

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

**Cândida Alíssia Brandl**

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÍQUEL(II)  
CONTENDO LIGANTE DIOXO-HALOGENOSSELENITO E DE  
COBRE(II) CONTENDO LIGANTE HIDROGENOSSELENITO:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

**Santa Maria, RS  
2021**

**Cândida Alíssia Brandl**

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÍQUEL(II)  
CONTENDO LIGANTE DIOXO-HALOGENOSSELENITO E DE  
COBRE(II) CONTENDO LIGANTE HIDROGENOSSELENITO:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

**Santa Maria, RS  
2021**

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Brandl, Cândida Alíssia  
COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÍQUEL(II) CONTENDO  
LIGANTE DIOXO-HALOGENOSSELENITO E DE COBRE(II) CONTENDO  
LIGANTE HIDROGENOSSELENITO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÕES / Cândida Alíssia Brandl.- 2021.  
135 p. ; 30 cm

Orientador: Ernesto Schulz Lang  
Coorientadora: Barbara Tirloni  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2021

1. Compostos de Coordenação 2. Dioxo-halogenosselenito  
3. Hidrogenosselenito 4. Fotossensibilizador I. Lang,  
Ernesto Schulz II. Tirloni, Barbara III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRE 10/1728.

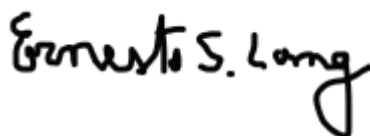
Declaro, CÂNDIDA ALÍSSIA BRANDL, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Cândida Alíssia Brandl

**COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÍQUEL(II)  
CONTENDO LIGANTE DIOXO-HALOGENOSSELENITO E DE  
COBRE(II) CONTENDO LIGANTE HIDROGENOSSELENITO:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**.

Aprovado em 05 de março de 2021



---

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



---

**Melina de Azevedo Mello, Dra (UFSM)**



---

**Victor Marcelo Deflon, Dr (USP)**

Santa Maria, RS

2021

## DEDICATÓRIA

*Àquele que, estando eu perto ou longe, tinha sempre um mate cevado a me esperar.  
Teu amor e teu carinho permanecem em meu coração. Te amo até o céu, vô Ivo.*

## AGRADECIMENTOS

Tão desafiador e importante quanto a elaboração desse trabalho, será agradecer às pessoas que fizeram parte dessa jornada cheia de descobertas, desafios, risos, choros e muito estudo. Assim, gostaria de agradecer quem, com ternura, amor e paciência, permaneceu ao meu lado.

- aos meus pais, que muito além do apoio material, sonham e batalham comigo e que me incentivam a ir mais longe do que jamais conseguiria sozinha. Junto a eles, agradeço aos meus irmãos, tia e avós pelas brincadeiras, preocupação e ajuda em todos os momentos, e às minhas sobrinhas, que foram paz em meio ao caos. Vocês são a minha vida;

- àquele que, muitas vezes longe em distância, mas sempre dentro do coração, me acompanhou, me aconselhou, me ensinou a ser mais forte, mais brava, mais eu. Leonardo Gelatti Backes, muito obrigada, eu amo você;

- aos meus orientadores, Ernesto e Bárbara, pela confiança, acolhimento, ajuda, conversas, carinho e pelos preciosos ensinamentos que me proporcionaram durante a realização do mestrado;

- aos meus amigos, que compreenderam quando não estive presente e celebraram quando eu estive, e que me lembram todos os dias do que é feita a vida: amizade e amor. Em especial, agradeço a Fernanda por ser minha irmã de alma e não sair do meu lado mesmo em momentos de dificuldade, e ao Agnaldo e a Franciele por tornarem a graduação leve e por permanecerem em minha vida. Vocês são os melhores;

- aos professores Roberta, Sailer e Vânia, colegas e amigos do LMI Ana Júlia, Andressa, Artur, Camila, Felipe, Gabriela, Giovanny, Jéssica, Rodrigo, Tanize e Vinícius, pelo acolhimento, ajuda, risos, estudos e conhecimentos compartilhados. Agradeço principalmente a Andressa, que desde o primeiro dia me recebeu muito mais do que como colega, como amiga e companheira na caminhada. Você é incrível. Agradeço ainda a Camila e a Tanize, que juntas a Andressa, fizeram do 2025 o melhor lugar para trabalhar. Obrigada a vocês três pelos ensinamentos, pelas músicas cantadas e por fazerem do laboratório, lar;

- àquela que sempre foi minha inspiração profissional e pessoal, que me acompanha desde antes dos meus sonhos serem sonhados. Profa. Aline Machado, muito obrigada;

- aos funcionários da coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSM pela atenção e disposição. Agradeço também aos órgãos de fomento (CNPq, CAPES, FAPERGS) pelos auxílios fornecidos e pela bolsa de mestrado (CAPES);

Enfim a todos que fazem parte da minha vida e que foram essenciais para que minha vida culminasse nesse grande feito.

*Lutar até cansar a voz. E depois lutar até cansar o silêncio. E depois apenas continuar lutando.*

*(Autor desconhecido)*



## RESUMO

# COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTE DIOXO-HALOGENOSSELENITO E DE COBRE(II) CONTENDO LIGANTE HIDROGENOSSELENITO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES

AUTORA: Cândida Alíssia Brandl  
ORIENTADOR: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização estrutural de cinco novos compostos de coordenação contendo como ligantes inorgânicos os ânions dioxo-halogenosselenito e hidrogenosselenito. Os compostos  $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{bipy})_2]$  (1),  $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{phen})_2]$  (2),  $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{bipy})_2]$  (3),  $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{phen})_2]$  (4) e  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HSeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{bipy})_2]$  (5) foram obtidos a partir de sínteses solvotermiais e caracterizados por diversas técnicas. A análise de difração de raios X em monocristal (DRX) permitiu a elucidação das estruturas dos compostos, forneceu dados sobre ângulos e distâncias de ligações e permitiu verificar a formação de ânions com a incorporação de haletos, que são oriundos dos materiais de partida. A difração de raios X em pó (DRXP) e a análise elementar (AE) confirmaram a estrutura e a pureza dos compostos. A espectroscopia Raman e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) corroboraram para a confirmação dos principais estiramentos e deformações presentes nas estruturas, enquanto a espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) permitiu determinar valores de *band gap* dos compostos e compósitos, e também as transições eletrônicas presentes nos compostos, como transições d-d para os átomos de Cu e Ni e também transições  $\pi\text{-}\pi^*$  para os ligantes aromáticos coordenados. As energias de *band gap* estimadas variaram de 2,48 a 3,40 eV. A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e o mapeamento elementar viabilizaram uma análise da superfície desses compostos e de seus respectivos compósitos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu ainda a visualização da morfologia e tamanho médio das amostras analisadas. Os compostos foram utilizados para o preparo de compósitos com  $\text{TiO}_2$  para atuarem como fotossensibilizadores de  $\text{TiO}_2$  para produção de  $\text{H}_2(\text{g})$  a partir da fotólise da água. Os resultados se mostraram promissores, com uma média de produção de 800  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2(\text{g})$  por grama de fotocatalisador após 7 horas de fotocatalise. Sendo assim, o presente trabalho apresenta os primeiros compostos de coordenação de níquel(II) organicamente modelados contendo ânions dioxo-halogenosselenitos em suas estruturas, bem como suas caracterizações e aplicações.

**Palavras-chave:** Compostos de Coordenação. Dioxo-halogenosselenito. Hidrogenosselenito. Fotossensibilizador.

## ABSTRACT

# NICKEL(II) COORDINATION COMPOUNDS CONTAINING DIOXO-HALOGENOSELENATE LIGAND AND COPPER(II) CONTAINING HYDROGENSELENITE LIGAND: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS

Author: Cândida Brandl  
Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

This work describes the synthesis and structural characterization of five new coordination compounds containing inorganic ligands the dioxo-halogenselenate and hydrogenselenite anions. The compounds  $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{bipy})_2]$  (**1**),  $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{phen})_2]$  (**2**),  $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{bipy})_2]$  (**3**),  $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{phen})_2]$  (**4**) and  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HSeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{bipy})_2]$  (**5**) were obtained from solvothermal syntheses and characterized by several techniques. The single-crystal X-ray diffraction analysis (XRD) allowed the elucidation of the structures of the compounds, provided data on angles and distances of bonds and allowed to verify the formation of anions with the incorporation of halides, which are to come from the starting materials. The powder X-ray diffraction (DRXP) and elemental analysis (AE) confirmed the structure and purity of the compounds. Raman spectroscopy and vibrational spectroscopy in the infrared (IV) region corroborated to confirm the main stretches and deformations present in the structures, while spectroscopy in the visible and ultraviolet region (UV-Vis) allowed to determine band gap values of compounds and composites, and also the electronic transitions present in the compounds, such as d-d transitions for Cu and Ni atoms and also  $\pi\text{-}\pi^*$  transitions for coordinated aromatic ligands. The estimated band gap energies ranged from 2.48 to 3.40 eV. The energy dispersive X-ray analysis (EDS) and elementary mapping enabled an analysis of the surface of these compounds and their respective composites. Scanning electron microscopy (SEM) also allowed visualization of the morphology and average size of the analyzed samples. The compounds were used to prepare composites with  $\text{TiO}_2$  to act as photosensitizers for  $\text{TiO}_2$  for the production of  $\text{H}_2(\text{g})$  from water splitting. The results were promising, with an average production of 800  $\mu\text{mol}$  of  $\text{H}_2(\text{g})$  per gram of photocatalyst after 7 hours of photocatalysis. Thus, this work presents the first nickel(II) coordination compounds organically templated containing dioxo-halogenselenate anions in their structures, as well as their characterizations and applications.

Keywords: Coordination Compounds. Dioxo-halogenselenate. Hydrogenselenite. Photosensitizer.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da geometria do ânion dioxo-halogenosselenito .....	20
Figura 2 – Representação da estrutura do composto polimérico $[(enH_2)CdCl_2(HSeO_3)_2]_n$ com crescimento ao longo dos eixos $b$ e $c$ , demonstrando o ligante orgânico protonado. O operador de simetria: $-x + 1, -y, -z$ . .....	24
Figura 3 – Representação da estrutura do composto $[Ni(TMEDA)(SeO_3)_2]$ . .....	25
Figura 4 – Projeção das estruturas moleculares dos compostos $[Cu(SeO_3)(phen)(H_2O)]_2$ e $[Cu(SeO_3)(bipy)(H_2O)]_2$ . .....	26
Figura 5 – Parte da estrutura polimérica do composto $[HSeO_3SnMe_2Cl]_n$ , demonstrando a cadeia com dois anéis adjacentes. Os operadores de simetria: $-x, -y, 2-z; -x, 1-y, 1-z$ . .....	27
Figura 6– Estrutura do composto $In_2(bipy)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ . Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água co-cristalizadas foram omitidas para maior clareza. ....	27
Figura 7 – Estrutura do composto $[Cu(phen)(H_2O)_2][V_3Se_3O_{14}] \cdot H_2O$ . As moléculas de água foram omitidas para maior clareza. ....	28
Figura 8 – Compostos $[Zn_4(\mu-SeO_3)_2(\mu_4-SeO_3)_2(bipy)_4] \cdot 11H_2O$ e $[Zn_4(\mu-SeO_3)_2(\mu_4-SeO_3)_2(phen)_4] \cdot 9H_2O$ . Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água foram omitidas para maior clareza. ....	29
Figura 9 – Representação das estruturas dos compostos $[Cu(L1)_2(phen)_2]Cl_2$ e $[Cu_2(L1)_2(bipy)_2]Cl_2$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. ....	30
Figura 10 – Princípio básico da fotólise da água utilizando a fotocatalise heterogênea. ....	32
Figura 11 – Sistema utilizado para a síntese dos compostos. ....	42
Figura 12 - Sistema utilizado no experimento de aplicação dos compósitos 1A a 5A como fotocatalisadores. ....	47
Figura 13 – Estrutura molecular do composto $[NiCl(SeO_2Cl)(bipy)_2]$ ( <b>1</b> ). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. ....	50
Figura 14 – Estrutura molecular do composto $[NiBr(SeO_2Br)(bipy)_2]$ ( <b>3</b> ). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. ....	51
Figura 15 – Difratoograma de difração de raios x em pó do composto <b>1</b> . ....	56
Figura 16 – Difratoograma de difração de raios x em pó do composto <b>3</b> . ....	56

Figura 17 – Estrutura molecular do composto $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{phen})_2]$ ( <b>2</b> ). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	57
Figura 18– Estrutura molecular do composto $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{phen})_2]$ ( <b>4</b> ). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.....	58
Figura 19 – Difratoograma de difração de raios x em pó do composto <b>4</b> .....	62
Figura 20 – Estrutura molecular do composto $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HSeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{bipy})_2]$ ( <b>5</b> ). Os átomos de hidrogênio dos ligantes orgânicos foram omitidos para maior clareza. O operador de simetria ( $'$ ): 1-x,1-y,-z.....	65
Figura 21 – Difratoograma de difração de raios x em pó do composto <b>5</b> .....	68
Figura 22 – Mapeamento elementar para o composto <b>1</b> . O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono. 70	
Figura 23 – Mapeamento elementar para o composto <b>2</b> . O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono. 71	
Figura 24 – Mapeamento elementar para o composto <b>3</b> . O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono. 72	
Figura 25 – Mapeamento elementar para o composto <b>4</b> . O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono. 73	
Figura 26 – Mapeamento elementar para o composto <b>5</b> . O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono. 74	
Figura 27 – Espectros de absorção na região do UV-Vis em solução (A) e sólido (B) para os compostos <b>1</b> a <b>5</b> . Dados de (B) obtidos através da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância através da função de Kubelka-Munk. <sup>40</sup> .....	75
Figura 28 – Espectros de <i>band gap</i> ópticos dos compostos <b>1</b> e <b>2</b> .....	76
Figura 29 – Espectros de <i>band gap</i> ópticos dos compostos <b>3</b> e <b>4</b> .....	77
Figura 30 – Espectros de <i>band gap</i> óptico dos compostos <b>5</b> .....	77
Figura 31 – Evolução de $\text{H}_2(\text{g})$ dos compósitos <b>1A</b> a <b>5A</b> em comparação com os padrões. ....	78
Figura 32 – Evolução de $\text{H}_2(\text{g})$ dos compósitos <b>3A</b> a <b>4A</b> em comparação com o padrão P25 durante aproximadamente 30 horas. ....	80
Figura 33 – Evolução de $\text{H}_2(\text{g})$ do compósito <b>3A</b> em cinco ciclos de 3 horas.....	80

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto <b>1</b> . .....	42
Esquema 2 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto <b>2</b> . .....	43
Esquema 3 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto <b>3</b> . .....	44
Esquema 4 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto <b>4</b> . .....	44
Esquema 5 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto <b>5</b> . .....	45
Esquema 6 – Síntese dos compósitos <b>1A</b> a <b>5A</b> através do método sol-gel, em uma adaptação do procedimento descrito por Wu e Chen e por Mello. ....	46
Esquema 7– Síntese dos compostos <b>1</b> a <b>4</b> .....	49
Esquema 8 – Síntese do composto <b>5</b> . ....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1— Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de <b>1</b> e <b>3</b> .....	38
Tabela 2 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de <b>2</b> e <b>4</b> .....	39
Tabela 3 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de <b>5</b> .....	40
Tabela 4 – Parâmetros de tempo (t) e temperatura (T) utilizados para síntese dos compostos <b>1</b> a <b>5</b> .....	41
Tabela 5 – Valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>1</b> . O desvio padrão está representado entre parênteses. ....	51
Tabela 6 – Valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>3</b> . O desvio padrão está representado entre parênteses. ....	51
Tabela 7 – Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto <b>1</b> .....	54
Tabela 8 – Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto <b>3</b> .....	54
Tabela 9— Valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>2</b> . O desvio padrão está representado entre parênteses.....	58
Tabela 10 – Valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>4</b> . O desvio padrão está representado entre parênteses. ....	59
Tabela 11 – Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto <b>2</b> .....	60
Tabela 12— Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto <b>4</b> .....	61
Tabela 13 – Valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>5</b> . O desvio padrão está representado entre parênteses. ....	66

