12-membered rings with an inversion center, as shown in Fig. 4. The linkage of the rings through $\text{I}4_x \cdots \text{I}4_y$ contacts (3.750(1) Å) promotes a pseudo polymeric, one-dimensional chaining of the ions chiefly along the *a* axis.

Complex $(\text{PyH})_2[\text{Te}_4(\mu\text{-I})_2\text{Te}_4]$ (**5**), whose structure is shown in Fig. 5, represents the first main product of this work obtained in the presence of water. The aryltellurenyl iodides synthesized in these conditions undergo stoichiometric rearrangement of the R–TeII bond, with its partial cleavage under oxidation to Te^{IV} and subsequent addition of the R group to a Te^{III} substrate (**6**, to be discussed further). The occurrence of I–I secondary interactions {3.5206(0) and 3.6751(0) Å} between the octahedral configured $[\text{Te}_4(\mu\text{-I})_2\text{Te}_4]^{2-}$ moieties and neighboring ions leads to the three-dimensional arrangement of the ionic species in the lattice, as represented in Fig. 6, in the cell projection $2xa, 2xb$ and $1xc$. We have earlier reported the structure of the $[\text{Te}_4(\mu\text{-I})_2\text{Te}_4]^{2-}$ anion in $[\{\text{Te}_6\}\{\text{Te}_2\text{I}_{10}\}][\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot 2\text{I} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [**1**], although in this compound the bulky complex counter ion does not allow the three-dimensional assembly of the species. Other authors have been described as well the dioctahedral structure of the $[\text{Te}_2\text{X}_{10}]^{2-}$ anion {X = Cl, Br, I [26]; X = Cl [27]; X = I [28]}, with diverse cationic species.

Complex $[(\text{tmp})_2\text{Te}_2]$ (**6**), although its formulation allows presuming, is not a tetra-coordinated Te^{IV} compound, but instead, a tri-coordinated Te^{III} species, as represented in Fig. 7. The structural interpretation of this compound is exactly the same proposed for complex **2**, from which **6** can be derivatized by substitution of the single iodine atom by R. The measured bond distances and angles of **6** correspond also to those of **2**. Tetra-coordinated Te^{IV} complexes of the type R_2TeX_2 (X = Cl, Br, I) have been extensively discussed by Beckmann and co-workers [29–32], and the distorted tetrahedral seems to be the preferential configuration for R_2Te_2 compounds. We can attribute the $\text{RR}'\text{E}_2\text{X}_2$, three-coordinated MC [20,21] configuration of **6** (see discussion of compound **2**), to the cleavage of the R–Te bond occurred in the starting complex $(\text{PyH})[\text{tmpTel}_2]$ (**3**), from which **5** and **6** are formed.

The reaction of $(\text{PyH})[\text{tmpTel}_2]$ (**3**) with a little excess of iodine, also with addition of water to the crude product, leads as well to the cleavage of the R–Te bond and to the formation of Te^{IV} and Te^{III} products, $(\text{PyH})_2[\text{Te}_6\text{I}_2]$ (**7**) and complex **6**, respectively. The structure of compound **7** is shown in Fig. 8. The octahedral $[\text{Te}_6]^{2-}$ anion is well known in the chemistry of aryltellurenyl iodides,

however the structure of complex **7** is noteworthy because of the rare assemblage of its crystalline lattice. The $[\text{Te}_6]^{2-}$ anions are linked through secondary interactions {3.2821(0) Å} of I_2 bridging molecules with equatorial iodine ligands, in a zig-zag, one-dimensional assembly along the *a* axis. The apical iodine ligands attain also secondary interactions with pyridinium cations.

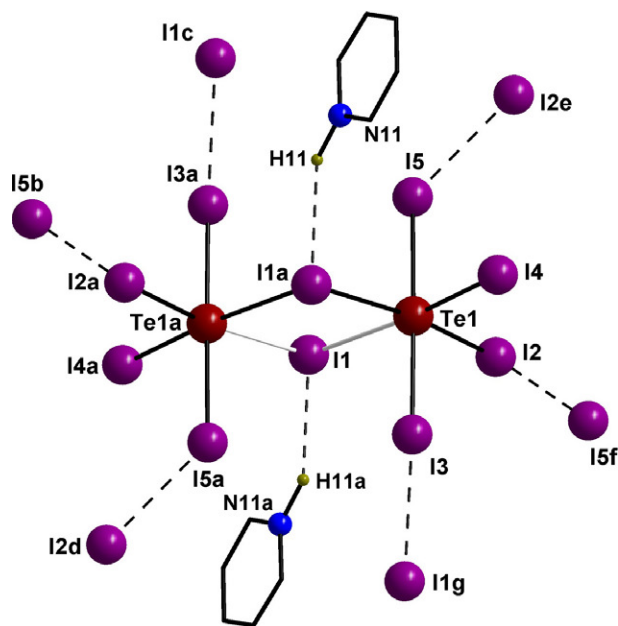


Fig. 5. Molecular structure of $(\text{PyH})_2[\text{Te}_4(\mu\text{-I})_2\text{Te}_4]$ (**5**) and the secondary interactions with PyH^+ and the neighboring iodine atoms (dashed lines). Hydrogen atoms have been omitted by clarity. Symmetry code: (a) = $2 - x, -y, 1 - z$; (b) = $2.5 - x, -y, -0.5 + z$; (c) = $0.5 + x, -0.5 - y, 1 - z$; (d) = $1.5 - x, -y, -0.5 + z$; (e) = $0.5 + x, y, 1.5 - z$; (f) = $-0.5 + x, y, 1.5 - z$; (g) = $1.5 - x, 0.5 + y, z$. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Te1–I1 3.0918(3), Te1–I2 2.7912(3), Te1–I3 2.8991(3), Te1–I4 2.8213(3), Te1–I5 2.9797(3), Te1–I1a 3.2590(3), I1...H11a 3.0230(1), I2a...I5b 3.5206(0), I3a...I1c 3.6751(0), I5a...I2d 3.5206(0), I5...I2e 3.5206(0), I2...I5f 3.5206(0), I3...I1g 3.6751(0); I2–Te1–I4 97.465(11), I2–Te1–I3 88.787(10), I4–Te1–I3 92.038(11), I2–Te1–I5 89.625(10), I4–Te1–I5 90.586(10), I3–Te1–I5 177.090(11), I2–Te1–I1 89.528(9), I4–Te1–I1 172.971(12), I3–Te1–I1 88.801(10), I5–Te1–I1 88.747(9), Te1–I1–Te1a 92.803(1), N11–H11...I1a 129.904(0).

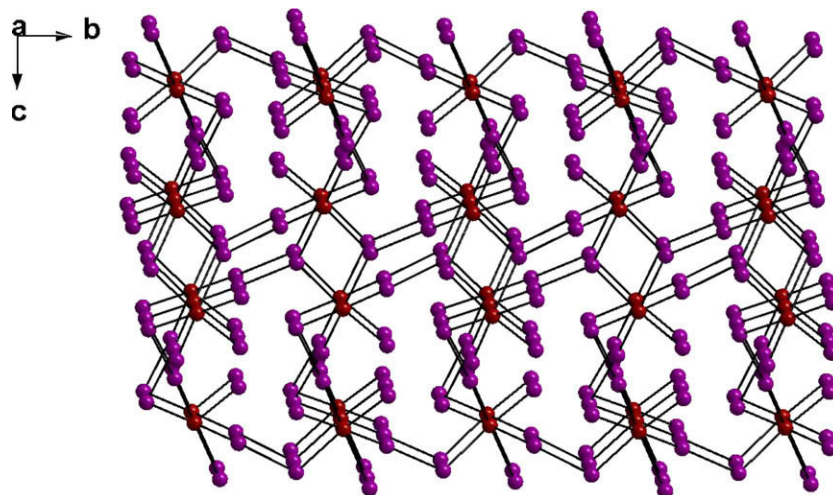


Fig. 6. Three-dimensional assembly of $(\text{PyH})_2[\text{Te}_4(\mu\text{-I})_2\text{Te}_4]$ (**5**) in the cell projection $2x_a, 2x_b, 1x_c$. Hydrogen atoms and the pyridinium ions have been omitted by clarity. The pyridinium ions are placed in the spaces between the anionic moieties.

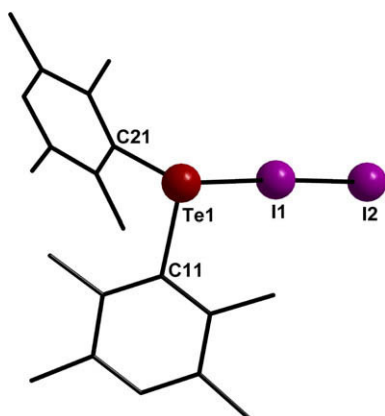


Fig. 7. Molecular structure of $[(\text{tmp})_2\text{TeI}_2]$ (**6**). Hydrogen atoms have been omitted by clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: I1–I2 2.9226(6), I1–Te1 2.9804(5), Te1–C21 2.147(5), Te1–C11 2.157(5); Te1–I1–I2 177.433(17), C21–Te1–C11 104.56(19), C21–Te1–I1 95.03(14), C11–Te1–I1 100.88(13).

Compounds **5**, **6** and **7** were obtained in the presence of an excess of water (on the contrary of the preceding discussed compounds), and the hydrolysis of the R–Te bond led to the occurrence of redox rearrangements. An interesting study would be the investigation of reactions performed in conditions situated between these two procedures, i.e., in the presence of small amounts of water. A reaction of **3** with I_2 conducted without addition of water, but in opened vessel, gave two main products, one of them very unstable, which could not be analyzed accurately. Nevertheless, some preliminary results indicate the occurrence of partial hydrolysis of the R–Te bond in $(\text{PyH})[\text{tmpTeI}_2]$ (**3**), and the formation of a mixed-valent anion containing the species $[\text{RTe}^{\text{III}}\text{I}_2]^-$ and $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$. Compound **6** could also be identified as the other main product.

Acknowledgment

This work was supported with funds from PRONEX-CNPq/FAPERGS (Brazil).

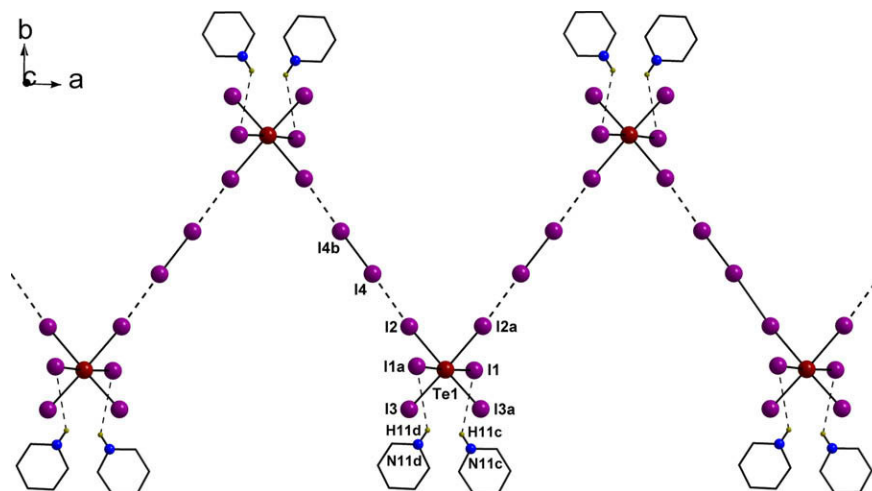


Fig. 8. Molecular structure of $(\text{PyH})_2[\text{TeI}_6]\cdot\text{I}_2$ (**7**) and the secondary interactions (dashed lines) with PyH^+ ions and I_2 solvate molecules, last producing the one-dimensional assembly of the molecules along the a axis. Hydrogen atoms of the pyridine rings have been omitted by clarity. Symmetry code: (a) = $1 - x, y, 2.5 - z$; (b) = $0.5 - x, 2.5 - y, 2 - z$; (c) = $1 - x, 1 - y, 2 - z$; (d) = $x, 1 - y, 0.5 + z$. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Te1–I1 2.9279(3), Te1–I1a 2.9279(3), Te1–I2 3.0463(4), Te1–I2a 3.0463(4), Te1–I3 2.8445(4), Te1–I3a 2.8445(4), I4–I4b 2.7712(6), I2···I4 3.2821(0), I1···H11c 3.2817(1), I1a···H11d 3.2817(1), N11c–H11c 0.860, N11d–H11d 0.860; I3–Te1–I3a 91.676(17), I3–Te1–I1 90.270(11), I3–Te1–I1 91.652(11), I3a–Te1–I1 90.270(11), I1a–Te1–I1 177.242(18), I3–Te1–I2a 178.197(12), I3–Te1–I2 89.805(10), I1a–Te1–I2 89.369(10), I1–Te1–I2 88.659(10), I2a–Te1–I2 88.734(16), Te1–I2···I4 167.58(10), I2···I4–I4b 174.29(10), I1···H11–N11 136.09(10).

Appendix A. Supplementary material

CCDC 761171, 761172, 761173, 761174, 761175, 761176, 761177 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.jorganchem.2010.03.004](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.03.004).

