

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

NOVAS ESPÉCIES ANIÔNICAS DO TELÚRIO (IV)

Orientador:

Prof.Dr.NICOLA PETRAGNANI

JOÃO VALDIR COMASSETO

Dissertação de Mestrado

São Paulo

1975

Agradecimentos Especiais

**Ao Prof. Dr. Nicola Petragnani, pela orientação
e estímulo durante o desenvolvimento deste trabalho.**

**Ao Prof. Loi Trindade Berneira, que me encaminhou
para a carreira científico-acadêmica.**

Agradecimentos

Nosso agradecimento especial ao Prof.Dr. Yoshio Kawano, pelos valiosos esclarecimentos prestados quanto à espectroscopia Raman e infravermelho, bem como pelo constante apoio e interesse com que acompanhou o desenvolvimento dos estudos estruturais.

Ao Prof.Dr. Geraldo Vicentini, pela colaboração e esclarecimentos prestados no início de nosso trabalho.

Ao Prof.Dr. Oswaldo Sala por ter posto a nossa disposição as aparelhagens para os espectros Raman e infravermelho.

À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

ÍNDICE

- Objetivos do Trabalho	1
- Revisão Bibliográfica Sobre os Complexos Pentacoordenados do Telúrio (IV)	2
- Tetrahalogenoarilteluratos (IV) de Amônio, Sulfônio, Selenônio, Arsônio e Iodônio	7
- Reações de Troca Iônica	15
- Provas da Natureza Iônica dos Tetrahalogenoarilteluratos (IV)	
a) Tratamento com Resina de Troca Iônica	19
b) Medidas de Condutância Molar	21
- Dados de Ressonância Magnética Protônica	22
- Sobre a Estrutura dos Ânions Complexos do Telúrio (IV)	26
- Discussão dos Dados Espectroscópicos Vibracionais	35
- Parte Experimental	
1. Introdução	44
2. Matérias Primas	46
3. Tetrahalogenoarilteluratos (IV) de Amônio, Sulfônio, Selenônio, Arsônio e Iodônio	
3.1 Preparação em Solvente Orgânico	49
3.2 Preparação em Meio Aquoso	53
3.3 Reações de Troca Iônica	53

4. Tratamento com Resina de Troca Iônica	59
5. Medidas de Condutância Molar	60
- Espectros de Ressonância Magnética Protônica	62
- Espectros Vibracionais	64
- Sumário	71
- Bibliografia	73

Objetivos do Trabalho

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um estudo sistemático do ânion ArTeX_4^- , recentemente iniciado em nosso laboratório, no que se refere aos métodos de preparação, propriedades químicas, natureza iônica e estrutura.

Com isto visamos uma melhor compreensão da química dos derivados complexos do telúrio, bem como a obtenção de espécies pentacoordenadas deste elemento, escassamente relatadas na literatura. Como ficará claro no decorrer do trabalho, o estudo destas espécies é de importância considerável para a compreensão dos fatores determinantes da estereoquímica dos compostos dos elementos de não transição.

I

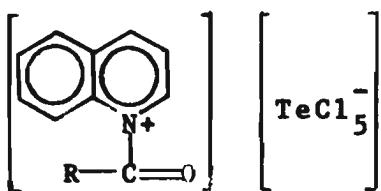
Revisão Bibliográfica Sobre os Complexos

Pentacoordenados do Telúrio (IV)

As espécies pentacoordenadas do telúrio (IV) são raras e suas propriedades e estruturas pouco conhecidas. Dos pentahalogenoteluratos (IV), os derivados fluorados são os mais estáveis¹, sendo conhecidos desde o início do século, derivados com cátions inorgânicos². No entanto, apenas recentemente sua estrutura foi confirmada por dados cristalográficos³.

O primeiro pentafluorotelurato (IV) descrito, contendo um cátion orgânico, foi o $[C_5H_6N^+] [TeF_5^-]$, obtido por Aynsley e Hetherington⁴, tratando o aduto molecular $TeF_4C_5H_5N$ com HF. Entretanto, os autores não apresentaram provas conclusivas da estrutura do ânion. Mais tarde, Greenwood e col.¹ voltaram a estudar compostos semelhantes, tratando adutos moleculares de TeF_4 e dioxano ou trimetilamina com HF. Estes autores, comparando os espectros infravermelho dos compostos assim obtidos com os espectros infravermelho de pentafluoroteluratos (IV) com cátions inorgânicos⁵, concluem que a mesma espécie aniónica está presente nos dois casos.

Paul e col.^{6,7}, ao tratarem $TeCl_4$ com quinolina em cloreto de acetila ou benzoila, obtiveram produtos sólidos, aos quais atribuiram a fórmula



Gutmann e col.⁸, tratando TeCl_4 com cloreto de trifenilmetila, obtiveram um composto de fórmula $\emptyset_3\text{CClTeCl}_4$. Os autores admitem a existência do íon $\emptyset_3\text{C}^+$ no complexo, donde se conclui a possibilidade de existir no mesmo a espécie pentacoordenada TeCl_5^- .

Aynsley e Campbell⁹ relatam a preparação de pentacloro-, pentabromo- e pentaiodoteluratos (IV) de urônio, não tendo conseguido obter o correspondente derivado fluorado com esse cátion. Entretanto, outros autores¹, em trabalho posterior, afirmam a não existência do TeX_5^- ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), salientando a instabilidade dessas espécies.

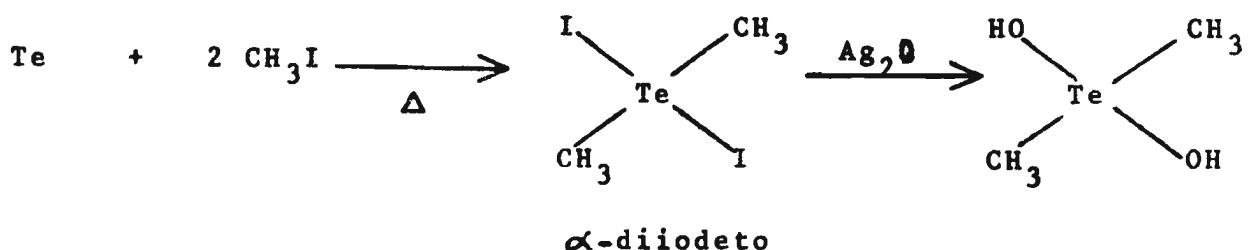
Por outro lado, recentemente Ozin e Vander Voet^{10,11} relataram a preparação de pentahalogenoteluratos (IV) mistos a partir de tetrahaloletos mistos de telúrio e sais de césio ou de tetraalquilamônio, tendo sua existência sido confirmada pelo estudo dos espectros Raman e infravermelho. Os mesmos autores relatam a preparação e caracterização de pentacloro- e pentabromoteluratos (IV) a partir de misturas equimolares de TeCl_4 ou TeBr_4 e um haleto apropriado¹¹. O mesmo procedimento foi empregado por Creighton e Green¹² na preparação do $[\text{Et}_4\text{N}^+][\text{TeCl}_5^-]$, os quais obtiveram resultados concordantes com os de Ozin e Vander Voet.

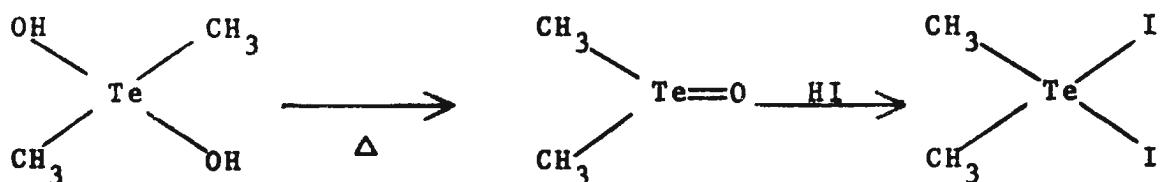
A propósito das discrepâncias existentes na literatura com referência à existência e estabilidade de derivados complexos do telúrio (IV), chamamos atenção ao fato de que a estabilidade relativa de complexos contendo halogêneos como ligantes é assunto controvertido, não tendo sido formulada uma teoria a respeito¹³. Devemos lembrar, também, que a estabilidade de um complexo não depende unicamente da estabilidade da ligação metal-ligante, mas de uma série de fatores, entre os quais o tamanho do cátion e a solvatação dos íons.

Além dos complexos contendo apenas halogêneos como ligantes, hidroxotetrafluoroteluratos (IV) e oxotetrafluoroteluratos (IV) em estado sólido e em solução, são relatados^{14,15,16} e em trabalhos recentes Milne e Moffett^{15,16} discutem suas propriedades e estruturas.

Concluindo esta revisão, queremos salientar que complexos pentacoordenados do telúrio (IV) contendo uma ligação telúrio-carbono são estáveis, sendo o primeiro exemplo destas espécies aniónicas conhecido e caracterizado como tal desde 1929¹⁷.

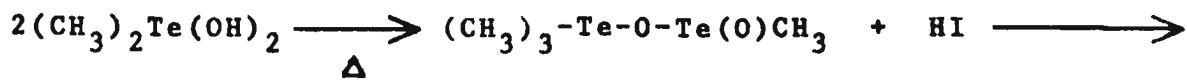
Em 1920 Vernon¹⁸ preparou o que julgou ser os isômeros cis e trans do diiodeto de dimetiltelúrio, aos quais denominou α - e β -diiodetos:





β -diiodeto

Alguns anos mais tarde Drew¹⁷, reconsiderando o problema, apresentou evidências químicas da não existência desta isomeria. O α -diiodeto é um composto covalente de fórmula $(CH_3)_2TeI_2$, ao passo que o β -diiodeto é um composto iônico de fórmula $[(CH_3)_3Te^+] [CH_3TeI_4^-]$ originando-se das seguintes transformações:

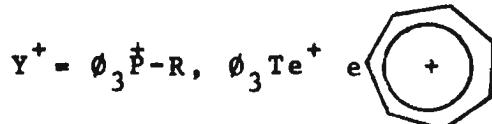


A estrutura iônica foi confirmada pela síntese direta a partir do trihaleto de metiltelúrio e do iodeto de tri-metiltelurônio. Em 1967 Einstein e col.¹⁹ determinaram a estrutura total do composto.

O estudo dessas espécies aniónicas ficou sem prosseguimento até recentemente, quando num trabalho sistemático,

realizado em nosso laboratório, foram preparados derivados complexos dos trihaletos de ariltelúrio²⁰.

Os trihaletos de ariltelúrio, ao contrário de seus análogos alifáticos, são relativamente estáveis. Isso despertou interesse no sentido da preparação de complexos aniónicos pentacoordenados derivados desses haletos, de fácil obtenção e de interesse estrutural considerável, como veremos no capítulo VI. No trabalho citado foram preparados 45 tetrahalogenoarilteluratos (IV) de fórmula geral



X = Cl, Br e I



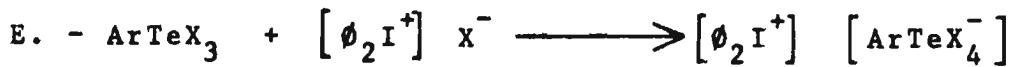
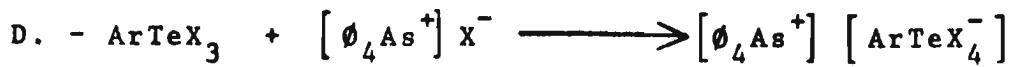
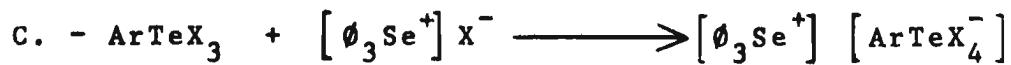
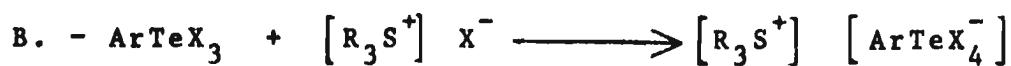
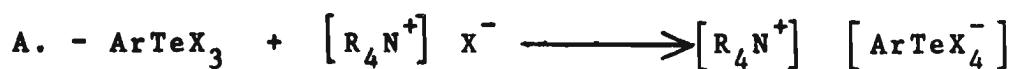
Provas do caráter iônico desses compostos foram apresentadas.

II

Tetrahalogenoarilteluratos (IV) de Amônio,
Sulfônio, Selenônio, Arsônio e Iodônio

Por constituirem os tetrahalogenoarilteluratos (IV) uma nova classe de complexos aniónicos, julgamos conveniente o prosseguimento do estudo, obtendo novas espécies que por suas características ajudem a elucidar as propriedades dos tetrahalogenoarilteluratos (IV) em particular e a estrutura dos complexos pentacoordenados do telúrio (IV) em geral.

Os tetrahalogenoarilteluratos (IV) são facilmente obtidos ao se tratar os trihaletos de ariltelúrio com halatos de amônio, sulfônio, selenônio, arsônio e iodônio, em solventes orgânicos apropriados, atuando o telúrio como acceptor de íon haleto:



O ânion complexo pode conter 4 halogêneos iguais, ou um pode diferir dos demais, dependendo dos halogêneos constituintes das substâncias reagentes. Os tetrahalogenoarilteluratos (IV) assim preparados se encontram na tabela I.

No trabalho precedente usou-se clorofórmio como solvente²⁰. Verificamos, no entanto, uma modificação vantajosa ao substituir o clorofórmio por metanol ou etanol. Devido, possivelmente, a solubilidade das substâncias reagentes e a relativa insolubilidade dos produtos nestes solventes, os tetrahalogenoarilteluratos (IV) precipitaram imediatamente, sem necessidade de aquecimento. Deve-se tomar o cuidado, porém, de empregar solventes rigorosamente anidros, devido a grande tendência dos tricloreto e tribrometo de ariltelúrio a sofrerem hidrólise.

Um segundo método de preparação dos tetrahalogenoarilteluratos (IV) consiste em dissolver os trihaletos (tricloreto e tribrometo) de ariltelúrio nos respectivos ácidos halogenídricos e tratar as soluções assim formadas com os haletos de amônio, sulfônio, selenônio, arsônio e iodônio. Utilizando este método em alguns casos representativos, obtivemos os mesmos produtos resultantes da reação direta em solvente orgânico.

Este método se fundamenta nos resultados de estudos realizados em nosso laboratório, tendo sido observado que os tricloreto e tribrometo de ariltelúrio, embora sensíveis à hidrólise²¹, são solúveis nos respectivos ácidos halogenídricos concentrados, formando soluções estáveis. Atribuiu-se esse fato à formação de ácidos halogenoariltelurínicos, estáveis na presença de excesso do ácido halogenídrico²².