Tabela 14 – Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto <b>5</b> .....	67
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	:	Análise elementar
ATR	:	<i>Attenuated total reflection</i> – Reflexão total atenuada
BC	:	Banda de condução
Bipy	:	2,2'– bipyridina
BV	:	Banda de valência
CG	:	Cromatógrafo a gás
DRX	:	Difração de raios X em monocristal
DRXP	:	Difração de raios X em pó
EDS	:	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EM	:	Espectrometria de massa
ENH	:	Eletrodo normal de hidrogênio
IV	:	Infravermelho
ESI-MS	:	Espectrometria de Massas de Ionização por Eletrospray
MEV	:	Microscopia Eletrônica de Varredura
MLCT	:	<i>Metal-Ligand Charge Transfer</i> (Transferência de carga metal-ligante)
$m/z$	:	Razão massa carga
$n^c$	:	Estágio do programa de aquecimento
Phen	:	1,10- fenantrolina
t	:	Tempo
$t_n$	:	Unidade de tempo para a estufa atingir a temperatura
TMEDA	:	Tetrametiletilenodiamina
UV-Vis	:	Ultravioleta e visível
Vs	:	Versus
$\delta_{fp}$	:	Deformação fora do plano
$\delta_p$	:	Deformação no plano
v	:	Estiramento
$v_{\alpha\sigma}$	:	Estiramento assimétrico
$v_{\sigma}$	:	Estiramento simétrico
$\tau$	:	Parâmetro geométrico Tau



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>23</b>
3.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO OXIÂNIONS DE SELÊNIO .....	23
3.2 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA FOTÓLISE DA ÁGUA.....	31
3.3 EMPREGO DE FOTOCATALISADORES NA FOTÓLISE DA ÁGUA.....	32
<b>4. SEÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>34</b>
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
<b>4.1.1 Solventes e reagentes</b> .....	<b>34</b>
<b>4.1.2 Métodos de caracterização dos produtos</b> .....	<b>34</b>
4.1.2.1 <i>Análise elementar</i> .....	34
4.1.2.2 <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i> .....	35
4.1.2.3 <i>Espectroscopia Raman</i> .....	35
4.1.2.4 <i>Espectrometria de massas de ionização por eletrospray</i> .....	35
4.1.2.5 <i>Determinação dos valores de band gap óptico (<math>E_g</math>) dos compostos 1 a 5 e compósitos 1A a 5A</i> .....	35
4.1.2.6 <i>Espectroscopia vibracional na região do ultravioleta e visível</i> .....	36
4.1.2.7 <i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia</i> .....	36
4.1.2.8 <i>Difração de raios X em pó</i> .....	37
4.1.2.9 <i>Difração de raios X em monocristal</i> .....	37
4.2 SÍNTESE DO ÁCIDO SELENOSO ( $H_2SeO_3$ ).....	41
4.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS 1 A 5.....	41
<b>4.3.1 Síntese do composto 1- <math>[NiCl(SeO_2Cl)(bipy)_2]</math></b> .....	<b>42</b>
<b>4.3.2 Síntese do composto 2 - <math>[NiCl(SeO_2Cl)(phen)_2]</math></b> .....	<b>43</b>
<b>4.3.3 Síntese do composto 3- <math>[NiBr(SeO_2Br)(bipy)_2]</math></b> .....	<b>44</b>

4.3.4 Síntese do composto 4- $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{phen})_2]$ .....	44
4.3.5 Síntese do composto 5- $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HSeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{bipy})_2]$ .....	45
4.4 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS 1A A 5A .....	46
4.4.1 Aplicação dos compósitos como fotocatalisadores .....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
5.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO 1 A 4 CONTENDO LIGANTES DIOXO- HALOGENOSSELENITOS $(\text{SeO}_2\text{X})^-$ .....	49
5.1.1 Metodologia.....	49
5.1.2 Discussão dos compostos isoestruturais $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{bipy})_2]$ (1) e $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{bipy})_2]$ (3).....	49
5.1.3 Discussão dos compostos isoestruturais $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{phen})_2]$ (2) e $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{phen})_2]$ (4) .....	57
5.2 FORMAÇÃO DO LIGANTE INORGÂNICO DIOXO-HALOGENOSSELENITO $(\text{SeO}_2\text{X})^-$ (X=Cl ou Br).....	63
5.3 COMPOSTO DE COORDENAÇÃO CONTENDO LIGANTES HIDROGENOSSELENITO $(\text{HSeO}_3)^-$ .....	64
5.3.1 Metodologia.....	64
5.3.2 Discussão do composto 5- $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HSeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{bipy})_2]$ .....	65
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA .....	69
5.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL PARA OS COMPOSTOS 1 A 5 .....	74
5.6 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA PRODUÇÃO DE $\text{H}_2(\text{g})$ A PARTIR DA FOTÓLISE DA ÁGUA.....	76
5.6.1 Uma breve discussão dos compósitos 1A a 5A.....	77
5.6.2 Taxa de evolução de $\text{H}_2(\text{g})$ utilizando os fotocatalisadores 1A a 5A...	78
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>81</b>
<b>7. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>82</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>
<b>9. ANEXOS .....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXO A — ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS 1 A 5.....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXO B — ESPECTROS RAMAN DOS COMPOSTOS 1 A 5. ....</b>	<b>92</b>

<b>ANEXO C — ESPECTROS DE MASSAS DOS COMPOSTOS 1, 3 E 4.....</b>	<b>95</b>
<b>ANEXO D — DIFRATOGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM PÓ DOS COMPÓSITOS 1A A 5A. ....</b>	<b>98</b>
<b>ANEXO E — IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPOSTOS 1 A 5. ....</b>	<b>101</b>
<b>ANEXO F — IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS 1A A 5A. ....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO G — ESPECTROS DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA DOS COMPOSTOS 1 A 5. ....</b>	<b>107</b>
<b>ANEXO H — ESPECTROS DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA DOS COMPÓSITOS 1A A 5A. ....</b>	<b>110</b>
<b>ANEXO I — MAPEAMENTO ELEMENTAR DOS COMPÓSITOS 1A A 5A. ....</b>	<b>113</b>
<b>ANEXO J — ESPECTROS UV-VIS EM SOLUÇÃO DOS COMPOSTOS 1 A 5- TESTE DE ESTABILIDADE .....</b>	<b>118</b>
<b>ANEXO K — ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS COMPOSTOS 1 A 5. ....</b>	<b>121</b>
<b>ANEXO L — ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS COMPÓSITOS 1A A 5A. ....</b>	<b>124</b>
<b>ANEXO M — ESPECTROS DOS <i>BAND GAP</i> ÓTICOS DOS COMPOSTOS 1 A 5. .....</b>	<b>127</b>
<b>ANEXO N — ESPECTROS DOS <i>BAND GAP</i> ÓTICOS DOS COMPÓSITOS 1A A 5A.....</b>	<b>130</b>
<b>ANEXO O — REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPOSTOS 1 A 5 NO MODO ELIPSOIDE. ....</b>	<b>133</b>
<b>ANEXO P — DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM PÓ PARA O COMPOSTO 5 EM COMPARAÇÃO COM <math>\text{CuCl}_2</math>.....</b>	<b>136</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Compostos de coordenação, também chamados de complexos, são sintetizados e explorados há anos devido a inúmeras possibilidades de aplicações em áreas diversas, como a medicina,<sup>1</sup> agricultura,<sup>2</sup> bioquímica,<sup>3</sup> entre outras. Pode-se dizer que compostos de coordenação consistem em uma combinação de um ácido de Lewis (átomo ou íon metálico) com bases de Lewis (os ligantes).<sup>4</sup> Com relação aos ligantes, estes podem ser neutros ou carregados positivamente ou negativamente.

Dentre os ligantes inorgânicos utilizados em compostos de coordenação podem ser citados, por exemplo, diferentes oxianions (espécies poliatômicas carregadas negativamente e que contém oxigênio), como fosfatos<sup>5-7</sup>, carbonatos<sup>8,9</sup> e sulfatos.<sup>10,11</sup> Recentemente, este campo de pesquisa foi estendido a outros elementos, como oxianions de selênio.<sup>3</sup>

A síntese de oxianions de selênio vem se destacando devido às suas aplicações em muitos campos, como na catálise<sup>12</sup>, luminescência<sup>3</sup> e magnetismo.<sup>13</sup> Além dessas aplicações, os compostos contendo oxianions podem ser aplicados na fotocatalise. A fotocatalise, por sua vez, chama a atenção por ser um método limpo e barato que pode ser utilizado para a produção de H<sub>2</sub>(g), o qual é obtido através da fotólise da água, podendo utilizar um fotocatalisador, como o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), e a energia solar como fonte de radiação.<sup>14-16</sup>

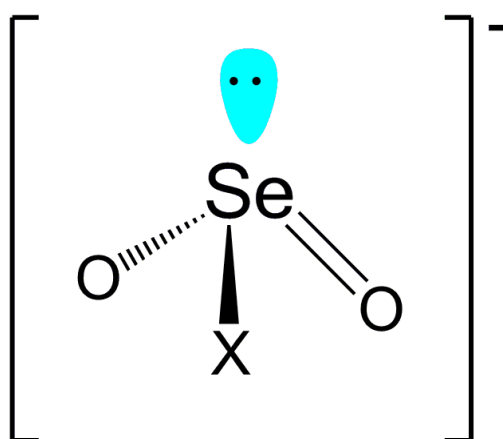
Sabe-se que as estruturas finais dos complexos são geralmente influenciadas por vários fatores, como a natureza do metal e ligantes e método de síntese.<sup>17</sup> Embora bem estabelecido para a síntese de zeólitos, os métodos hidrotérmico e solvotérmico foram mais recentemente adaptados à preparação de uma variedade de complexos, como [In<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O,<sup>3</sup> [Cu(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][V<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>14</sub>].H<sub>2</sub>O,<sup>13</sup> [Zn<sub>4</sub>(μ-SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)<sub>4</sub>].11H<sub>2</sub>O e [Zn<sub>4</sub>(μ-SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(phen)<sub>4</sub>].9H<sub>2</sub>O.<sup>18</sup> As sínteses hidrotérmica e solvotérmica são reportadas como técnicas promissoras para a síntese de compostos de coordenação.<sup>19-21</sup> Esse método oferece vantagens, como por exemplo, a melhoria da solubilidade dos reagentes e o favorecimento do crescimento de cristais da solução.<sup>19</sup>

Com a utilização da síntese solvotérmica os problemas de solubilidade são minimizados e com isso uma variedade de precursores pode ser introduzida, bem

como uma série de ligantes orgânicos e/ou inorgânicos.<sup>19</sup> A mudança nas condições de reação, como pH e concentração, pode influenciar e direcionar a obtenção de um oxianion de selênio específico. Por exemplo, o ânion selenito ( $\text{SeO}_3$ )<sup>2-</sup> tem sua formação favorecida em condições alcalinas, enquanto a formação do ânion hidrogenosselenito, ( $\text{HSeO}_3$ )<sup>-</sup>, é favorecida em solução ácida. O ânion disselenito ( $\text{Se}_2\text{O}_5$ )<sup>2-</sup> é mais facilmente obtido em soluções concentradas de fontes de selênio.<sup>22</sup>

Além dos ânions citados anteriormente, há relatos da síntese de oxianions de selênio halogenados, como o dioxo-halogenosselenito ( $\text{SeO}_2\text{X}$ )<sup>-23-25</sup>. O ânion ( $\text{SeO}_2\text{X}$ )<sup>-</sup> (X=F, Cl, Br, I), demonstrado na Figura 1, apresenta geometria piramidal, com um par de elétrons isolado e com o átomo de selênio no estado de oxidação +IV.<sup>26</sup>

Figura 1 – Representação da geometria do ânion dioxo-halogenosselenito



Fonte: Autoria própria.

A síntese de complexos contendo o ânion ( $\text{SeO}_2\text{X}$ )<sup>-</sup>, como  $\text{CsSeO}_2\text{F}$ ,  $\text{RbSeO}_2\text{F}$  e  $\text{KSeO}_2\text{F}$ ,<sup>27</sup> e também a síntese de compostos tendo este ânion atuando como contra-íon, como em  $(\text{Ph}_4\text{Sb})(\text{SeO}_2\text{Br})$ ,<sup>23</sup> já é reportada na literatura, entretanto não há relatos da síntese de compostos de coordenação organicamente modelados e contendo como ligante inorgânico o ânion dioxo-halogenosselenito, tão pouco contendo a formação de oxianions dioxo-halogenosselenitos através de síntese solvotérmica e aplicação de compostos de coordenação resultantes. Há ainda, relatos da síntese de complexos contendo o ânion hidrogenosselenito como  $(\text{enH}_2)[\text{CdCl}_2(\text{HSeO}_3)_2]$ ,<sup>10</sup>  $[\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ <sup>28</sup> e  $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ .<sup>29</sup>

Embora compostos contendo ligantes dioxo-halogenosselenito e hidrogenosselenito já sejam reportados na literatura, há uma carência de estudos contendo os mesmos. Desta forma, este trabalho busca a síntese e caracterização estrutural de novos compostos de coordenação contendo ligantes dioxo-halogenosselenito e hidrogenosselenito através de síntese solvotérmica, e suas aplicações na fotocatalise para produção de  $H_2(g)$  a partir da fotólise da água utilizando um simulador solar.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese, caracterização e aplicação para produção de gás hidrogênio ( $H_2(g)$ ) de compostos de coordenação organicamente modelados, tendo como ligantes inorgânicos os ânions dioxo-halogenosselenito ou hidrogenosselenito.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar compostos de coordenação cobre(II) ou níquel(II) inéditos contendo oxianions de selênio (hidrogenosselenito ou dioxo-halogenosselenitos) como ligantes inorgânicos e bipy ou phen como ligantes orgânicos;
- Caracterizar as estruturas dos compostos obtidos através de difração de raios X em monocristal, bem como utilizar outros métodos de análise como espectrometria de massas, análise elementar, espectroscopia Raman, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectrofotometria de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível, e difração de raios X em pó, a fim de estudar as características dos compostos e comprovar suas purezas;
- Preparar compósitos com os compostos de coordenação para atuarem como fotossensibilizadores do  $TiO_2$  para a produção de  $H_2(g)$  a partir da fotólise da água utilizando um simulador de luz solar como fonte de energia.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

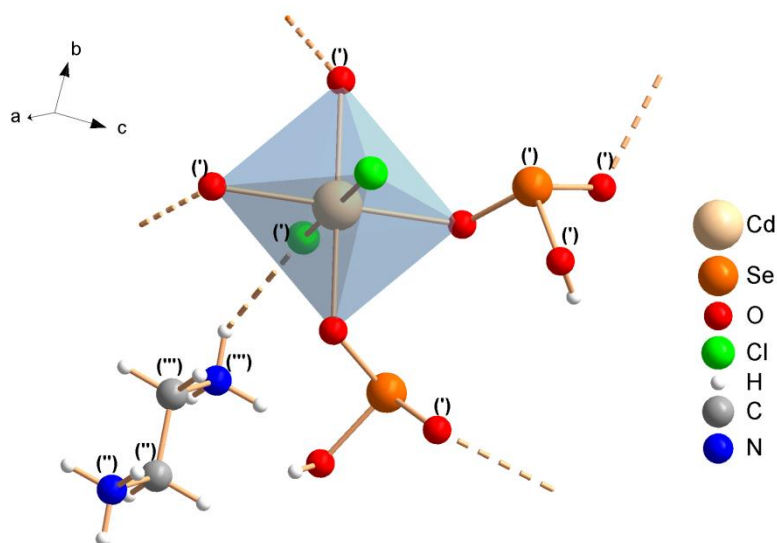
#### 3.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO OXIÂNIONS DE SELÊNIO

Em 2002, Pasha e colaboradores<sup>10</sup> sintetizaram o composto  $(enH_2)[CdCl_2(HSeO_3)_2]_n$  através da reação entre cloreto de cádmio(II) monohidratado ( $CdCl_2 \cdot H_2O$ ), dióxido de selênio ( $SeO_2$ ) e etilenodiamina (*en*). O hidrogenosselenito de cádmio formado consiste em uma estrutura formada por um átomo de cádmio coordenado de modo octaédrico a quatro oxigênios, provenientes de ligantes hidrogenosselenitos, e dois cloretos, conforme a Figura 2. A estrutura também é composta por um contra-íon, uma etilenodiamina diprotonada. Os dois ligantes cloreto estão em posição *trans* um com o outro, com ângulo de ligação Cl–Cd–Cl de 180°. Os oxigênios do hidrogenosselenito ( $HSeO_3$ )<sup>-</sup> possuem ângulo de ligação Cd–O–Se médio de 120,7°. As distâncias médias das ligações Cd–Cl e Cd–O são de 2,59 Å e 2,30 Å, respectivamente. Apenas dois átomos de oxigênio do ânion hidrogenosselenito ( $HSeO_3$ )<sup>-</sup> coordenados ao Se formaram ligações Se–O–Cd, enquanto o terceiro oxigênio está protonado. A presença de uma ligação Se–O mais longa, com distância de 1,747 Å, é explicada pelo grupo hidroxila (–OH) terminal, já que a distância média da ligação Se–O é de 1,69 Å.

O ambiente de coordenação do complexo é formado por camadas aniônicas de  $[CdCl_2(HSeO_3)_2]^{2-}$  no plano *bc*, estabilizadas por camadas de etilenodiamina diprotonada, que interagem através de ligação de hidrogênio com os átomos de oxigênio e de cloro da estrutura.