References

- [1] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *Polyhedron* 28 (2008) 63–68. and references cited therein.
- [2] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 1557–1561.
- [3] H.M.K.K. Pathirana, J.H. Reibenspies, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, *Acta Crystallogr. C* 47 (1991) 516–519.
- [4] S. Hauge, K. Maroy, T. Odegard, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 42 (1988) 56–60.
- [5] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 5867–5872.
- [6] G. Manzoni de Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4607–4609.
- [7] E. Schulz Lang, U. Abram, J. Strähle, *Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 1968–1972.
- [8] G.N. Ledesma, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 478–480.
- [9] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, G.A. Casagrande, *Organomet. Chem.* 691 (2006) 59–64.
- [10] M. Akiba, M.V. Lakshmikantham, K.-Y. Jen, M.P. Cava, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4819–4821.
- [11] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112–122.
- [12] W.-W. du Mont, H.U. Meyer, S. Kubiniok, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* 125 (1992) 761–766.
- [13] K. Giselbrecht, B. Bildstein, F. Sladky, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1255–1256.
- [14] E. Schulz Lang, R.M. Fernandes Jr., E.T. Silveira, U. Abram, E.M. Vázquez-López, *Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1401–1404.
- [15] P.D. Boyle, W.I. Cross, S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, S. Sarwar, J.M. Sheffield, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 1796–1798.
- [16] T.M. Klapötke, B. Krumm, I. Schwab, *Acta Crystallogr. C* 61 (2005) o4045–o4046.
- [17] <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/>>, 14.01.2010.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–452.
- [19] J. Beckmann, M. Hesse, H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 8277–8280.
- [20] P.H. Laur, S.M. Saberi-Niaki, M. Scheiter, C. Hu, U. Englert, Y. Wang, J. Fleischhauer, *Phosphorus Sulfur Silicon* 180 (2005) 1035–1044.
- [21] W. Nakanishi, Hypervalent chalcogen compounds, in: F.A. Devillanova (Ed.), *Handbook of Chalcogen Chemistry – New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge, UK, 2007, pp. 644–662.
- [22] C.V. Perkins, J.C. Martin, A.J. Arduengo, W. Lau, A. Alegria, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7753–7759.
- [23] W. Nakanishi, S. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* 611 (2000) 178–189.
- [24] G. Manzoni de Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, G.A. Casagrande, *Anorg. Allg. Chem.* 632 (2005) 659–663.
- [25] R.J. Gillespie, R.S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 11 (1957) 339–380.
- [26] S.M. Närhi, R. Oilunkaniemi, R.S. Laitinen, M. Ahlgrén, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 3742–3750.
- [27] J. Beckmann, S. Heitz, M. Hesse, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3275–3282.
- [28] J.M. Ryan, Z. Xu, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 4106–4108.
- [29] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, N.A. Smith, *J. Organomet. Chem.* 669 (2003) 149–153.
- [30] A.K.S. Chauhan, A. Kumar, R.C. Srivastava, J. Beckmann, A. Duthie, R.J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 345–351.
- [31] A.K.S. Chauhan, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 1350–1355.
- [32] J. Beckmann, J. Bolsinger, J. Spandl, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 957–964.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem

Synthesis and structure of new aryltellurenyl halides derived from $(\text{dmpTe})_2$ ($\text{dmp} = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}$)

Eliandro Faoro, Gelson Manzoni de Oliveira*, Ernesto Schulz Lang, Cesar Bicca Pereira

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 August 2010

Received in revised form

30 September 2010

Accepted 1 October 2010

Available online 1 November 2010

Keywords:

Organyltellurium halogenides

Secondary interactions

Supramolecular assemblies

ABSTRACT

$[\text{RTeTeR}]$ ($\text{R} = \text{dmp} = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}$) (**1**) reacts with bromine to give $[\text{RTeTe}(\text{Br})_2\text{R}]$ (**2**) and $[\text{RTeBr}_3]$ (**3**), and with SOCl_2 to yield $[\text{RTeTe}(\text{Cl})_2\text{R}]$ (**5**) and $[\text{RTeCl}_3]$ (**6**). The recrystallization of compound **3** in acetone produces $[\text{RTeBr}_2(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_3)]$ (**4**). The hydrolysis of **2** in aqueous ammonia and methanol containing media affords the methoxy/oxo-derivative $[\text{RTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)]_2$ (**7**). All the title compounds were obtained with good yields, and strong $\text{Te}\cdots\text{O}_{(\text{methoxy})}$, as well as $\text{Te}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) secondary interactions, support the distorted octahedral configurations shown mostly in the polymeric compounds **3**, **4**, **5** and **6**. Complexes **2** and **5** close the series of compounds with the structure $[\text{RTeTe}(\text{X})_2\text{R}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), started earlier with $[\text{RTeTe}(\text{I})_2\text{R}]$.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The reactions of diarylditellurides $(\text{RTe})_2$ with iodine have been experimentally studied with the purpose of obtaining Te^{II} and Te^{IV} compounds, as well as mixed-valent aryltellurenyl iodides and related charge-transfer complexes. It is well known that uncommon compositions and configurations are characteristic for these types of compounds [1,2]. Almost as a rule, tellurium(II) and tellurium(IV) iodide compounds attain all possible combinations of secondary, interionic interactions. Single monomers and dimers and also polymeric chains attaining 1D, 2D and 3D networks, as well as rare polymeric structures with chalcogen atoms presenting mixed-valence states are often described [3–5]. The chemical and structural versatility of organyltellurenyl iodides, combined with the noticeable effect of the ligand R on the stabilization of mixed-valent aryltellurenyl iodides, led us to the development of functionalized organic substituents to stabilize Te centers in uncommon assemblies. Recently we have shown that the two methoxy groups of the unstable intermediary RTel ($\text{R} = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}$) are particularly able to stabilize tellurium iodides in mixed-valent, unusual compositions [6]. Either the structure of the intermediary RTel or the structural features and oxidation states of the resulting products are dependent upon the substituent R. Former studies [7] on the influence of the substituent R on the controlled oxidation of

the Te atom have shown that the aryltellurenyl iodides ArTel can be viewed also as key compounds in the syntheses of Te^{II} and Te^{IV} products. After working also with PhTel ($\text{Ph} = \text{phenyl}$), mesTel ($\text{mes} = 2,4,6\text{-trimethylphenyl}$) and $(\text{dmeph})\text{Tel}$ ($\text{dmeph} = 2,6\text{-dimethylphenyl}$) as part of our research on the effects of the ligand R on the stabilization and structure of aryltellurenyl iodides, we have recently described the intermediary $[\text{tmpTel}]_2$ ($\text{tmp} = 2,3,5,6\text{-tetramethylphenyl}$), as well as seven new iodide complexes derived from it [8]. The new products corroborate again the versatility of aryltellurenyl iodides regarding reactivity and structure, as well as the close dependence of these factors with the substituent R. It is well known that the chemistry of organyltellurenyl iodides cannot be carelessly generalized to the lighter halogens chlorine and bromine (van der Waals radii: 1.75 and 1.85 Å, respectively) [9]. The smaller reactivity of iodine seems to be equalized by its bulk (1.98 Å) and, consequently, by its tendency to achieve complexes structurally unique, also regarding secondary $\text{I}\cdots\text{I}$ and $\text{I}\cdots\text{H}$ interactions. These effects and trends have not been noticeable in organyltellurenyl bromides and chlorides. Therefore, attempts to reproduce organyltellurenyl iodides compounds or reactions with bromine and chlorine can be, in most cases, a very frustrating and disappointing experience. Moreover, some unexpected results may prove to be quite rewarding, as we shall see below. We report the synthesis and the structural characterization of the start complex $(\text{RTe})_2$ ($\text{R} = \text{dmp} = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}$) (**1**), and of its derivatives $[\text{RTeTe}(\text{Br})_2\text{R}]$ (**2**), $[\text{dmpTeBr}_3]$ (**3**), $[\text{dmpTeBr}_2(\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_3)]$ (**4**), $[\text{RTeTe}(\text{Cl})_2\text{R}]$ (**5**), $[\text{dmpTeCl}_3]$ (**6**) and $[\text{dmpTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)]_2$ (**7**). Compounds **2** and **5** reproduce the same result obtained with I_2 [6],

* Corresponding author. Tel.: +55 55 3220 8757; fax: +55 55 3220 8031.
E-mail address: manzonideo@smail.ufsm.br (G. Manzoni de Oliveira).

where the methoxy groups of the intermediary RTeI ($\text{R} = 2,6$ -dimethoxyphenyl) are also able to stabilize tellurium iodides in mixed-valent, unusual compositions.

2. Experimental

All manipulations were conducted under dried nitrogen and with anhydrous solvents by use of standard Schlenk techniques. The synthetic procedures for all complexes are resumed in the Scheme 1.

2.1. Preparation of $[\text{dmpTe}]_2$ (**1**)

6.02 g (22.8 mmol) of 1-iodine-2,6-dimethoxybenzene, 2.91 g (22.8 mmol) of tellurium and 0.32 g (45.6 mmol) of lithium powder were dissolved in 100 mL of tetrahydrofuran (THF). The mixture was stirred until complete lithium dissolution, ca. 18 h. Thereafter the reaction vessel was opened to the air, and 5 mL of a dilute aqueous solution of ammonium chloride was added slowly. The product was extracted with diethyl ether and the solvent was evaporated. Recrystallization of the remained red solid from a 3:1 mixture of diethyl ether/ CH_2Cl_2 yielded pure crystals of **1**. Yield: 85%. *Properties*: red, crystalline solid. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Te}_2$ (529.50). Melting point: 131.7–132.9 °C. Anal. Calc.: C, 36.29; H, 3.43. Found: C, 36.27; H, 3.44%. IR (KBr): 3008.6 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2932.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 2831.2 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 1587.5 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1472.9 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1255.3 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$], 1105.5 [$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$], 766.8, 731.2 [$\delta_{\text{out pl}}(\text{C}-\text{C}-\text{H})$].

2.2. Preparation of $[\text{RTeTe}(\text{Br})_2\text{R}]$ (**2**)

To 5 mL of a solution of 0.212 g (0.4 mmol) of **1** in CH_2Cl_2 , 0.021 mL (0.4 mmol) of bromine was added. After 2 h stirring the mixture was filtered. Crystals of **2** were obtained from the solution cooled at -18 °C. Yield: 95% based on $[\text{dmpTe}]_2$. *Properties*: red, crystalline substance. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Te}_2$ (689.32). Melting point: 143.5–145.1 °C. Anal. Calc.: C, 27.88; H, 2.63. Found: C, 27.79; H, 2.65%. IR (KBr): 3003.2 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2931.1 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 2825.2

[$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 1587.0 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1472.0 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1255.0 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$], 1104.6 [$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$], 766.5, 740.8 [$\delta_{\text{out pl}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].

2.3. Preparation of $[\text{dmpTeBr}_3]$ (**3**)

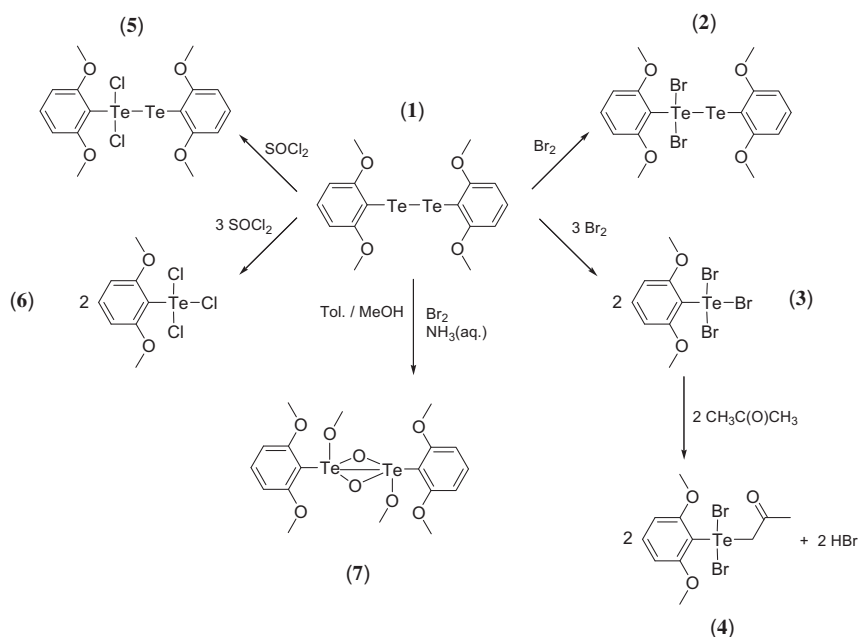
To 5 mL of a solution of 0.212 g (0.4 mmol) of **1** in CH_2Cl_2 , 0.063 mL (1.2 mmol) of bromine was added. After 1 h stirring the red mixture turned colorless and was filtered. Crystals of **3** were obtained from the solution cooled at -18 °C. Yield: 90% based on $[\text{dmpTe}]_2$. *Properties*: yellow, crystalline solid. $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}_{2.5}\text{O}_2\text{Te}$ (464.53). Melting point: 114.0–115.2 °C. Anal. Calc.: C, 20.69; H, 1.95. Found: C, 20.73; H, 1.91%. IR (KBr): 3004.7 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2931.3 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 2828.4 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 1586.8 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1472.5 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1256.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$], 1102.5 [$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$], 766.3, 739.6 [$\delta_{\text{out pl}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].