Tabela I

Tetrahalogenoarilteluratos (IV) Preparados em Solvente Orgânico

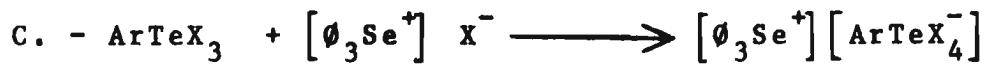


ArTeX_3 \diagup Sal de N^+	$\left[\text{Me}_4\text{N}^+ \right] \text{Cl}^-$	$\left[\text{Et}_4\text{N}^+ \right] \text{Br}^-$	$\left[\text{Me}_3\text{N}-\emptyset \right] \text{Br}^-$	$\left[\text{n-Pr}_4\text{N}^+ \right] \text{I}^-$
$\text{p-EtO-\emptyset TeCl}_3$	$\left[\text{Me}_4\text{N}^+ \right] \left[\text{p-EtO-\emptyset TeCl}_4^- \right]$	$\left[\text{Me}_3\text{N}-\emptyset \right] \left[\text{p-EtO-\emptyset TeCl}_3\text{Br}^- \right] \left[\text{n-Pr}_4\text{N}^+ \right] \left[\text{p-EtO-\emptyset TeCl}_3\text{I}^- \right]$		
\emptyset TeCl_3	$\left[\text{Me}_4\text{N}^+ \right] \left[\text{\emptyset TeCl}_4^- \right]$			
$\text{p-EtO-\emptyset TeBr}_3$	$\left[\text{Et}_4\text{N}^+ \right] \left[\text{p-EtO-\emptyset TeBr}_4^- \right] \left[\text{Me}_3\text{N}-\emptyset \right] \left[\text{p-EtO-\emptyset TeBr}_4^- \right]$			
\emptyset TeBr_3	$\left[\text{Et}_4\text{N}^+ \right] \left[\text{\emptyset TeBr}_4^- \right]$	$\left[\text{Me}_3\text{N}-\emptyset \right] \left[\text{\emptyset TeBr}_4^- \right]$		
$\text{p-EtO-\emptyset TeI}_3$			$\left[\text{n-Pr}_4\text{N}^+ \right] \left[\text{p-EtO-\emptyset TeI}_4^- \right]$	
\emptyset TeI_3			$\left[\text{n-Pr}_4\text{N}^+ \right] \left[\text{\emptyset TeI}_4^- \right]$	

Tabela I

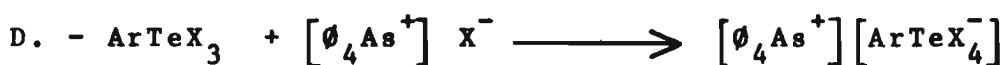
$B - \text{ArTeX}_3 + [R_3S^+] X^- \longrightarrow [R_3S^+] [\text{ArTeX}_4^-]$	$\text{Sal de } S_+$	$[\phi_3S^+] Br^-$	$[Me_3S^+] I^-$
$p-EtO-\phi\text{TeCl}_3$			$[Me_3S^+] [p-EtO-\phi\text{TeCl}_3I^-]$
$p-EtO-\phi\text{TeBr}_3$		$[\phi_3S^+] [p-EtO-\phi\text{TeBr}_4^-]$	
ϕTeBr_3		$[\phi_3S^+] [\phi\text{TeBr}_4^-]$	
$p-EtO-\phi\text{TeI}_3$			$[Me_3S^+] [p-EtO-\phi\text{TeI}_3Cl^-]$
ϕTeI_3			$[Me_3S^+] [\phi\text{TeI}_3Cl^-]$

Tabela I



$ArTeX_3$	$\begin{matrix} Sal & de \\ + & Se \end{matrix}$	$[\emptyset_3 Se^+] Cl^-$
$p-EtO-\emptyset TeCl_3$		$[\emptyset_3 Se^+] [p-EtO-\emptyset TeCl_4^-]$
$\emptyset TeCl_3$		$[\emptyset_3 Se^+] [\emptyset TeCl_4^-]$

Tabela I



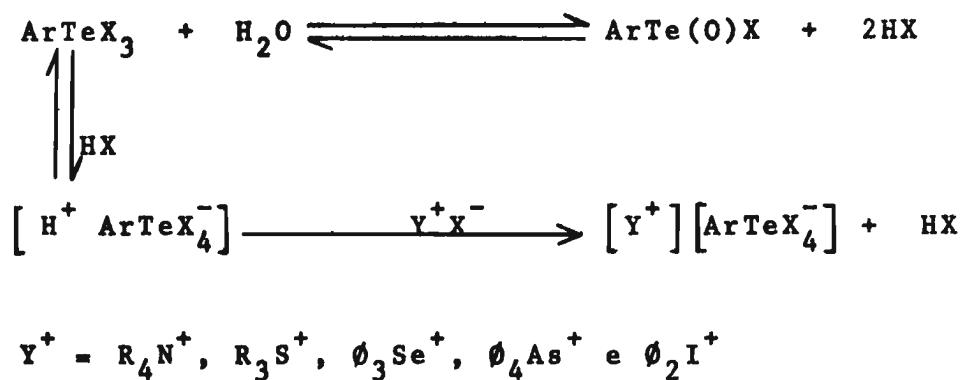
$ArTeX_3$	$\begin{matrix} Sal & de \\ + & As \end{matrix}$	$[\emptyset_4 As^+] Cl^-$
$p-EtO-\emptyset TeCl_3$		$[\emptyset_4 As^+] [p-EtO-\emptyset TeCl_4^-]$
$\emptyset TeCl_3$		$[\emptyset_4 As^+] [\emptyset TeCl_4^-]$
$p-EtO-\emptyset TeBr_3$		$[\emptyset_4 As^+] [p-EtO-\emptyset TeBr_3 Cl^-]$
$\emptyset TeBr_3$		$[\emptyset_4 As^+] [\emptyset TeBr_3 Cl^-]$
$p-EtO-\emptyset TeI_3$		$[\emptyset_4 As^+] [p-EtO-\emptyset TeI_3 Cl^-]$
$\emptyset TeI_3$		$[\emptyset_4 As^+] [\emptyset TeI_3 Cl^-]$

Tabela I



ArTeX_3 \diagdown Sal de I^+	$[\phi_2 \text{I}^+] \text{ Cl}^-$	$[\phi_2 \text{I}^+] \text{ Br}^-$	$[\phi_2 \text{I}^+] \text{ I}^-$
<hr/>			
$\text{p-EtO}-\phi\text{TeCl}_3$	$[\phi_2 \text{I}^+] [\text{p-EtO}-\phi\text{TeCl}_4^-]$	$-$	$-$
ϕTeCl_3	$[\phi_2 \text{I}^+] [\phi\text{TeCl}_4^-]$	$-$	$-$
$\text{p-EtO}-\phi\text{TeBr}_3$	$[\phi_2 \text{I}^+] [\text{p-EtO}-\phi\text{TeBr}_3 \text{Cl}^-]$	$[\phi_2 \text{I}^+] [\text{p-EtO}-\phi\text{TeBr}_4^-]$	$-$
ϕTeBr_3	$[\phi_2 \text{I}^+] [\phi\text{TeBr}_3 \text{Cl}^-]$	$[\phi_2 \text{I}^+] [\phi\text{TeBr}_4^-]$	$-$
$\text{p-EtO}-\phi\text{TeI}_3$	$[\phi_2 \text{I}^+] [\text{p-EtO}-\phi\text{TeI}_3 \text{Cl}^-]$	$-$	$-$
ϕTeI_3	$[\phi_2 \text{I}^+] [\phi\text{TeI}_3 \text{Cl}^-]$	$-$	$-$

A formação dos tetrahalogenoarilteluratos (IV) a partir dessas soluções se processa, certamente, conforme o esquema abaixo:



Devido ao excesso do ácido halogenídrico, os tetrahalogenoarilteluratos (IV) formados conterão 4 átomos de halogênio iguais ao do ácido empregado. Na tabela II esquematizamos as reações efetuadas em meio aquoso.

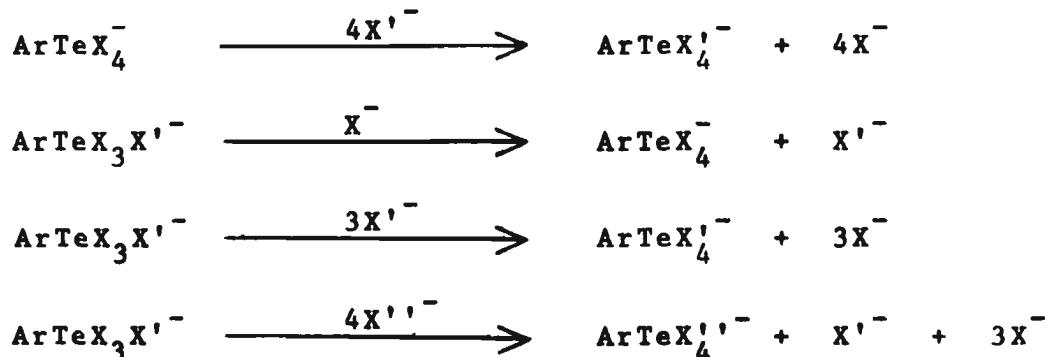
Tabela II
Tetrahalogenoarilteluratos (IV) Preparados em H₂O/HX

ArTeX ₃	HX	Y ⁺ X ⁻	[Y ⁺][ArTeX ₄ ⁻]
p-EtO-ΦTeCl ₃	HC1	[Me ₄ N ⁺] Cl ⁻	[Me ₄ N ⁺] [p-EtO-ΦTeCl ₄ ⁻]
p-EtO-ΦTeBr ₃	HBr	[Φ ₃ S ⁺] Br ⁻	[Φ ₃ S ⁺] [p-EtO-ΦTeBr ₄ ⁻]
p-EtO-ΦTeCl ₃	HC1	[Φ ₃ S ⁺] Br ⁻	[Φ ₃ S ⁺] [p-EtO-ΦTeCl ₄ ⁻]
ΦTeCl ₃	HC1	[Φ ₃ S ⁺] Br ⁻	[Φ ₃ S ⁺] [ΦTeCl ₄ ⁻]
p-EtO-ΦTeCl ₃	HC1	[Φ ₄ As ⁺] Cl ⁻	[Φ ₄ As ⁺] [p-EtO-ΦTeCl ₄ ⁻]
ΦTeCl ₃		[Φ ₂ I ⁺] Cl ⁻	[Φ ₂ I ⁺] [ΦTeCl ₄ ⁻]

III

Reações de Troca Iônica

Este método nos permite obter compostos que, por falta do haleto conveniente, não podem ser preparados diretamente. Como podemos ver no esquema abaixo, pode-se partir de compostos nos quais todos os halogêneos são iguais ou de compostos com halogêneos diferentes. Em ambos os casos chegamos ao produto contendo quatro halogêneos iguais.



Para converter tetracloroarilteluratos (IV) em tetrabromoarilteluratos (IV) basta tratar as soluções dos compostos clorados em THF, com excesso de HBr diluído, a temperatura ambiente. O mesmo procedimento é aplicável para compostos halogenados mistos, contendo cloro e bromo. A conversão dos tetrabromoarilteluratos (IV) em tetracloroarilteluratos (IV) em geral se processa mais dificilmente, requerendo tratamento do derivado bromado com HCl concentrado e agitação por várias horas. Em alguns casos foi necessário aplicar o tratamento duas vezes para obter o produto com o desejado grau de pureza.

A substituição de cloro ou bromo por iodo é efetuada de maneira análoga à descrita acima, dissolvendo-se os derivados clorados ou bromados em THF e tratando-se a solução com HI diluído.

Foram feitas tentativas para transformar os derivados iodados nos respectivos derivados clorados ou bromados. No entanto, todas as tentativas foram infrutíferas, certamente devido à ordem de nucleofilicidade e solvatação dos íons haleto que favorece a transformação de compostos clorados e bromados em iodados e desfavorece a transformação inversa:

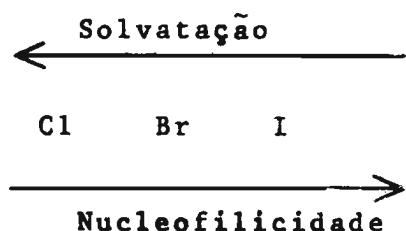


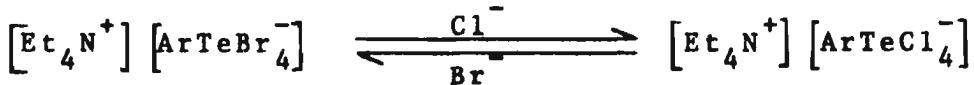
Tabela III

Reações de Troca Iônica dos Tetrahalogenoarilteluratos (IV)



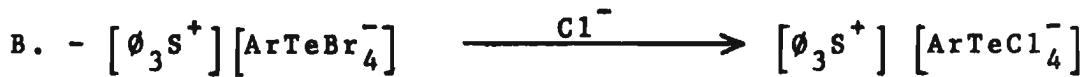
Ar = p-EtO-Ø-

Ø-



Ar = p-EtO-Ø-

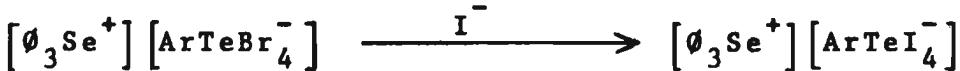
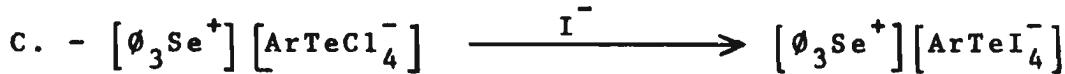
Ø-



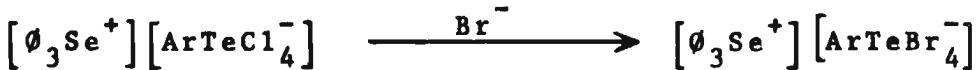
Ar = Ø-



Ar = p-EtO-Ø-

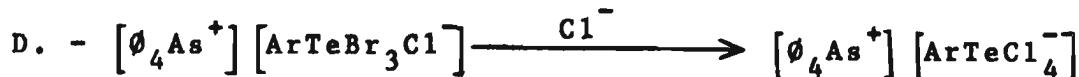


Ar = p-EtO-Ø-



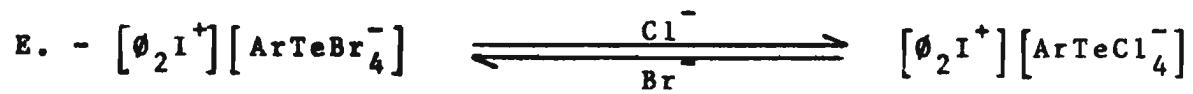
Ar = p-EtO-Ø-

Ø-



Ar = p-EtO-Ø-

Tabela III (continuação)



Ar = Ø -

IV

Provas da Natureza Iônica dos
Tetrahalogenoarilteluratos (IV)

a) Tratamento com Resinas de Troca Iônica

Com a finalidade de confirmar a natureza iônica dos tetrahalogenoarilteluratos (IV), realizamos reações dos mesmos com resinas de troca iônica.

Este método consiste das seguintes operações:

1. - Troca do ânion ArTeX_4^- por Cl^- e libertação do cátion sob a forma de um sal solúvel no solvente utilizado.

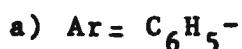
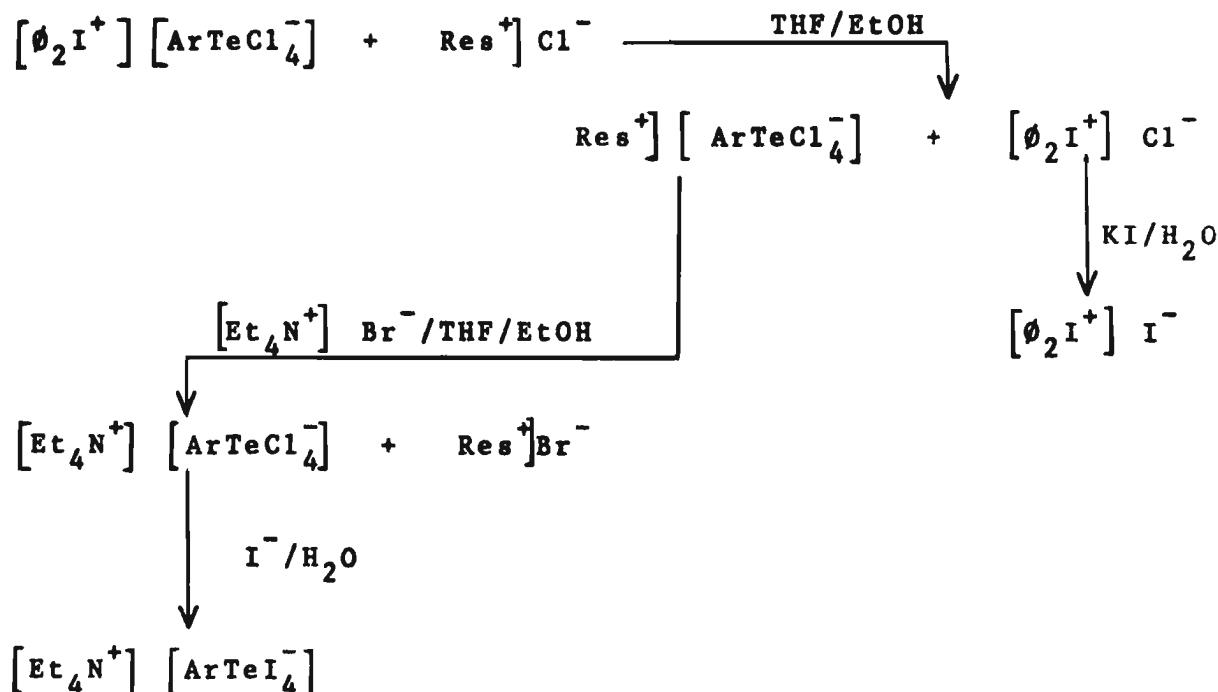
2. - Caracterização do cátion pela transformação num derivado facilmente isolável.

3. - Troca do ânion ArTeX_4^- , que ficou ligado a resina, por um íon haleto e caracterização do ArTeX_4^- sob forma de $[\text{R}_4\text{N}^+] [\text{ArTeX}_4^-]$ facilmente isolável.

Neste estudo utilizamos a resina trocadora de ânions Amberlite IRA.400.BDh. Cl^- . Esta resina é formada de um íon amônio quaternário, suportado por uma matriz de poliestireno com 3-5 % de divinilbenzeno e íons Cl^- . Embora a capacidade de troca da resina seja indicada como sendo 1,2 meq. por ml da resina molhada, empregamos um grande excesso da mesma.

As nossas experiências foram efetuadas com dois tetracloroarilteluratos (IV) de difeniliodônio. O composto dissolvido numa mistura de etanol e THF 1:1, foi passado numa coluna contendo a resina, onde o íon Cl^- foi trocado pelo ArTeCl_4^- . O cátion foi isolado da solução sob forma de iodeto.

A eluição da resina com excesso de solução de $[\text{Et}_4\text{N}^+] \text{ Br}^-$ em etanol e THF 1:1 forneceu o tetracloroariltelurato (IV) de tetraetilamônio, solúvel na mistura de solventes empregada. O derivado clorado foi transformado no correspondente derivado iodado insolúvel.



b) Medidas de Condutância Molar

A condutividade elétrica dos tetrahalogenoaril-teluratos (IV) foi medida em soluções 10^{-3} M dos compostos em nitrometano. O uso deste solvente tem sido recomendado em vista de suas propriedades, entre as quais a alta constante dielétrica e a baixa capacidade doadora²³.