Figura 2 – Representação da estrutura do composto polimérico  $[(enH_2)CdCl_2(HSeO_3)_2]_n$  com crescimento ao longo dos eixos  $b$  e  $c$ , demonstrando o ligante orgânico protonado. Os operadores de simetria: ('):  $-x + 1, -y, -z; x$ ; (''):  $-0,5-y, -0,5+z$ ; (''''):  $2-x, -0,5+y, 0,5-z$ .

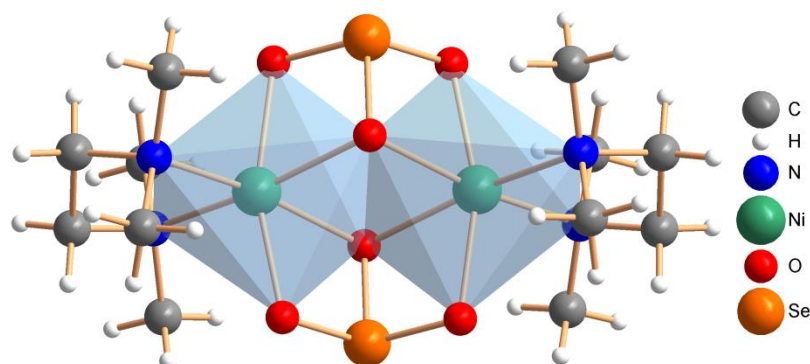


Fonte: Adaptado do autor.<sup>10</sup>

O composto  $[Ni(TMEDA)(SeO_3)_2]$  (Figura 3) foi sintetizado por Delferro e colaboradores<sup>30</sup> em 2011, por meio da reação entre selenito de sódio ( $Na_2SeO_3$ ), tetrametiletilenodiamina (TMEDA) e nitrato de níquel(II) hexahidratado ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). O complexo binuclear é formado por dois átomos de níquel, com geometria octaédrica ligeiramente distorcida. Cada átomo de níquel está ligado a um ligante  $N,N$ -bidentado TMEDA e a quatro átomos de oxigênio provenientes de dois ânions selenitos. Dois desses átomos de oxigênio atuam como pontes, pois ligam diretamente os dois centros metálicos, enquanto os oxigênios restantes conectam os dois íons metálicos através da ligação  $O-Se-O$ .

A ligação  $Se-O$  pertencente à ponte de oxigênio é mais longa (1,727 Å) que as demais ligações  $Se-O$  (1,687 e 1,668 Å). Os ângulos  $O-Se-O$  são menores que  $109^\circ$ , que estão de acordo com a presença do par de elétrons isolados no átomo de selênio. A separação metal-metal é 3,329 Å e todos os átomos de oxigênio do ânion selenito atuam como receptores da ligação de hidrogênio para moléculas de água co-cristalizadas.

Figura 3 – Representação da estrutura do composto  $[\text{Ni}(\text{TMEDA})(\text{SeO}_3)_2]$ .

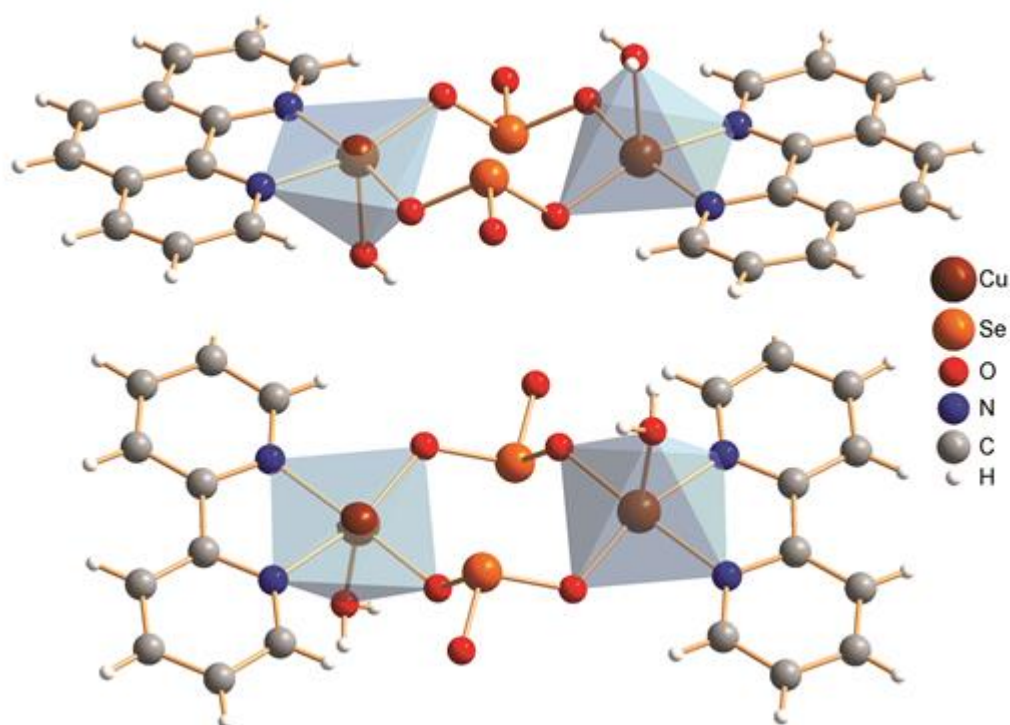


Fonte: Adaptado do autor.<sup>30</sup>

Sousa-Pedrares e colaboradores<sup>31</sup>, em 2008, sintetizaram selenitos de cobre através de reações de  $[\text{Cu}(\text{R-pySe})]$ ,  $\text{R}=\text{H}$ ,  $3\text{-CF}_3$ , com 2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina em acetonitrila, que produziu os complexos unidimensionais  $\{[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,  $\{[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ . A recristalização desses complexos em uma mistura 1:1 de metanol/água levou à formação dos complexos dinucleares  $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2$  e  $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_2$ .

Nos compostos  $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2$  e  $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_2$  (Figura 4), os ligantes selenitos estabelecem pontes entre dois átomos de cobre. Cada centro metálico tem um número de coordenação igual a 5, através da coordenação dos dois átomos de nitrogênio do ligante bidentado correspondente e três átomos de oxigênio. A geometria pode ser descrita como uma pirâmide de base quadrada em que os nitrogênios do ligante e dois átomos de oxigênio do selenito ocupam a base da pirâmide e o oxigênio da molécula de água ocupa a posição apical. As distâncias  $\text{Cu}-\text{O}$  no plano basal são de 1,934 e 1,9633 Å no composto  $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2$  e 1,9229 e 1,9482 Å no composto  $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_2$ . Os átomos de oxigênio basais ligados ao átomo de cobre, dão origem a distâncias  $\text{Se}-\text{O}$  na faixa de 1,6922 a 1,711 Å, enquanto a distância  $\text{Se}-\text{O}$  apical, que envolve um átomo de oxigênio não ligado, é mais curta: 1,6718 Å e 1,6641 Å.

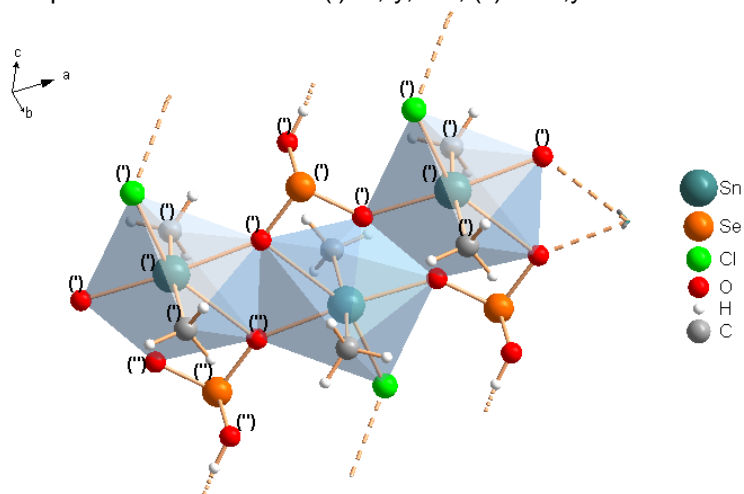
Figura 4 – Projeção das estruturas moleculares dos compostos  $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



Fonte: Adaptado do autor.<sup>31</sup>

Diallo e colaboradores,<sup>2</sup> em 2011, sintetizaram o composto  $[\text{HSeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}]_n$ , reagindo cloreto de dimetilestanho ( $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$ ) e ácido selenoso ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ). Nesse composto, o centro de estanho apresenta geometria octaédrica, já que tem ligado a ele dois grupos metila dispostos em posição trans, com ângulo C1–Sn–C2 de  $167,0^\circ$ , dois átomos de O, com ângulo de  $174,0^\circ$ , além de um ligante cloreto e outro átomo de O proveniente de um hidrogenosselenito. Os ligantes que se coordenam ao metal formam uma estrutura de treliça, que consiste em uma cadeia com dois anéis adjacentes, um anel de quatro átomos,  $\text{Sn}_2\text{O}_2$ , e um anel maior de oito átomos  $(\text{SeO}_2\text{Sn})_2$ , os dois tendo um lado comum de Sn–O (Figura 5). O ânion  $(\text{HSeO}_3)^-$  se comporta como um ligante tridentado com um oxigênio interligando dois átomos de estanho, enquanto outro átomo de oxigênio é unicamente coordenado a um átomo de estanho. Como esperado, a ligação Sn–O terminal é mais curta ( $2,235 \text{ \AA}$ ) que as ponte Sn–O ( $2,546$  e  $2,285 \text{ \AA}$ ).

Figura 5 – Parte da estrutura polimérica do composto  $[\text{HSeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}]_n$ , demonstrando a cadeia com dois anéis adjacentes. Os operadores de simetria: ('):  $-x, -y, 2-z$ ; ("'):  $-1+x, y, z$ .

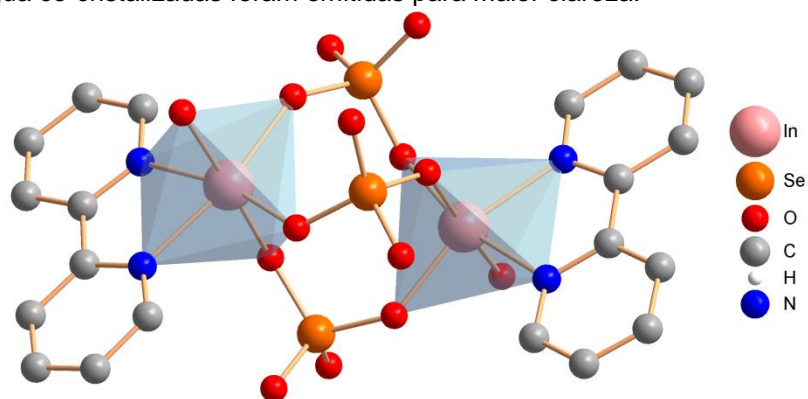


Fonte: Adaptado do autor.<sup>2</sup>

Em 2007, Feng e colaboradores<sup>3</sup>, sintetizaram compostos contendo selenatos e selenitos, empregando o sistema hidrotermal, em reações utilizando nitrato de índio tetra hidratado ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ácido selênico ( $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) e 2,2'-bipiridina (bipy).

A estrutura de  $[\text{In}_2(\text{bipy})_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figura 6) apresenta uma unidade dimérica composta por dois octaedros de  $\text{InO}_4\text{N}_2$  conectados por três pontes de  $\text{SeO}_4$  tetraédrico. Ambos os átomos de índio são coordenados octaedricamente por um ligante bidentado 2,2'-bipiridina, três selenatos ( $\text{SeO}_4$ )<sup>2-</sup> e uma molécula de água. As distâncias de ligação In–N variam de 2,225 a 2,247 Å e são significativamente maiores que as de In–O (selenato) (2,083–2,146 Å) e In–O (água) (2,161 e 2,179 Å). O octaedro de índio no composto é ligeiramente distorcido.

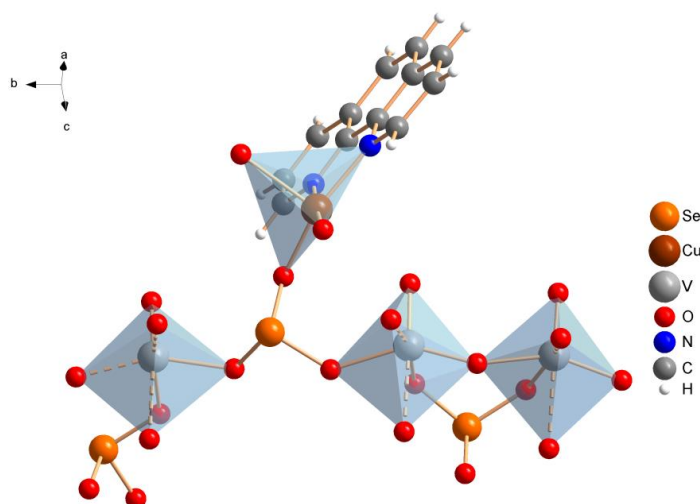
Figura 6– Estrutura do composto  $\text{In}_2(\text{bipy})_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água co-cristalizadas foram omitidas para maior clareza.



Fonte: Adaptado do autor.<sup>3</sup>

Em 2003, De e colaboradores<sup>13</sup> sintetizaram o composto  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{V}_3\text{Se}_3\text{O}_{14}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Figura 7) em uma reação hidrotermal entre cloreto de cobre diidratado ( $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), dióxido de selênio ( $\text{SeO}_2$ ) e 1,10-fenantrolina. A análise por difração de raios X mostrou que o complexo consiste em uma estrutura de vanadato selênico, em que a unidade assimétrica é formada por três centros independentes de vanádio, que se encontram em um ambiente octaédrico ( $\text{VO}_6$ ) distorcido, com distância de ligação V–O que variam entre 1,593–2,420 Å. Os ângulos O–V–O variam entre 73,60° e 178,59°. Existem ainda três centros de selênio, com geometria pseudo-tetraédrica ( $\text{SeO}_3$ ). Os comprimentos de ligação Se–O variam entre 1,676 e 1,730 Å, e ângulos O–Se–O estão na faixa de 96,64° a 104,40°. O centro de cobre é coordenado a dois átomos de nitrogênio provenientes do ligante orgânico 1,10-fenantrolina, dois átomos de oxigênio provenientes das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e outro átomo de oxigênio de uma unidade  $\text{SeO}_3$ , e possui geometria piramidal quadrática.

Figura 7 – Estrutura do composto  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{V}_3\text{Se}_3\text{O}_{14}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . As moléculas de água foram omitidas para maior clareza.



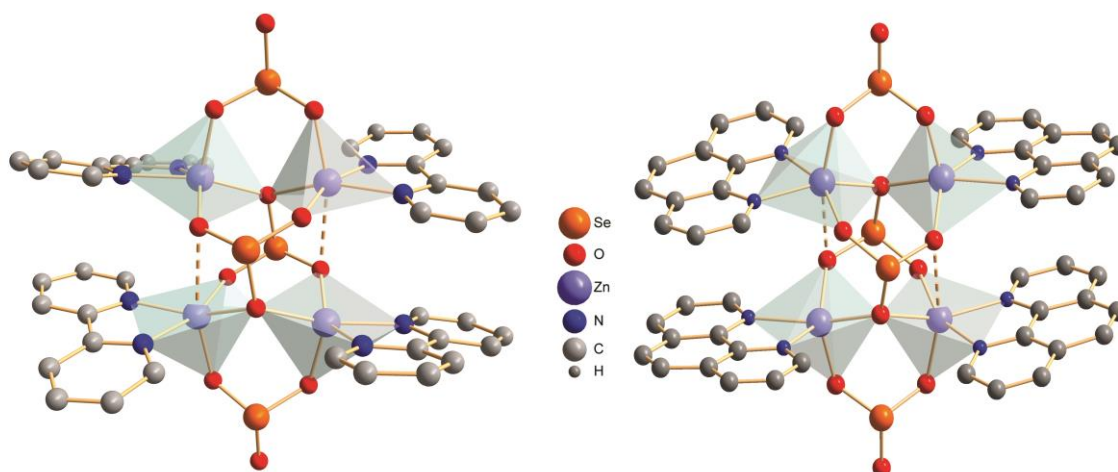
Fonte: Adaptado do autor.<sup>13</sup>

Em 2020, Lunardi e colaboradores<sup>18</sup> sintetizaram os primeiros selenitos de zinco organicamente modelados contendo estruturas fechadas,  $[\text{Zn}_4(\mu\text{-SeO}_3)_2(\mu_4\text{-SeO}_3)_2(\text{bipy})_4]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Zn}_4(\mu\text{-SeO}_3)_2(\mu_4\text{-SeO}_3)_2(\text{phen})_4]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Os cristais incolores foram obtidos pela reação de acetato de zinco di-hidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), selenito de sódio penta-hidratado ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e 2,2'-bipiridina ou 1,10-

fenantrolina, através da síntese solvotermal. As estruturas dos compostos mostram que os mesmos são isoestruturais, possuindo mesma geometria, grupo espacial e ângulos e distâncias de ligação semelhantes, diferenciando-se pelo grupo orgânico, e consistem em espécies tetranucleares, onde quatro átomos de zinco estão ligados por quatro ânions selenito em ponte. Os átomos de zinco apresentam uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida, composta por dois átomos de N dos ligantes bidentados e dois átomos de oxigênio do ligante  $\mu_4$ -selenito no plano basal, além de um átomo de oxigênio do ligante  $\mu$ -selenito na posição apical. A Figura 8 representa as estruturas.