2.4. Preparation of $[\text{dmpTeBr}_2(\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3)]$ (**4**)

Compound **4** was obtained by dissolution of $[\text{dmpTeBr}_3]$ (**3**) in acetone and further recrystallization. Yield: 86% based on **3**. *Properties*: light yellow crystalline substance. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_3\text{Te}$ (481.64). Melting point: 193.4–194.7 °C. Anal. Calc. C, 27.43; H, 2.93. Found: C, 27.11; H, 2.88%. IR (KBr): 3004.3 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2931.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 2836.2 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 1585.4, [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1683.1, [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1471.9 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1257.2 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$], 1106.5 [$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$], 765.8, 730.3 [$\delta_{\text{out pl}}(\text{C}-\text{C}-\text{H})$].

2.5. Preparation of $[\text{RTeTe}(\text{Cl})_2\text{R}]$ (**5**)

To 5 mL of a solution of 0.212 g (0.4 mmol) of **1** in CH_2Cl_2 , 0.030 mL (0.4 mmol) of SOCl_2 was added. After 1 h stirring the mixture was filtered. Cooling of the solution at -18 °C led to the formation of crystals of **5**. Yield: 96% based on $[\text{dmpTe}]_2$. *Properties*: light red crystalline solid. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Te}_2$ (600.40). Melting point: 142.3–143.9 °C. Anal. Calc.: C, 30.01; H, 3.02. Found: C, 29.91; H, 3.12%. IR (KBr): 3004.3 [$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$], 2931.4 [$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 2826.5 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Me}}$], 1585.9 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1471.5 [$\delta_{\text{s}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$], 1256.6 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$], 1103.5 [$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$], 766.5, 739.0 [$\delta_{\text{out pl}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$].



Scheme 1. Reactions of $(\text{RTe})_2$ ($\text{R} = 2,6$ -dimethoxyphenyl) and of $[\text{RTeBr}_3]$ discussed in this work.

2.6. Preparation of [dmpTeCl₃] (6)

To 5 mL of a solution of 0.212 g (0.4 mmol) of **1** in CH₂Cl₂, 0.090 mL (1.2 mmol) of SOCl₂ was added. After ½ h stirring the red mixture turned colorless and was filtered. Yellow crystals of **6** were formed by cooling the filtrate to –18 °C. Yield: 82% based on [dmpTe]₂. *Properties*: light yellow crystalline substance. C₈H₉Cl₃O₂Te (371.10). Melting point: 109.2–110.5 °C. Anal. Calc.: C, 25.89; H, 2.44. Found: C, 25.38; H, 2.51%. IR (KBr): 3003.3 [ν(C–H)_{Ar}], 2931.6 [ν_{as}(C–H)_{Me}], 2826.2 [ν_s(C–H)_{Me}], 1587.3 [ν(C=C)], 1471.9 [δ_s(C=C–H)], 1255.2 [ν_{as}(C–O)], 1103.6 [δ_{as}(C–O–C)], 767.2, 741.1 [δ_{out pl}(C=C–H)].

2.7. Preparation of [dmpTe(μ-O)(OCH₃)₂] (7)

In 10 mL of a 1:1 mixture of methanol/toluene, 0.212 g (0.4 mmol) of **1** were dissolved, followed by the addition of 0.021 mL (0.04 mmol) of Br₂ (the substitution of Br₂ by I₂ does not change the final product). After ½ h stirring the addition of a few milliliters of dilute aqueous ammonia to the red brown mixture turned it colorless. After filtration and cooling of the solution to –18 °C, crystals of **7** were formed. Yield: 72% based on [dmpTe]₂. *Properties*: colorless, crystalline substance. C₁₈H₂₄O₈Te₂ (623.58). Melting point: 179.5–180.7 °C. Anal. Calc.: C, 34.67; H, 3.88. Found: C, 34.09; H, 3.95%. IR (KBr): 3005.1 [ν(C–H)_{Ar}], 2930.2 [ν_{as}(C–H)_{Me}], 2826.1 [ν_s(C–H)_{Me}], 1588.4 [ν(C=C)], 1471.1 [δ_s(C=C–H)], 1256.4 [ν_{as}(C–O)], 1103.5 [δ_{as}(C–O–C)], 765.4, 739.2 [δ_{out pl}(C=C–H)].

2.8. X-ray structure determinations

Data were collected with a Bruker APEX II CCD area-detector diffractometer. The structure was solved by direct methods using SHELXS [10]. Subsequent Fourier-difference map analyses yielded the positions of the non-hydrogen atoms. Refinements were carried out with the SHELXL package [10]. All refinements were made by full-matrix least-squares on F² with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions. Crystal data and more details of the data collection and refinements are contained in Table 1.

Table 1

Crystallographic data and refinement parameters for **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** and **7**.

	1	2	3	4	5	6	7
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ Te ₂	C ₁₆ H ₁₈ Br ₂ O ₄ Te ₂	C ₁₆ H ₁₈ Br ₅ O ₄ Te ₂	C ₁₁ H ₁₄ Br ₂ O ₃ Te	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ Te ₂	C ₈ H ₉ Cl ₃ O ₂ Te	C ₁₈ H ₂₄ O ₈ Te ₂
Fw	529.50	689.32	929.06	481.64	600.40	371.10	623.58
T (K)	296(2)	293(2)	293(2)	293(2) K	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	triclinic	triclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	Pbca	C ₂ /c	P2 ₁ /c	Pbca	P2 ₁ /c
a/Å	8.3428(5)	7.9624(3)	8.1971(9)	26.288(3)	13.2640(2)	8.0339(3)	10.6486(7)
b/Å	10.0205(6)	10.2422(4)	14.1122(16)	12.1942(17)	7.50700(10)	13.8130(6)	7.1299(4)
c/Å	10.8135(6)	13.4832(5)	21.281(2)	9.2198(10)	20.3157(3)	20.8987(9)	13.9056(8)
α/deg	98.480(3)	95.939(2)	90	90	90	90	90
β/deg	96.874(4)	101.336(2)	90	90.858(7)	104.7490(10)	90	107.8210(10)
γ/deg	96.394(4)	109.883(2)	90	90	90	90	90
V/Å ³	879.99(9)	996.42(7)	2461.8(5)	2955.2(6)	1956.24(5)	2319.18(17)	1005.10(10)
Z	2	2	4	8	4	8	4
ρ _{calcd} (g cm ^{–3})	1.998	2.298	2.507	2.165	2.039	2.126	2.060
μ (Mo Kα)(mm ^{–1})	3.328	6.954	10.504	7.415	3.272	3.228	2.945
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
F(000)	500	640	1700	1808	1136	1408	600
Collected reflns.	18059	18013	20117	13571	20371	11599	5196
Unique reflns.	4996	4777	2520	3620	5655	2729	2739
GOF (F ²)	0.944	1.031	1.233	0.994	1.028	0.969	1.031
R ₁ ^a	0.0436	0.0175	0.0508	0.0375	0.0187	0.0377	0.0271
wR ₂ ^b	0.0933	0.0413	0.1581	0.0886	0.0374	0.0716	0.0652

^a R₁ = ∑||F_o|| – |F_c| / ∑|F_o|.

^b wR₂ = {∑w(F_o² – F_c²)² / ∑w(F_o²)²}^{1/2}.

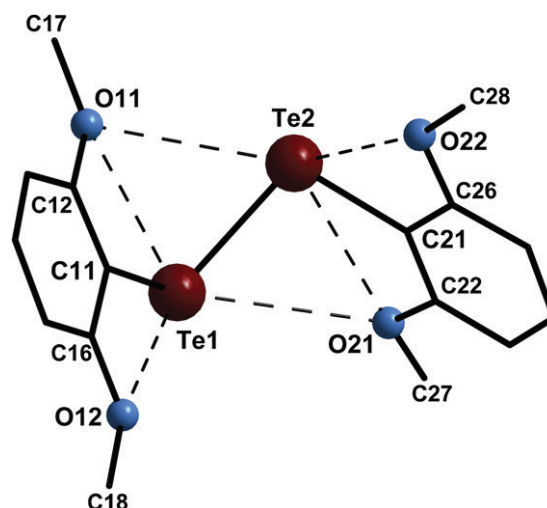


Fig. 1. Molecular structure of [dmpTe]₂ (**1**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Dashed lines represent secondary interactions. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Te1–C11 2.130(5), Te1–Te2 2.7055(5), Te2–C21 2.120(6), Te1...O11 3.1638(2), Te1...O12 3.0938(2), Te1...O21 3.5022(2), Te2...O11 3.4251(2), Te2...O21 3.1363(2), Te2...O22 3.0751(1), C22–O21 1.352(7), C26–O22 1.362(7), C16–O12 1.367(6), C12–O11 1.355(6); C11–Te1–Te2 99.90(14), C21–Te2–Te1 101.44(15), C26–C21–C22 120.0(6), C26–C21–Te2 119.4(4), C22–C21–Te2 120.6(4).

3. Results and discussion

Crystal data and experimental conditions for [RTe]₂ (R = dmp = 2,6-dimethoxyphenyl) (**1**), [RTeTe(Br)₂R] (**2**), [dmpTeBr₃] (**3**), [dmpTeBr₂(CH₂–C(O)–CH₃)] (**4**), [RTeTe(Cl)₂R] (**5**), [dmpTeCl₃] (**6**) and [dmpTe(μ-O)(OCH₃)₂] (**7**) are given in Table 1. Figs. 1–7 show the molecular structures/polymeric associations of the title compounds. All complexes obtained in this work were achieved starting from compound **1**, [RTeTeR], with initial cleavage of the Te–Te bond and formation of the intermediary dmpTeX (X = Cl, Br). Because of rapid dismutation or disproportionation, the compounds RTeX (X = Cl, Br, I) are very unstable. Their stabilization can also be achieved by using bulky substituents or coordinating functional groups [11,12]. It is also known that these species present a relative stability in solution, although in the literature few reports describe their characteristics in

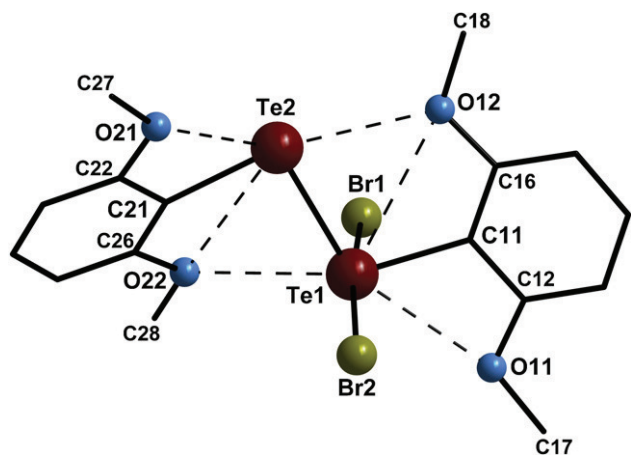


Fig. 2. Molecular structure of $[RTeTeBr_2R]$ (**2**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Dashed lines represent secondary interactions. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Te1–Br1 2.6878(3), Te1–Br2 2.7424(3), Te2–Te1 2.7401(2), Te1–C11 2.103(2), Te2–C21 2.103(2), C26–O22 1.368(3), C22–O21 1.363(3), C18–O12 1.433(3), O11–C12 1.362(3), O11–C17 1.437(3), O12–C16 1.355(3), O22–C28 1.430(3), O21–C27 1.425(3), Te1···O11 2.880(2), Te1···O22 2.937(2), Te2···O12 2.854(0), Te2···O21 2.929(3); C11–Te1–Br1 88.82(6), C11–Te1–Te2 99.41(6), Br1–Te1–Te2 97.548(8), C11–Te1–Br2 89.32(6), C21–Te2–Te1 95.70(6), Br1–Te1–Br2 169.747(9), Te2–Te1–Br2 92.703(8), O22–C26–C21 115.44(19), O21–C22–C21 114.5(2).

the solid state. As examples of the influence of the size of the substituent on the stabilization of such intermediary, we have reported the tetrameric structure of $PhTeI$ [13], while the use of a very bulky R allowed the isolation of Mes^*TeI ($Mes^* = 2,4,6$ -tri-*tert*-butylphenyl), which exhibits discrete molecules, although in the solid state also presents $Te\cdots I$ (3.727) and $I\cdots I$ (3.818 Å) intermolecular contacts [14]. As expected, in the course of the reactions described in this work, the stabilization of $dmpTeX$ ($X = Cl, Br$) has occurred through different routes, driven by the substituent *dmp*, the stoichiometry and the reactivity of Cl and Br. With exception of the starting reagent **1**, in all the title complexes the tellurium centers interact in a relatively strong manner with the oxygen atoms of the two methoxyphenyl groups. Wada et al. [15,16] have discussed this kind of interactions, including the dependence of the rotational barrier of the Ar-group. In $(RTe)_2$ (**1**)