Como pode-se observar na tabela XII, os valores de condutância molar obtidos para a maioria dos compostos encontram-se dentro da faixa sugerida para eletrólitos 1:1 ($75\text{-}95 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Em alguns casos a condutância molar se encontra fora dessa faixa. No entanto os valores são ainda aceitáveis, uma vez que a literatura registra valores de condutância molar superiores e inferiores a essa média para eletrólitos 1:1²³.

Dados de Ressonância Magnética Protônica

Os estudos de ressonância magnética protônica dos compostos de telúrio de fórmula R_mTeX_n (R = radical aromático ou alifático e X = Cl ou Br) existentes na literatura são escassos^{24,25}. Num desses trabalhos Wynne²⁵ salienta a grande influência do solvente no deslocamento químico das bandas referentes aos prótons metílicos do CH_3TeX_3 (X = Cl ou Br). Por outro lado, supõe-se que os compostos de telúrio com a fórmula geral acima se ionizam em solução, existindo na literatura dados sobre a dissociação dos dihaletos de diariltelúrio em vários solventes, entre os quais a acetonitrila, solvente que usamos em nosso estudo²⁶. É de supor que também os trihaletos de ariltelúrio possuam uma estrutura polar, fato esse apoiado por algumas de suas reações²⁷. Em vista desses argumentos tornou-se difícil estudar a influência da coordenação do telúrio com um halogênio adicional no deslocamento químico dos prótons aromáticos do ligante Ar. Problemas de solubilidade das duas classes de compostos (trihaletos de ariltelúrio e tetrahalogenoarilteluratos (IV)) limitaram nosso estudo à última classe de compostos.

Os espectros de ressonância magnética protônica apresentados neste trabalho constituem, portanto, apenas prova adicional das fórmulas propostas para os tetrahalogenoarilteluratos (IV).

Usamos como solventes acetonitrila deuterada e diclorometano. Em nenhum dos casos estudados o deslocamento químico das bandas variou consideravelmente com a troca de solvente.

A posição das bandas referentes aos prótons do cátion é independente do ligante halogênneo, ao passo que o deslocamento químico das bandas referentes aos prótons aromáticos do ânion se mostra grandemente afetado pela mudança do halogênneo.

Por outro lado, o deslocamento químico das bandas referentes aos prótons aromáticos não é o que poderíamos esperar, se apenas o efeito indutivo do grupo $-\text{TeX}_4^-$ estivesse operando, como podemos ver pelas tabelas IV-A e IV-B.

Tabela IV

A. Deslocamento Químico das Bandas Referentes aos Prótons do ligante Ar

$[\text{Y}^+]$ $[\text{ArTeX}_4^-]$	deslocamento químico (τ)	
	orto	meta e para
$[\text{Et}_4\text{N}^+]$ $[\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	1.39	2.49
$[\text{Me}_4\text{N}^+]$ $[\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	1.39	2.49
$[\text{Et}_4\text{N}^+]$ $[\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	1.25	2.60
$[\text{Me}_3\text{S}^+]$ $[\emptyset\text{TeI}_4^-]$	1.10	2.75

As bandas correspondentes aos prótons em meta e para ao grupo $-TeX_4^-$ sofrem um deslocamento para campo mais alto ao longo da série Cl, Br, I. Podemos supor que o efeito indutivo do grupo TeX_4^- seja o efeito predominante nessas posições.

No entanto, as bandas correspondentes aos prótons em orto se deslocam para campo mais baixo, à medida que o ligante X muda de Cl para Br e de Br para I. Ou seja, à medida que o halogênio se torna menos eletronegativo e mais volumoso, os prótons em orto ficam mais desprotegidos.

Estes resultados podem ser explicados em termos de anisotropia diamagnética, com base na estrutura atribuída ao ânion, em analogia a outros sistemas descritos, com geometria semelhante^{25,28,29}.

Se consideramos a estrutura proposta para o ânion $ArTeX_4^-$ (capítulo VI), veremos que os hidrogênios em orto se encontram na região de desproteção do campo magnético gerado pela circulação dos elétrons da ligação telúrio-halogênio. A medida que o halogênio se torna mais volumoso, o efeito de desproteção se mostra mais acentuado. Nas posições meta e para, devido à maior distância, o efeito pode ser considerado desprezível.

introduzindo-se um substituinte doador de elétrons (EtO^-) na posição para ao grupo $-TeX_4^-$, as bandas correspondentes aos prótons aromáticos sofrem um deslocamento para campo mais alto, conservando-se, no entanto, as mesmas diferenças

de deslocamento químico entre os compostos com diferentes ligantes X, já mencionadas (tabela IV-B).

Os halétos mistos $\text{ArTeCl}_3\text{I}^-$ e $\text{ArTeBr}_3\text{Cl}^-$ se comportam como seria de esperar de acordo com o raciocínio acima, deslocando as bandas referentes aos prótons em orto para campo mais baixo, com relação ao ArTeCl_4^- , no primeiro caso e para campo mais alto, com relação ao ArTeBr_4^- , no segundo (tabela IV-B).

Tabela IV

B. Deslocamento Químico das Bandas Correspondentes aos Prótons Aromáticos do Anion

Y^+	ArTeX_4^-	deslocamento químico (τ)		J (Hz)
		orto	meta	
$[\text{Me}_4\text{N}^+]$	$[\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	1.52	3.02	10
$[\text{Me}_4\text{N}^+]$	$[\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	1.37	3.07	"
$[\text{n-Pr}_4\text{N}^+]$	$[\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeI}_4^-]$	1.25	3.27	"
$[\text{Me}_3\text{S}^+]$	$[\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeI}_4^-]$	1.25	3.27	"
$[\emptyset_4\text{As}^+]$	$[\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	1.52	3.02	"
$[\text{Me}_3\text{S}^+]$	$[\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_3\text{I}^-]$	1.37	3.07	"
$[\text{Me}_4\text{N}^+]$	$[\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_3\text{Cl}^-]$	1.44	3.07	"

Sobre a Estrutura dos Ânions Complexos do
Telúrio (IV)

Os elementos da família VI b apresentam caráter essencialmente covalente e não metálico, com exceção do polônio e, em menor extensão do telúrio. A medida que avançamos na série S, Se, Te, Po, verificamos um aumento na tendência em formar complexos aniónicos, sendo seis o número de coordenação característico do telúrio. A estrutura dos complexos do telúrio com esse número de coordenação desperta grande interesse, visto constituirem os mesmos, juntamente com os íons SeX_6^{2-} 30^{2-} , $\text{SbBr}_6^{31,32}$ exceção à teoria das repulsões entre os pares de elétrons da órbita de valência.

Embora o objetivo do presente trabalho seja o estudo do ânion ArTeX_4^- , estenderemos a discussão à estrutura dos compostos tetra e hexacoordenados do telúrio, para uma melhor compreensão dos argumentos que usaremos ao sugerir a estereoquímica do ânion ArTeX_4^- .

Discutiremos essas estruturas com base, principalmente, na teoria das repulsões entre os pares de elétrons da órbita de valência, porque a mesma constitui uma abordagem simples, compreensível e não matemática à estereoquímica dos compostos dos elementos de não transição.

De acordo com essa teoria, a forma de uma molé-

cula ou íon depende basicamente do número de pares de elétrons, ligantes ou não ligantes, da órbita de valência do átomo central, não sendo influenciada consideravelmente pela natureza do ligante^{33,34,35,36,37}. Com base nessa teoria Gillespie e Nyholm³³ previram para as espécies ora em discussão, as estruturas mostradas na figura 1 e na tabela VI.

Em todos os casos o par de elétrons solitários seria estericamente ativo, influindo no arranjo dos ligantes em torno do átomo de telúrio.

Quanto à estrutura do TeX_4 ($X = \text{halogênio}$), salientamos que existe muita controvérsia a respeito³⁹. Recentemente estudos de difração de raios X mostraram que o TeCl_4 é um tetramero, descrito como um arranjo de íons TeCl_3^+ de simetria C_{3v} e íons Cl^- ⁴⁰. A estrutura iônica é ainda sustentada pela condutividade elétrica do TeCl_4 fundido⁴¹. Entretanto, em fase gasosa, o TeCl_4 apresenta uma configuração de bipirâmide trigonal, de simetria C_{2v} , com o par de elétrons numa posição equatorial⁴², sendo esta a forma prevista por Gillespie³³ para os compostos de fórmula TeX_4E .

Em outras moléculas tetracoordenadas do telúrio, onde dois grupos são radicais alquila ou fenila e os outros dois correspondem a átomos de halogênios, as repulsões entre os ligantes, quando os mesmos são volumosos, parecem influir sensivelmente no seu arranjo ao redor do átomo de telúrio⁴³. Assim, no $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$, os halogênios axiais formam entre si um ângulo de 178°, deslocando-se em direção ao par de elétrons não ligantes, possivelmente devido à repulsão Ar...Br. Isso não ocorre quando os substituintes não são volumosos, como no $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$, no qual

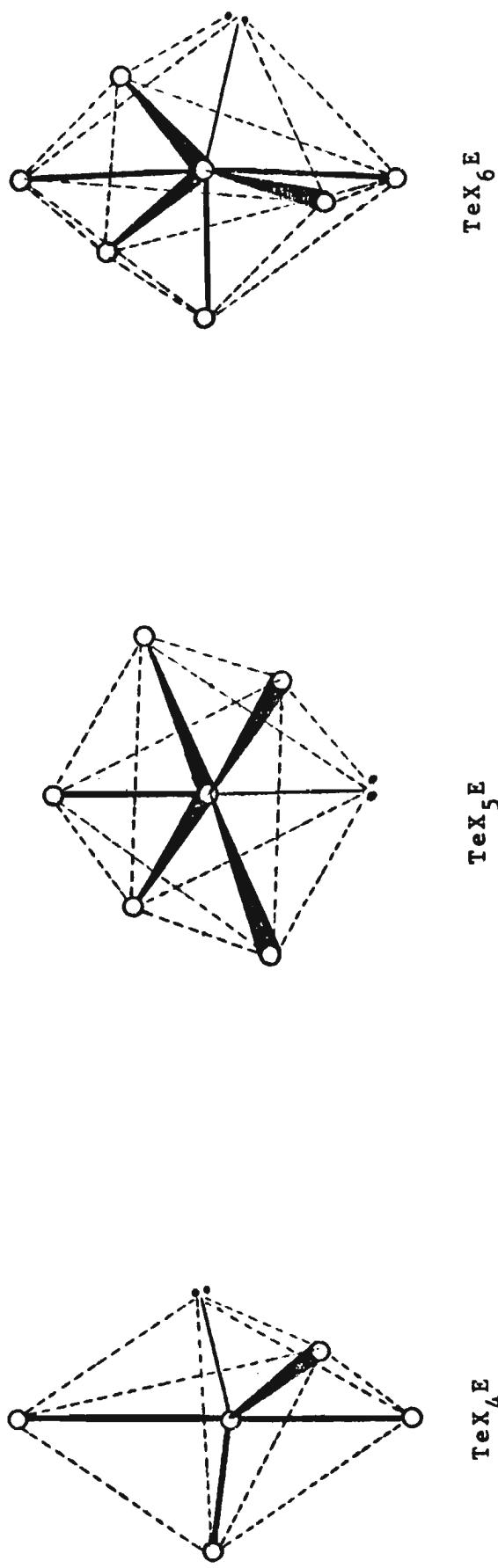


Figura 1

Tabela V

Possíveis Hibridações do Átomo de Telúrio

	Kr	$4d^{10}$	$5s$	$5p$	$6s$	$5d$
Promoção						
$Te + 2X^+$						
$Te + X^+ + Ar^+$	-	TeX_2				
$Te + Ar^+ + X^- + X:^-$	-	$ArTeX_2^-$				
			$5p_2 6s \text{ (sp}_2\text{)}$			
			$5p_2 5d \text{ (dp}_2\text{)}$			
			$5p_3 6s \text{ (sp}_3\text{)}$			
			$5p_3 5d \text{ (dp}_3\text{)}$			
			$5p_3 6s 5d \text{ (dsp}_3\text{)}$			
			$5p_3 6s d_2 \text{ (d}_2 s p_3\text{)}$			
Pouco Provável						
$Te + 4X^+$	-	TeX_4				
$Te + 3X^+ + Ar^+ + X:^- - ArTeX_4^-$						
$Te + 4X^+ + 2X:^- - Tex_6^{2-}$						

Tabela VI

Estereoquímica de Compostos do Telúrio de Acordo com a Teoria das Repulsões Entre os Pares de Elétrons da Órbita de Valência

	Nº de Pares de Eletrons de Elétrons não Ligantes	Nº de Pares de Eletrons de Elétrons não Ligantes	Arranjo Previsto	Forma Prevista	Forma Observada	Referência
TeX_2^- ArTeX]	4	2	Tetraédrico	Forma de V		
ArTeX_2^-	5	2	Bipiramíde Trigonal	Forma de T	Forma de T	38
TeX_4^-	5	1	Bipiramíde Trigonal	Tetraedro Distorcido	Tetraedro Distorcido	42, 43
TeX_5^- ArTeX ₄ ^-]	6	1	Octaédrico	Piramíde de Base Quadrada	Piramíde de Base Quadrada	3, 5, 19, 51
TeX_6^{2-}	7	1	Piramíde Pentagonal	Octaedro Distorcido	Octaedro Regular	30, 31, 44 45, 46, 47

o ângulo entre os halogêneos axiais é de 187.7° e a influência estérica do par de elétrons livres é visível (figura 2).

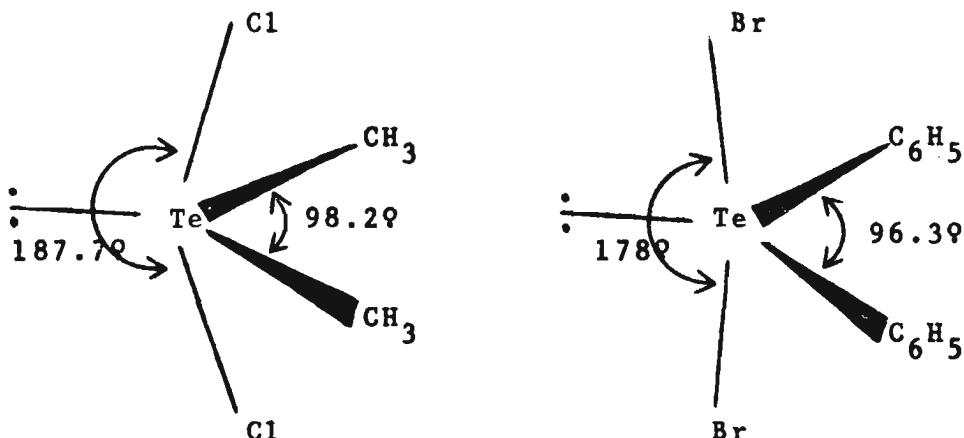


Figura 2

Pelo que acabamos de ver, a estrutura dos compostos tetracoordenados do telúrio é a que poderíamos esperar de acordo com a mencionada teoria das repulsões entre os pares de elétrons da órbita de valência.

No entanto, todos os estudos sobre o ânion TeX_6^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), contrariamente ao esperado, sugerem para o mesmo uma estrutura octaédrica regular^{30,31,44,45,46,47}, sendo as distorções observadas em alguns casos, devidas não ao ânion TeX_6^{2-} , mas sim ao empacotamento de íons TeX_6^{2-} , volumosos, com cátions pequenos, como no K_2TeBr_6 ³⁰.

A explicação dada por Gillespie^{36,37,43} é que, quando temos número de coordenação elevado e ligantes volumosos, a influência da repulsão entre os mesmos na estereoquímica da molécula se torna pronunciada.

Quando a distância entre os ligantes é maior

que a distância de van der Walls, há repulsão relativamente fraca e o par de elétrons livres pode ser acomodado na órbita de valência, conforme visto anteriormente para o TeCl_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ e $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$, onde o par de elétrons é estericamente ativo. No íon TeBr_6^{2-} , levando-se em conta a configuração prevista pela teoria das repulsões entre os pares de elétrons da órbita de valência, a distância bromo...bromo seria cerca de 2.96 Å, que corresponde a três quartos da distância de van der Walls³⁰. A repulsão causada por essa proximidade, faria o par de elétrons não ligantes a se acomodar numa órbita mais interna, seguramente do tipo s, e os átomos de bromo se disporiam num arranjo octaédrico regular em torno do átomo de telúrio. Este argumento é sustentado pelo fato observado de que as distâncias telúrio-bromo (2.75 Å), são maiores que as calculadas (2.51 Å)³⁷. Esta distância maior seria devida à blindagem do núcleo do átomo de telúrio pelos elétrons s, que diminuiriam sua eletronegatividade, protegendo o par de elétrons da ligação telúrio-bromo da carga nuclear do telúrio.