Os compostos  $[\text{Zn}_4(\mu\text{-SeO}_3)_2(\mu_4\text{-SeO}_3)_2(\text{bipy})_4]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Zn}_4(\mu\text{-SeO}_3)_2(\mu_4\text{-SeO}_3)_2(\text{phen})_4]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , possuem comprimentos de ligação e os ângulos de ligação semelhantes. Além disso, os compostos possuem quatro ânions selenitos como ligantes, que desempenham o papel de conectar os átomos metálicos à estrutura. Os comprimentos das ligações Se–O variam de 1,658 a 1,7316 Å. O comprimento da ligação Se–O terminal é menor, 1,665 Å, exibindo um caráter de dupla ligação com o átomo de selênio. Os ângulos de ligação O–Se–O variam de  $101,87^\circ$  a  $103,45^\circ$ .

Figura 8 – Compostos  $[\text{Zn}_4(\mu\text{-SeO}_3)_2(\mu_4\text{-SeO}_3)_2(\text{bipy})_4]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Zn}_4(\mu\text{-SeO}_3)_2(\mu_4\text{-SeO}_3)_2(\text{phen})_4]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água foram omitidas para maior clareza.



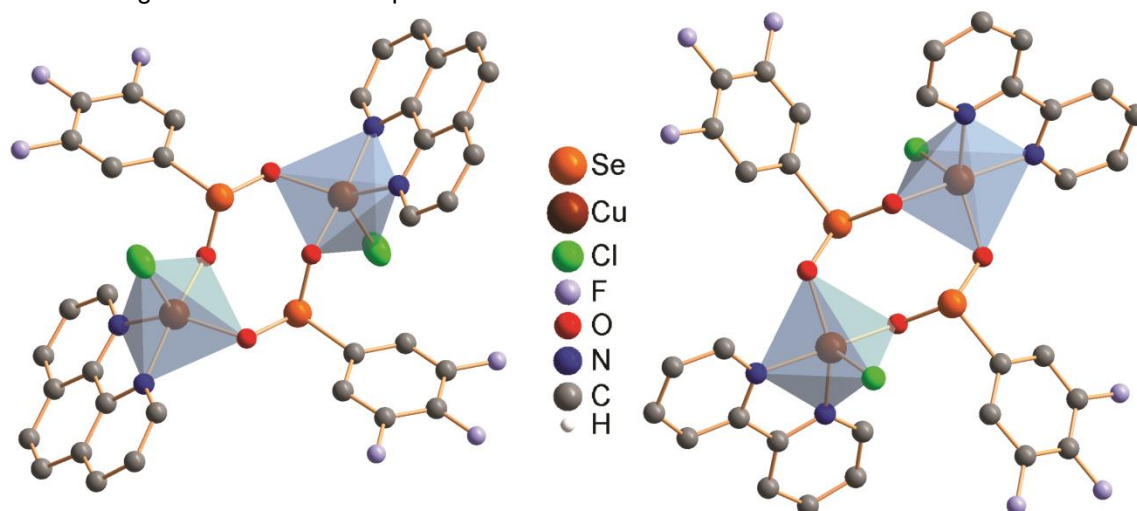
Fonte: adaptado do autor.<sup>18</sup>

Yan e colaboradores,<sup>32</sup> em 2019, sintetizaram uma série de compostos contendo a ligação O–Se–O e ligantes bidentados. Os compostos

$[\text{Cu}(\text{L1})_2(\text{phen})_2]\text{Cl}_2$  e  $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{bipy})_2]\text{Cl}_2$  (Figura 9), L1= 3,4,5-trifluorobenzenosseleninato, foram sintetizados através da reação de ácido 3,4,5-trifluorobenzenosselenínico,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 1,10-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina.

Como ilustrado na Figura 9, cada íon de cobre no composto  $[\text{Cu}(\text{L1})_2(\text{phen})_2]\text{Cl}_2$  possui uma geometria quadrática piramidal distorcida, que é cercado por dois átomos de nitrogênio dos ligantes 1,10-fenantrolina, com distâncias de ligação Cu–N de 2,063 Å e 2,001 Å, dois átomos de oxigênio de dois 3,4,5-trifluorobenzenosseleninatos, com distâncias de ligação Cu–O de 2,018 Å e 1,949 Å e um íon cloreto com distância de ligação Cu–Cl de 2,3957 Å. Os ligantes 3,4,5-trifluorobenzenosseleninatos conectam íons cobre para formar um anel não-plano de oito membros com separação entre os átomos cobre de 5,198 Å. Quanto ao composto  $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{bipy})_2]\text{Cl}_2$ , a estrutura é muito semelhante à de  $[\text{Cu}(\text{L1})_2(\text{phen})_2]\text{Cl}_2$ , exceto pelos ligantes 2,2'-bipiridina.

Figura 9 – Representação das estruturas dos compostos  $[\text{Cu}(\text{L1})_2(\text{phen})_2]\text{Cl}_2$  e  $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{bipy})_2]\text{Cl}_2$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Fonte: adaptado do autor.<sup>32</sup>

Neste trabalho foram sintetizados cinco novos compostos que contêm oxianions de selênio (dioxo-halogenosselenitos e hidrogenosselenito)  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{SeO}_2\text{Cl})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{SeO}_2\text{Cl})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{Br}(\text{SeO}_2\text{Br})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{Br}(\text{SeO}_2\text{Br})]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-HSeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)_2]$ , que podem contribuir para o avanço nessa área de pesquisa.

### 3.2 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA FOTÓLISE DA ÁGUA

Nos últimos anos, o grande consumo dos combustíveis fósseis tem levantado questões quanto à sustentabilidade e aos impactos ambientais causado por estes.<sup>16,33,34</sup> Além disso, a emissão excessiva de carbono torna os problemas ambientais cada vez mais sérios. Uma vez que estes combustíveis fósseis tem se tornado cada vez mais escassos devido ao elevado consumo, é saliente a necessidade de estudos e pesquisas para o desenvolvimento de fontes de energia ecologicamente limpas.

A utilização do gás hidrogênio ( $H_2(g)$ ) como combustível aliado à utilização da luz solar tem se mostrado como uma alternativa atraente na busca de fontes de energia limpa, barata e que diminua a emissão de gases poluentes na atmosfera, tendo em vista que a poluição continua crescente, afetando a economia global e o clima do planeta.<sup>15,16,35,36</sup> Sendo assim, a utilização de energias alternativas é um dos maiores desafios nos dias de hoje e, por isso, procura-se investigar novos meios de produção de energia limpa e renovável.

A geração de  $H_2(g)$ , que é uma alternativa atrativa porque possui elevada energia por unidade de massa e não gera poluentes,<sup>15</sup> é conhecida por diferentes métodos, que têm sido estudados por serem considerados limpos, como a pirólise, geração a partir da biomassa, entre outros,<sup>16</sup> Entretanto, apenas alguns deles são considerados maneiras simples de produzir esse gás: a eletrólise fotovoltáica, a biofotólise e a fotocatalise.<sup>14</sup>

A produção e a utilização de  $H_2(g)$  têm sido amplamente investigada, principalmente após estudos de Fujishima e Honda, em 1972,<sup>37</sup> que utilizaram dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) para produção de  $H_2(g)$  através da divisão da água. Desde então, o uso de materiais semicondutores na fotocatalise da água, como  $Nb_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $-C_3N_4$  e  $CdS$ ,<sup>36,38,39</sup> se tornou uma das estratégias mais promissoras para resolver a crise energética e a poluição ambiental.

O uso do  $TiO_2$  vem sendo bastante explorado como fotocatalisador nesse processo fotônico devido ao seu baixo custo, estabilidade e baixa toxicidade. Entretanto, apesar de eficiente, para seu emprego em escala industrial, o processo torna-se pouco viável economicamente, já que a geração do  $H_2(g)$  necessitaria luz UV artificial.<sup>14,15</sup> O  $TiO_2$  possui a banda de absorção mais notável na região do ultravioleta, o que diminui a absorção de luz solar uma vez que a fonte de radiação



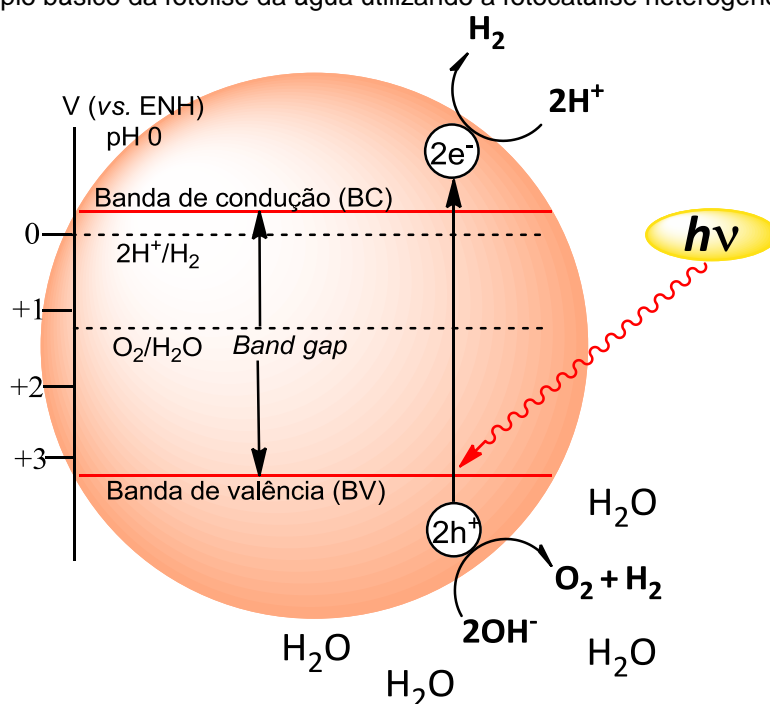
ideal para o processo, a luz solar, apresenta apenas cerca de 5% de radiação UV e 45% de luz visível. Outra dificuldade encontrada no processo é a estocagem do  $H_2(g)$ . As pesquisas tem, então, se dirigido para o desenvolvimento de materiais que aproveitem uma maior faixa da luz visível do espectro solar.<sup>14</sup>

### 3.3 EMPREGO DE FOTOCATALISADORES NA FOTÓLISE DA ÁGUA

Na teoria, para decompor  $H_2O$  em  $H_2$  e  $O_2$ , o potencial de redução na banda de condução (BC) do fotocatalisador deve ser mais negativo do que o potencial de redução do  $H_2$ , e seu potencial da banda de valência (BV) deve ser mais positivo do que o potencial de oxidação do  $O_2$ .<sup>15</sup> Sendo assim, o intervalo mínimo de banda necessário para a separação fotocatalítica da água é de 1,23 eV a 3 eV.

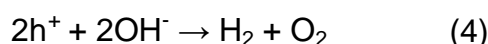
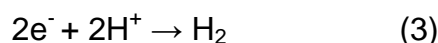
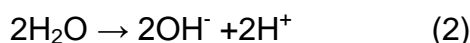
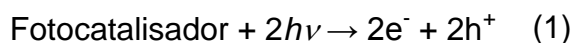
O processo da fotocatalise (Figura 10) ocorre basicamente em três etapas: (I) quando a energia ( $h\nu$ ) absorvida pelo fotocatalisador excede seu *band gap*, os elétrons na BV podem ser excitados para a BC e, simultaneamente, deixar para trás buracos positivos ( $h^+$ ). (II) os elétrons migram para a superfície do fotocatalisador. (III) os prótons das moléculas de água aceitam os elétrons gerados e são reduzidos a hidrogênio; enquanto isso, os orifícios e os átomos de oxigênio das moléculas de água se combinam, causando a produção de oxigênio.<sup>15,16</sup>

Figura 10 – Princípio básico da fotólise da água utilizando a fotocatalise heterogênea.

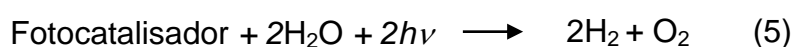


Fonte: Autoria própria.

O mecanismo de fotodecomposição da água utilizando  $\text{TiO}_2$  ainda é controverso, entretanto, pesquisadores relatam o processo, que é termodinamicamente desfavorável ( $\Delta G^\circ = +238 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), como sendo:



A reação global é:



Uma dificuldade na utilização do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador nesse processo é o tempo de vida curto dos elétrons excitados, ou seja, poucos elétrons gerados migram para a superfície do composto e conseguem agir nos processos fotocatalíticos, e o rendimento é baixo. Uma alternativa para isso é a utilização de reagentes de sacrifício. Reagentes de sacrifício são compostos doadores de elétrons que reagem de forma irreversível com os buracos, resultando em uma maior eficiência, como por exemplo trietanolamina, metanol, etanol e ácido láctico.<sup>15,16,33</sup>

Outra estratégia é utilizar materiais ativos na região do visível, utilizando uma combinação em que um dos fotocatalisadores tenha um potencial de redução na BC mais negativo que o potencial de redução do par  $\text{H}^+/\text{H}_2$  e outro tenha um potencial na BV mais positivo que o potencial de oxidação do par  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ .<sup>15,16</sup>

Assim, o desenvolvimento de fotocatalisadores que auxiliem na fotólise da água de forma eficiente utilizando luz visível é indispensável, e este trabalho busca a fotossensibilização do  $\text{TiO}_2$  para a produção de  $\text{H}_2(\text{g})$  utilizando compostos contendo dióxido-halogenosselenitos e hidrogenosselenitos em sua estrutura, já que esses compostos apresentam um *band gap* óptico adequado para este fim e apresentam bandas de absorção na região do visível, essencial para o melhor aproveitamento da luz solar no processo.

## 4. SEÇÃO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1.1 Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes comerciais utilizados nas reações descritas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.<sup>40</sup>

#### 4.1.2 Métodos de caracterização dos produtos

Os compostos **1** a **5** foram caracterizados através de análise elementar, difração de raios X em monocristal, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectrometria de massas, difração de raios X em pó, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia. Para a caracterização dos compostos de **1** a **5**, além das análises citadas, também foi realizada análise por espectroscopia na região do ultravioleta e visível no estado sólido e em solução. Após a síntese dos compósitos **1A** a **5A**, estes foram caracterizados por difração de raios X em pó, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia.

##### 4.1.2.1 Análise elementar

As análises elementares dos compostos **3** e **4** foram realizadas em um aparelho Heraeus Vario EL (Elementar Analysen systeme GmbH), pertencente à Freie Universität Berlin (Institut für Chemie und Biochemie), para determinar as porcentagens em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

As análises elementares dos compostos **1**, **2** e **5** foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer 2400 series II, pertencente ao Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo – Central Analítica, para determinar as porcentagens em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

#### 4.1.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho dos compostos **1** a **5** foram obtidos em um espectrômetro FT-IR, marca Bruker, modelo VERTEX 70, equipado com acessório para ATR de cristal de diamante, na janela espectral de 4000 a 30  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento está localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Para a análise, uma pequena quantidade de cristais dos compostos foi utilizada, sendo depositada sobre o cristal de diamante.

#### 4.1.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas por espectroscopia Raman para os compostos de **1** a **5** foram realizadas em um espectrômetro Bruker Senterra, utilizando o laser de 785 nm, na janela espectral de 3500 a 50  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento está localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

#### 4.1.2.4 Espectrometria de massas de ionização por eletrospray

Espectrometria de massas dos compostos **3** e **4** foi realizada em um equipamento Agilent 6210 IES-EM, no modo IES<sup>+</sup> (detecção de fragmentos catiônicos), pertencente à Freie Universität Berlin – Alemanha. Todos os resultados IES<sup>+</sup>-EM são dados na forma:  $m/z$ , atribuição.