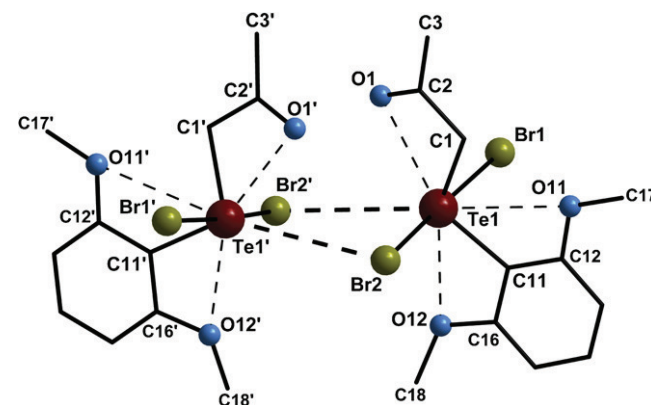


Fig. 4. Pseudo-dimeric assembling of $[dmpTeBr_2(CH_2-C(O)-CH_3)]$ (**4**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Dashed lines represent secondary interactions. Symmetry code: (') = $1 - x, y, 1.5 - z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Te1–Br1 2.7202(6), Te1–Br2 2.6468(6), Te1–C11 2.101(4), Te1–C1 2.135(5), C1–C2 1.510(6), O1–C2 1.212(5), C2–C3 1.474(7), O12–C16 1.368(5), O12–C18 1.431(6), O11–C12 1.350(6), O11–C17 1.427(5), Te1···O1 2.8990(3), Te1···O11 3.3459(3), Te1···O12 2.8224(4), Te1···Br2' 3.8086(4); C11–Te1–C1 101.94(17), C11–Te1–Br2 88.31(11), C1–Te1–Br2 89.42(13), C11–Te1–Br1 89.50(11), C1–Te1–Br1 87.07(14), Br2–Te1–Br1 175.393(18), C2–C1–Te1 106.5(3), O1–C2–C3 123.5(4), O1–C2–C1 119.9(4), C3–C2–C1 116.6(4), C11–Te1···Br2' 138.68(0), C1–Te1···O12 153.42(1).

the $Te\cdots O$ distances are 3.1638(2) (Te1···O11), 3.0938(2) (Te1···O12) and 3.5022(2) Å (Te1···O21). The sum of the Te/O van der Waals radii is 3.58 Å [9], and in the mixed-valent $\{Te^{II}/Te^{IV}\}$ complex $[RTeTe(Br)_2R]$ (**2**) these interactions are comparatively stronger, measuring 2.880(2) (Te1···O11), 2.854(0) (Te2···O12) and 2.937(2) Å (Te1···O22) (see Fig. 2). Complex **2** represents the first compound of this series which reproduces partially the organytellurenyl iodide chemistry: the mixed-valent complex $[RTeTe(I)_2R]$ ($R = dmp$) was first obtained by stirring $(dmpTe)_2$ with iodine (1:1) in CH_2Cl_2 for 2 h at $-10^\circ C$ with further crystallization at $-18^\circ C$ [6]. The $Te\cdots O_{(methoxy)}$ contacts present in the title compounds are also able to support a given structure, as in the case of complex **3**, $[dmpTeBr_3]$: Fig. 3 shows that the pseudo octahedral configuration of **3** is only possible because of the shortening of the Te1···O11 contact (2.812(0)), simultaneously with the elongation of the (in the same plane lying) Te1···O12 distance (3.2983(3) Å). This effort, to keep O11 in the same plane that Br1, Br2 and Br3 in as much as possible, is also visible in the distortion of the

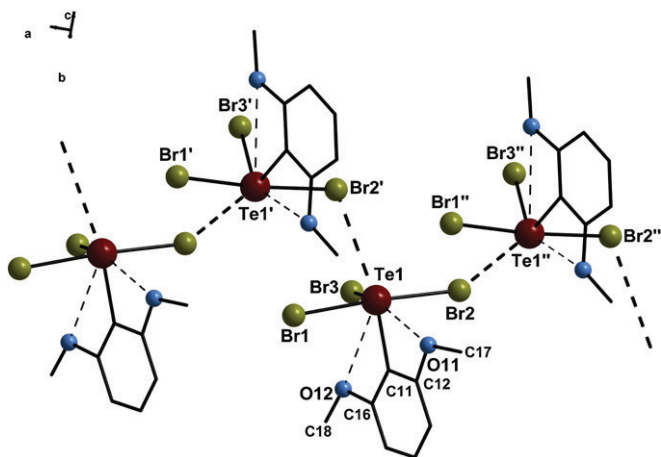


Fig. 3. Polymeric assembling of $[dmpTeBr_3]_n$ (**3**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Dashed lines represent secondary interactions. Symmetry code: (') $0.5 + x, y, 1.5 - z$; (") $-0.5 + x, y, 1.5 - z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Br2–Te1 2.6896(13), Br1–Te1 2.6322(13), Br3–Te1 2.429(2), C11–Te1 2.109(9), O11–C12 1.362(11), O12–C16 1.380(13), Te1···O11 2.812(0), Te1···O12 3.2983(3), Te1···Br2' 3.473(0), Br2···Te1'' 3.473(0); Br3–Te1–Br1 94.20(7), Br3–Te1–Br2 83.09(6), Br1–Te1–Br2 175.18(4), C11–Te1–Br1 88.3(3), C11–Te1–Br2 88.3(3), C11–Te1–Br3 100.9(3), C16–C11–Te1 128.1(8), C12–C11–Te1 111.0(7), C12–O11–C17 119.2(8), C16–O12–C18 118.3(8), C11–Te1···Br2' 169.53(0), Br3–Te1···O11 149.95(0).

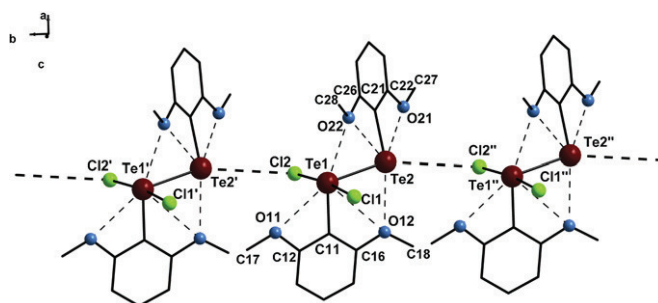


Fig. 5. Polymeric association of the molecules $[RTeTeCl_2R]$ (**5**). Dashed lines represent secondary bonds. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Symmetry code: (') $x, 1 + y, z$; (") $x, -1 + y, z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Te1–C11 2.1064(17), Te1–C1 2.4914(5), Te1–Cl2 2.5889(5), Te1–Te2 2.74208(17), Te2–C21 2.1089(18), O21–C22 1.361(2), O22–C26 1.367(2), Te1···O11 2.9271(15), Te1···O12 3.2451(12), Te1···O22 2.9266(13), Te2···O12 2.8201(14), Te2···O21 2.9882(16), Te2···O22 3.1834(12), Cl2···Te2' 3.7837(5); C11–Te1–C11 88.63(5), C11–Te1–Cl2 87.45(5), C11–Te1–Cl2 173.356(18), C11–Te1–Te2 99.83(5), C11–Te1–Te2 94.338(14), Cl2–Te1–Te2 91.616(12), C21–Te2–Te1 95.65(5), C22–O21–C27 118.03(16), C12–O11–C17 118.30(15), Te1–Cl2···Te2' 121.01(2), Te2–Te1···O11 150.59(3), C11–Te1···O22 159.90(6), Te1–Te2···O21 134.39(3), C21–Te2···O12 166.90(6).

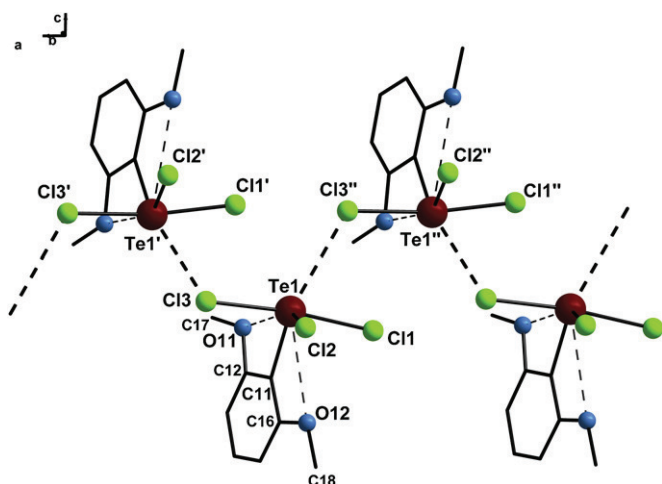


Fig. 6. Polymeric assembly of $[\text{dmpTeCl}_3]$ (**6**). Dashed lines represent secondary bonds. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Symmetry code: (') = $0.5 + x, y, 1.5 - z$; (") = $-0.5 + x, y, 1.5 - z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Te1–C11 2.102(5), Te1–Cl1 2.4660(13), Te1–Cl2 2.3014(14), Te1–Cl3 2.5185(12), O11–C12 1.360(6), O12–C16 1.353(6), Te1...O11 2.773(4), Te1...O12 3.323(4), Te1...Cl3" 3.387(1), Cl3...Te1' 3.387(1), C11–Te1–Cl2 102.32(15), C11–Te1–Cl1 88.36(14), Cl2–Te1–Cl1 89.57(5), C11–Te1–Cl3 87.48(14), Cl2–Te1–Cl3 85.38(5), C11–Te1–Cl3 172.63(5), C12–O11–C17 118.6(4), C16–O12–C18 118.6(4), C11–Te1...Cl3" 166.36(16), C11–Te1...O11 103.69(8).

phenyl ring between the two methoxy bonds (see Fig. 3). The axial bonds C11–Te1''...Br2'' of the distorted polymeric octahedra in **3** are mainly linear, with $169.53(0)^\circ$. The dissolution of complex **3** in acetone and further recrystallization leads to the substitution of Br3 by one $\text{CH}_3\text{COCH}_2^-$ anion, with HBr elimination and formation of $[\text{dmpTeBr}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]$ (**4**). Although in **3** the distance Br3–Te1

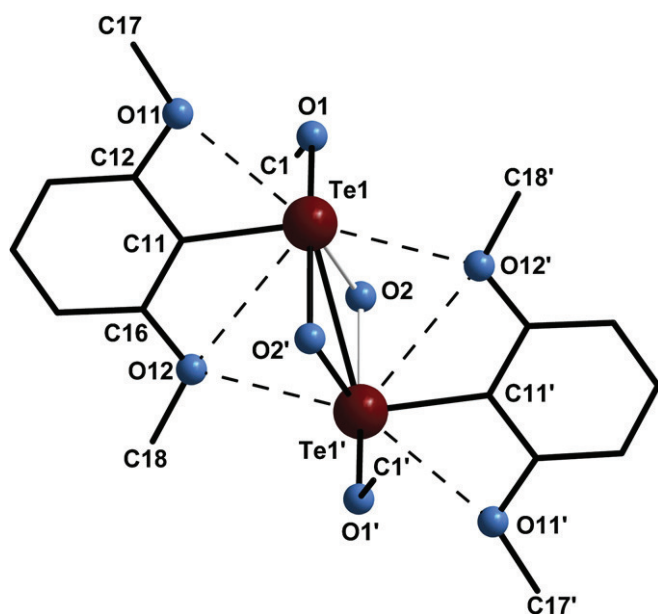


Fig. 7. Molecular structure of $[\text{dmpTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)_2]$ (**7**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Dashed lines represent secondary bonds. Symmetry code: (') = $1 - x, -y, 2 - z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Te1–O2 1.895(2), Te1–O1 1.996(2), Te1–C11 2.123(3), Te1–O2' 2.142(2), O11–C12 1.361(4), O2–Te1' 2.142(2), O1–C1 1.422(4), O12–C16 1.351(4), Te1...O11 2.930(1), Te1...O12' 3.061(2); O2–Te1–O1 88.78(10), O2–Te1–C11 106.39(11), O1–Te1–C11 91.63(11), O2–Te1–O2' 77.23(10), O1–Te1–O2' 164.80(9), C11–Te1–O2' 86.73(10), O2–Te1–Te1' 41.42(7), O1–Te1–Te1' 129.92(7), C11–Te1–Te1' 97.50(9), O2'–Te1–Te1' 35.82(6), C12–O11–C17 118.0(3), Te1–O2–Te1' 102.77(10), C1–O1–Te1 121.8(2), C16–O12–C18 117.6(3), O2–Te1...O11 153.27(0), C11–Te1...O12' 154.41(0).