Por outro lado, segundo Beach⁴⁸, o comprimento da ligação telúrio-halogênio observado, maior do que o calculado, seria explicado pela hibridação $5p_3 5d_2 6s$, ficando o par de elétrons não ligantes num orbital 5s. O autor fundamenta sua sugestão no fato de que o raio octaédrico para o TeX_6^{2-} é 25% maior do que o raio tetraédrico para o TeX_4 , onde, como já vimos, o par de elétrons se encontra na órbita de valência.

Quanto às espécies pentacoordenadas, objeto de nosso estudo, são possíveis duas configurações, baseadas na hibridação dsp_3 : bipirâmide trigonal, resultante da hibridação $d_z^2 sp_3$ e pirâmide de base quadrada, resultante da hibridação $d_x^2-y^2 sp_3$ ⁴⁹. No entanto, pela teoria das repulsões entre os pares de elétrons

da órbita de valência, esta dualidade desaparece, uma vez que a teoria considera o ânion TeX_5^- como um arranjo de 6 pares de elétrons (cinco ligantes e um não ligante) em torno do átomo de telúrio. Este número de pares de elétrons leva a um arranjo octaédrico, com o par de elétrons não ligantes num vértice e os ligantes dispostos de modo a formar uma pirâmide de base quadrada. Esta foi a forma prevista por Gillespie e Nyholm³³ para a espécie pentacoordenada $\text{CH}_3\text{TeI}_4^-$. Os átomos de iodo formariam a base da pirâmide e o CH_3 o ápice.

Apenas recentemente apareceram na literatura alguns dados sobre a estrutura das espécies pentacoordenadas do telúrio. Espectros vibracionais das espécies TeF_5^- ^{1,5}, Te(OH)F_4^- ¹⁶, TeCl_5^- ^{11,12}, TeBr_5^- ¹¹, $\text{TeCl}_2\text{Br}_3^-$ ^{11,12}, TeClBr_4^- , $\text{TeCl}_3\text{Br}_2^-$ ¹¹ e $\text{CH}_3\text{TeCl}_4^-$ ⁵⁰, são relatados, mas foi possível atribuir a estrutura piramidal quadrada apenas ao ânion TeF_5^- ⁵. Nas outras investigações os resultados não são conclusivos. Estudos de difração de raios X levaram Einstein e col.¹⁹ a conclusão de que o íon $\text{CH}_3\text{TeI}_4^-$ possui realmente a estrutura proposta por Gillespie e Nyholm. Estudos de difração de raios X indicam também estrutura piramidal quadrada para os íons TeF_5^- ³ e TeCl_5^- ⁵¹.

Aynsley e Hazell⁵¹, com base na observação de que o comprimento da ligação telúrio-cloro no íon TeCl_5^- é aproximadamente igual (2.53 Å) ao comprimento da ligação telúrio-cloro no íon TeCl_6^{2-} (2.56 Å), sugerem a mesma hibridação, envolvendo um orbital 6s, tanto para o TeX_5^- como para o TeX_6^{2-} .

No entanto, neste caso, em vista do menor número de ligantes e, em consequência, da menor repulsão entre os mesmos, o par de elétrons deve ser estericamente ativo. Esta pre-

visão é confirmada pela estrutura piramidal quadrada determinada para os íons $\text{CH}_3\text{TeI}_4^-$, TeCl_5^- e TeF_5^- .

Considerando ainda o ânion $\text{CH}_3\text{TeI}_4^-$, do qual temos informações mais precisas¹⁹, salientamos os pequenos desvios da estrutura piramidal quadrada observados pelos autores e atribuidos a interações iodo...iodo. Os átomos de iodo se localizam alternadamente 0.1\AA acima e abaixo do plano determinado pela base da pirâmide, sendo a distância média iodo...iodo 4.13\AA , valor aproximadamente igual à distância de van der Walls.

No ânion ArTeX_4^- , nos casos em que $\text{X} = \text{Cl}$ podemos supor, devido ao pequeno volume do cloro que as distorções sejam menores ou inexistentes, ao passo que no ArTeI_4^- , o volume maior do grupo Ar relativamente ao CH_3 provocaria distorções mais pronunciadas.

Pelas considerações que acabamos de fazer sobre os complexos pentacoordenados do telúrio em geral e pela semelhança do íon ArTeX_4^- com o $\text{CH}_3\text{TeI}_4^-$, podemos supor que o primeiro possui a mesma forma prevista e determinada para o íon $\text{CH}_3\text{TeI}_4^-$, ou seja, pirâmide de base quadrada, com o grupo Ar no ápice e os halogênios ocupando os quatro vértices da base.

VII

Discussão dos Dados Espectroscópicos

Vibracionais do Ânion ArTeX₄⁻

Como expusemos nas seções precedentes, as espécies pentacoordenadas do telúrio (IV) apresentam considerável interesse estrutural. Em vista disso relatamos a seguir dados espectroscópicos vibracionais do ânion ArTeX₄⁻ (X = Cl ou Br), procurando, através de um estudo sistemático, identificar as bandas devidas ao ânion. Para isso obtivemos espectros infravermelho, na região de 180-500 cm⁻¹ e Raman na região de 40-600 cm⁻¹, de compostos com fórmula geral [Y⁺] [ØTeCl₄⁻], sendo Y⁺ = Et₄N⁺, Ø₃S⁺, Ø₃Se⁺, Ø₄As⁺ e Ø₂I⁺. Foram obtidos, também, espectros de compostos com o ligante Ar = p-EtO-Ø-. Para o íon ArTeBr₄⁻ apresentamos apenas os espectros Raman.

Além da possibilidade do aparecimento de bandas devidas aos cátions, bandas de combinação, harmônicas, etc., quando o espectro é determinado em estado sólido devem ser consideradas as vibrações da rede cristalina e bandas de combinação entre as vibrações da rede com vibrações internas. Essas bandas desaparecem quando o espectro é determinado em solução. No entanto, os espectros Raman em solução geralmente apresentam menor resolução do que os determinados em estado sólido e muitas bandas podem não ser resolvidas. Todos esses fatores dificultam a interpretação dos dados.

Tentaremos fazer atribuição apenas às frequências

cias vibracionais de estiramento das ligações telúrio-halogêneo e de algumas vibrações de deformação halogêneo-telúrio-halogêneo, baseando-nos no fato de elas aparecerem aproximadamente na mesma região no espectro de todos os compostos.

Toda molécula não linear apresenta $3N-6$ modos normais de vibração. Se considerarmos o grupo Ar como uma massa pontual teremos para o ânion ArTeX_4^- 12 modos normais de vibração, os quais são classificados em várias espécies, de acordo com a simetria escolhida.

Podemos atribuir 3 configurações ao ânion ArTeX_4^- :

1) O telúrio no centro de uma bipirâmide trigonal, com o grupo Ar numa posição equatorial. A esta configuração corresponderia uma simetria C_{2v} ;

2) o telúrio no centro de uma bipirâmide trigonal com o grupo Ar no ápice, correspondendo a uma simetria C_{3v} ;

3) o telúrio na base de uma pirâmide quadrangular, com o grupo Ar no ápice, o que corresponderia a uma simetria C_{4v} . Essas estruturas encontram-se representadas na figura 3. Usando a teoria de grupo, calculamos o número de vibrações pertencentes a cada espécie para as três configurações possíveis. Os resultados estão resumidos na tabela VII.

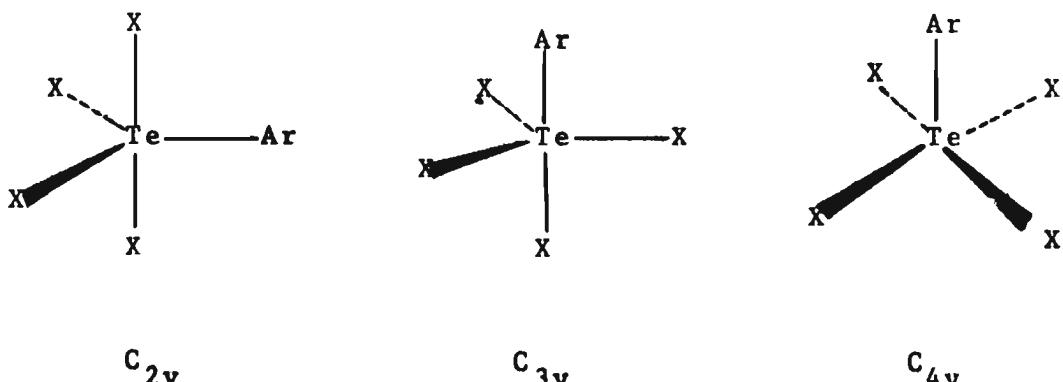


Figura 3

Tabela VII

A. - Número de Frequências Vibracionais Esperadas no Raman e no Infravermelho Para os Grupos de Ponto Considerados

	Grupo de Ponto	Frequências Esperadas	Representação Para os Modos Normais e Atividade
C_{2v}	12	$5A_1(R \text{ e IV}) + A_2(R) + 3B_1(R \text{ e IV}) + 3B_2(R \text{ e IV})$	
C_{3v}	8	$4A_1(R \text{ e IV}) + 4E(R \text{ e IV})$	
C_{4v}	9	$3A_1(R \text{ e IV}) + 2B_1(R) + B_2(R) + 3E(R \text{ e IV})$	

B. - Frequências Vibracionais Esperadas Para os Modos de Estiramento

		Bandas Polarizadas
C_{2v}	5	$(Te-C)(A_1) + 2(Te-X)(A_1) + (Te-X)(B_1) + (Te-X)(B_2)$
C_{3v}	4	$(Te-C)(A_1) + 2(Te-X)(A_1) + (Te-X)(E)$
C_{4v}	4	$(Te-C)(A_1) + (Te-X)(A_1) + (Te-X)(B_1) + (Te-X)(E)$

* São esperadas apenas as bandas polarizadas entre parênteses

Desse modo, em princípio, poderíamos determinar a estrutura do ânion ArTeX_4^- comparando o número de bandas observado com o número de bandas esperado pela teoria de grupo. No entanto, como já mencionamos anteriormente, o número de bandas observado nem sempre é igual ao número de bandas previsto.

Os espectros vibracionais dos tetracloroarilteluratos (IV), como seria de esperar, apresentam grande semelhança entre si, independentemente do cátion. Entretanto o número de bandas é diferente em cada caso, como podemos ver nas figuras 6-16 e na tabela VIII.

Na figura 6 apresentamos o espectro Raman do $[\text{O}_3\text{S}^+][\text{O}\text{TeCl}_4^-]$ em estado sólido e em solução. Verificamos que o espectro em solução apresenta duas bandas coincidentes com as observadas em estado sólido, sendo uma polarizada. Com base nessa observação podemos supor a existência da mesma espécie aniónica tanto em estado sólido como em solução.

Por outro lado, examinando a tabela VII, verificamos que dos três grupos de ponto considerados, apenas no caso do C_{4v} esperamos uma única banda polarizada, sendo que para as outras simetrias esperamos duas. A observação de apenas uma banda polarizada no espectro do $[\text{O}_3\text{S}^+][\text{O}\text{TeCl}_4^-]$ em solução, nos leva a sugerir a simetria C_{4v} como a mais provável.

Para a espécie piramidal quadrada ArTeX_4^- são esperados 12 modos normais de vibração (tabela VII, figura 4). No entanto, os modos correspondentes ao estiramento $\nu_1(\text{Te-C})(A_1)$ e à de-

formação $\tilde{\nu}_8(\text{C}-\text{Te}-\text{Cl})(\text{E})$, não foram identificadas devido, talvez ao fato destas vibrações, em frequências baixas originarem absorções ou espalhamentos de fraca intensidade. Dessa maneira, 9 modos normais são esperados. Todos são ativos no Raman, ao passo que apenas 6 são ativos no infravermelho.

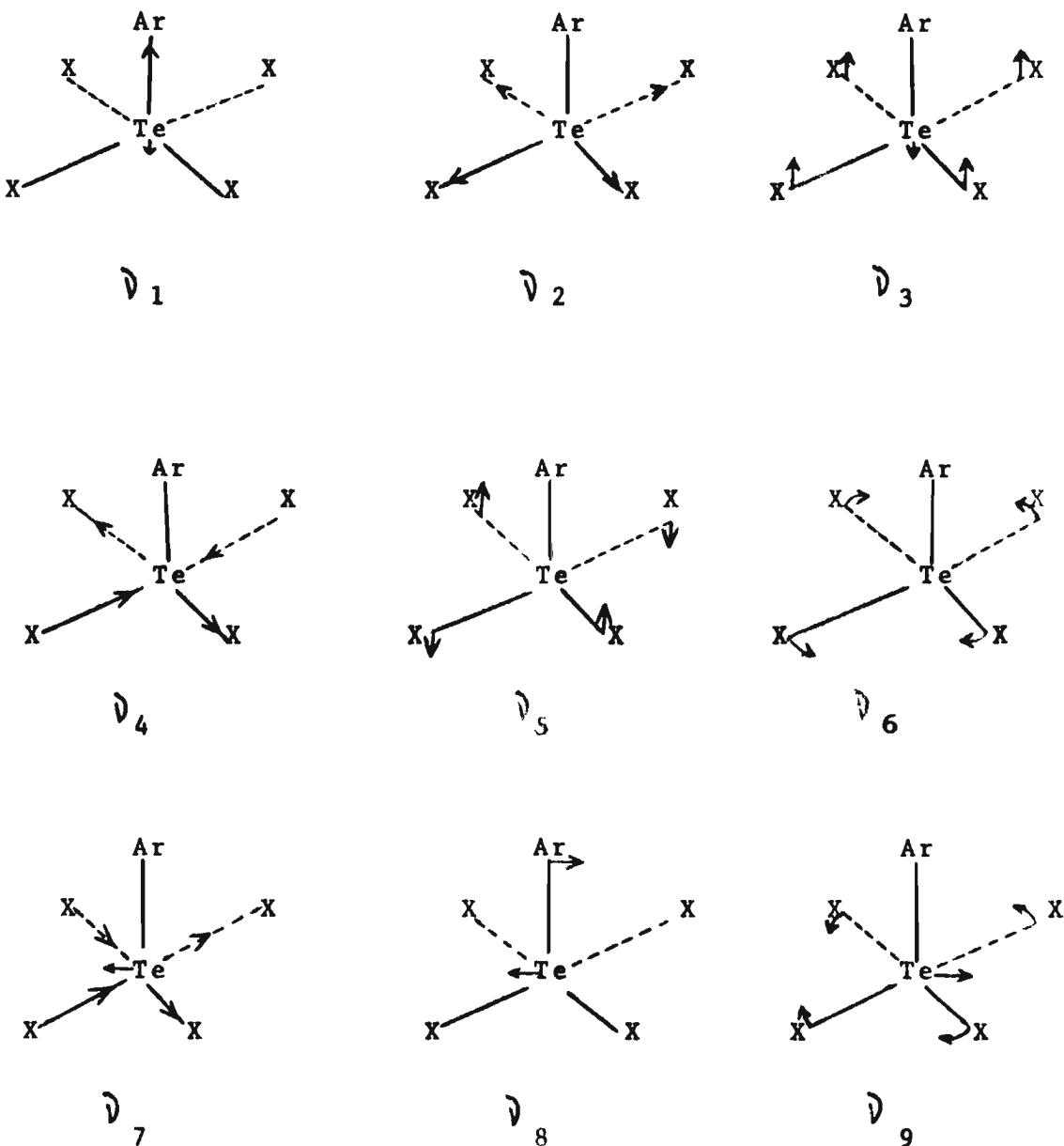


Figura 4

No espectro Raman do composto em solução observamos uma banda fortemente polarizada na região de 286 cm^{-1} . No espectro dos compostos em estado sólido, esta banda aparece na mesma região com intensidade forte, enquanto que no espectro infravermelho ela aparece como um ombro ou como uma banda fraca, podendo ser atribuída ao estiramento simétrico $\nu_2(\text{Te-Cl})(\text{A}_1)$. Nos ânions com o ligante Ar = p-EtO- \emptyset , este modo aparece em frequências mais baixas, por volta de 278 cm^{-1} . Salientamos que bandas na região de $283-256 \text{ cm}^{-1}$ foram observadas nos espectros Raman e infravermelho do ânion $\text{CH}_3\text{TeCl}_4^-$, sendo a banda em 283 cm^{-1} , do espectro Raman em solução, igualmente polarizada⁵⁰. O estiramento antissimétrico $\nu_7(\text{Te-Cl})(\text{E})$ é observado no espectro infravermelho na região de 265 cm^{-1} como uma banda de intensidade média ou forte. No espectro Raman, este modo se apresenta como uma banda de intensidade média ou como um ombro e em alguns casos não aparece. A banda em 250 cm^{-1} no espectro Raman poderia ser atribuída ao estiramento $\nu_4(\text{Te-Cl})(\text{B}_1)$ uma vez que não observamos banda correspondente no espectro infravermelho. O ombro observado em alguns casos no espectro infravermelho poderia ser explicado pela pequena distorção da simetria C_{4v} , causada pelo grupamento aromático axial¹⁶.