A espectrometria de massas dos compostos **1**, **2** e **5** foi realizada em um equipamento Xevo G2 Qtof, no modo IES<sup>+</sup> (detecção de fragmentos catiônicos). O equipamento está localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

#### 4.1.2.5 Determinação dos valores de *band gap* óptico ( $E_g$ ) dos compostos **1** a **5** e compósitos **1A** a **5A**

Os valores da energia de *band gap* óptico ( $E_g$ ) dos compostos **1** a **5** e dos compósitos **1A** a **5A**, no estado sólido, foram determinados a partir dos espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (espectroscopia UV-Vis), na faixa de 250 a 800 nm. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis

UV-2600 equipado com um acessório de refletância difusa (esfera integradora ISR 2600 Plus) (pastilha de sulfato de bário foi usada como material de referência branco), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

O *band gap* óptico para cada material foi estimado a partir dos dados dos espectros de UV-Vis de refletância difusa. Os espectros de refletância medidos foram transformados nos espectros de absorção correspondentes usando a função Kubelka-Munk. O coeficiente de absorção do material ( $\alpha$ ) pode ser relacionado à refletância difusa da amostra ( $r$ ) através da função Kubelka-Munk (Equação 6, onde  $s$  é o coeficiente de dispersão do material).<sup>41-43</sup>

$$\left( \frac{\alpha}{s} \right) = \frac{(1-r)^2}{2r} \text{ (Equação 6)}$$

Os valores da energia do *band gap* para os compostos **1** a **5** e compósitos **1A** a **5A** podem ser estimados extrapolando-se para zero o ajuste linear em um gráfico de  $(F(R)hv)^2$  versus  $hv$  (eV) (gráfico Tauc).<sup>44</sup>

#### 4.1.2.6 Espectroscopia vibracional na região do ultravioleta e visível

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (espectroscopia UV-Vis) em solução ( $H_2O$ , conc.  $1 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ), na faixa de 200 a 800 nm, foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis 1650-PC Shimadzu pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

#### 4.1.2.7 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia

As imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas através de um microscópio JEOL 55 M6360, operando com uma tensão de aceleração de 20kV. A composição química foi analisada por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) usando um dispositivo Quantax 75 (Bruker Nano GmbH, Alemanha). O equipamento está localizado no laboratório de Engenharia Mecânica da UFSM.

Para realizar as análises MEV e EDS o material foi depositado em uma pastilha de cobre, coberto com fita adesiva dupla face de carbono. A pastilha foi

batida suavemente para remoção do excesso de material não aderido à fita. Em seguida, o material depositado na pastilha foi metalizado com ouro e submetido às análises. O tamanho médio das partículas foi medido através do programa Fiji, que é um pacote de processamento de imagem do programa ImageJ.

#### 4.1.2.8 Difração de raios X em pó

Os dados do padrão de difração de raios X dos compostos **1** a **5** e dos compósitos **1A** a **5A** foram coletados em um equipamento Bruker D8 Advance equipado com um detector LynxEye, nas seguintes condições: radiação de cobre ( $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) e filtro de níquel de 0,5 mm; incremento de  $0,01^\circ$ ; tempo de contagem de 0,6 s por passo e coletados de  $4$  a  $60^\circ$  em  $2\theta$  com geometria  $\theta$ - $\theta$  em temperatura ambiente, modo de difração BraggBrentano, operando a 40 kV e 40 mA, com fenda de divergência (divergence slit) de  $0,2^\circ$ , segundo soller (second soller) de  $2,5^\circ$  e fenda de recebimento (receiving slit) de 3 mm. O alinhamento do difratômetro foi verificado utilizando padrão de Alumina (Corundum,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). O equipamento está localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo da Universidade Federal de Santa Maria. O pó utilizado para a análise foi obtido através dos cristais obtidos nas reações, que foram macerados.

#### 4.1.2.9 Difração de raios X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais dos compostos foram realizadas no difratômetro Bruker D8 Venture, usando radiação de Ag  $K\alpha$  ( $0,56086 \text{ \AA}$ ) (compostos **1** a **4**) e no difratômetro Bruker D8 Quest, usando radiação de Cu  $K\alpha$  ( $1,54184 \text{ \AA}$ ) (composto **5**). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa XT/SHELXT-2015.<sup>45</sup> Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas XL/SHELXL-2015<sup>46</sup> por meio do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenoides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenoides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através do programa DIAMOND.<sup>47</sup> As Tabelas 1, 2 e 3 possuem informações referentes aos dados

crystalográficos da coleta da medida e do refinamento estrutural dos compostos **1** a **5**. Os equipamentos estão localizados no Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria.

Tabela 1— Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **1** e **3**.

	<b>1</b>	<b>3</b>
Fórmula molecular	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub> Se	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub> Se
Massa molar	552,94	641,86
Temperatura (K)	296(2)	295(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Ag K $\alpha$ ; 0,56086	Ag K $\alpha$ ; 0,56086
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	Monoclínico, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Dimensões da cela unitária		
<b>a</b> (Å)	13,8108(7)	14,0502(5)
<b>b</b> (Å)	10,0814(5)	10,1635(3)
<b>c</b> (Å)	14,8966(7)	15,1056(5)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	94,414(2)	94,4760(10)
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2067,98(18)	2150,49(12)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	4; 1,776	4; 1,982
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	1,571	3,374
<i>F</i> (000)	1104	1248
Tamanho do cristal (mm)	0,163 x 0,103 x 0,041	0,149 x 0,122 x 0,045
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,164 a 23,670	2,657 a 23,639
Região de varredura dos índices	-19 $\leq h \leq$ 19 -14 $\leq k \leq$ 14 -21 $\leq l \leq$ 20	-20 $\leq h \leq$ 20 -14 $\leq k \leq$ 14 -21 $\leq l \leq$ 21
Número de reflexos coletados	63586	77378
Número de reflexos independentes [ <i>R</i> (int)]	6340 [0,1289]	6551 [0,0649]
Integralidade da medida	99,8%	99,7%
Correção de absorção	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissão mínima e máxima	0,17449 e 0,6917	0,7449 e 0,6363
Dados/restrições/parâmetros	6340/0/271	6551/0/271
<i>Goodness-of-fit</i> em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,036	1,077
Índices <i>R</i> finais [ $>2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0466 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0743	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0353 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0648
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0936 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0865	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0580 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0719
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,410 e -0,437	0,598 e -0,834

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

Tabela 2 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **2** e **4**.

	<b>2</b>	<b>4</b>
Fórmula molecular	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> SeNiCl <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> SeNiBr <sub>2</sub>
Massa molar	600,98	689,89
Temperatura (K)	296(2)	296(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Ag K $\alpha$ ; 0,56086	Ag K $\alpha$ ; 0,56086
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrômbico, <i>Pbca</i>	Ortorrômbico, <i>Pbca</i>
Dimensões da cela unitária		
<b>a</b> (Å)	10,5632(5)	10,5766(4)
<b>b</b> (Å)	16,5459(8)	16,8520(6)
<b>c</b> (Å)	25,8603(13)	26,1453(9)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	90
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	4519,8(4)	4660,11(3)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	8; 1,766	4; 1,967
Coefficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	1,443	3,120
<i>F</i> (000)	2400	2688
Tamanho do cristal (mm)	0,179 x 0,165 x 0,115	0,220 x 0,176 x 0,068
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,909 a 23,641	2,004 a 23,643
Região de varredura dos índices	-15 $\leq h \leq$ 14 -23 $\leq k \leq$ 23 -36 $\leq l \leq$ 36	-15 $\leq h \leq$ 15 -24 $\leq k \leq$ 23 -37 $\leq l \leq$ 37
Número de reflexos coletados	66698	139739
Número de reflexos independentes [ <i>R</i> (int)]	6900 [0,1292]	7125 [0,0810]
Integralidade da medida	99,9%	99,8%
Correção de absorção	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissão mínima e máxima	0,7449 e 0,6523	0,7449 e 0,6349
Dados/restrições/parâmetros	6900/0/317	7125/0/317
<i>Goodness-of-fit</i> em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,030	1,077
Índices <i>R</i> finais [ $>2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0441 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0819	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0346 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0607
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1027 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1013	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0594 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0682
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,571 e -0,559	0,344 e -0,541

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



Tabela 3 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **5**.

<b>5</b>	
Fórmula molecular	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Se <sub>4</sub>
Massa molar	951,32
Temperatura (K)	296(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Cu K $\alpha$ ; 1,54184
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> -1
Dimensões da cela unitária	
<b>a</b> (Å)	8,35(4)
<b>b</b> (Å)	8,84(5)
<b>c</b> (Å)	9,53(4)
$\alpha$ (°)	93,02(19)
$\beta$ (°)	99,24(18)
$\gamma$ (°)	104,80(18)
Volume (Å <sup>3</sup> )	668(6)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	1; 1,982
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	8,841
<i>F</i> (000)	458
Tamanho do cristal (mm)	0,055 x 0,033 x 0,015
Região de varredura angular $\theta$ (°)	4,722 a 7,211
Região de varredura dos índices	-10 $\leq h \leq$ 10 -10 $\leq k \leq$ 10 -11 $\leq l \leq$ 11
Número de reflexos coletados	11401
Número de reflexos independentes [ <i>R</i> (int)]	62592 [0,0201]
Integralidade da medida	99,3%
Correção de absorção	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,7536 e 0,6313
Dados/restrições/parâmetros	2592/0/192
<i>Goodness-of-fit</i> em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,111
Índices <i>R</i> finais [ $>2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0263 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0692
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0267 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0696
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0,797 e -0,721

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

## 4.2 SÍNTESE DO ÁCIDO SELENOSO (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>)

A síntese do ácido selenoso foi realizada segundo a literatura.<sup>48</sup> O procedimento foi realizado em capela de exaustão devido a liberação de gases NO e NO<sub>2</sub>. Em um béquer foram adicionados 13 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) (excesso), que foi aquecido até sua temperatura de ebulição (cerca de 80 °C). Após atingir a temperatura desejada, foram adicionados 6 g de selênio (Se<sup>0</sup>), divididos em adições regulares de 1 g. Aguardaram-se cerca de 5 min para adicionar cada porção de Se<sup>0</sup>. Após a completa adição de Se<sup>0</sup>, a temperatura do sistema foi elevada para 100 °C para a completa evaporação do ácido (em excesso) restante. Assim que um sólido branco começou a se formar o béquer foi retirado do aquecimento e resfriado em um recipiente contendo água. O sólido resultante (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>) foi macerado e seco. Foi realizada análise elementar a fim de confirmar o produto obtido (%H teórico: 1,56%. Experimental: 1,46%). O rendimento da reação é de 91% (8,9 g), com base no Se<sup>0</sup>. O ácido foi então utilizado para a síntese dos compostos. A síntese do H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> segue a seguinte equação:



## 4.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS 1 A 5

Para todas as reações o sistema utilizado para síntese foi submetido a aquecimento em estufa Oxylab, modelo OXY-E-1, equipada com controlador de temperatura Novus N1200, utilizando o programa de aquecimento descrito na Tabela 4. Esse sistema é composto por um tubo de ensaio com os materiais de partida e o solvente, alocado em um reator de aço inoxidável que é então submetido a aquecimento, conforme a Figura 11.

Tabela 4 – Parâmetros de tempo (t) e temperatura (T) utilizados para síntese dos compostos 1 a 5.

Pr.tb= Min (minutos) <sup>a</sup>		
Ptol=0.0 <sup>b</sup>		
n <sup>c</sup>	t <sub>n</sub> (min)	T <sub>n</sub> (°C)
0	-	70
1	60	90

Continua

Continuação

2	60	110
3	60	120
4	240	120
5	120	110
6	120	100
7	120	80
8	120	60
9	180	40

Tempo total: 18 horas, com 4 horas a 120 °C

a) Unidade de tempo para a estufa atingir  $T_n$ ; b) temperatura de tolerância da estufa; c) estágio do programa de aquecimento.

Figura 11 – Sistema utilizado para a síntese dos compostos.

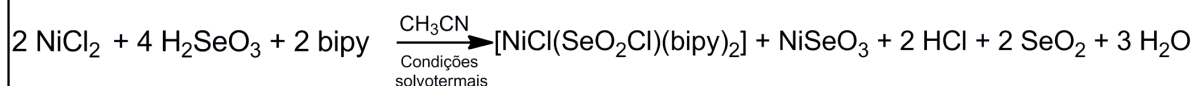


Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.1 Síntese do composto 1- $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{bipy})_2]$

O preparo do composto 1 foi realizado de acordo com o Esquema 1 e a metodologia está descrita a seguir:

Esquema 1 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto 1.

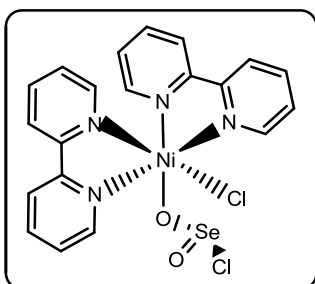


Fonte: Autoria própria.

Em um tubo de ensaio foram adicionados 26 mg (0,2 mmol) de ácido selenoso ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ), 13 mg (0,1 mmol) de cloreto de níquel(II) anidro ( $\text{NiCl}_2$ ) e 16 mg (0,1 mmol) de 2,2'-bipiridina. Adicionou-se, então, 5 mL de acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

anidra. Colocou-se o tubo de ensaio em um reator de aço inoxidável, o qual foi colocado na estufa, mantendo sua posição vertical.

Após atingir a temperatura ambiente, o reator foi aberto e foi observada a presença de cristais verdes, em formato de bloco. Os cristais foram analisados por difração de raios X em monocristal.

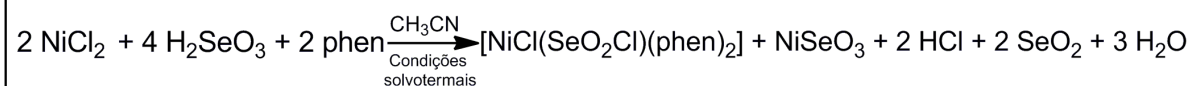


[NiCl(SeO<sub>2</sub>Cl)(bipy)<sub>2</sub>]: 552,93 g mol<sup>-1</sup>. Sólido cristalino de coloração verde, instável ao ar. Rendimento: 41% (0,011 g baseado no H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>). Análise elementar: Teórico: C:43,44%, H: 2,92%, N: 10,13%; Experimental C:42,46%, H: 2,91%, N: 9,93%.

#### 4.3.2 Síntese do composto 2 - [NiCl(SeO<sub>2</sub>Cl)(phen)<sub>2</sub>]

O preparo do composto **2** foi realizado de acordo com o Esquema 2 e a metodologia está descrita a seguir:

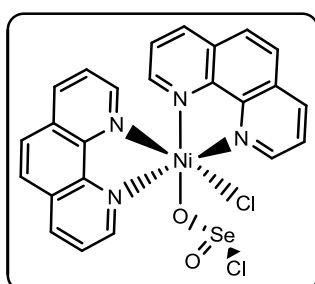
Esquema 2 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto **2**.



Fonte: Autoria própria.

Em um tubo de ensaio foram adicionados 26 mg (0,2 mmol) de H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, 13 mg (0,1 mmol) de NiCl<sub>2</sub> e 18 mg (0,1 mmol) de 1,10-fenantrolina. Adicionou-se, então, 5 mL de acetonitrila anidra. Colocou-se o tubo de ensaio em um reator de aço inoxidável, o qual foi colocado na estufa, mantendo sua posição vertical.

Após atingir a temperatura ambiente, o reator foi aberto e foi observada a presença de cristais verdes, em formato de bloco. Os cristais foram analisados por difração de raios X em monocristal.

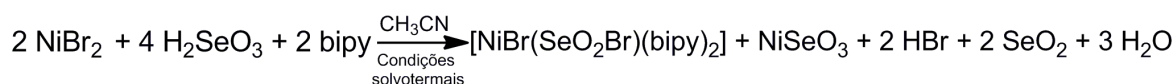


[NiCl(SeO<sub>2</sub>Cl)(phen)<sub>2</sub>]: 600,97 g mol<sup>-1</sup>. Sólido cristalino de coloração verde, instável ao ar. Rendimento: 22% (0,007g baseado no H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>). Análise elementar: Teórico C:47,97%, H: 2,68%, N: 9,32%; Experimental: C:43,55%, H: 2,63%, N: 8,38%

#### 4.3.3 Síntese do composto 3 - $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{bipy})_2]$

O preparo do composto **3** foi realizado de acordo com o Esquema 3 e a metodologia está descrita a seguir:

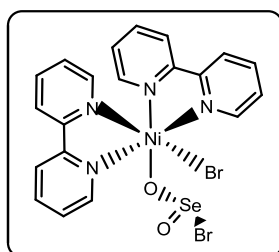
Esquema 3 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto **3**.



Fonte: Autoria própria.

Em um tubo de ensaio foram adicionados 26 mg (0,2 mmol) de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 22 mg (0,1 mmol) de brometo de níquel ( $\text{NiBr}_2$ ) e 16 mg (0,1 mmol) de 2,2'-bipiridina. Adicionou-se, então, 5 mL de acetonitrila anidra. Colocou-se o tubo de ensaio em um reator de aço inoxidável, o qual foi colocado na estufa, mantendo sua posição vertical.

Após atingir a temperatura ambiente, o reator foi aberto e foi observada a presença de cristais verdes, em formato de bloco. Os cristais foram analisados por difração de raios X em monocristal.