is the shorter one, with $2.429(2)$ Å {Br2–Te1 = $2.6896(13)$; Br1–Te1 = $2.6322(13)$ }, a nucleophilic attack to Te1 in this position is not surprising, since the bond Te1–Br3 seems to be the more vulnerable, on the contrary of the bonds Te1–Br1/Te1–Br2, both stereochemically and symmetrically favoured. The electrophilic substitution of methyl ketones with aryltellurium trichlorides with formation of acylmethyl(aryl)tellurium dichlorides has been already fully discussed by Chauhan and co-workers [17]. Complex **4** attains two secondary Te...Br interactions with $3.8086(4)$ Å; these Te...Br contacts allow **4** to configure a twisted dimeric assembly, in which the two "monomeric" units present a distorted octahedral geometry, with the Br ligands in the axial position. Although the Te...Br contacts are only a little bit shorter than the sum of the Te/Br van der Waals radii, 3.91 Å [9], it is reasonable to assume that they play a significant role in the structural stabilization of the compound. $[\text{DmpTeTe}(\text{Cl})_2\text{Dmp}]$ (**5**) replicates the main structure and the Te...O_(methoxy) interactions of complex **2**, achieving a polymeric association extended through Cl2''...Te2'' secondary contacts, with a distance of $3.7837(5)$ Å, in the border of the sum of the van der Waals radii of both atoms (tellurium and chlorine), 3.81 Å [9]. Complex **5** closes the series of mixed-valent aryltellurenyl halides with the structure $[\text{RTeTe}(\text{X})_2\text{R}]$ (R = dmp; X = Cl, Br, I), started with $[\text{RTeTe}(\text{I})_2\text{R}]$ [6]. Beckmann and co-workers [18] have obtained the analogue series $[\text{PhTeTe}(\text{Br})_2\text{Ph}]$ and $[\text{RTeTe}(\text{X})_2\text{R}]$ (R = 2,6-Mes₂C₆H₃; X = Cl, I). Complex $[\text{dmpTeCl}_3]$ (**6**) is structurally equivalent to complex **3** – according to the unit cell parameters of **3** and **6** shown in Table 1, their crystals are virtually isomorphic – with a similar polymeric, zigzag type configuration, attained through Te1''...Cl3'' secondary bonds, with a distance of $3.387(1)$ Å. The pseudo octahedral structure of the compound is also achieved with support of the equatorial Te1...O11 bond ($2.773(4)$), while the opposite Te1...O12 contact measures $3.323(4)$ Å. The axial bonds C11–Te1...Cl3'' are (as in **3**), predominantly linear, with $166.36(16)^\circ$. The reported similar compound 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂TeCl₃ [19] appears as dimer, through secondary Te...Cl bonds, unlike **6**, which shows a polymeric assembly. Complex $[\text{dmpTe}(\mu\text{-O})(\text{OCH}_3)_2]$ (**7**) results from the insertion of μ -oxo and further methoxy ligands to the tellurium centers of the starting reagent **1**. A similar binuclear μ -O structure of tellurium has been already described, although no references have been made about the occurrence of a Te–Te bond [20]. Tellurium atoms – van der Waals radius of 2.06 Å [9] – belonging to the same molecule do not use to stay too far from each other. As examples of Te–Te distances in different halogen compounds of 2,6-dimethoxyphenyl, we can cite $2.7055(5)$ Å in compound **1**, $2.7401(2)$ in **2**, $2.74208(17)$ in **5**, and $2.757(4)/2.855(16)$ Å in the iodides $[\text{RTeTe}(\text{I})_2\text{R}]$ and $[\text{R}_2\text{TeTeR}_2][\text{Te}_4\text{I}_{14}]$, respectively [6]. In the case of compound **7** the Te–Te distance is quite longer, $3.1585(2)$ Å, but even so, it seems more plausible to assume that the μ -oxo bridges occur as a consequence of the proximity of the tellurium atoms, instead attributing the proximity of the Te centers to the occurrence of the oxo bridges. Finally, the concepts of supramolecular chemistry are very appropriate to most of the complexes presented in this work, as is routine in the chemistry of aryltellurenyl halides, principally because of the halogen...H secondary interactions. Complexes **2**, **5** and **6** attain one-dimensional chains along the *a* (**2**, **6**) and *b* axes, and compound **3** grows as bi-dimensional layers in the plane *ab*.

Acknowledgment

This work was supported with funds from PRONEX-CNPq/FAPERGS (Brazil).

Appendix A. Supplementary material

CCDC 790695–790701 contain the supplementary crystallographic data for **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** and **7**, respectively. These data can be

obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223 336 033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

References

- [1] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *Polyhedron* 28 (2008) 63–68 and references cited therein.
- [2] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 1557–1561.
- [3] H.M.K.K. Pathirana, J.H. Reibenspies, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, *Acta Crystallogr. C* 47 (1991) 516–519.
- [4] S. Hauge, K. Maroy, T. Odegard, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 42 (1988) 56–60.
- [5] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 5867–5872.
- [6] G. Manzoni de Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4607–4609.
- [7] E. Schulz Lang, U. Abram, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 1968–1972.
- [8] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, C. Bicca Pereira, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 1480–1486.
- [9] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–452.
- [10] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* 64 (2008) 112–122.
- [11] W.-W. du Mont, H.U. Meyer, S. Kubiniok, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* 125 (1992) 761–766.
- [12] K. Giselbrecht, B. Bildstein, F. Sladky, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1255–1256.
- [13] E. Schulz Lang, R.M. Fernandes Jr., E.T. Silveira, U. Abram, E.M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1401–1404.
- [14] T.M. Klapötke, B. Krumm, I. Schwab, *Acta Crystallogr.* E61 (2005) o4045–o4046.
- [15] M. Asahara, S. Taomoto, M. Tanaka, T. Erabi, M. Wada, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2003) 973–979.
- [16] M. Asahara, M. Tanaka, T. Erabi, M. Wada, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3493–3499.
- [17] A.K.S. Chauhan, P. Singh, R.C. Srivastava, A. Duthie, A. Voda, *Dalton Trans.* (2008) 4023–4028.
- [18] J. Beckmann, M. Hesse, H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 8277–8280.
- [19] J. Beckmann, S. Heitz, M. Hesse, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3275–3282.
- [20] J. Beckmann, P. Finke, M. Hesse, B. W Mittag, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9982–9984.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem

Innovative synthetical and structural features of new aryltellurenyl iodides

Eliandro Faoro, Gelson Manzoni de Oliveira*, Ernesto Schulz Lang, Cesar Bicca Pereira

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 January 2011

Received in revised form

5 March 2011

Accepted 7 March 2011

Keywords:

Organyltellurium iodides

Secondary interactions

ortho Substituents

Poly-iodides

ABSTRACT

The syntheses and the structural characterization of the compounds [(mes)₂Te–Te(I)mes], (PyH)[mes–Tel₃(I₃)] (mes = mesityl = 2,4,6-trimethylphenyl; Py = pyridine), (PyH)₃[dmephTel₂(I₂)₂(I₃)] (dmeph = 2,6-dimethylphenyl), (PyH)₂[RTel₄]₂·(CH₃)CO(CH₃)·C₆H₅CH₃ (R = *p*-tert-butylphenyl) and (PyH)₂[PhTel₄]₂ (Ph = phenyl) are presented. Some earlier analog preparations are compared and the influence of *ortho* substituents in the aryl group on the oxidation state of tellurium is discussed, as well as the observed conditions for the formation of poly-iodides chains.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The major goal of the reactions of diarylditellurides (RTe)₂ with iodine is the preparation of Te^{II} and Te^{IV} compounds, as well as mixed-valent aryltellurenyl iodides and related charge–transfer complexes. It is well known that uncommon compositions and configurations are characteristic for these species [1,2], since tellurium(II) and tellurium(IV) iodide compounds are able to attain all possible combinations of secondary, interionic interactions. Single monomers and dimers, but also polymeric chains attaining 1D, 2D and 3D networks, as well as rare polymeric structures with chalcogen atoms presenting mixed-valence states are often described [3,4], like, for example, the reported [5] neutral complex polymer [mesTel(μ₃-I)(Telmes)₂]_n (mes = 2,4,6-trimethylphenyl). The chemical and structural versatility of organyltellurenyl iodides, combined with the remarkable effect of the ligand *R* on the stabilization of mixed-valent aryltellurenyl iodides, led us to the development of functionalized organic substituents to stabilize Te centers in uncommon and useful assemblies. As illustration of this work, newly we have shown that the two methoxy groups of the unstable intermediary RTel (*R* = 2,6-dimethoxyphenyl) are particularly able to stabilize tellurium iodides in mixed-valent, unusual compositions [6].

Either the structure of the intermediary RTel or the structural features and oxidation states of the resulting products are dependent upon the substituent *R*. After working with PhTel (Ph = phenyl) and mesTel, we have carried out some experiments starting from the intermediary (dmeph)Tel [2] (dmeph = 2,6-dimethylphenyl), to

search more accurately the effects of small variations of the size of the *R* group on the stereochemistry of the reaction products. The new Te^{II} and Te^{IV} iodides obtained from these reactions were [(RTel){RTel₃}]_n, [R₂Te–TeIR], (PyH)[RTel₂] and (PyH)_n[RTel(μ-1)TelR]_n (R = dmeph; Py = pyridine). Earlier studies [7] on the influence of the substituent *R* on the controlled oxidation of the Te atom have shown that the aryltellurenyl iodides ArTel can be viewed also as key compounds in the syntheses of Te^{II} and Te^{IV} products. Since the mesityl group allows the stabilization of tellurium(II) iodides as mesTel [5,8,9], the possibility of using mesTel as a selective oxidation reagent has been studied and demonstrated also in the case of the preparation of the mixed-valent complex [RTelTe₂R] (*R* = 2,6-dimethoxyphenyl) [7]. An expressive number of aryltellurenyl iodides derived from (tmpTe)₂ (tmp = 2,3,5,6-tetramethylphenyl), as [tmpTe(I)₂](PyH)[tmpTel₃(I₃)] and (PyH)₂[Tel₄(μ-1)₂TeI₄], among others [10], corroborated again the versatility of aryltellurenyl iodides regarding reactivity and structure, as well as the close dependence of these factors with the substituent *R*. As part of our interest on the effects of the ligand *R* on the structural stabilization of aryltellurenyl iodides, and also with the aim to revisit some synthetical procedures, we describe in this work the resulting syntheses and new structures of the aryltellurenyl iodides [(mes)₂Te–Te(I)mes] (**1**), (PyH)[mesTel₃(I₃)] (**2**), (PyH)₃[dmephTel₂(I₂)₂(I₃)] (**3**), (PyH)₂[RTel₄]₂·(CH₃)CO(CH₃)·C₆H₅CH₃ (*R* = *p*-tert-butylphenyl) (**4**) and (PyH)₂[PhTel₄]₂ (**5**).

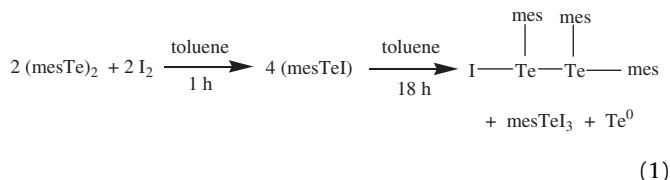
2. Experimental

All manipulations were conducted under Ar by use of standard Schlenk techniques. [MesTe]₂, [dmephTe]₂, [(*p*-tert-butylphenyl)Tel]₂ and [PhTel]₂ were prepared according to reported procedures

* Corresponding author. Tel.: +55 55 3220 8757; fax: +55 55 3220 8031.
E-mail address: manzonideo@smail.ufsm.br (G. Manzoni de Oliveira).

[11] or by their necessary adjustments. Some preparation techniques described below have been optimized in previous works for the synthesis of a significant number of compounds. The reaction steps involved in the preparation of **1** – **5** are summarized together with the experimental procedures.

2.1. Preparation of [(mes)₂Te–Te(I)mes] (**1**)



To a solution of 0.197 g (0.4 mmol) of (mesTe)₂ in 10 mL of CH₂Cl₂, 0.102 g (0.4 mmol) of resublimed iodine was added. The stirring of the mixture by 1 h at room temperature ensures the formation of the intermediary mesTeI. After stirring for further 18 h, the solid was isolated by filtration, dried under vacuum and redissolved in CCl₄. The slow evaporation of the solvent at room temperature led to the formation of crystalline product. Yield: 53% based on [mesTe]₂ (also MesTeI₃ and elemental Te were obtained as sub products).

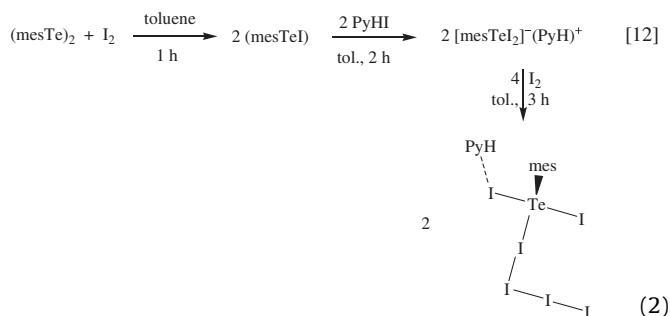
2.1.1. Properties

Red, crystalline solid. C₂₇H₃₃Te₂ (739.63). Melting point: 87.2–88.1 °C. Anal. Calc.: C, 43.84; H, 4.50. Found: C, 43.57; H, 4.56%. IR (KBr, cm⁻¹): 2968 [ν(C–H)_{ar}], 2908 [ν(C–H)_{me}], 1589 [ν(C=C)], 1433 [δ(C=C–H)], 835, 775 [δ_{out pl.}(C–C–H)_{mes}].

2.2. Preparation of (PyH)[mesTeI₃(I₃)] (**2**)

To a solution of 0.197 g (0.4 mmol) of (mesTe)₂ in 10 mL of toluene, 0.102 g (0.4 mmol) of resublimed iodine was added. The stirring for 1 h at room temperature is followed by addition of 0.166 g (0.8 mmol) of PyHI. After stirring for further 2 h a red precipitate of [mesTeI₂](PyH) was formed and 0.408 g (1.6 mmol) of resublimed iodine was added again. After 3 h stirring the red precipitate was filtered, dissolved in CH₂Cl₂ and recrystallized at –18 °C. Yield: 95% based on [mesTe]₂. **Properties:** dark red, crystalline substance. C₁₄H₁₇I₆NTe (1088.29): Melting point: 165.3–166.2 °C. Anal. Calc.: C, 15.45; H, 1.57; N, 1.29. Found: C, 15.41; H, 1.61; N, 1.25%. IR (KBr, cm⁻¹): 2209 [ν(N–H)], 2974 [ν(C–H)_{ar}], 2909 [ν(C–H)_{me}], 1586 [ν(C=C)], 1436 [δ(C=C–H)], 829, 778 [δ_{out pl.}(C–C–H)_{mes}].