Examinando a tabela VIII notamos a existência de três bandas em frequências baixas, na região de 150 cm^{-1} , 130 cm^{-1} e 95 cm^{-1} . Atribuimos tentativamente estas bandas à deformação Cl-Te-Cl, respectivamente ν_5 , ν_6 e ν_3 . Estas atribuições foram feitas por analogia às efetuadas para as deformações de ângulo correspondentes no ânion $\text{TeCl}_6^{2-12,45,47}$ e no ânion TeCl_5^{-11} .

Tabela VIII
Frequências Vibracionais dos Derivados Clorados em cm^{-1}

		Solução em CH_3CN				Solução em CH_3Cl					
		$[\text{Et}_4\text{N}^+][\text{O}\text{TeCl}_4^-]$		$[\text{O}_3\text{S}^+][\text{O}\text{TeCl}_4^-]$		$[\text{O}_3\text{Se}^+][\text{O}\text{TeCl}_4^-]$		$[\text{Et}_4\text{N}^+][\text{O}\text{TeCl}_4^-]$		$[\text{O}_3\text{S}^+][\text{O}\text{TeCl}_4^-]$	
		R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV
461	m	461	w	461	s	476	m	463	m	450	w
						465	m	412	w	412	v
						458	m	385	vw	382	v
						360	m	353	m	337	vw
						345	m	309	vw	336	w
						287	s	286	s	286	s
283	s	283	sh	288	vw	287	s	285	w	278	s
		263	s	262	m	265	sh	262	m	265	sh
		256	sh	253	s	250	sh	250	s	255	m
250	s	253	s	252	s	240	sh	245	m	254	m
		240	s	240	sh	235	s	219	vw	230	s
225	sh	229	s	232	sh	211	sh	220	s	230	s
		220	vw	211	w	207	w	214	vw	228	w
		200	w	185	v	186	vw	204	vw	208	v
		176	s	159	w	151	w	154	w	179	vw
		150	vw	152	w	126	m	130	m	150	sh
		131	s	125	m	90	w	93	m	137	m
		104	w	96	w			95	w	98	sh

Abreviaturas:

R = Raman; IV = infravermelho; s, forte; m, médio; w, fraco; vw, muito fraco; sh, ombro;

p, polarizada; dp, depolarizada.

Os espectros Raman dos tetrabromoarilteluratos (IV), quando determinados em solução mostram, à semelhança dos derivados clorados, duas bandas coincidentes com as observadas em estado sólido, sendo uma delas polarizada, conforme podemos ver na figura 17. Este dado sugere que o íon $\text{O}^-\text{TeBr}_4^-$ possui a mesma simetria que o $\text{O}^-\text{TeCl}_4^-$.

Para o $[\text{Et}_4\text{N}^+][\text{O}^-\text{TeBr}_4^-]$, em estado sólido, observamos uma banda em 165 cm^{-1} coincidindo com a banda polarizada do espectro em solução. Esta banda certamente corresponde ao estiramento simétrico $\nu_2(\text{Te-Br})(\text{A}_1)$. Atribuimos, tentativamente, a banda em 170 cm^{-1} ao modo $\nu_7(\text{Te-Br})(\text{E})$ e a banda em 153 cm^{-1} ao modo $\nu_4(\text{Te-Br})(\text{B}_1)$. A falta de dados adicionais não nos permite fazer atribuição às bandas observadas na região de frequências mais baixas.

Os tetraiodoarilteluratos (IV) não foram estudados, pois o espectrofotômetro de que dispomos não alcança a região onde as frequências vibracionais do ânion ArTeI_4^- aparecem ($> 150 \text{ cm}^{-1}$). Por outro lado, os derivados iodados apresentam coloração roxo escura ou negra. Devido a esse fato não determinamos os espectros Raman dos mesmos, uma vez que compostos com essa coloração geralmente apresentam dificuldades experimentais.

Tabela IX

Frequências Vibracionais dos Derivados Bromados em cm^{-1}

$[\text{Et}_4\text{N}^+][\text{TeBr}_4^-]$	$[\text{Me}_4\text{N}^+][\text{p-EtO-TeBr}_4^-]$	Solução em Sólido Acetonitrila	Solução em Sólido Acetonitrila	Atribuição
186 vw		174 sh		$\delta_7(\text{E})$
170 sh				
165 s	166 s (p)	163 s	165 s (p)	$\delta_2(\text{A}_1)$
155 s	153 m (dp)	153 sh	153 m (dp)	$\delta_4(\text{B}_1)$
104 w		99 w		
84 m		84 w		
63 w				
41 m				

VIII

Parte Experimental

1. - Introdução

- (a) Os espectros de ressonância magnética protônica foram registrados num aparelho Varian T-60, usando-se como solventes acetonitrila deuterada ou diclorometano e como referência interna tetrametilsilano (TMS).
- (b) Os espectros Raman foram registrados num espectrômetro Raman laser, duplo monocromador, Jarrel-Ash, modelo 25-300, utilizando-se como fonte de excitação laser de íon argônio (488.0 e 514.5 nm). As amostras sólidas foram colocadas em tubo de vidro de 2 mm de diâmetro interno e as amostras em solução numa cela de 1 ml e 3 cm de comprimento.
- (c) Os espectros de absorção no infravermelho afastado ($180-500\text{ cm}^{-1}$) foram registrados num espectrofotômetro Perkin Elmer IR-180. Todos os espectros foram registrados em estado sólido usando-se suspensão de nujol, entre placas de polietileno.
- (d) Para concentrar as soluções foi utilizado um evaporador rotatório Büchi, operando a pressão reduzida (~20 mm).

(e) Os pontos de fusão foram determinados num aparelho Kofler, não aferido.

(f) As análises elementares foram realizadas determinando gravimetricamente o telúrio elementar.

método: cerca de 200 mg do composto foram digeridas com 5 ml de H_2SO_4 concentrado e 0,5 ml de $HCLO_4$ 70 %. A solução inorgânica incolor resultante foi diluída até 500 ml com água destilada, adicionando-se a seguir 50 ml de HCl concentrado. O telúrio elementar foi precipitado por redução com sulfato de hidrazina e SO_2 em excesso, sendo separado por filtração.

2. - Materias Primas

Tetracloro de Telúrio⁵²: preparado pela reação de telúrio elemental com cloro.

Tricloro de p-Etoxifeniltelúrio⁵³: preparado pela reação entre TeCl_4 e fenetol. pf 179-180°.

Tricloro de Feniltelúrio⁵⁴: preparado pela reação entre TeCl_4 e cloreto de fenilmercúrio. pf 218-220°.

Ditelureto de Di-(p-etoxifenila)⁵⁵: preparado pela redução do tricloro de p-etoxifeniltelúrio com $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. pf 109°.

Ditelureto de Difenila⁵⁶: preparado pela redução do tricloro de feniltelúrio com $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. pf 65-67°.

Tribrometo de p-Etoxifeniltelúrio⁵⁷: preparado pela reação entre ditelureto de di-(p-etoxifenila) e bromo. pf 196-200° (dec.).

Tribrometo de Feniltelúrio⁵⁷: preparado pela reação entre ditelureto de difenila e bromo. pf 226-229°.

Triiodeto de p-Etoxifeniltelúrio⁵⁷: preparado pela reação entre ditelureto de di-(p-etoxifenila) e iodo. pf 196-200° (dec.).

Triiodeto de Feniltelúrio⁵⁷: preparado pela reação entre ditelureto de difenila e iodo. pf 178-179° (dec.).

Cloreto de Tetrametilamônio: produto comercial (Eastman).

Brometo de Trimetilfenilamônio: produto comercial (Aldrich).

Iodeto de Tetra-n-propilamônio: produto comercial (Eastman).

Cloreto de Tetrafenilarsônio: produto comercial (Aldrich).

Cloreto, Brometo e Iodeto de Difeniliódônio⁵⁸: preparados pela reação entre iodosobenzeno e benzeno em presença de ácido sulfúrico, seguida de hidrólise. O cloreto, brometo e iodeto foram obtidos pelo tratamento da solução resultante respectivamente com cloreto de amônio, brometo de sódio e iodeto de potássio.

cloreto: pf 228-229°

brometo: pf 231-232°

iodeto : pf 182-183°.

Difenilsulfóxido⁵⁹: preparado pela cloração do sulfeto de fenila com cloreto de sulfurila em excesso (20 %), seguida de hidrólise. pf 71°.

Brometo de Trifenilsulfônio⁶⁰: preparado pela reação entre difenil sulfóxido e brometo de fenilmagnésio. pf 285-286°.

Iodeto de Trimetilsulfônio⁶¹: preparado pela reação entre sulfeto de metila e iodeto de metila. pf 215-220°.

Dicloreto de Difenilselênio:⁶² preparado tratando-se uma solução de difenilseleneto em clorofórmio com cloro gasoso. pf 178-182°.

Cloreto de Trifenilselenônio⁶³: preparado pela reação entre dicloro de difenilselênio com benzeno, em presença de AlCl_3 . pf 230° (dec.).

3. - Tetrahalogenoarilteluratos (IV) de Amônio, Sulfônio, Selenônio, Arsônio e Iodônio

3.1 - Preparação em Solvente Orgânico

3.1.a Preparação em Clorofórmio

Num balão de 50 ml foram misturadas quantidades equimolares do trihaleto de ariltelúrio (0.003 M) e do haleto de amônio, sulfônio, selenônio, arsônio ou iodônio (0.003 M) em 25 ml de clorofórmio. A mistura foi refluxada por 4 horas em aparelhagem protegida contra a umidade. Pela evaporação do solvente obtiveram-se sólidos cristalinos. Alguns derivados dos triiodetos de arilte-lúrio apresentaram-se como óleos, que cristalizaram com facilidade ao serem tratados com acetato de etila.

3.1.b Preparação em Etanol ou Metanol

Uma solução (cloreto e brometo) ou suspensão (iodeto) do trihaleto de ariltelúrio (0.002 M) em 50 ml de etanol ou metanol, foi tratada a frio, gota a gota e com agitação magnética, com uma solução do haleto de amônio, sulfônio, selenônio, arsônio ou iodônio (0.002 M) no mesmo solvente. Os cloro e bromoderivados correspondentes precipitaram imediatamente. Quanto aos iododerivados foram necessários alguns minutos para que a reação se completasse, sendo o término da mesma indicado pela mudança de cor da suspensão. Em todos os casos obtiveram-se sólidos cristalinos, que foram recolhidos por filtração. Os produtos foram identificados com os preparados pelo método anterior.

Tabela X

Tetrahalogenoarilteluratos (IV) Preparados em Solvente Orgânico

Composto	pF	Aparência	Te Calc. %	Te Obt. %
$[\text{Me}_4\text{N}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	224-2279	cristais incolores ^a	27.46	27.61
$[\emptyset_3\text{Se}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	158-159.59	cristais incolores ^c	18.21	17.90
$[\emptyset_4\text{As}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	193-1969	agulhas incolores ^c	16.49	16.60
$[\emptyset_2\text{I}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	157-1589	cristais incolores ^a	19.14	19.01
$[\text{Me}_3\ddot{\text{N}}-\emptyset] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_3\text{Br}]$	184-1859	placas amarelas ^a	22.34	22.60
$[\text{n-Pr}_4\text{N}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_3\text{I}^-]$	123-1249	placas vermelhas ^a	19.10	19.24
$[\text{Me}_3\text{S}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_3\text{I}^-]$	148-1499	cristais vermelhos ^a	22.82	22.60
$[\text{Me}_4\text{N}^+] [\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	3129 (dec.)	cristais incolores ^a	30.34	30.12
$[\emptyset_3\text{Se}^+] [\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	184-1859	cristais incolores ^c	19.43	19.50
$[\emptyset_4\text{As}^+] [\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	217-2199	cristais incolores ^c	17.48	16.91
$[\emptyset_2\text{I}^+] [\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	2059	placas incolores ^a	20.33	20.26
$[\text{Et}_4\text{N}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	1419	cristais incolores ^c	18.27	18.45
$[\text{Me}_3\ddot{\text{N}}-\emptyset] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	202-2059 (dec.)	cristais amarelos ^a	18.11	18.02

Tabela X (Continuação)

Composto	pf	Aparência	Te Calc.	Te Obt.
		%	%	%
$[\text{O}_3\text{S}^+][\text{p-EtO}-\text{O}\text{TeBr}_4^-]$	189-192°	cristais amarelos ^a	15.34	15.31
$[\text{O}_2\text{I}^+][\text{p-EtO}-\text{O}\text{TeBr}_4^-]$	160-163°	cristais amarelos ^a	15.02	15.61
$[\text{O}_2\text{I}^+][\text{p-EtO}-\text{O}\text{TeBr}_3\text{Cl}^-]$	149-157°	cristais amarelos ^a	15.85	15.81
$[\text{O}_4\text{As}^+][\text{p-EtO}-\text{O}\text{TeBr}_3\text{Cl}^-]$	214-216°	cristais amarelos ^c	14.06	13.88
$[\text{Et}_4\text{N}^+][\text{O}\text{TeBr}_4^-]$	175-176°	cristais amarelos ^c	19.50	19.71
$[\text{Me}_3\text{N}^-\text{O}^+][\text{O}\text{TeBr}_4^-]$	220-221° (dec.)	cristais amarelos ^a	19.32	19.21
$[\text{O}_3\text{S}^+][\text{O}\text{TeBr}_4^-]$	170-172°	cristais amarelos ^b	16.20	16.25
$[\text{O}_4\text{As}^+][\text{O}\text{TeBr}_3\text{Cl}^-]$	217-219°	cristais amarelos ^b	14.78	14.51
$[\text{O}_2\text{I}^+][\text{O}\text{TeBr}_3\text{Cl}^-]$	218-219°	cristais amarelos ^b	16.77	16.76
$[\text{O}_2\text{I}^+][\text{O}\text{TeBr}_4^-]$	217-219°	cristais amarelos ^d	15.84	15.65
$[\text{n-Pr}_4\text{N}^+][\text{p-EtO}-\text{O}\text{TeI}_4^-]$	98-99°	agulhas roxas ^b	13.54	13.44
$[\text{Me}_3\text{S}^+][\text{p-EtO}-\text{O}\text{TeI}_4^-]$	162-164° (dec.)	agulhas roxas ^a	15.31	14.95
$[\text{O}_4\text{As}^+][\text{p-EtO}-\text{O}\text{TeI}_3\text{Cl}^-]$	172-175°	cristais vermelhos ^c	12.17	12.02
$[\text{O}_2\text{I}^+][\text{p-EtO}-\text{O}\text{TeI}_3\text{Cl}^-]$	147-149°	agulhas negras ^c	13.49	13.48
$[\text{n-Pr}_4\text{N}^+][\text{O}\text{TeI}_4^-]$	144-146°	cristais verdes ^b	14.20	14.02

Tabela X (Continuação)

Composto	pF	Aparência	Te Calc.	Te Obt.
			%	%
$\left[\text{Me}_3^+ \right] \left[\text{O} \text{TeI}_4^- \right]$	193-1969 (dec.)	placas verdes ^a	16.16	16.09
$\left[\text{O}_4 \text{As}^+ \right] \left[\text{O} \text{Te I}_3 \text{Cl}^- \right]$	200-2019	cristais negros ^c	12.70	12.64
$\left[\text{O}_2 \text{I}^+ \right] \left[\text{O} \text{TeI}_3 \text{Cl}^- \right]$	1839	cristais verdes ^a	14.14	13.75

Solventes de Recristalização

a - Metanol

b - Etanol

c - Diclorometano + Acetato de Etila

d - Acetonitrila

Os compostos obtidos em solvente orgânico se encontram na tabela X. Os rendimentos dos produtos recristalizados foram sempre superiores a 85 %.

Salientamos que o iodeto de difeniliódônio não reagiu em nenhum dos casos, possivelmente devido à sua baixa solubilidade na maioria dos solventes.

3.2 - Preparação em Meio Aquoso

Uma solução do tricloreto ou tribrometo (0.002 M) em 20 ml do respectivo ácido halogenídrico (HCl 6N ou HBr 3N) foi tratada gota a gota e com agitação magnética, com uma solução do haleto de amônio, sulfônio, selenônio, arsônio ou iodônio* (0.002 M) em 20 ml de água. Os tetrahalogenoarilteluratos (IV) precipitaram, sendo recolhidos por filtração. Em todos os casos obtivemos rendimentos quantitativos. Os compostos preparados por este método se encontram na tabela XI. Todos já haviam sido preparados em solvente orgânico, com exceção dos derivados de trifenilsulfônio, sendo identificados pelo ponto de fusão.

3.3 - Reações de Troca Iônica

3.3.a Conversão dos Derivados Clorados em Bromados

Uma solução de 0.002 M do composto clorado em quantidade suficiente de THF, foi tratada gota a gota e com agitação magnética, com 15 ml de HBr 10 %. Os bromoderivados separam-

* Suspensão do haleto de difeniliódônio.