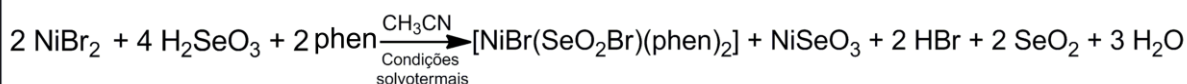


$[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{bipy})_2]$ :  $641,83 \text{ g mol}^{-1}$ , sólido cristalino de coloração verde, instável ao ar. Rendimento: 53% (0,017 g baseado no  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ). Análise elementar: Teórico C: 37,43%, H: 2,51%, N: 8,73%; Experimental C: 36,92%, H: 2,51%, N: 8,12%.

#### 4.3.4 Síntese do composto 4 - $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{phen})_2]$

O preparo do composto **4** foi realizado de acordo com o Esquema 4 e a metodologia está descrita a seguir:

Esquema 4 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto **4**.

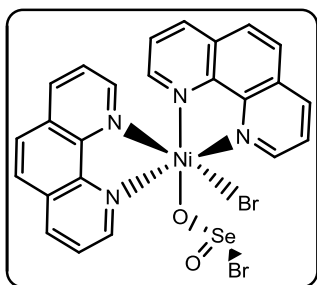


Fonte: Autoria própria.

Em um tubo de ensaio foram adicionados 26 mg (0,2 mmol) de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 22 mg (0,1 mmol) de  $\text{NiBr}_2$  e 18 mg (0,1 mmol) de 1,10-fenantrolina. Adicionou-se,

então, 5 mL de acetonitrila anidra. Colocou-se o tubo de ensaio em um reator de aço inoxidável, o qual foi colocado na estufa, mantendo sua posição vertical.

Após atingir a temperatura ambiente, o reator foi aberto e foi observada a presença de cristais verdes, em formato de bloco. Os cristais foram analisados por difração de raios X.

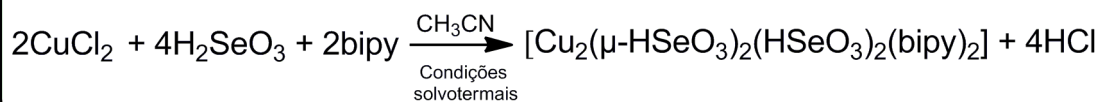


[NiBr(SeO<sub>2</sub>Br)(phen)<sub>2</sub>]: 689,87 g mol<sup>-1</sup>, sólido cristalino de coloração verde, instável ao ar. Rendimento: 47% (0,016 g baseado no H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>). Análise elementar: Teórico C: 41,78%, H: 2,34%, N: 8,12%; Experimental C: 41,66%, H: 2,37%, N: 7,80%.

#### 4.3.5 Síntese do composto 5 - [Cu<sub>2</sub>(μ-HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>]

O preparo do composto **5** foi realizado de acordo com o Esquema 5 e a metodologia está descrita a seguir:

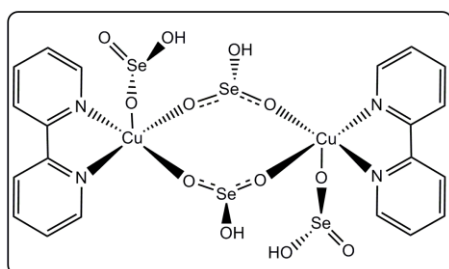
Esquema 5 – Equação química referente à metodologia de síntese do composto **5**.



Fonte: Autoria própria.

Em um tubo de ensaio foram adicionados 26 mg (0,2 mmol) de H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, 9,9 mg (0,1 mmol) de cloreto de cobre(II) (CuCl<sub>2</sub>) e 16 mg (0,1 mmol) de 2,2'-bipiridina. Adicionou-se, então, 5 mL de acetonitrila anidra. Colocou-se o tubo de ensaio em um reator de aço inoxidável, o qual foi colocado na estufa, mantendo sua posição vertical.

Após atingir a temperatura ambiente, o reator foi aberto e foi observada a presença de cristais azuis, em formato de bloco. Os cristais foram analisados por difração de raios X.



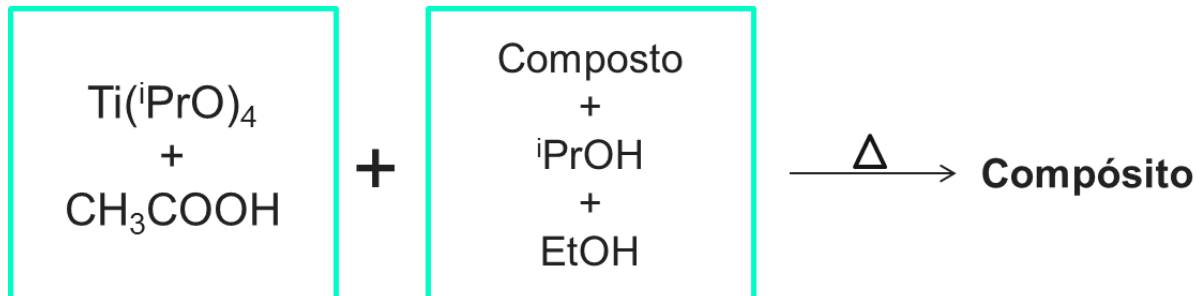
[Cu<sub>2</sub>(μ-HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>]: 953,63 g mol<sup>-1</sup>. Sólido cristalino de coloração azul, estável ao ar. Rendimento: 64% (0,022g baseado no H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>). Análise elementar: Teórico: C: 25,25%, H: 2,12%, N: 5,89%; Experimental C: 24,86%, H: 2,07%, N: 5,62%.

#### 4.4 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS 1A A 5A

Os compósitos **1A** a **5A** foram obtidos através do método sol-gel, em uma adaptação do procedimento descrito por Wu e Chen,<sup>49</sup> e por Mello, em 2019.<sup>50</sup> Em um frasco (A), com capacidade de 5 mL, adicionou-se 0,284 g (1 mmol) de isopropóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ ) e 0,23 mL (4 mmol) de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), sob agitação magnética. Em outro frasco (B), acrescentou-se 0,05 mmol do composto referente **1** a **5** e 0,3 mL (4 mmol) de isopropanol ( $\text{iPrOH}$ ). No frasco B ainda foi adicionado etanol como solvente para auxiliar na solubilização total do composto, como demonstrado no Esquema 6.

Após a solubilização da mistura do frasco B, esta foi transferida para o frasco A, permanecendo sob agitação por 24 horas. Após esse período, a mistura foi aquecida até a evaporação completa dos solventes (cerca de 90° C). O sólido resultante (compósito **1A-5A**) foi macerado para ser aplicado como fotocatalisador.

Esquema 6 – Síntese dos compósitos **1A** a **5A** através do método sol-gel, em uma adaptação do procedimento descrito por Wu e Chen,<sup>49</sup> e por Mello.<sup>50</sup>



##### 4.4.1 Aplicação dos compósitos como fotocatalisadores

Os compósitos **1A** a **5A** foram aplicados como fotocatalisadores na fotólise da água para obtenção de  $\text{H}_2(\text{g})$ . O experimento foi realizado utilizando uma fonte de radiação que simula a luz solar e um reator de quartzo contendo 2,03 g de trietanolamina ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ) (reagente de sacrifício), 18,2 g de água ultrapura tipo I, e 10 mg do respectivo compósito. O sistema foi fechado e submetido à purga de gás argônio para eliminação de quaisquer gases presentes, durante 10 min.

Após o período de purga do argônio, uma alíquota de 300 microlitros ( $\mu\text{L}$ ) de gás foi coletada do interior do reator utilizando uma seringa analítica, e essa amostra foi injetada no cromatógrafo à gás. Essa primeira análise serve para comprovação da ausência de  $\text{H}_2(\text{g})$  antes do experimento começar. O reator foi então exposto a

um feixe de luz, gerado pelo simulador de luz solar por um período de 6 horas e 50 min. Ao longo desse período, alíquotas de 300  $\mu\text{L}$  de gás foram coletadas e injetadas no equipamento a cada 30 min, a fim de acompanhar a evolução da produção de  $\text{H}_2(\text{g})$ . O reator foi submetido à agitação constante durante o experimento para garantir a homogeneidade. Além disso, foram realizados testes durante o período de aproximadamente 30 horas para os compósitos **3A** e **4A**, seguindo a mesma metodologia. Para os testes de reciclo do compósito **3A** foram empregadas as mesmas condições, em cinco reciclos de 3 horas, retirando alíquotas de 300  $\mu\text{L}$  de gás a cada hora, e ao final de cada ciclo o sistema foi purgado com argônio durante 30 minutos para expulsar qualquer resquício de gás hidrogênio. O sistema da fotocatalise pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 - Sistema utilizado no experimento de aplicação dos compósitos **1A** a **5A** como fotocatalisadores.



Fonte: Autoria própria.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, divididos pelas características do ligante inorgânico. Primeiramente, serão apresentados os compostos contendo dióxido-halogenosselenitos  $[(\text{SeO}_2\text{X})^-]$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ) em sua estrutura. Na sequência, será apresentado o composto contendo hidrogenosselenito  $(\text{HSeO}_3)^-$  em sua estrutura.

A síntese de todos os compostos só foi possível através do uso de sistema solvotérmico, tendo em vista que foram realizadas reações em sistema aberto e fechado, com e sem aquecimento, porém não foram obtidos os mesmos resultados na síntese solvotermal. Ou seja, há a confirmação de que a formação dos compostos obtidos ocorre somente com o uso de altas temperatura e pressão provenientes do sistema solvotermal.

O uso de sistema aberto, com ou sem aquecimento para a reação do composto **5**, por exemplo, levou à formação do composto obtido por Sousa-Pedrares e colaboradores,<sup>31</sup> descrito na Seção 3.1. Para os compostos **1** a **4**, quando não foi utilizado o sistema solvotermal, não houve a formação de cristais resultantes da reação. O mesmo ocorreu durante a síntese solvotermal quando o solvente utilizado foi modificado, utilizando solventes como a água, metanol e etanol.

Além disso, a alteração na estequiometria da reação para os compostos **1** a **4**, com o uso de 0,1 mmol de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 0,1 mmol de  $\text{NiX}_2$  e 0,2 mmol do respectivo ligante orgânico, diminuiu significativamente os rendimentos obtidos, ou ainda não levava a formação de cristais na solução. Por esse motivo, há o uso de uma quantidade não estequiométrica de ácido selenoso e do respectivo ligante, resultando na formação de subprodutos, como o selenito de níquel e o dióxido de selênio.

As discrepâncias observadas para as análises elementares dos compostos na seção 4.3 podem ser justificadas através de alguns dados, como, por exemplo, o fato dos compostos serem higroscópicos, o que indica que, dependendo da manipulação das amostras, pode haver absorção de água do ar, causando alteração nos resultados. A distribuição de massas isotópicas relativas do selênio (75,91; 76,91; 77,91; 79,91  $\text{g mol}^{-1}$ ) também pode ter influência nos resultados da AE. Além disso, o padrão de carbono utilizado durante a realização das análises pode influenciar na diferença entre os dados teóricos e experimentais obtidos.

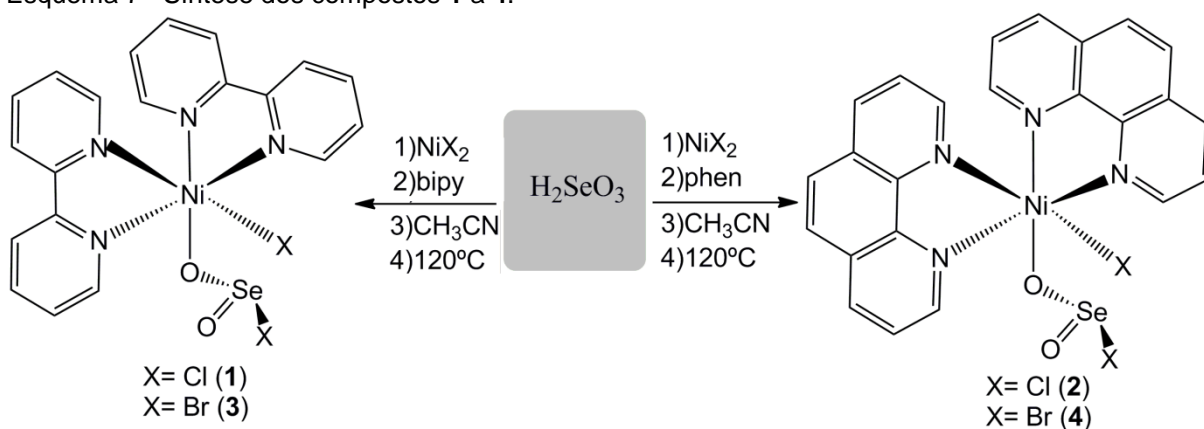
Por fim, os compostos contendo o ligante  $(\text{SeO}_2\text{X})^-$  apresentam características gerais, como apresentarem apenas um centro metálico de níquel(II), a formação do ânion  $(\text{SeO}_2\text{X})^-$  ocorrer *in situ*, a alta solubilidade em água e apresentarem higroscopicidade.

## 5.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO 1 A 4 CONTENDO LIGANTES DIOXO-HALOGENOSSELENITOS $(\text{SeO}_2\text{X})^-$

### 5.1.1 Metodologia

Para a obtenção de compostos contendo oxianions de selênio, os materiais de partida utilizados foram o ácido selenoso, haleto de níquel(II) (cloreto ou brometo) e um e um ligante orgânico, 2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina. Como solvente foi utilizado acetonitrila anidra em um sistema solvotermal, obtendo como produto os compostos **1** a **4**, em reações esquematizadas no Esquema 7.

Esquema 7– Síntese dos compostos **1** a **4**.



Fonte: Autoria própria.

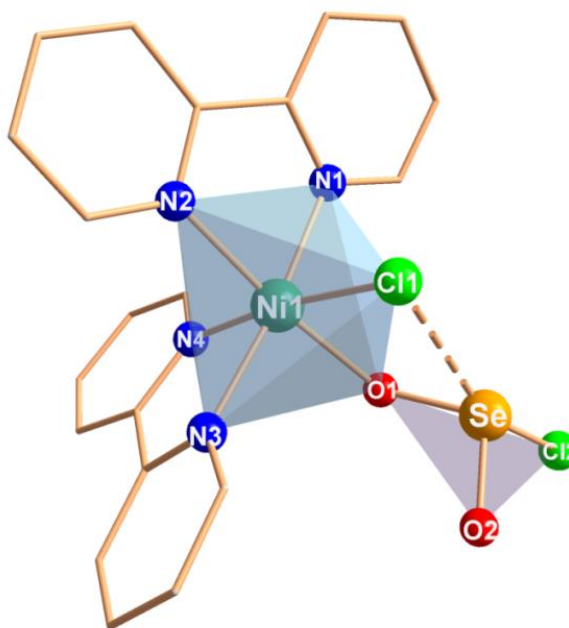
### 5.1.2 Discussão dos compostos isoestruturais $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{bipy})_2]$ (**1**) e $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{bipy})_2]$ (**3**)

A reação solvotérmica entre  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$  ou  $\text{NiBr}_2$  e 2,2'-bipiridina originou cristais verdes referentes aos compostos **1** e **3**, de fórmula molecular  $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{bipy})_2]$  e  $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{bipy})_2]$ , respectivamente. A análise por difração de raios X em monocristal dos compostos **1** e **3** (Figuras 13 e 14), demonstrou que estes são isoestruturais, e suas estruturas possuem apenas um centro metálico de níquel(II), no qual dois ligantes 2,2'-bipiridina coordenam-se de

modo bidentado, através de seus respectivos átomos de nitrogênio. Destaca-se a presença de um cloreto (**1**) ou brometo (**3**) ligado ao átomo de selênio, que ocorreu após a síntese solvotérmica, levando à formação do ligante dioxo-halogenosselenito ( $\text{SeO}_2\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ), conectado ao centro metálico através de um átomo de oxigênio. Além disso, há um haleto coordenado ao átomo de níquel.

Com base nos dados dos raios de van der Waals<sup>51</sup> e nos raios covalentes<sup>52</sup> dos átomos, foi possível verificar a presença de uma interação de longa distância nas moléculas dos compostos **1** e **3**. A interação é intramolecular e ocorre entre os átomos de Cl1 e Se, com distância de 2,944(1) Å<sup>53</sup> para o composto **1**. A interação intramolecular no composto **3** ocorre entre os átomos de Br1 e Se, com distância de 3,0264(1) Å.

Figura 13 – Estrutura molecular do composto  $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{bipy})_2]$  (**1**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Autoria própria.