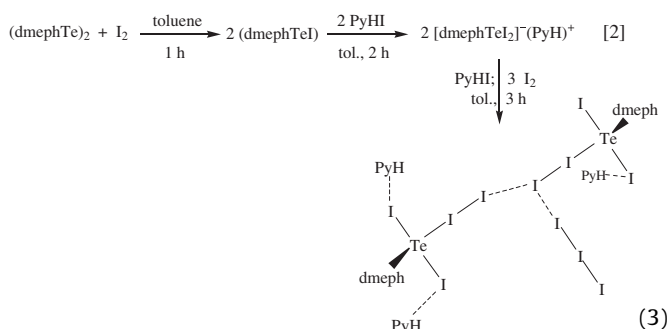
2.3. Preparation of (PyH)₃[dmephTeI₂(I₂)₂(I₃)] (**3**)



To a solution of 0.186 g (0.4 mmol) of (dmephTe)₂ in 10 mL of toluene, 0.102 g (0.4 mmol) of resublimed iodine was added. The stirring for 1 h at room temperature (formation of dmephTel) is

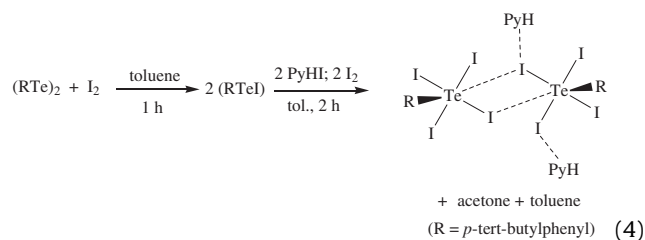
followed by addition of 0.166 g (0.8 mmol) of PyHI. After stirring for further 2 h a red precipitate of [dmephTeI₂](PyH) was formed and 0.083 g (0.4 mmol) of PyHI and 0.306 g (1.2 mmol) of resublimed iodine were added. After 3 h stirring the red product was filtered, dissolved in CH₂Cl₂ and recrystallized at –18 °C. Yield: 93% based on [dmephTe]₂.

2.3.1. Properties



Dark red, crystalline solid. C₃₁H₃₆I₁₁N₃Te₂ (2101.73): Melting point: 159.2–160.5 °C. Anal. Calc.: C, 17.72; H, 1.73; N, 2.00. Found: C, 17.79; H, 1.69; N, 2.05%. IR (KBr, cm⁻¹): 2207 [ν(N–H)], 2995 [ν(C–H)_{ar}], 2943 [ν(C–H)_{me}], 1627 [ν(C=C)], 1478 [δ(C=C–H)], 747, 729 [δ_{out pl.}(C–C–H)_{dmeph}].

2.4. Preparation of (PyH)₂[RTEI₄]₂·(CH₃)CO(CH₃)·C₆H₅CH₃ (R = *p*-tert-butylphenyl) (**4**)



To a solution of 0.209 g (0.4 mmol) of (RTE)₂ in 10 mL of toluene, 0.102 g (0.4 mmol) of resublimed iodine was added. The stirring for 1 h at room temperature (formation of the intermediary RTEI) was followed by addition of 0.166 g (0.8 mmol) of PyHI and 0.208 g (0.8 mmol) of resublimed iodine. After 2 h stirring the red precipitate was filtered, dissolved in a 2:1 mixture of acetone/toluene and recrystallized at –18 °C. Yield: 89% based on [RTE]₂.

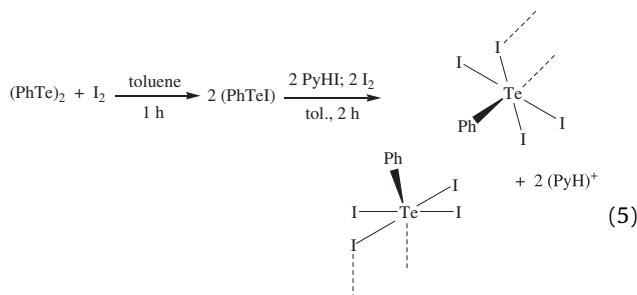
2.4.1. Properties

Black crystalline substance. C₄₀H₅₂I₈N₂O₂Te₂ (1847.24): Melting point: 134.2–135.4 °C. Anal. Calc.: C, 26.01; H, 2.84; N, 1.52. Found: C, 25.96; H, 2.79; N, 1.49%. IR (KBr, cm⁻¹): 3212 [ν(N–H)], 3004 [ν(C–H)_{ar}], 2931 [ν_{as}(C–H)_{me}], 2846 [ν_s(C–H)_{me}], 1683 [ν(C=C)], 1584 [ν(C=O)], 1474 [δ(C=C–H)], 766, 730 [δ(C–C–H)].

2.5. Preparation of (PyH)₂[PhTeI₄]₂ (**5**)

To a solution of 0.164 g (0.4 mmol) of (PhTe)₂ in 10 mL of toluene, 0.102 g (0.4 mmol) of resublimed iodine was added. The stirring for 1 h at room temperature (formation of PhTel) was

followed by addition of 0.166 g (0.8 mmol) of PyHI and 0.208 g (0.8 mmol) of resublimed iodine. After 2 h stirring the precipitate was filtered, dissolved in CH₂Cl₂ and recrystallized at –18 °C. Yield: 91% based on [PhTe]₂.



2.5.1. Properties

Black crystalline solid. C₂₂H₂₂I₈N₂Te₂ (1584.82): Melting point: 132–133 °C. Anal. Calc.: C, 16.76; H, 1.40; N, 1.77. Found: C, 16.45; H, 1.38; N, 1.69%. IR (KBr, cm⁻¹): 3211 [ν(N–H)], 3007 [ν(C–H)_{ar}], 2837

[ν_s(C–H)_{ar}], 1598 [ν(C=C)], 1459 [δ(C=C–H)], 786, 736 [δ_{out} pl. (C=C–H)].

2.6. X-ray structure determinations

Data were collected with a Bruker APEX II CCD area-detector diffractometer and graphite-monochromatized Mo–Kα radiation. The structure was solved by direct methods using SHELXS [13]. Subsequent Fourier-difference map analyses yielded the positions of the non-hydrogen atoms. Refinements were carried out with the SHELXL package [13]. All refinements were made by full-matrix least-squares on F² with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were included in the refinement in calculated positions. Crystal data and more details of the data collection and refinements are contained in Table 1.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the molecular structure and the one-dimensional assembling of [(mes)₂Te–Te(I)mes] (1), with the multiple secondary

Table 1
Crystallographic data and refinement parameters for **1**, **2**, **3**, **4** and **5**.

	1	2	3	4	5
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₃ ITe ₂	C ₁₄ H ₁₇ I ₆ NTe	C ₃₁ H ₃₆ I ₁₁ N ₃ Te ₂	C ₄₀ H ₅₂ I ₈ N ₂ OTe ₂	C ₂₂ H ₂₂ I ₈ N ₂ Te ₂
Fw	739.63	1088.29	2101.73	1847.24	1584.82
T(K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	orthorhombic	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	Pbca	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a/Å	14.8003(13)	8.769(4)	8.7665(2)	14.8241(7)	9.374(3)
b/Å	16.0317(13)	11.792(3)	14.9441(4)	18.8776(10)	12.9259(2)
c/Å	23.0805(19)	12.548(5)	20.1642(5)	19.1199(9)	17.702(6)
α/deg	90	107.698(10)	107.709(2)	90	105.552(7)
β/deg	90	92.857(2)	94.9310(10)	97.062(2)	90.648(6)
γ/deg	90	97.692(10)	95.6690(10)	90	103.922(6)
V/Å ³	5476.4(8)	1219.4	2485.35(11)	5310.0(5)	1798.7(10)
Z	8	2	2	4	2
ρ _{calcd} (g cm ⁻³)	1.794	2.964	2.808	2.311	2.926
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	3.269	8.813	8.030	5.780	8.503
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
F(000)	2816	956	1860	3368	1392
Collected reflns.	30130	22578	54021	60621	10398
Unique reflns.	6995	6033	13965	15427	7262
GOF (F ²)	1.015	1.035	1.027	1.025	0.835
R ₁ ^a	0.0525	0.0243	0.0449	0.0477	0.0482
wR ₂ ^b	0.1387	0.0570	0.1106	0.1329	0.1043

^a R₁ = Σ|F_o – F_c|/Σ|F_o|. ^b wR₂ = {Σw(F_o² – F_c²)²/Σw(F_o²)²}^{1/2}.

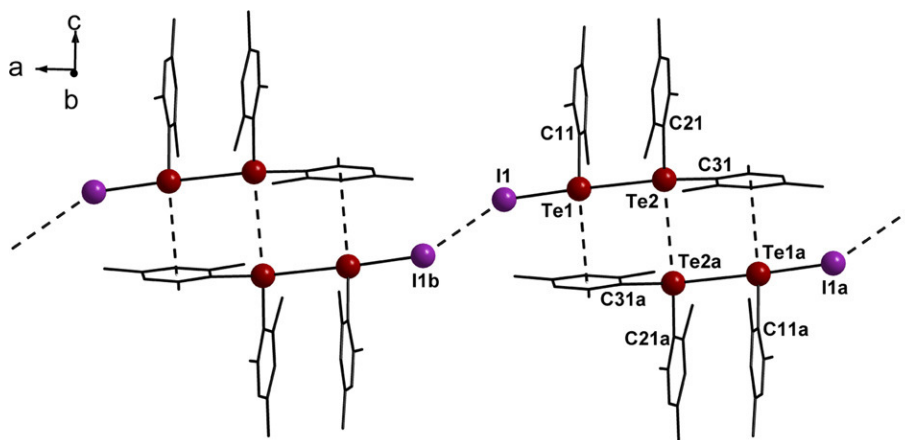


Fig. 1. Molecular structure and the one-dimensional assembling of [(mes)₂Te–Te(I)mes] (1) along the *a* axis, through Te–Te, Te–π–Ph and I–I secondary interactions, represented by dashed lines. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Symmetry code: a) = 1–*x*, –*y*, –*z*; b) = 2–*x*, –*y*, –*z*. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Te2–C21 2.122(7), Te2–C31 2.137(6), Te1–C11 2.132(6), Te1–I1 2.7688(8), I1⋯I1b 3.932(0), Te2⋯Te2a 3.849(0), Te1⋯π–Centroid 3.855(0); C21–Te2–C31 101.2(2), C11–Te1–I1 93.77(17).

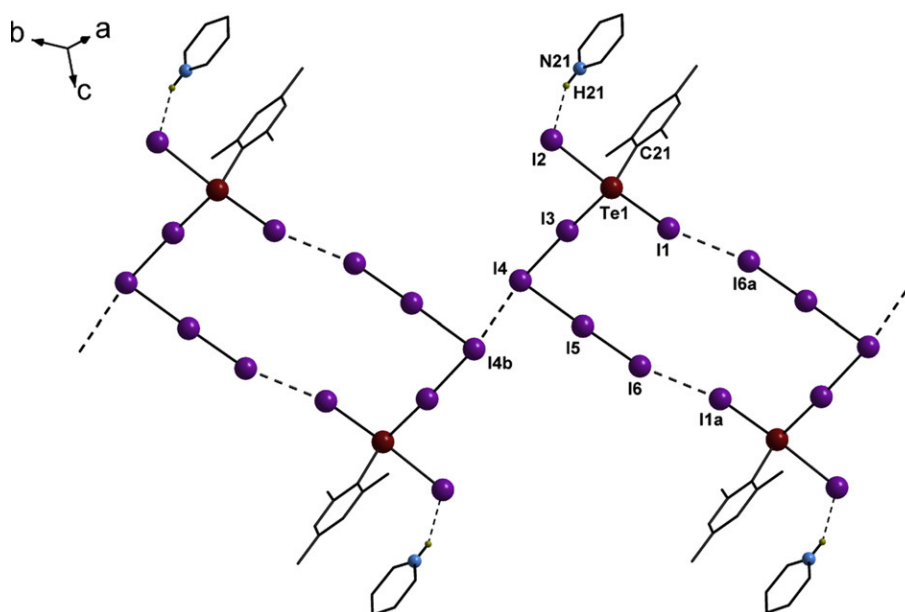


Fig. 2. Structure of $(\text{PyH})[\text{mesTeI}_3(\text{I}_3)]$ (**2**) and its one-dimensional assembling along the b axis through $\text{I}\cdots\text{I}$ secondary interactions (dashed lines). Hydrogen atoms have been omitted by clarity. Symmetry code: a) $-x, -y, 3-z$; b) $-1-x, 1-y, 3-z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: I2–Te1 3.0497(4), Te1–C11 2.148(4), Te1–I1 2.8324(4), Te1–I3 2.8915(3), I4–I3 2.9975(3), I4–I5 3.0952(4), I5–I6 2.7988(4), I1 \cdots I6a 3.475(0), I4 \cdots I4b 3.698(0), I2 \cdots H21 2.927(0); C11–Te1–I1 87.38(10), C11–Te1–I3 117.94(10), I1–Te1–I3 90.698(10), C11–Te1–I2 87.55(10), I1–Te1–I2 174.073(12), I3–Te1–I2 88.957(9), I3–I4–I5 88.851(9), I6–I5–I4 178.571(12), Te1–I3–I4 172.678(12).

interactions identified by dashed lines. Fig. 2 represents the structure of $(\text{PyH})[\text{mesTeI}_3(\text{I}_3)]$ (**2**) and its one-dimensional assembling along the b axis, through $\text{I}\cdots\text{I}$ secondary interactions. Fig. 3 shows the pairing of the molecules of $(\text{PyH})_3[\text{dmephTeI}_2(\text{I}_2)]_2(\text{I}_3)$ (**3**) in the crystal lattice through $\text{I}\cdots\text{I}$ secondary interactions, with an inversion center. The asymmetric unit of $(\text{PyH})_2[\text{RTeI}_4]_2\cdot(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**4**) is represented in Fig. 4; the two-dimensional assembling in the bc plane of the anionic part of **4**, $[(p\text{-tert-butylphenyl})\text{TeI}_4]_2^{2-}$, is shown in Fig. 5. Fig. 6 displays the two-dimensional assembly of the anionic chains of $(\text{PyH})_2[\text{PhTeI}_4]_2$ (**5**) in the ab plane.