Tabela XI
Tetrahalogenoarilteluratos (IV) Preparados em H₂O/HX

Composto	Pf	Aparência	Te Calc. %	Te Obt. %
[Me ₄ N ⁺] [p-EtO-ΦTeCl ₄ ⁻]	224-227°	cristais incolores		
[Φ ₃ S ⁺] [p-EtO-ΦTeBr ₄ ⁻]	189-192°	cristais amarelos		
[Φ ₃ S ⁺] [p-EtO-ΦTeCl ₄ ⁻]	139-142°	cristais incolores ^a	19.51	19.82
[Φ ₃ S ⁺] [ΦTeCl ₄ ⁻]	165-166°	cristais incolores ^a	20.92	21.01
[Φ ₄ As ⁺] [p-EtO-ΦTeCl ₄ ⁻]	193-196°	agulhas incolores		
[Φ ₂ I ⁺] [ΦTeCl ₄ ⁻]	205°	cristais incolores		

^a - Recristalizado de diclorometano + acetato de etila.

ram-se sob forma de sólidos cristalinos. A precipitação se completou pela evaporação do excesso de THF no evaporador rotatório. O produto foi recolhido por filtração, fornecendo rendimento quantitativo. Os que já haviam sido preparados em solvente orgânico foram identificados pelo ponto de fusão.

3.3.b Conversão dos Derivados Bromados em Clorados

Uma solução do composto bromado (0.002 M) em quantidade suficiente de THF, foi tratada gota a gota e com agitação magnética com 15 ml de HCl concentrado. A mistura foi mantida sob agitação por 6 horas. Os produtos só precipitaram completamente após a evaporação do excesso de THF, de maneira análoga à descrita no ítem anterior. Em alguns casos os compostos não se mostraram puros, apresentando coloração amarelada e ponto de fusão inferior ao ponto de fusão dos tetracloroarilteluratos (IV) preparados em solvente orgânico. Mesmo aumentando o tempo de reação não observamos mudança. Apenas após um segundo tratamento com HCl concentrado os tetracloroarilteluratos (IV) foram obtidos em estado puro.

3.3.c Conversão dos Derivados Clorados e Bromados em Iodados

Soluções de tetracloro- ou tetrabromoarilteluratos (IV) (0.002 M) em quantidade suficiente de THF, foram tratadas gota a gota e com agitação magnética, com 15 ml de HI 10 %. Observou-se escurecimento das soluções e subsequente formação de precipitados cristalinos. Pela evaporação do excesso de THF no evaporador rotatório, completou-se a precipitação. Os rendimentos foram quantitativos.

Os compostos preparados por troca iônica se encontram na tabela XII.

3.3.d Tentativas para Transformar Derivados Iodados em Clorados e Bromados

Todas as tentativas para transformar produtos iodados em clorados ou bromados foram infrutíferas. Em todos os casos recuperamos o material de partida inalterado.

Tabela XII

Tetrahalogenoarilteluratos (IV) Preparados por Troca Iônica

$$[Y^+][\text{ArTeX}_4^-] \xrightarrow{\text{X}^{i-}} [Y^+][\text{ArTeX}_4^{i-}]$$

Y^+	ArTeX_4^-	X^{i-}	$[Y^+][\text{ArTeX}_4^{i-}]$	pf	Aparência	Te Calc. %	Te Obt. %
Me_4^+	$p\text{-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-$	Br^-			agulhas amarelas ^a	19.86	19.92
Me_4^+	$\emptyset\text{TeCl}_4^-$	Br^-	3209 (dec.)		cristais amarelos ^c	21.32	21.32
Et_4^+	$p\text{-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_4^-$	Cl^-	168-169°		placas incolores ^b	24.89	24.60
Et_4^+	$\emptyset\text{TeBr}_4^-$	Cl^-	176-178°		cristais incolores	26.77	26.71
$\emptyset_4\text{As}^+$	$p\text{-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_3\text{Cl}^-$	Cl^-	193-196°		agulhas incolores		
$\emptyset_2\text{I}^+$	$\emptyset\text{TeBr}_4^-$	Cl^-	205°		placas incolores		
$\emptyset_3\text{S}^+$	$\emptyset\text{TeBr}_4^-$	Cl^-	165-166°		placas incolores		
$\emptyset_3\text{Se}^+$	$p\text{-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-$	Br^-	178-180°		cristais amarelos ^b	14.52	14.47

Tabela XII (continuação)

Y^+	ArTeX_4^-	X'^-	$[\text{Y}^+] [\text{ArTeX}_4'^{-}]$	$p\text{f}$	Aparência	Te Calc. %	Te Obt. %
$\emptyset_3\text{Se}^+$	$\emptyset\text{TeCl}_4^-$	Br^-	1759	cristais amarelos ^b	15.29	14.90	
$\emptyset_3\text{Se}^+$	$\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-$	I^-	170-1729	cristais roxos ^b	11.96	12.21	
$\emptyset_3\text{Se}^+$	$\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_4^-$	I^-	170-1729	cristais roxos			
Me_3S^+	$\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_3\text{I}^-$	I^-	162-1649	cristais roxos			

Solventes de Recristalização

a - Metanol

b - Diclorometano + Acetato de Etila

c - Acetonitrila

4. - Tratamento com Resina de Troca Iônica

0.001 M de um tetracloroariltelurato (IV) de difeniliodônio, dissolvidos em 40 ml de uma mistura de THF e etanol 1:1 foram passados lentamente por uma coluna contendo 20 gramas de resina Amberlite IRA.400.BDh.Cl⁻, previamente lavada com 400 ml de água destilada, secada e recoberta com THF. A seguir lavou-se a resina com 200 ml de uma mistura de THF e etanol 1:1. Os eluados reunidos foram concentrados até um volume de cerca de 50 ml e tratados com uma solução aquosa de KI. O iodoeto de difeniliodônio precipitou, sendo recolhido por filtração. Rendimento 85 %. Depois de recristalizado de metanol o produto apresentou o mesmo ponto de fusão que uma amostra original.

A resina foi eluida com aproximadamente 15 vezes seu volume de uma solução de $[Et_4N^+]Br^-$ a 20 % em THF e etanol 1:1. O eluado foi concentrado até um volume aproximado de 50 ml e então tratado com excesso de uma solução aquosa de HI a 10 %. Os tetraiodoarilteluratos (IV) precipitaram, sendo recolhidos por filtração. Rendimento 65 %. Após recristalização os produtos apresentaram o mesmo ponto de fusão que os já descritos em trabalho anterior:²⁰



pf 130-133°



pf 176-178°.

5. Medidas de Condutância Molar

As medidas de condutância molar foram efetuadas em soluções milimolares dos tetrahalogenoarilteluratos (IV) a temperatura de $25.00 \pm 0.02^\circ$ em nitrometano. Empregou-se uma ponte de condutividade da Industrial Instrument modelo RC-16 B e uma cela de condutividade da Leeds e Northrup, de constante $K_c = 0.10708 \text{ cm}^{-1}$.

O nitrometano usado foi previamente destilado, usando-se uma coluna de 1,20 m contendo anéis de Rasching.

Os valores de condutância molar calculados, se encontram na tabela XIII.

Tabela XIII

Condutâncias Moleares dos Tetrahalogenoarilteleturatos (IV) em Nitrometano a 25.00 \pm 0.029
 Concentração 10^{-3} M

Composto	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	Composto	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$[\text{Me}_4\text{N}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	88.8	$[\emptyset_3\text{S}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	73.8
$[\emptyset_3\text{S}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	72.2	$[\emptyset_3\text{Se}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	70.1
$[\emptyset_4\text{As}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	58.6	$[\emptyset_2\text{I}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	74.0
$[\emptyset_2\text{I}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	74.0	$[\emptyset_4\text{As}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_3\text{Cl}^-]$	64.7
$[\emptyset_3\text{Se}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	91.9	$[\emptyset_2\text{I}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_3\text{Cl}^-]$	69.7
$[\text{Me}_3\ddot{\text{N}}-\emptyset] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_3\text{Br}^-]$	79.5	$[\text{Me}_3\ddot{\text{N}}-\emptyset] [\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	76.0
$[\text{n-Pr}_4\text{N}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeCl}_3\text{I}^-]$	77.3	$[\emptyset_3\text{S}^+] [\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	78.6
$[\text{Me}_4\text{N}^+] [\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	111.1	$[\emptyset_3\text{Se}^+] [\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	89.0
$[\emptyset_3\text{S}^+] [\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	78.1	$[\emptyset_2\text{I}^+] [\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	74.6
$[\emptyset_4\text{As}^+] [\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	89.0	$[\emptyset_4\text{As}^+] [\emptyset\text{TeBr}_3\text{Cl}^-]$	64.5
$[\emptyset_2\text{I}^+] [\emptyset\text{TeCl}_4^-]$	74.7	$[\emptyset_2\text{I}^+] [\emptyset\text{TeBr}_3\text{Cl}^-]$	77.3
$[\text{Me}_3\ddot{\text{N}}-\emptyset] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeBr}_4^-]$	75.1	$[\text{n-Pr}_4\text{N}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeI}_4^-]$	85.8
	67.9	$[\text{Me}_3\ddot{\text{S}}^+] [\text{p-EtO}-\emptyset\text{TeI}_4^-]$	102.8

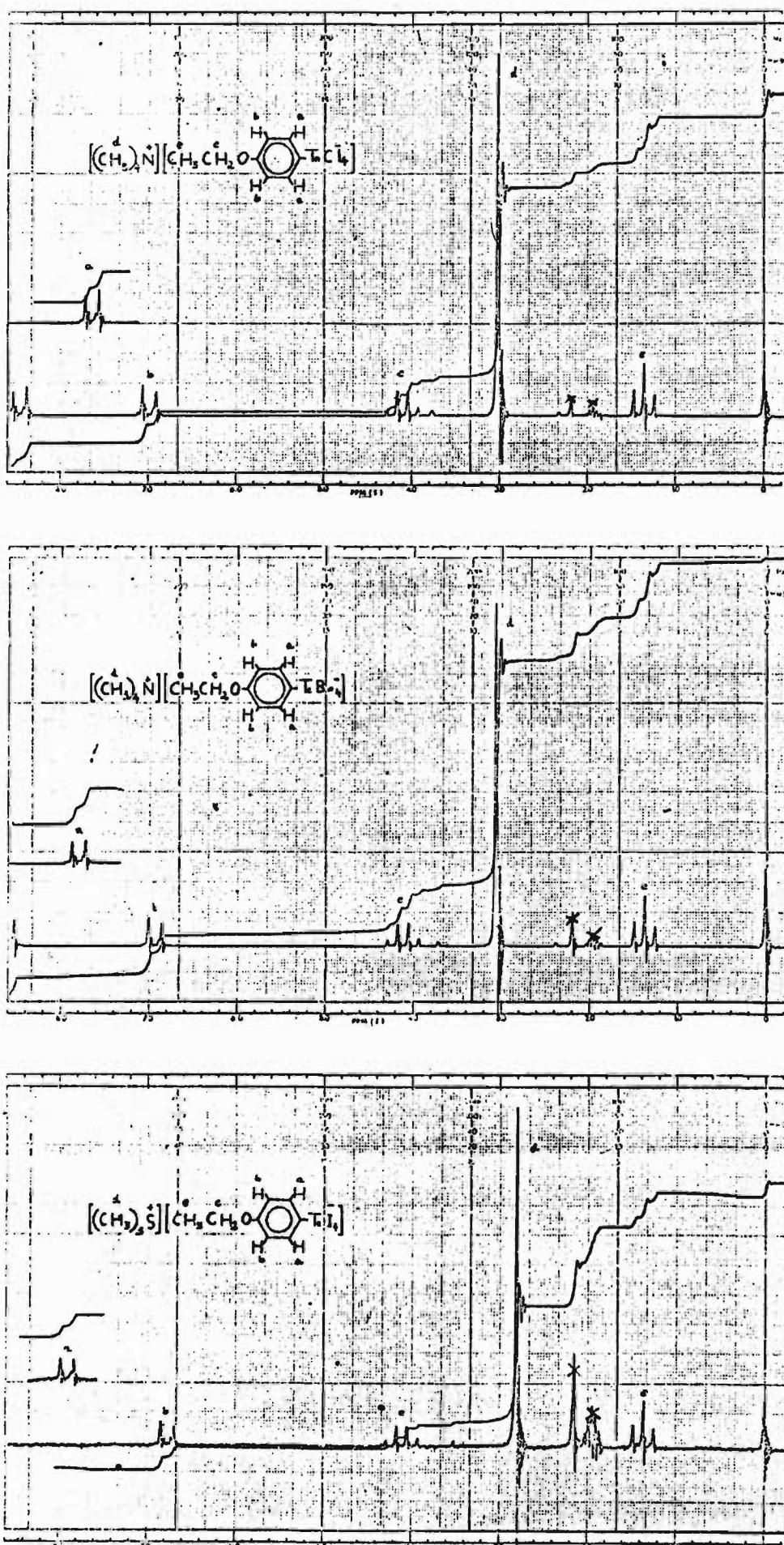


Figura 5.a

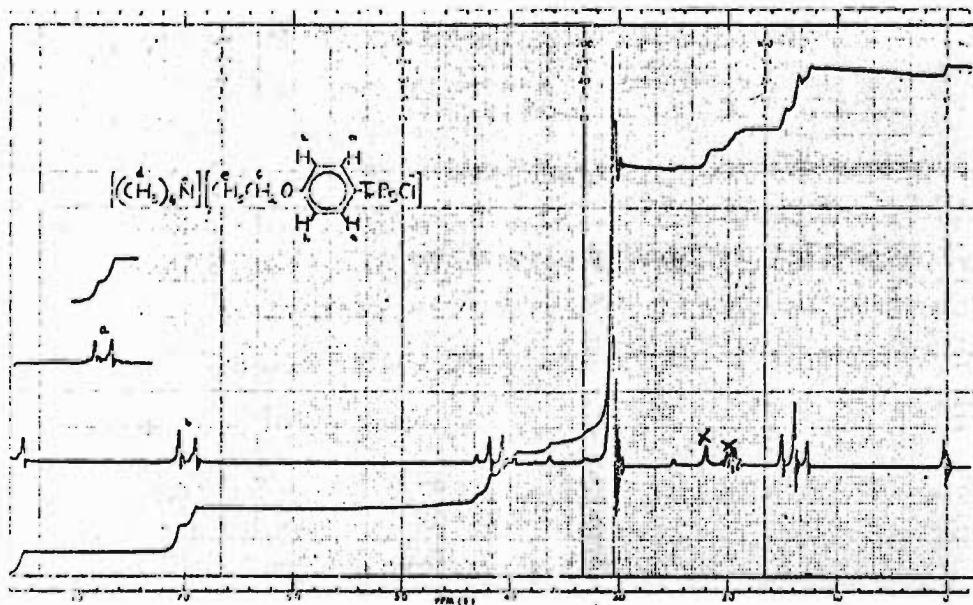
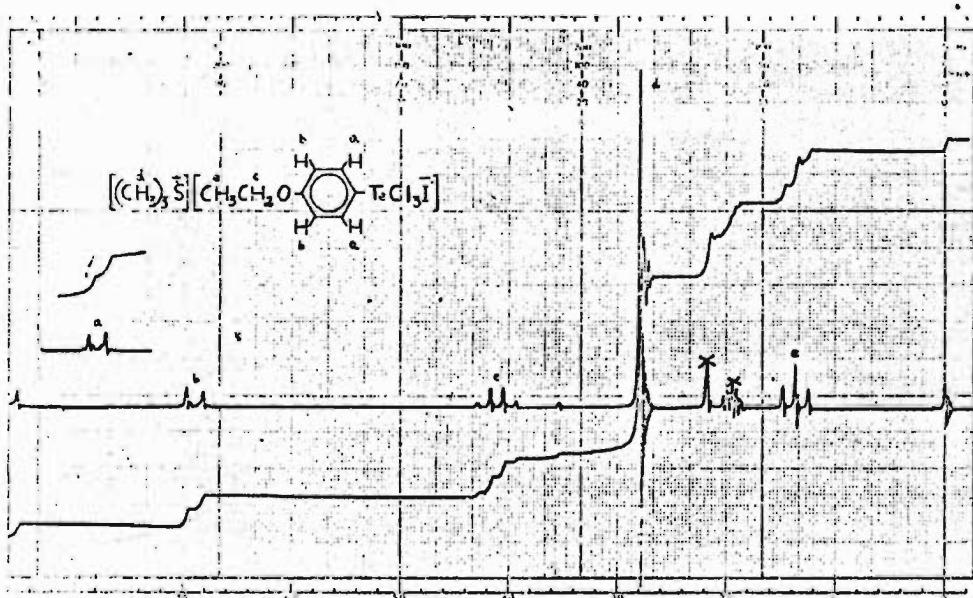
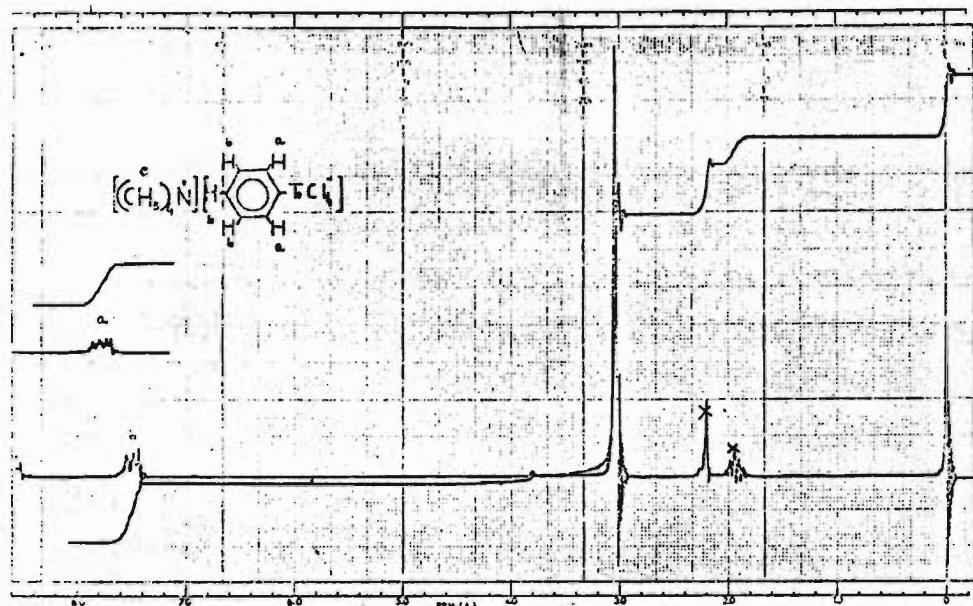