Continuação					
Ni1–N4	2,085(2)	N2–Ni1–O1	173,19(9)	2,092	174,01
Ni1–O1	2,124(2)	N3–Ni1–O1	90,63(9)	2,169	92,56
Ni1–Cl1	2,4035(8)	N4–Ni1–O1	88,92(9)	2,379	87,26
Se1–O1	1,656(2)	O1–Ni1–Cl1	87,91(6)	–	88,66
Se1–O2	1,618(2)	O1–Se1–O2	107,82(12)	1,611	–
Se1–Cl2	2,4253(10)	O1–Se1–Cl2	100,89(10)	2,249	–
Se1…Cl1	2,944(1)	O2–Se1–Cl2	96,63(8)	2,938	–
		Cl1…Se1–Cl2	158,26(2)		
		Cl1…Se1–O1	81,17(2)		
		Cl1…Se1–O2	100,33(2)		

Tabela 6 – Valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto **3**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

Distâncias de ligação (Å)	Ângulo de ligação (°)	Distâncias de ligação (Å) de referência <sup>53,54</sup>	Ângulos de ligação (°) de referência <sup>53,54</sup>		
Ni1–N1	2,081(2)	N1–Ni1–N2	78,85(9)	2,090	79,08
Ni1–N2	2,075(2)	N3–Ni1–N4	78,57(9)	2,096	79,42
Ni1–N3	2,082(2)	N1–Ni1–O1	90,55(9)	2,083	94,78
Ni1–N4	2,072(2)	N2–Ni1–O1	89,86(8)	2,092	92,56
Ni1–O1	2,116(2)	N3–Ni1–O1	173,10(9)	2,169	174,01
Ni1–Br1	2,5606(4)	N4–Ni1–O1	94,57(9)	2,538	87,26
Se1–O1	1,659(2)	O1–Ni1–Br1	97,35(8)	–	–
Se1–O2	1,622(3)	O1–Se1–O2	107,58(11)	1,611	–
Se1–Br2	2,6097(5)	O2–Se1–Br2	101,46(9)	2,412	–
Se1…Br1	3,0264(1)	O1–Se1–Br2	97,35(8)	–	–
		Br1…Se1–Br2	155,46(1)		
		Br1…Se1–O1	82,69(2)		
		Br1…Se1–O2	101,93(2)		

O estado de oxidação do selênio é +IV e a geometria do ligante dioxo-halogenosselenito se encontra entre gangorra distorcida e piramidal, pois apresenta ângulos mais próximos de 180° e 90° do que de 109,5°, referentes a geometria piramidal trigonal. A diferença nos ângulos de 180° se dão pelo par de elétrons livres

do átomo de selênio, que ocupam um espaço maior, diminuindo os ângulos. A hibridização do átomo de selênio é  $sp^3$ . O arranjo de elétrons encontra-se entre o tetraédrico e bipiramidal trigonal. O centro metálico de níquel possui número de coordenação 6 e geometria octaédrica ligeiramente distorcida (ângulos diferentes de  $90^\circ$ ). A neutralidade dos compostos se dá através do balanço de cargas entre o metal, com carga 2+, um cloreto, com carga -1 e o ligante inorgânico dioxo-halogenosselenito, com carga -1. Os ligantes orgânicos são neutros.

Utilizando as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman,<sup>55-57</sup> elucidaram-se algumas bandas e picos, característicos do composto **1**. Os estiramentos na região do infravermelho entre  $3106 - 1220 \text{ cm}^{-1}$  e deformações entre  $1174 - 1022 \text{ cm}^{-1}$ , por exemplo, comprovam a existência do grupamento orgânico 2,2'-bipiridina no composto. Bandas na região de  $977$  e  $907 - 734 \text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do  $\text{SeO}_2$ , respectivamente. O estiramento assimétrico do  $\text{O-Se-O}$  não aparece nos espectros de Raman. Apesar dos dados da literatura apresentarem resultados para essas ligações, os dados teóricos somente são encontrados para o ligante livre, ou ainda atuando como contra-íon, demonstrando que a ligação  $\text{M-O-Se-O}$ , altera a presença desse estiramento, ou as ligações presentes no restante da molécula encobrem o aparecimento do estiramento no espectro. Estiramentos na região do infravermelho de  $336 - 282 \text{ cm}^{-1}$  evidenciam a presença da ligação  $\text{Se-Cl}$  e o estiramento  $\text{Ni-O}$  é evidenciado pelo aparecimento da banda em  $269 \text{ cm}^{-1}$ . Para o composto **3**, as vibrações apresentaram valores semelhantes, com uma pequena diferença na banda que evidencia a presença da ligação  $\text{Se-Br}$ , na região de  $225 \text{ cm}^{-1}$ . Os resultados das vibrações foram comparados com os dados da literatura, como os compostos  $[\text{CH}_2=\text{CH-SeO}_2\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ),<sup>25</sup>  $[\text{SeO}_2\text{Br}]$ ,<sup>23</sup>  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,<sup>58</sup>  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_{0.5}\cdot\text{CoSeO}_3$ ,<sup>59</sup>  $\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SeO}_3)_4$ ,<sup>60</sup> entre outros,<sup>61-63</sup> e as vibrações obtidas se mostram compatíveis. Os dados são apresentados na Tabela 7 (**1**) e 8 (**3**). Os espectros de FT-IR e FT-Raman podem ser vistos nos anexos A e B.

Tabela 7 – Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto **1**.

Atribuições	Faixa encontrada (cm <sup>-1</sup> )			
	FT-IR	FT-Raman	FT-IR referência <sup>25,62,63</sup>	FT-Raman referência <sup>23,24,61,62,64</sup>
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3106 – 3031	–	3120 – 3050	3120 – 3050
–	1598 – 1438	1597 – 1488	1606 – 1454	1606 – 1454
$\nu(\text{C-N})$	1316 – 1220	1315 – 1250	1325 – 1253	1325 – 1253
$\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H})_{\text{Arom}}$	1174 – 1022	1169 – 1025	1179 – 1031	1179 – 1031
$\nu_{\text{as}}(\text{SeO}_2)$	977	–	976 – 947	968
$\nu_{\text{s}}(\text{SeO}_2)$	907 – 734	901 – 769	887 – 879	903 – 897
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})_{\text{Arom}}$	652 – 615	653 – 633	678 – 639	678 – 639
$\nu(\text{Se-O})$	594 – 551	551	580	580
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C})_{\text{Arom}}$	472 – 414	423	449	449
$\tau(\text{C-C})(\text{C-N})$	389	392 – 363	398	–
$\nu(\text{Se-Cl})$	336	261 – 250	354	210 – 201
$\nu(\text{Ni-O})$	282 – 269	237	279 – 266	279 – 266
$\nu(\text{Ni-Cl})$	237	177	268 – 240	268 – 240
$\nu(\text{Ni-N})$	217	197	230 – 220	230 – 220

$\nu_{\text{as}}$  = estiramento assimétrico;  $\nu_{\text{s}}$  = estiramento simétrico;  $\delta_{\text{p}}$  = deformação no plano;  $\delta_{\text{fp}}$  = deformação fora do plano;  $\tau$  = torção do anel.

Tabela 8 – Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto **3**.

Atribuições	Faixa encontrada (cm <sup>-1</sup> )			
	FT-IR	FT-Raman	FT-IR referência <sup>25,62-64</sup>	FT Raman referência <sup>23,24,61-63</sup>
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3104 – 3030	–	3120 – 3050	3120 – 3050
$\nu(\text{C=C}/\text{C=N})$	1597 – 1438	1598 – 1489	1606 – 1454	1606 – 1454
$\nu(\text{C-N})$	1316 – 1220	1316 – 1249	1325 – 1253	1325 – 1253
$\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H})_{\text{Arom}}$	1174 – 1021	1169 – 1025	1179 – 1031	1179 – 1031

Continua

Continuação

$\nu_{as}(\text{SeO}_2)$	975	–	976 – 947	968
$\nu_s(\text{SeO}_2)$	917 – 733	893 – 768	887 – 879	903 – 897
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})_{\text{Arom}}$	651 – 607	651 – 633	678 – 639	678 – 639
$\nu(\text{Se}-\text{O})$	549	552	580	580
$\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})_{\text{Arom}}$	466 – 409	464	449	449
$\tau(\text{C}-\text{C})(\text{C}-\text{N})$	383 – 327	212	398 – 351	–
$\nu(\text{Ni}-\text{O})$	281	256	279 – 266	279 – 266
$\nu(\text{Ni}-\text{N})$	252	240	230 – 220	230 – 220
$\nu(\text{Se}-\text{Br})$	225	225	216	169 – 139
$\nu(\text{Ni}-\text{Br})$	210	212	200	200

$\nu_{as}$  = estiramento assimétrico;  $\nu_s$  = estiramento simétrico;  $\delta_p$  = deformação no plano;  $\delta_{fp}$  = deformação fora do plano;  $\tau$  = torção do anel.

Através da espectrometria de massas ESI-MS foram observados três picos principais que auxiliam na caracterização do composto **1**. Um dos picos foi atribuído ao fragmento  $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Ni}]^{2+}$  ( $[\text{Ni}(\text{bipy})_2]^{2+}$ , pico base) que apresentou valores experimental e teórico de razão massa/carga ( $m/z$ ) de 185,0366 e 185,0364, respectivamente. O segundo pico foi atribuído ao fragmento  $[\text{SeO}_2\text{Cl} + 2\text{H}^+]^+$  com valores experimental e teórico de ( $m/z$ ) igual a 148,0295 e 148,8903, respectivamente. O terceiro pico foi atribuído ao fragmento  $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{NiClSeO}_2\text{Cl} + \text{H}^+]^+$  ( $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{bipy})_2]$ ), que corresponde ao íon molecular do composto **1**, com valores experimental e teórico de ( $m/z$ ) igual a 552,9742 e 552,9242, respectivamente.

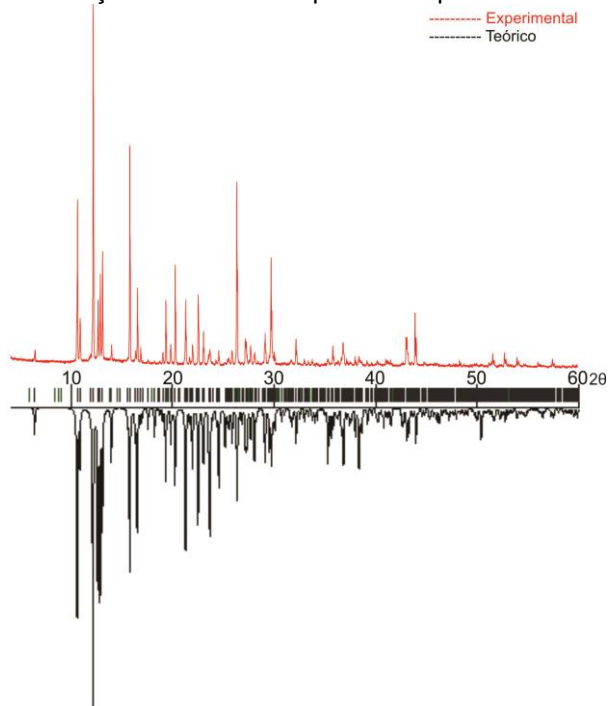
Para o composto **3**, um dos picos identificados se referem ao fragmento  $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{NiBr}]^+$  ( $[\text{NiBr}(\text{bipy})_2]^+$  pico base) que apresentou valores experimental da razão massa carga ( $m/z$ ) de 450,9867 e teórico de 450,9656. O outro fragmento é  $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{NiBr}_2\text{O}_2\text{Se} + \text{K}]^{+2}$  ( $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{bipy})_2]$ ) com valores experimental e teórico de ( $m/z$ ) igual a 358,9242 e 358,8711, respectivamente. Não foi possível identificar o íon molecular referente ao composto **3**. O espectro de massas pode ser visualizado no anexo C.

A difração de raios X de pó (DRXP) foi realizada e os resultados foram comparados com o difratograma simulado a partir de dados de difração de raios X em monocristal. É possível comprovar experimentalmente que a amostra como um



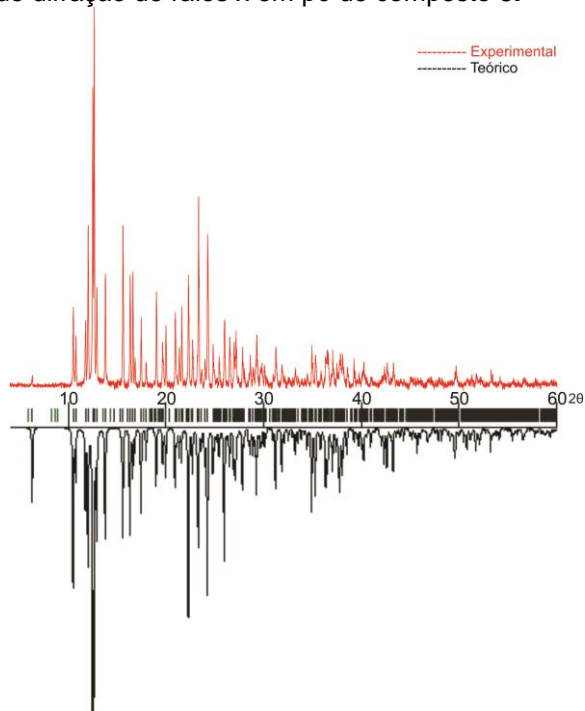
todo tem a mesma estrutura do cristal único medido por DRX, já que não há picos aparentes diferentes dos dados teóricos. As diferenças nas intensidades dos picos refletem algumas orientações preferenciais dos planos cristalográficos no sólido microcristalino. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 15 (1) e 16 (3).

Figura 15 – Difratoograma de difração de raios x em pó do composto **1**.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Difratoograma de difração de raios x em pó do composto **3**.



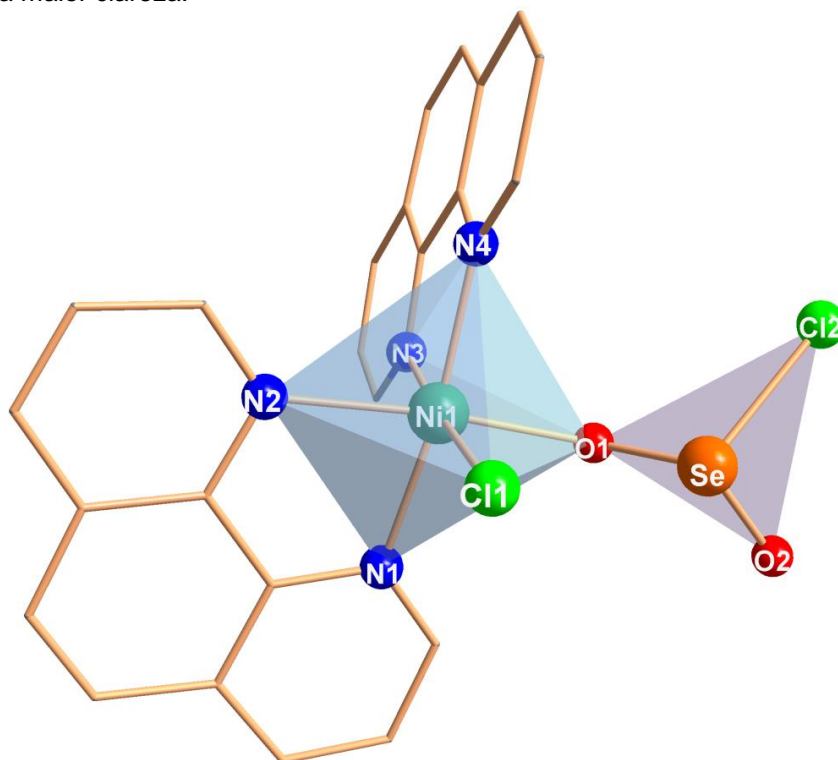
Fonte: Autoria própria.

### 5.1.3 Discussão dos compostos isoestruturais $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{phen})_2]$ (**2**) e $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{phen})_2]$ (**4**)

A obtenção do composto através da reação entre  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$  ou  $\text{NiBr}_2$  e 1,10-fenantrolina pelo método solvotérmico, resultou em cristais verdes. A análise por difração de raios X em monocristal dos compostos **2** e **4**, demonstrou que os sólidos obtidos são isoestruturais. Os compostos **2** e **4** são análogos aos compostos **1** e **3**, diferenciando-se pelo ligante orgânico 1,10-fenantrolina. As estruturas dos compostos **2** e **4** podem ser visualizadas nas Figuras 17 e 18.