Single molecules of $[(\text{mes})_2\text{Te}-\text{Te}(\text{I})\text{mes}]$ (**1**) were already described by Lang and co-workers [8], prepared in diethyl ether and recrystallized from CH_2Cl_2 . These conditions yielded discrete,

triclinic $P\bar{1}$ -type molecules, while the orthorhombic compound **1** belongs to the space group $Pbca$ and shows a polymeric configuration achieved through secondary $\text{I}\cdots\text{I}$ bonding, also presenting $\text{Te}\cdots\text{Te}$ and $\text{Te}\cdots\pi\text{-Ph}$ interactions. This modified structural performance of complex **1** should be probably attributed to its higher symmetry, compared to the compound previously reported. Complex $(\text{PyH})[\text{mesTeI}_3(\text{I}_3)]$ (**2**) represents a rare example of a Te(IV) compound in which the species I_3^- do not appear merely as counterion, as normally occurs [1,5], but is bonded to the main structure. Thus, the negative charge of the ion I_3^- is not confined to this species, but is rather delocalized within the $[\text{mesTeI}_3(\text{I}_3)]$ moiety. This effect becomes evident by comparing the distances I3–I4 (2.9975) – between mesTeI_3 and I_3^- and I4–I5 (3.0952 Å), last within the

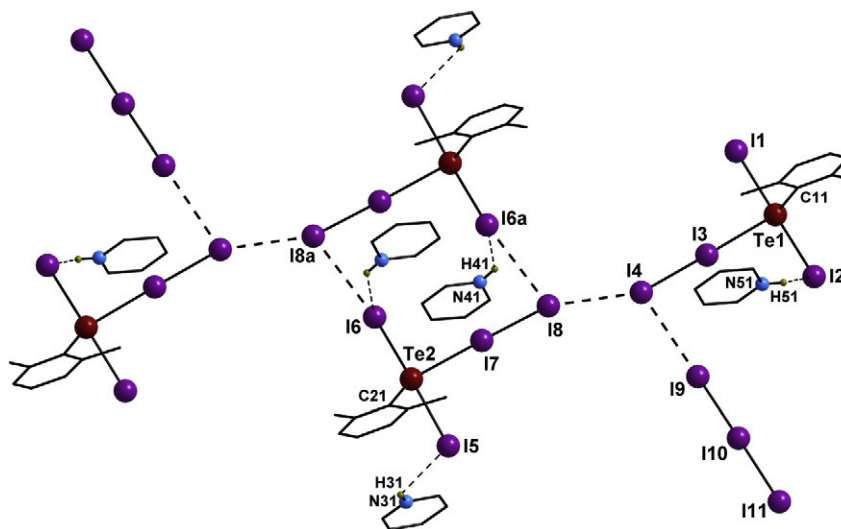


Fig. 3. Pairing of molecules of $(\text{PyH})_3[\text{dmephTeI}_2(\text{I}_2)]_2(\text{I}_3)$ (**3**) in the crystal lattice through $\text{I}\cdots\text{I}$ secondary interactions (dashed lines). Hydrogen atoms have been omitted by clarity. Symmetry code: a) $-2-x, -y, -z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: C11–Te1 2.158(7), C21–Te2 2.154(7), Te2–I6 2.8857(7), Te2–I5 2.9793(7), Te2–I7 3.0585(6), I2–Te1 2.9429(7), Te1–I1 2.9132(8), Te1–I3 3.0304(6), I7–I8 2.8595(6), I3–I4 2.8769(6), I10–I9 2.8770(9), I10–I11 2.9565(10), I4 \cdots I8 3.609(2), I4 \cdots I9 4.013(2), I6 \cdots I8a 3.965(2), I2 \cdots H51 3.093(2), I5 \cdots H31 3.291(4), I6a \cdots H41 3.058(4); C21–Te2–I6 87.21(19), C21–Te2–I5 88.59(19), I6–Te2–I5 175.67(2), C21–Te2–I7 120.78(17), I6–Te2–I7 90.650(18), I5–Te2–I7 90.604(18), C11–Te1–I1 88.56(19), C11–Te1–I2 85.99(18), I1–Te1–I2 173.54(2), C11–Te1–I3 121.62(16), I1–Te1–I3 89.958(18), I2–Te1–I3 89.954(18), I8–I7–Te2 172.43(2), I4–I3–Te1 172.57(2), I9–I10–I11 179.18(2).

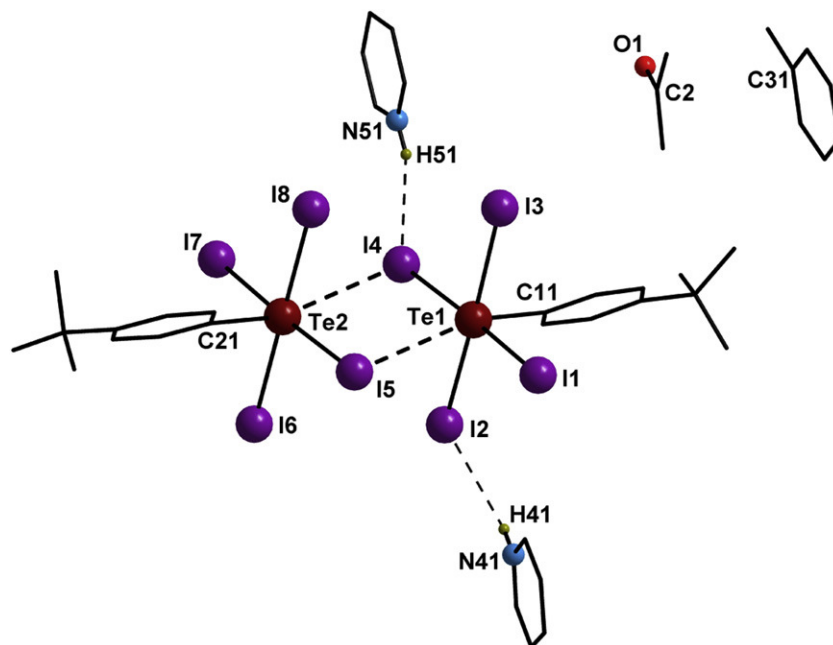


Fig. 4. Asymmetric unit of $(\text{PyH})_2[\text{RTe}_4]_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**4**). Hydrogen atoms have been omitted by clarity. Dashed lines represent secondary interactions. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: Te2–C21 2.151(7), Te2–I6 2.9202(7), Te2–I7 2.9253(7), Te2–I5 2.9301(6), Te2–I8 2.9359(7), I4–Te1 2.9747(7), Te1–C11 2.135(7), Te1–I1 2.8844(7), Te1–I2 2.8850(7), Te1–I3 2.9903(7), Te1...I5 3.890(0), Te2...I4 3.925(0); C21–Te2–I6 89.68(19), C21–Te2–I7 91.28(18), I6–Te2–I7 89.964(19), C21–Te2–I5 91.97(18), I6–Te2–I5 90.873(19), I7–Te2–I5 176.65(2), C21–Te2–I8 89.77(19), I6–Te2–I8 179.03(2), I7–Te2–I8 90.847(19), I5–Te2–I8 88.348(18), C11–Te1–I1 91.52(19), C11–Te1–I2 90.5(2), I1–Te1–I2 91.77(2), C11–Te1–I4 91.42(19), I1–Te1–I4 176.98(2), I2–Te1–I4 87.472(19), C11–Te1–I3 89.75(19), I1–Te1–I3 90.740(19), I2–Te1–I3 177.47(2), I4–Te1–I3 90.004(18).

I_3^- ion. Although these bonds are somewhat larger than the sum of the I–I covalent radii (2.78 Å) [14], they can be viewed as equivalent. Another factor that supports the interpretation of the anions $[\text{mesTe}_3(\text{I}_3)]^-$ as single entities connected through I...I secondary interactions is the linearity of the I4–I5–I6 angle (178.571°). The same behavior was already noticed for the analog compound (PyH)

$[\text{tmpTe}_3(\text{I}_3)]$ [10]. In the structure of $(\text{PyH})_3[\text{dmephTe}_2(\text{I}_2)]_2(\text{I}_3)$ (**3**) (see Fig. 3) also occurs delocalization of two negative charges between the $[\text{dmephTe}_2(\text{I}_2)]$ moieties, both linked through the secondary interaction I4...I8 (3.609 Å). The third negative charge is located in the counter-ion I_3^- , which achieves a weak contact with one $[\text{dmephTe}_2(\text{I}_2)]$ group through the atoms I9...I4 (4.013 Å). The

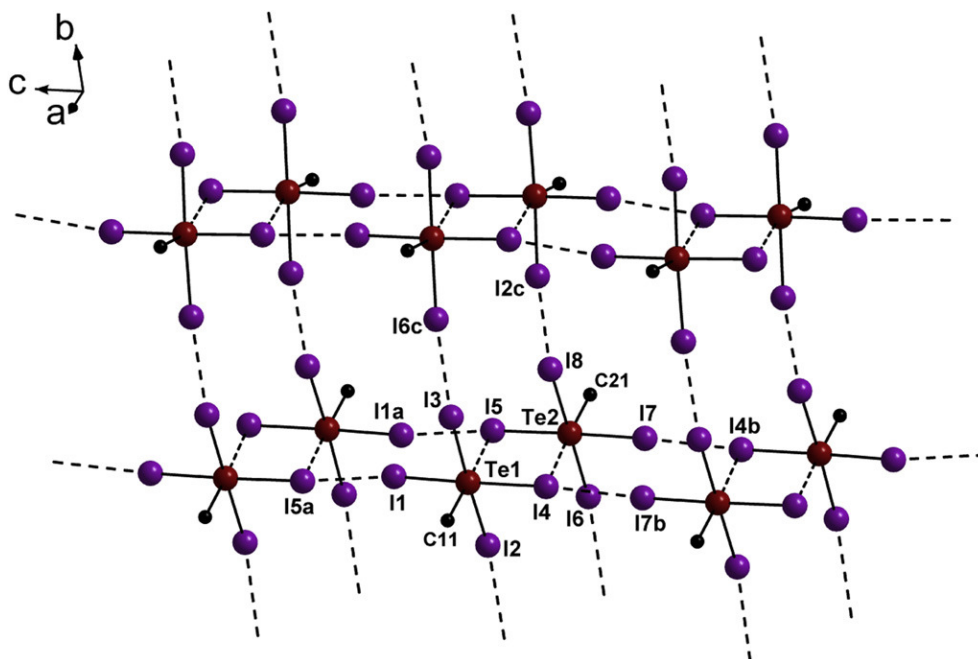


Fig. 5. Two-dimensional assembling of the anions $[(p\text{-tert-butylphenyl})\text{Te}_4]_2^{2-}$ (**4**) in the bc plane. Dashed lines represent secondary interactions. Symmetry code: a) = $-x, -y, 1-z$; b) = $-x, 1-y, -z$; c) = $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$. Secondary interactions [Å]: I1...I5a 3.690(0), I7...I4b 3.756(0), I3...I6c 3.841(0), I8...I2c 3.756(0).