Figura 5.b

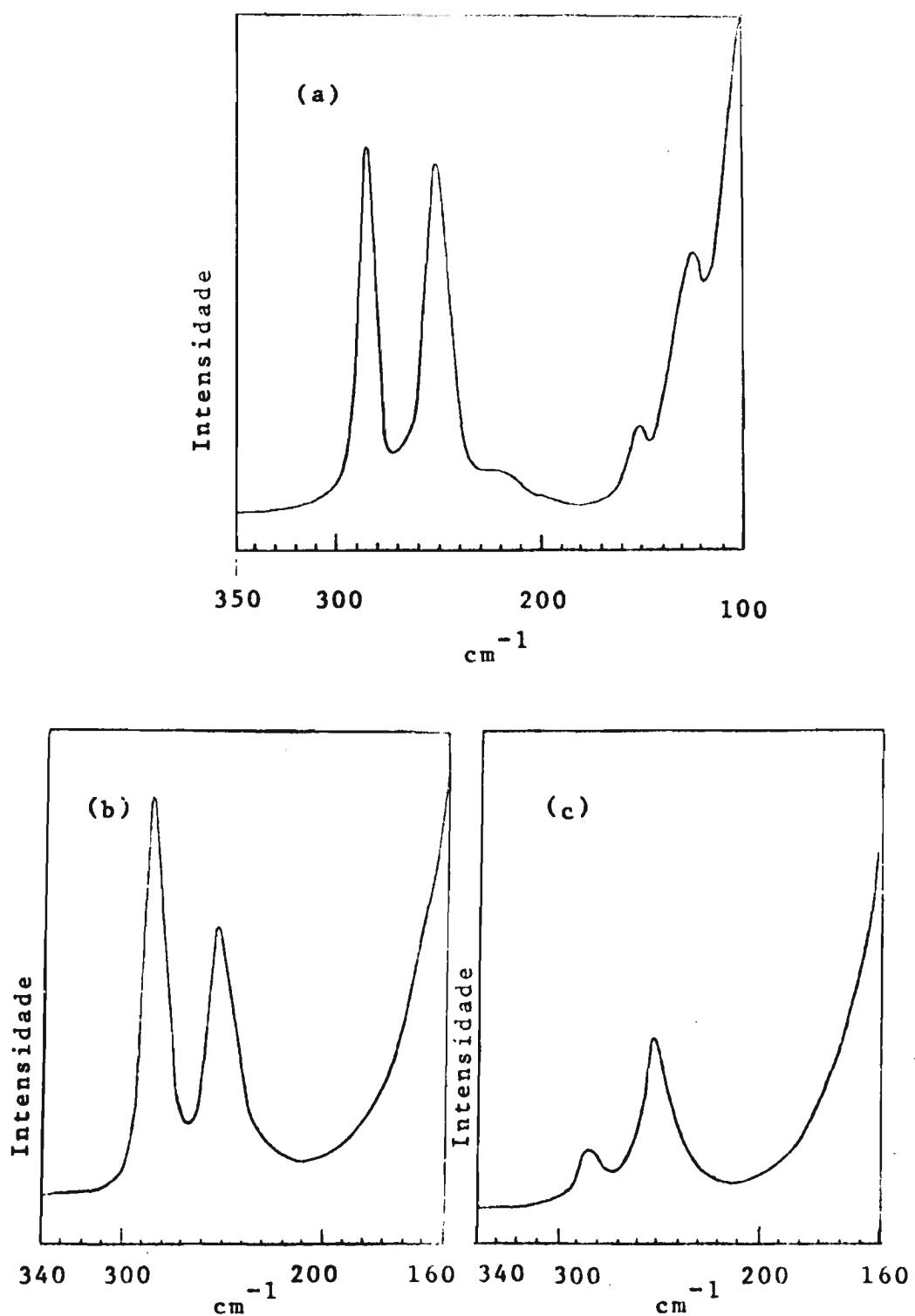


Figura 6

Espectro Raman do $[\emptyset_3\text{S}^+][\emptyset\text{TeCl}_4^-]$

(a) Em estado sólido

(b) Solução em CH_3CN

Polarização $45^\circ \parallel$

(c) Solução em CH_3CN

Polarização $90^\circ \perp$

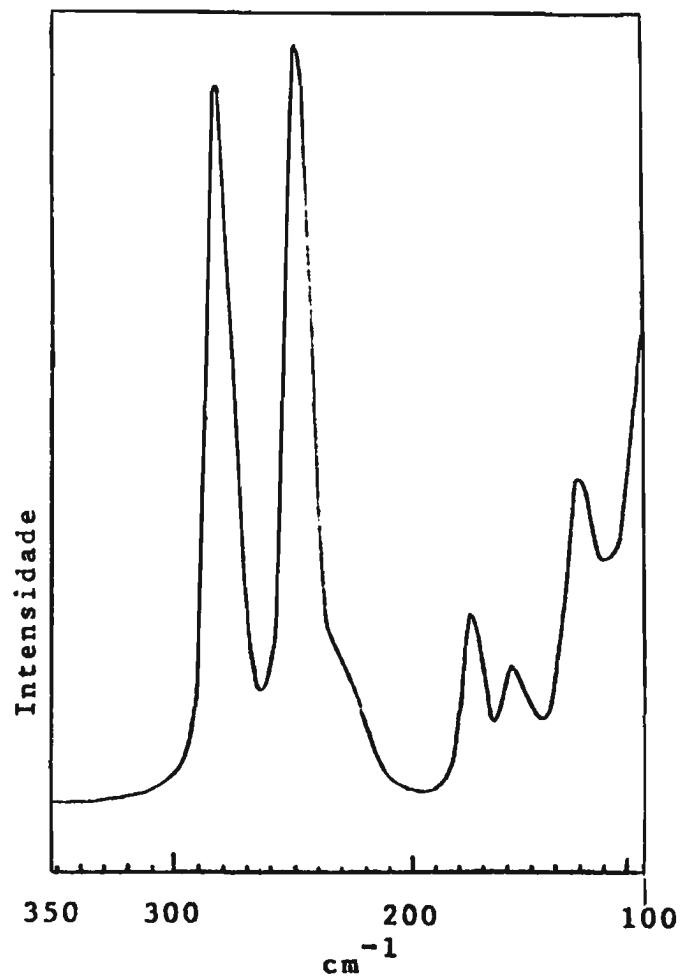


Figura 7

Espectro Raman do $[\text{Et}_4\text{N}^+] [\text{OTeCl}_4^-]$ em estado sólido

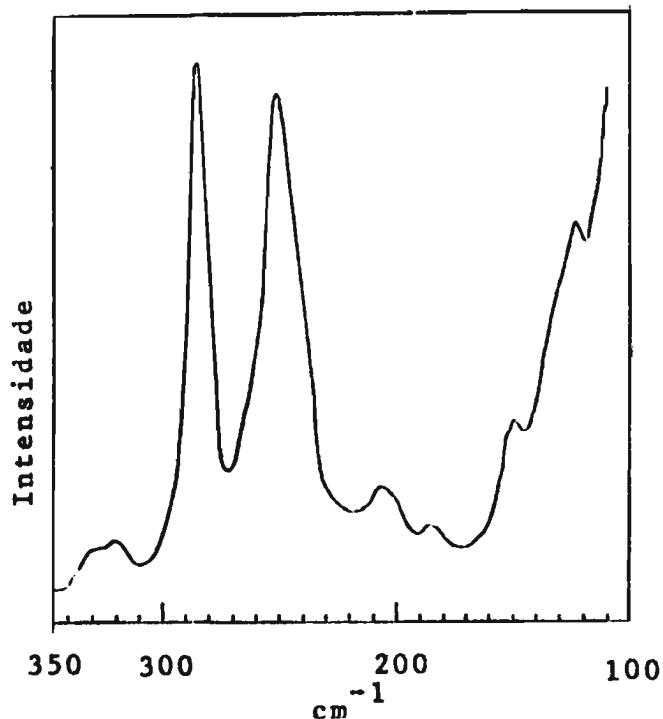


Figura 8

Espectro Raman do $[\text{O}_3\text{Se}^+] [\text{OTeCl}_4^-]$ em estado sólido

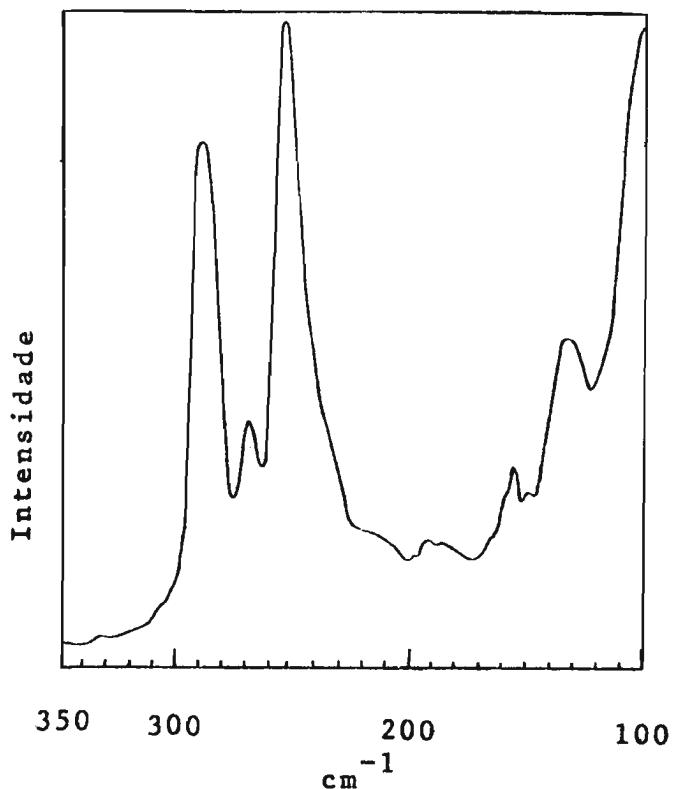


Figura 9

Espectro Raman do $[\phi_4\text{As}^+] [\phi\text{TeCl}_4^-]$ em estado sólido

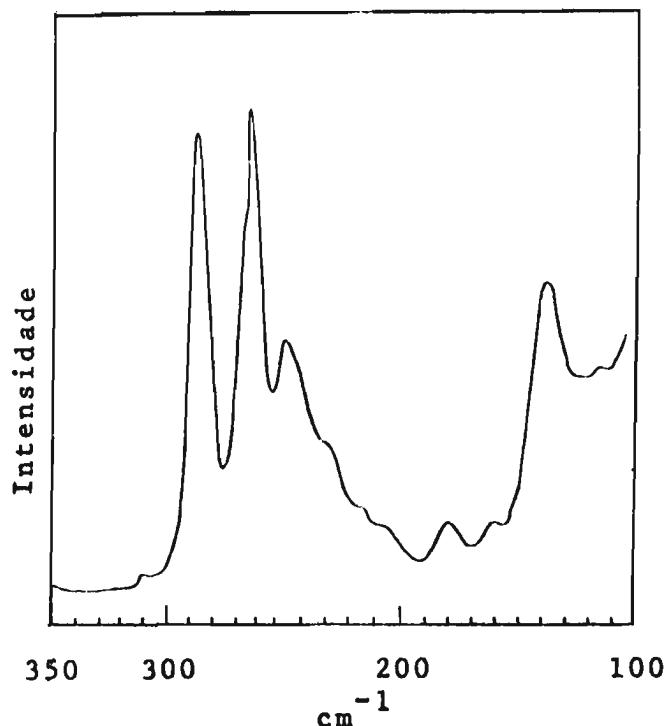


Figura 10

Espectro Raman do $[\phi_2\text{I}^+] [\phi\text{TeCl}_4^-]$ em estado sólido

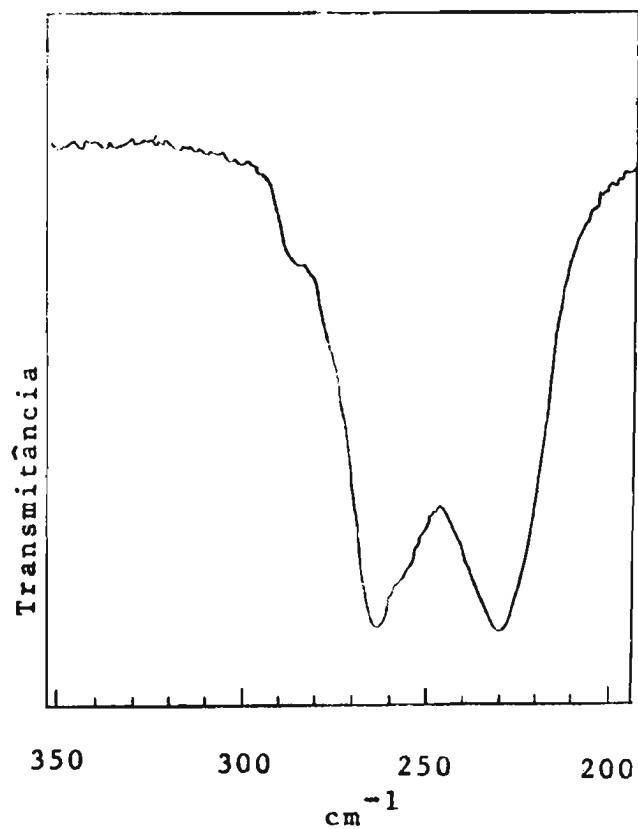


Figura 11

Espectro Infravermelho do $[\text{Et}_4\text{N}^+][\text{OTeCl}_4^-]$

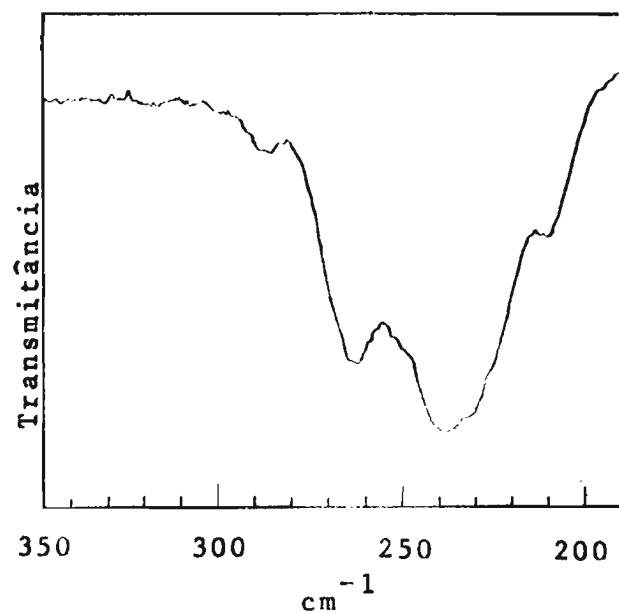


Figura 12

Espectro Infravermelho do $[\text{O}_3\text{S}^+][\text{OTeCl}_4^-]$

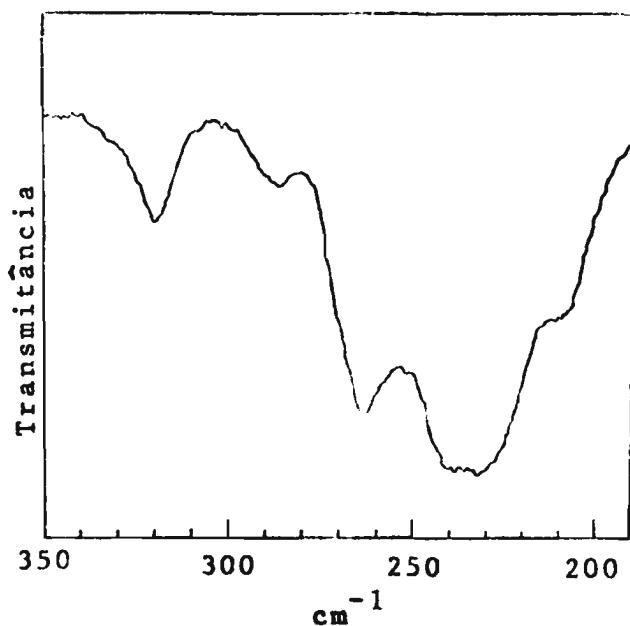


Figura 13

Espectro Infravermelho do $[\text{O}_3\text{Se}^+][\text{O}\text{TeCl}_4^-]$

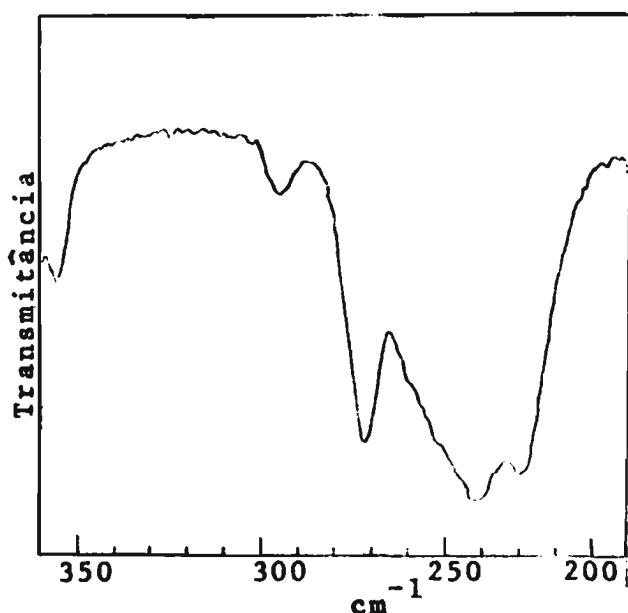


Figura 14

Espectro Infravermelho do $[\text{O}_4\text{As}^+][\text{O}\text{TeCl}_4^-]$

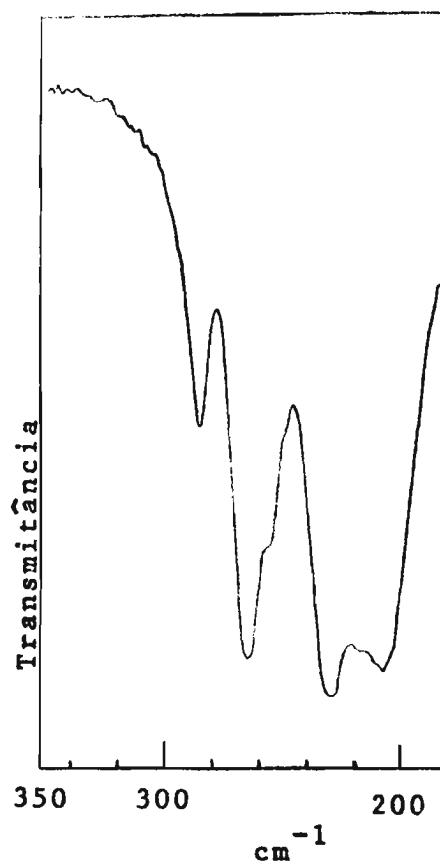


Figura 15

Espectro Infravermelho do $[O_2I^+] [OTeCl_4^-]$

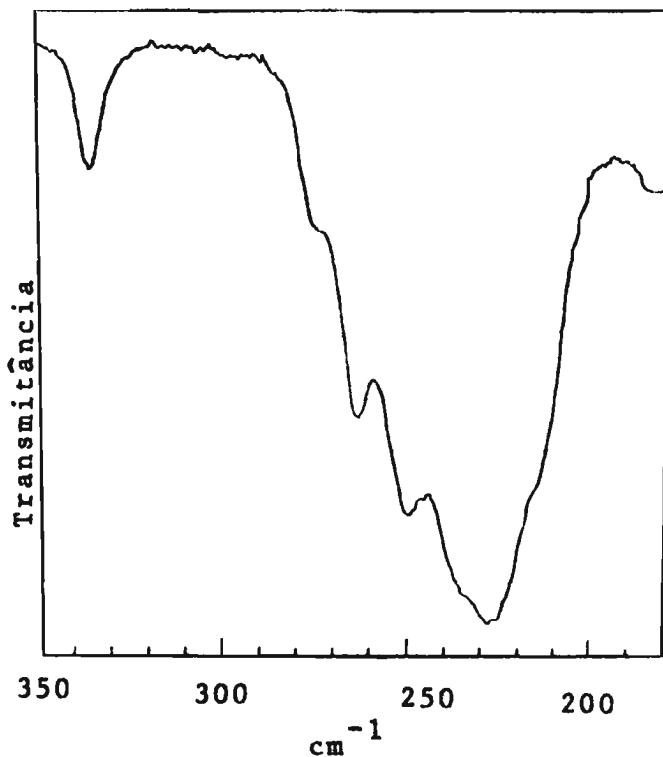
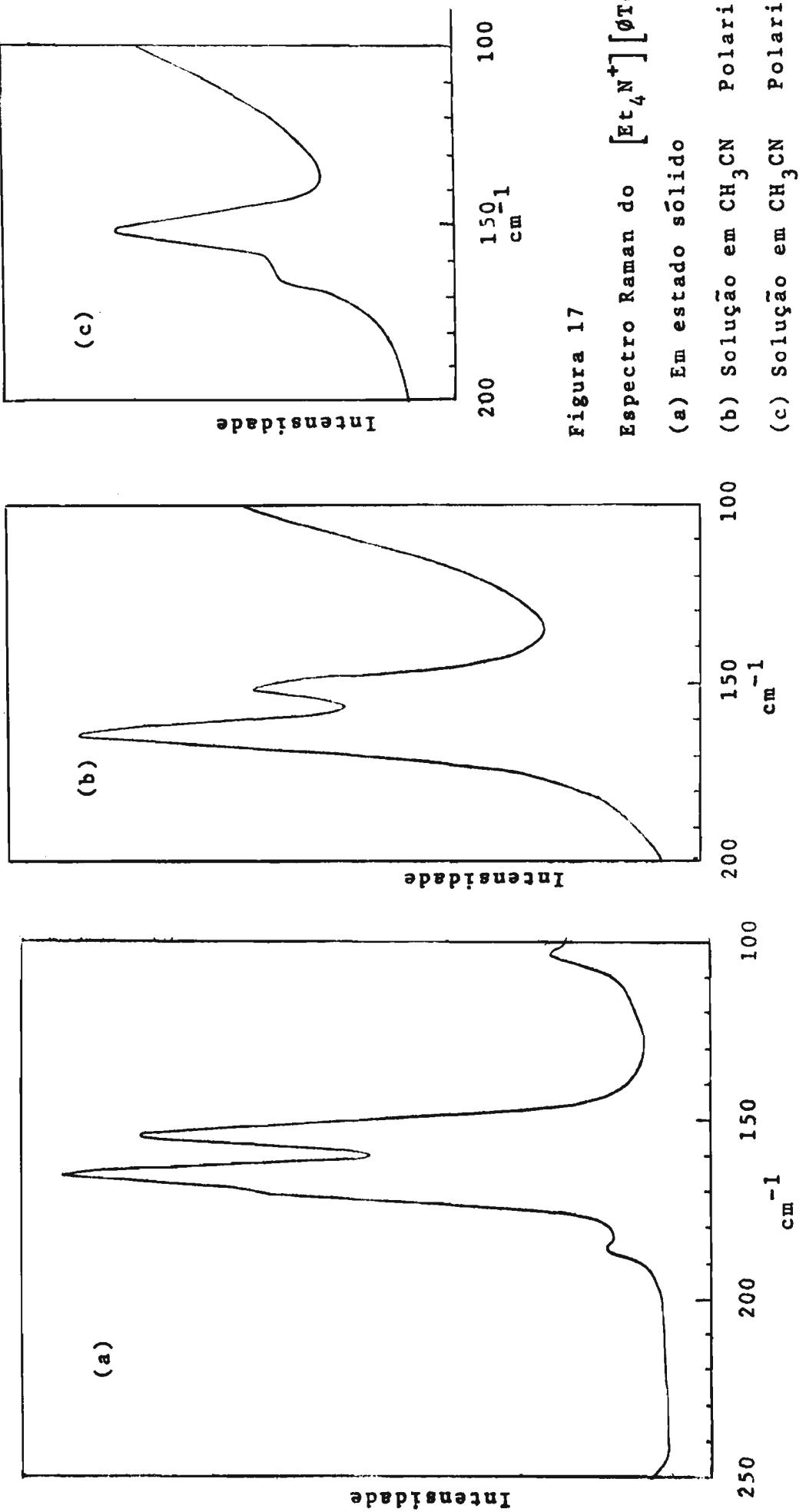


Figura 16

Espectro Infravermelho do $[Et_4N^+] [p-EtO-OTeCl_4^-]$



Sumário

Como extensão de um trabalho recentemente iniciado em nosso laboratório, foram preparados tetrahalogenoarilte_{luratos} (IV) de amônio, sulfônio, selenônio, arsônio e iodônio. Os compostos foram obtidos tratando-se os trihaletos de ariltelúrio com haletos de amônio, sulfônio, selenônio, arsônio e iodônio em solvente orgânico. Os mesmos compostos podem ser preparados empregando-se ácidos halogenídricos como meio reagente. Reações de troca iônica foram efetuadas, permitindo a interconversão dos ânions complexos.

Reações com resinas trocadoras de íons e medidas de condutância molar apoiam a natureza iônica dos compostos.

A estrutura do ânion foi discutida de acordo com a teoria das repulsões entre os pares de elétrons da órbita de valência. A simetria C_{4v} foi sugerida, apoiada em dados espectroscópicos infravermelho e Raman em estado sólido e em solução.

Summary

As a continuation of recently initiated work in our laboratory, ammonium, sulphonium, selenonium, arsonium and iodonium tetrahaloaryl tellurates (IV) have been prepared. The compounds were obtained by treating the aryl-tellurium trihalides with ammonium, sulphonium, selenonium, arsonium and iodonium halides in organic solvents. The same compounds were also prepared using aqueous hydrogen halides as the reagent media. Halogen exchange reactions have been performed thus permitting the interconversion of the complex anions.

Reactions on ion exchange resins and conductance measurements support the ionic nature of the compounds.

The anion structure is discussed according to the valence shell electron pair repulsion theory. The C_{4v} symmetry is suggested for the anion supported by infrared and Raman spectral data in solid state and in solution.

BIBLIOGRAFIA

- 1) N. N. Greenwood, A. C. Sarma e B. P. Straughan, J. Chem. Soc. (A), 1561 (1968).
- 2) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. XI, Ed. Longmans Green and Co., London, 1948, pg 98.
- 3) A. J. Edwards e M. A. Mouty, J. Chem. Soc. (A), 703 (1969).
- 4) E. E. Aynsley e G. Hetherington, J. Chem. Soc., 2802 (1953).
- 5) N. N. Greenwood, A. C. Sarma e B. P. Straughan, J. Chem. Soc. (A), 1446 (1966).
- 6) R. C. Paul, K. Chander e G. Singh, J. Indian Chem. Soc., 35, 869 (1958). C.A. 53, 17746 (1959).
- 7) K. Goyal, R. C. Paul e S. S. Sandhu, J. Chem. Soc., 323 (1959).
- 8) V. Gutmann, M. Baaz e O. Kunze, Monatsch., 93, 1142 (1962).
- 9) E. E. Aynsley e W. A. Campbell, J. Chem. Soc., 832 (1957).
- 10) G. A. Ozin e A. Vander Voet, Canad. J. Chem., 49, 704 (1971).
- 11) G. A. Ozin e A. Vander Voet, J. Mol. Structure, 13, 435 (1972).