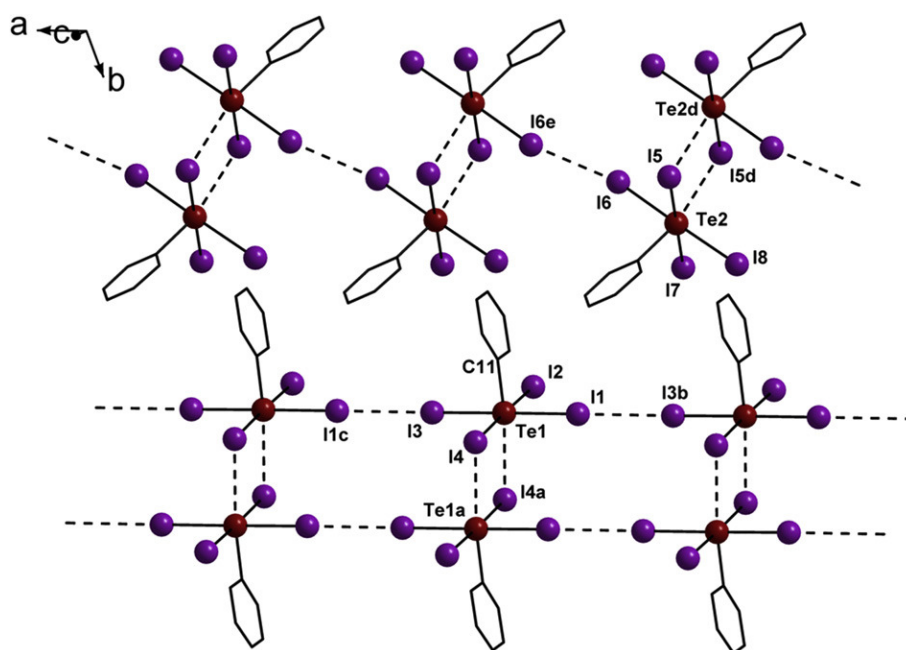


Fig. 6. Two-dimensional assembly of anionic chains of $(\text{PyH})_2[\text{PhTeI}_4]_2$ (**5**) in the ab plane. Hydrogen atoms and the pyridinium ions have been omitted by clarity. The secondary interactions are represented as dashed lines. Symmetry code: a) $2-x, 2-y, 1-z$; b) $-1+x, y, z$; c) $1+x, y, z$; d) $-x, -y, -z$; e) $1-x, -y, -z$. Selected bond lengths [Å] and angles [deg]: C21-Te2 2.160(10), C11-Te1 2.139(11), Te1-I3 2.8721(14), Te1-I2 2.8976(14), Te1-I1 2.9495(15), Te1-I4 2.9683(14), Te2-I6 2.8725(14), Te2-I5 2.9322(13), Te2-I7 2.9492(13), Te2-I8 2.9766(14), I1...I3b 3.596(3), Te1...I4a 3.836(9), Te2...I5d 3.957(2), I6...I6e 3.595(7); C11-Te1-I3 90.8(3), C11-Te1-I2 91.5(3), I3-Te1-I2 91.63(3), C11-Te1-I1 89.4(3), I3-Te1-I1 179.42(5), I2-Te1-I1 88.90(3), C11-Te1-I4 90.2(3), I3-Te1-I4 88.88(3), I2-Te1-I4 178.14(4), I1-Te1-I4 90.59(3), C21-Te2-I6 89.7(3), C21-Te2-I5 90.0(3), I6-Te2-I5 85.80(4), C21-Te2-I7 91.4(3), I6-Te2-I7 92.63(4), I5-Te2-I7 177.87(4), C21-Te2-I8 90.8(3), I6-Te2-I8 178.01(4), I5-Te2-I8 92.27(4), I7-Te2-I8 89.29(4).

anions $[\text{dmepH}_2\text{TeI}_2(\text{I}_2)]_2^{2-}$ are paired alternately near to each other, so that through I6...I8 interactions (3.965 Å) occurs the formation of an eight-membered ring with an inversion center.

The asymmetric unit of $(\text{PyH})_2[\text{RTeI}_4]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**4**, see Fig. 4) achieves a dimeric configuration through the interactions Te1...I5 (3.890 Å) and Te2...I4 (3.925 Å), somewhat smaller than the sum of the Te-I van der Waals radii, 4.04 Å [15]. The dimers attain a supramolecular, two-dimensional assembly in the

bc plane, through the horizontal I1...I5/I4...I7 secondary bonds (with 3.690 and 3.756 Å, respectively), and the vertical interactions I3...I6 (3.841) and I8...I2 (3.756 Å), as shown in Fig. 5. Both the supramolecular (also two-dimensional) structure, as the asymmetric unit of compound **5**, $(\text{PyH})_2[\text{PhTeI}_4]_2$, differ from those of **4**. The centrosymmetric dimerization of the PhTeI_4^- moieties in **5** occurs in two different ways, according to the type of arrangement where they are (see Fig. 6). In the linear one-dimensional assembly

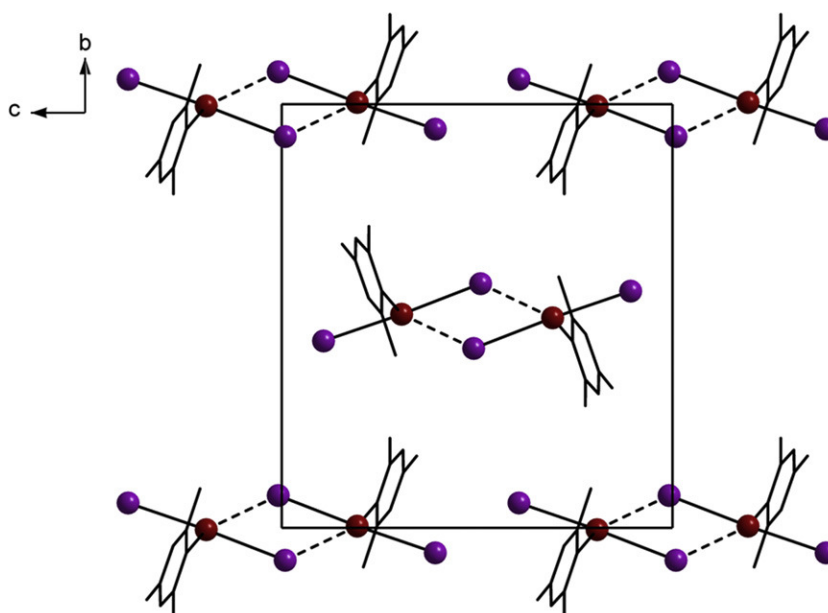


Fig. 7. Distribution of the dimers $(\text{PyH})[\text{mesTeI}_2]$ [**12**] around the elementary cell. Dashed lines represent secondary Te-I interactions. For clarity the pyridinium cations are not shown.

the dimers are formed through reciprocal Te1...I4 interactions with 3.836(9) Å. In the zigzag chain (twisted approximately 45° relative to the first), reciprocal Te2...I5 interactions with 3.957 Å attain the dimers [PhTeI₄]₂²⁻. Both types of chains grow in the *a* axis and represent individual entities, with no contact or interaction between them. A crystallographic interesting occurrence is the distribution of the asymmetric unit (atoms Te1, I1, I2, I3, I4/Te2, I5, I6, I7, I8) between two parallel chains, instead of belonging to only one. In the linear chain each dimer is linked to the neighbors through four I1_x...I3_y strong secondary interactions (3.596 Å), in the zigzag chain the linkage of the dimers occurs through two I6_x...I6_y secondary bonding (3.595 Å).

4. Conclusion

The anionic components of complexes **4** and **5** are not new, belonging to a class of compounds already discussed in early works [16–18]. Compounds **4** and **5**, however, corroborate the fact that the oxidation to Te(IV) in organytellurenyl iodides occurs spontaneously when the organic group (ring) do not present *ortho* substituents to the C(1)-Te atom, i.e., in the atoms C(2) and C(6). The steric effect caused by *ortho* substituents is decisive for the permanence of the Te atom in the oxidation number +2, with consequent formation of species like compound **1** or anions of the type [RTeI₂]⁻, intermediaries of **2** and **3**. Another remarkable feature is that the formation of poly-iodides chains such as I₃⁻ or I₅⁻ seems to occur only if these species are generated in an environment in which predominate Te(II) ions like [RTeI₂]⁻. In the solid state these species show a loose and spaced packing {as shown in Fig. 7 for [mesTeI₂]⁻ [12]}, unlike the dense packing of Te(IV) compounds like complexes **4** and **5**, which seems to promote the formation of polymeric networks and supramolecular assemblies, while preventing the formation of poly-iodide chains. This behavior seems also to be applied to the compounds in solution, i.e., secondary interactions and supramolecular structures in Te(IV) compounds should already exist *before* crystallization, and this should explain the absence of poly-iodides in these compounds, due to lack of space in solution for their formation. It seems to be not wrong to consider the solid state (post-crystallization) as an expression of the conditions existing *in solution* (pre-crystallization).

Although the presence of poly-iodides in chalcogene compounds of sulfur [19,20] and selenium [21,22] has already been often described, the same cannot be said with respect to tellurium compounds. In this regard, three compounds can be highlighted: [Te(NPPh₃)₃](I₃)⁻ {Chitsaz and co-workers [23]}, [O(TeC₄H₈)₂(Ph₂O)PNP(O)Ph₂)]₂²⁺(I₃)⁻(I⁻) {García-Montalvo and co-workers [24]} and [(*t*BuIN)Te(*μ*-N*t*Bu)₂Te(*μ*-O)]₂(I₃)₂ {Konu and co-workers [25]}. In the three compounds the poly-iodides (and I⁻) appear isolated, as counter-ions, merely connected with the main structures through secondary interactions, as occurs with our title compound (PyH)₃[dmephTeI₂(I₂)₂(I₃)₂ (**3**).

Larger species of poly-iodides appear, however, if we consider not only chalcogene compounds, but also transition metal complexes containing poly-iodide ions. Aragoni and co-workers [26] described the complexes [Ni(L)(MeCN)]₈ and [Ni(L)(MeCN)]₁₂ (L = 2,5,8-trithia [9](2,9)-1,10-phenanthroline). For the first compound, with 8 iodine atoms, the structural arrangement is based upon interactions between the ions I₃⁻ and I₅⁻; in the second complex, poly-iodide ions I₅⁻ and I₇⁻ are linked through secondary interactions. The occurrence of these larger poly-iodides is probably associated with the presence of bulky cationic ligands. Another important work in this area was developed by Blake and co-workers [27], which reported the synthesis and the structural characterization of a series of Pd(II) and Pt(II) complexes with the

crown thioether ligands [16]aneS₄, (HO)₂ [14]aneS₄ and [9]aneS₃, which were used as templates for the self-assembling of poly-iodide ions. In these compounds are observed the ions I⁻, I₃⁻ and I₅⁻, which attain 1D and 2D supramolecular structures, through secondary interactions. Also in these last compounds the poly-iodide ions are not bound to the main structures (complex).

As we have seen from the previous examples, the co-participation of a poly-iodide in the main structure of a compound is a very uncommon occurrence. With regards to this property, our title complex (PyH)⁺[mesTeI₃(I₃)]⁻ (**2**) can be classified as extremely rare, since the I₃⁻ ion makes part of the complex structure itself, not only appearing as counter-ion.

Acknowledgment

This work was supported with funds from PRONEX-CNPq/FAPERGS (Brazil).

Appendix A. Supplementary material

CCDC 805865–805869 contain the supplementary crystallographic data for **1**, **2**, **3**, **4** and **5**, respectively. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

References

- [1] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *Polyhedron* 28 (2009) 63–68 and references cited therein.
- [2] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 1557–1561.
- [3] H.M.K.K. Pathirana, J.H. Reibenspies, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, *Acta Crystallogr. C* 47 (1991) 516–519.
- [4] S. Hauge, K. Maroy, T. Odegard, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 42 (1988) 56–60.
- [5] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 5867–5872.
- [6] G. Manzoni de Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4607–4609.
- [7] E. Schulz Lang, U. Abram, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 1968–1972.
- [8] G.N. Ledesma, E. Schulz Lang, E.M. Vázquez-López, U. Abram, *Inorg. Chem. Commun* 7 (2004) 478–480.
- [9] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, G.A. Casagrande, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 59–64.
- [10] E. Faoro, G. Manzoni de Oliveira, E. Schulz Lang, C.B. Pereira, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 1480–1486.
- [11] M. Akiba, M.V. Lakshmikantham, K.-Y. Jen, M.P. Cava, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4819–4821.
- [12] G. Manzoni de Oliveira, E. Faoro, E. Schulz Lang, G.A. Casagrande, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 659–663.
- [13] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst A* 64 (2008) 112–122.
- [14] S. Alvarez, et al., *Dalton Trans.* 21 (2008) 2832–2838.
- [15] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–452.
- [16] E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, R.M. Fernandes Jr., E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem. Comm* 6 (2003) 869–872.
- [17] S.S. dos Santos, E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 3081–3088.
- [18] G. Manzoni de Oliveira, G.A. Casagrande, E. Schulz Lang, R.M. Muzzi, S.S. Lemos, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2463–2466.
- [19] F. Cristiani, F.A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Polyhedron* 14 (1995) 2937–2943.
- [20] N. Bricklebank, P.J. Skabara, D.E. Hibbs, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 3007–3014.
- [21] W.-W. du Mont, A. Martens-von Salzen, F. Ruthe, E. Seppälä, G. Mugesh, F.A. Devillanova, V. Lippolis, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 623 (2001) 14–28.
- [22] P.D. Boyle, W.I. Cross, S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, S. Teat, *Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2219–2223.
- [23] S. Chitsaz, B. Neumuller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 1535–1539.
- [24] V. García-Montalvo, M.K. Zamora-Rosete, D. Gorostieta, R. Cea-Olivares, R.A. Toscano, S. Hernandez-Ortega, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2279–2285.
- [25] J. Konu, T. Chivers, G. Schatte, M. Parvez, R.S. Laitinen, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 2973–2982.
- [26] M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, S. Rizzato, G. Verani, *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 3803–3809.
- [27] A.J. Blake, R.O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, M. Schröder, *Crystal Engineering* 2 (1999) 153–170.