- 12) J. A. Creighton e J. H. S. Green, J. Chem. Soc. (A), 808 (1968).
- 13) F. A. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Intersc. Publ., New York, 3rd Ed., 1972, pg 471.
- 14) E. B. R. Prideaux e J. O. Millott, J. Chem. Soc., 2703 (1929).
- 15) J. B. Milne e D. Moffett, Inorg. Chem., 12, 2240 (1973).
- 16) J. B. Milne e D. Moffett, Inorg. Chem., 13, 2750 (1974).

- 17) H. D. K. Drew, J. Chem. Soc., 560 (1929).
- 18) R. H. Vernon, J. Chem. Soc., 86 (1920).
- 19) F. Einstein, J. Trotter e C. Williston, J. Chem. Soc. (A), 2018 (1967).
- 20) L. Torres Castellanos, "Novas Espécies Aniônicas do Telúrio (IV)", Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1972. - N. Petragnani, L. Torres Castellanos, K. J. Wynne e W. Maxwell, J. Organometal. Chem., 55, 295 (1973).
- 21) N. Petragnani e G. Vicentini, Boletim nº 249, Química nº 5, 75 (1959), Universidade de São Paulo.
- 22) N. Petragnani e G. Vicentini, Resultados não publicados.
- 23) W. J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971).
- 24) K. J. Irgolic e R. A. Zingaro, "Reactions of Organotellurium Compounds", Organometallic Reactions, vol. 2, E. Becker, M. Tsutsui, John Wiley & Sons Inc., 1971, pg 323.
- 25) K. J. Wynne e P. S. Pearson, Inorg. Chem., 9, 106 (1970).
- 26) D. A. Couch, P. S. Elmes, J. E. Fergusson, M. L. Greenfield e C. J. Wilkins, J. Chem. Soc. (A), 1813 (1967).
- 27) N. Petragnani e M. de Moura Campos, Organometal. Chem. Rev., 2, 61 (1967).
- 28) H. Spieseke e W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 35, 722 (1961).
- 29) K. J. Wynne e P. S. Pearson, Inorg. Chem., 11, 1196 (1972).
- 30) I. D. Brown, Canad. J. Chem., 42, 2758 (1964).
- 31) C. J. Adams e A. J. Dawns, Chem. Comm., 1699 (1970).
- 32) S. L. Lowton e R. A. Jacobston, Inorg. Chem., 5, 743 (1966).
- 33) R. J. Gillespie e R. S. Nyholm, Quart. Rev., 11, 338 (1957).
- 34) R. J. Gillespie, Canad. J. Chem., 38, 818 (1960).

- 35) R. J. Gillespie, J. Chem. Educ., 40, 295 (1963).
- 36) R. J. Gillespie, Angew. Chem. Internat. Edn., 6, 819 (1967).
- 37) R. J. Gillespie, J. Chem. Educ., 47, 18 (1970).
- 38) N. Petragnani, L. Torres, K. J. Wynne e D. J. Williams, J. Organometal. Chem., 76, 241 (1974).
- 39) Citação nº 13, pg 440.
- 40) B. Buss e B. Krebs, Angew. Chem. Internat. Edn., 9, 463 (1970).
- 41) G. C. Hayward e P. J. Hendra, J. Chem. Soc. (A), 643 (1967).
- 42) D. P. Stevenson e V. Schomaker, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1267 (1940).
- 43) R. J. Gillespie, "Werner Centennial", Advances in Chemistry Series 62, American Chemical Society Publications, Washington D.C., 1967, pg 221.
- 44) D. Nakamura, K. Ito e M. Kubo, J. Amer. Chem. Soc., 84, 163 (1962).
- 45) T. Barrowcliffe, I. R. Beattie, P. Day e K. Livingston, J. Chem. Soc. (A), 1810 (1967).
- 46) I. R. Beattie e H. Chudzynska, J. Chem. Soc. (A), 984 (1967).
- 47) P. J. Hendra e Z. Jovic, J. Chem. Soc. (A), 600 (1968).
- 48) J. Y. Beach, citado por L. Pauling em "The Nature Of Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 3rd Ed., 1960, pg 251.
- 49) R. J. Gillespie, J. Chem. Soc., 4674 (1963).
- 50) I. R. Beattie, F. C. Stokes e E. E. Alexander, J. Chem. Soc. (Dalton), 465 (1973)
- 51) E. E. Aynsley e A. C. Hazell, Chem and Ind. (London), 611 (1963).
- 52) J. F. Suttle e C. R. F. Smith, Inorg. Syn. III, MacGraw Hill Book Comp., New York, 1950, pg 140.

- 53) L. Reichel e E. Kirschbaum, Liebigs Ann., 523, 211 (1936).
- 54) W. V. Farrar, Research, 4, 177 (1951).
- 55) L. Reichel e E. Kirschbaum, Ber., 76, 1105 (1943).
- 56) G. Vicentini, "Sobre a Síntese de Teluretos Orgânicos", Tese de Doutoramento apresentada a F. F. C. L. da Universidade de São Paulo, 1957.
- 57) N. Petragnani, Tetrahedron, 11, 15 (1960).
- 58) F. M. Beringer, E. J. Gering, J. Kuntz e M. Mausner, J. Phys. Chem., 60, 141 (1956).
- 59) N. Petragnani, Comunicação particular.
- 60) S. W. Bernard, W. T. Sheldon e H. A. Potratz, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1965 (1951).
- 61) Fieser & Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1967, pg 1236.
- 62) K. Krafft e W. Vorster, Ber., 26, 2813 (1893).
- 63) H. M. Leicester e F. W. Bergstrom, J. Amer. Chem. Soc., 51 3587 (1929).