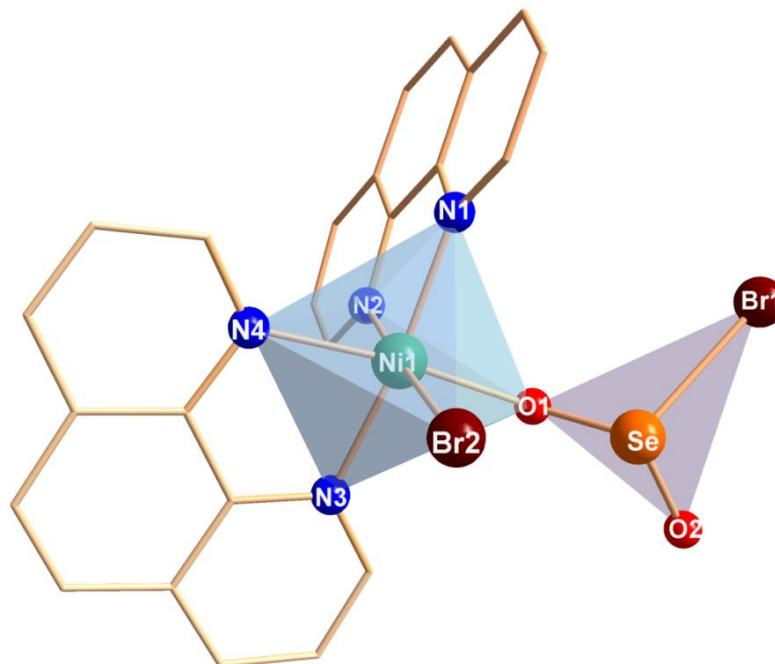
Para os compostos **2** e **4** nenhuma interação intra- ou intermolecular foi verificada<sup>51,52</sup> de acordo com os raios de van der Waals e covalente, já que as distâncias entre os átomos de  $\text{Se}\cdots\text{Cl1}$  e  $\text{Se}\cdots\text{Br2}$  são consideravelmente maiores do que as apresentadas para os compostos **1** e **3**, isso porque há uma pequena diferença na planaridade dos ligantes 2,2'-bipiridina, com ângulo entre os átomos de  $175^\circ$  e 1,10-fenantrolina, com ângulos de  $179,9^\circ$ , e isso pode estar relacionado com uma maior rigidez dos anéis do ligante 1,10-fenantrolina.

Figura 17 – Estrutura molecular do composto  $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{phen})_2]$  (**2**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18– Estrutura molecular do composto  $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{phen})_2]$  (**4**). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Autoria própria.

As distâncias de ligações e ângulos foram comparados com a literatura,<sup>3,30</sup> os quais se mostraram coerentes e similares aos compostos **1** e **3**. As Tabelas 9 (**2**) e 10 (**4**) apresentam os valores de comprimentos de ligações e ângulos.

Tabela 9– Valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto **2**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

Distâncias de ligação (Å)	Ângulo de ligação (°)	Distâncias de ligação (Å) de referência <sup>53,54</sup>	Ângulos de ligação (°) de referência <sup>53,54</sup>		
Ni1–N1	2,076(2)	N1–Ni1–N2	79,99(10)	2,090	79,08
Ni1–N2	2,095(3)	N3–Ni1–N4	79,74(10)	2,096	79,42
Ni1–N3	2,095(3)	N1–Ni1–O1	93,59(10)	2,083	94,78
Ni1–N4	2,085(2)	N2–Ni1–O1	172,84(9)	2,092	174,01
Ni1–O1	2,101(2)	N3–Ni1–O1	87,14(9)	2,169	92,56
Ni1–Cl1	2,3822(8)	N4–Ni1–O1	96,68(7)	2,379	87,26
Se1–O1	1,645(2)	O1–Ni1–Cl1	91,65(6)	–	88,66
Se1–O2	1,599(3)	O1–Se1–O2	105,84(15)	1,611	–
Se1–Cl2A	2,402(5)	O1–Se1–Cl2	102,5(3)	2,249	102,01
Se1–Cl2B	2,374(12)				
Se1...Cl1	3,2039(1)				

Tabela 10 – Valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

Distâncias de ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)		Distâncias de ligação (Å) de referência <sup>53,54</sup>	Ângulos de ligação (°) de referência <sup>53,54</sup>
Ni1–N1	2,087(2)	N1–Ni1–N2	79,98(8)	2,090	79,08
Ni1–N2	2,084(2)	N3–Ni1–N4	80,00(8)	2,096	79,42
Ni1–N3	2,071(2)	N1–Ni1–O1	91,19(8)	2,083	94,78
Ni1–N4	2,094(2)	N2–Ni1–O1	87,75(8)	2,092	87,26
Ni1–O1	2,1078(18)	N3–Ni1–O1	93,41(8)	2,169	92,56
Ni1–Br2	2,5464(4)	N4–Ni1–O1	173,14(9)	2,538	174,01
Se1–O1	1,6504(18)	O1–Ni1–Br2	91,52(5)	–	–
Se1–O2	1,606(3)	O1–Se1–O2	105,94(13)	1,611	–
Se1–Br1A	2,590(4)	O1–Se1–Br1A	102,71(10)	2,412	102,01
Se1–Br1B	2,574(4)	O1–Se1–Br1B	101,43(13)	2,412	102,01
Se...Br2	3,260(2)				

O estado de oxidação do selênio é +IV e a geometria do ligante dioxo-halogenosselenito é piramidal, pois apresenta ângulos mais próximos de 109,5°. A hibridização do átomo de selênio é sp<sup>3</sup> e o arranjo de elétrons é tetraédrico. A estrutura cristalina do composto **2** apresenta desordem posicional do átomo de Cl1. Os átomos desordenados foram nomeados como Cl1A e Cl1B. Após localizar as posições dos átomos desordenados, a solução da desordem foi realizada através dos comandos PART 1 e PART 2, utilizando o programa XL/SHELXL-2015.<sup>46</sup> Após, verificou-se que a probabilidade ocupacional dos átomos desordenados denominados Cl1A e Cl1B são de 73% e 27%, respectivamente. A desordem posicional encontrada no composto **4** para o átomo de Br2, mostra ocupâncias para os átomos nomeados Br2A e Br2B de 48% e 52%, respectivamente.

Utilizando as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman<sup>55–57</sup>, elucidaram-se algumas bandas e picos, característicos do composto. As bandas na região do infravermelho de 998 – 956 e 914 – 723 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas às vibrações de estiramentos assimétrico e simétrico do SeO<sub>2</sub>, respectivamente, enquanto o estiramento na região de 291 cm<sup>-1</sup> evidencia a presença da ligação Se–Cl. A ligação Ni–O é evidenciada pelo aparecimento do estiramento na região de 256 cm<sup>-1</sup>. Para o composto **4**, os estiramentos referentes à ligação Se–Br não puderam ser observados no espectro

de infravermelho pela proximidade entre os picos dos estiramentos Se–Br (268 – 240  $\text{cm}^{-1}$ ), Ni–Br (230 – 220  $\text{cm}^{-1}$ ) e Ni–N (279 – 266  $\text{cm}^{-1}$ ) que possivelmente ocasionou uma sobreposição. A ligação Ni–O é evidenciada pelo aparecimento de estiramentos na região de 297 – 273  $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados vibracionais apresentaram valores adequados quando comparados com os dados da literatura.<sup>23–25,56,58,59,61,63</sup> As Tabelas 11 e 12 apresentam as vibrações. Os espectros de FT-IR e FT-Raman podem ser vistos nos anexos A e B.

Tabela 11 – Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto **2**.

Atribuições	Faixa encontrada ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	FT-IR	FT-Raman	FT-IR referência <sup>25,56,63,64</sup>	FT-Raman referência <sup>23,24,56,61,63,64</sup>
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3060 – 2295	–	3120 – 3050	3120 – 3050
$\nu(\text{C=C/ C=N})$	1624 – 1414	1625 – 1424	1623 – 1428	1623 – 1428
$\nu(\text{C-N})$	1342 – 1209	1315 – 1257	1219	1219
$\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H})_{\text{Arom}}$	1194 – 1050	1196 – 1035	1176 – 1108	1176 – 1108
$\nu_{\text{as}}(\text{SeO}_2)$	998 – 956	–	976 – 939	968
$\nu_{\text{s}}(\text{SeO}_2)$	914 – 723	914 – 825	923 – 879	903 – 897
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})_{\text{Arom}}$	642 – 617	643	667 – 645	667 – 645
$\nu(\text{Se-O})$	557 – 503	482 – 425	580	580
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C})_{\text{Arom}}$	485 – 424	–	–	–
$\nu(\text{Se-Cl})$	291	202	354 – 277	210 – 201
$\nu(\text{Ni-O})$	256	293 – 277	279 – 266	279 – 266
$\nu(\text{Ni-Cl})$	236	245	268 – 240	268 – 240
$\nu(\text{Ni-N})$	215 – 200	176	230 – 220	230 – 220

$\nu_{\text{as}}$  = estiramento assimétrico;  $\nu_{\text{s}}$  = estiramento simétrico;  $\delta_{\text{p}}$  = deformação no plano;  $\delta_{\text{fp}}$  = deformação fora do plano.

Tabela 12– Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto **4**.

Atribuições	Faixa encontrada (cm <sup>-1</sup> )			
	FT-IR	FT-Raman	FT-IR referência <sup>25,56, 63,64</sup>	FT-Raman referência <sup>23,24,56,61,63,64</sup>
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3055	–	3120 – 3050	3120 – 3050
$\nu(\text{C=C/ C=N})$	1624 – 1424	1605 – 1425	1623 – 1428	1623 – 1428
$\nu(\text{C-N})$	1343 – 1225	1353 – 1205	1219	1219
$\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H})_{\text{Arom}}$	1140 – 1101	1154 – 1052	1176 – 1108	1176 – 1108
$\nu_{\text{as}}(\text{SeO}_2)$	982 – 962	–	976 – 939	698
$\nu_{\text{s}}(\text{SeO}_2)$	909 – 722	910 – 703	923 – 716	903 – 897
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})_{\text{Arom}}$	642	691	667 – 645	667 – 645
$\nu(\text{Se-O})$	503	558	580	580
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C})_{\text{Arom}}$	485 – 423	426 – 414	–	–
$\nu(\text{Ni-O})$	297 – 273	206	354 – 277	210 – 201
$\nu(\text{Ni-N})$	233	293 – 277	279 – 266	279 – 266
$\nu(\text{Se-Br})$	–	148	268 – 240	169 – 139
$\nu(\text{Ni-Br})$	196	234	230 – 220	230 – 220

$\nu_{\text{as}}$  = estiramento assimétrico;  $\nu_{\text{s}}$  = estiramento simétrico;  $\delta_{\text{p}}$  = deformação no plano;  $\delta_{\text{fp}}$  = deformação fora do plano.

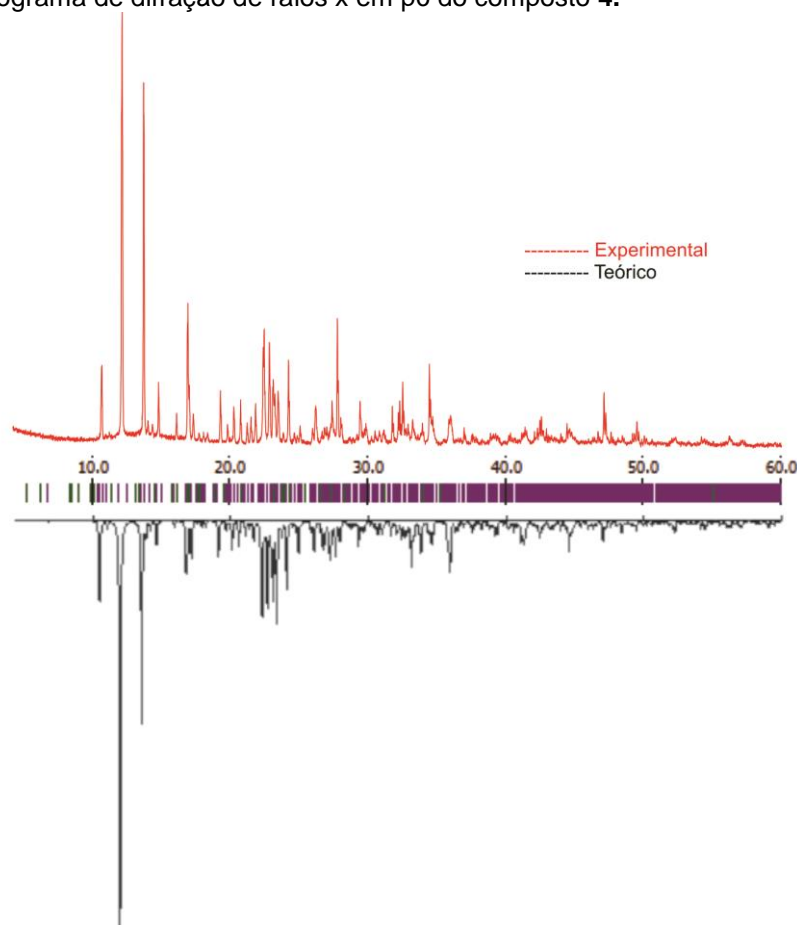
Através da espectrometria de massas ESI-MS foram observados três picos principais que auxiliam na caracterização do composto **2**. Um dos picos foi atribuído ao fragmento  $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Ni}]^{2+}$  ( $[\text{Ni}(\text{phen})_2]^{2+}$ , pico base) que apresentou valores experimental e teórico de razão massa/carga ( $m/z$ ) de 209,0365 e 209,0364, respectivamente. O segundo pico foi atribuído ao fragmento  $[\text{SeO}_2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+]^+$  com valores experimental e teórico de ( $m/z$ ) igual a 148,5203 e 148,8903, respectivamente. O terceiro pico foi atribuído ao fragmento  $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{NiClSeO}_2\text{Cl} + \text{H}^+]^+$  ( $[\text{NiCl}(\text{SeO}_2\text{Cl})(\text{phen})_2]$ ), que corresponde ao íon molecular do composto **2**, com valores experimental e teórico de ( $m/z$ ) igual a 600,4367 e 600,4292, respectivamente.

Através da espectrometria de massas foram observados dois picos principais que auxiliam na caracterização do composto **4**. Um dos picos foi atribuído ao

fragmento  $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{NiBr}]^+$  ( $[\text{NiBr}(\text{phen})_2]^+$ , pico base) que apresentou valores experimental e teórico da razão massa carga ( $m/z$ ) de 498,9922 e 498,9891, respectivamente. Outro fragmento é  $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{NiBr}_2\text{O}_2\text{Se} + \text{H}]^+$  ( $[\text{NiBr}(\text{SeO}_2\text{Br})(\text{phen})_2] + \text{H}^+$ ), que corresponde ao íon molecular do composto **4**, com valores experimental e teórico de ( $m/z$ ) iguais a 688,8226 e 688,8231. O espectro de massas pode ser visualizado no anexo C.

Através da DRXP para o composto **4**, é possível comprovar experimentalmente que as amostras como um todo tem a mesma estrutura dos cristais únicos medido por DRX, já que não há picos aparentes diferentes dos dados teóricos. As diferenças nas intensidades dos picos refletem algumas orientações preferenciais dos planos cristalográficos no sólido microcristalino. Os resultados podem ser visualizados na Figura 19.

Figura 19 – Difratoograma de difração de raios x em pó do composto **4**.



Fonte: Autoria própria.

## 5.2 FORMAÇÃO DO LIGANTE INORGÂNICO DIOXO-HALOGENOSSELENITO ( $\text{SeO}_2\text{X}^-$ ) ( $\text{X}=\text{Cl}$ ou $\text{Br}$ )

A existência de ânions dioxo-halogenosselenitos tem sido reportada por autores ao longo dos anos, sendo confirmada por diversos métodos, como espectroscopia Raman, espectroscopia na região do UV-vis, difração de raios X, entre outras,<sup>23-25,65,66</sup> com diferentes grupos ligados ao átomo de selênio. No entanto, não há relatos da síntese de dioxo-halogenosselenitos através de método solvotérmico e tampouco compostos de coordenação contendo este ligante e ligantes orgânicos.

A obtenção do ligante ( $\text{SeO}_2\text{X}^-$ ) *in situ* nos compostos apresentados neste trabalho só ocorreu com o uso do método solvotérmico e haletos (brometo ou cloreto) de níquel(II), tendo em vista que a modificação de um desses componentes também alterava os resultados, como a formação de compostos já existentes na literatura, ou não resultava na formação de compostos cristalinos.

A formação do ligante ( $\text{SeO}_2\text{X}^-$ ) *in situ* pode ser discutida a partir do equilíbrio de desidratação do  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  descrito por Olin e colaboradores:<sup>66</sup>



Segundo os autores, a entalpia de hidratação do  $\text{SeO}_2$  para formação do  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  apresenta o valor em torno de  $-524,72 \pm 0,65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298,15K, ou seja, a desidratação é um processo não espontâneo ( $524,72 \pm 0,65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Durante a síntese solvotermal dos compostos, os reagentes são submetidos à alta pressão ( $\approx 97 \text{ atm}$ ) e temperatura ( $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o que pode ter favorecido a formação de  $\text{SeO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Isso se relaciona diretamente com os rendimentos obtidos para os respectivos compostos, pois pode haver um deslocamento do equilíbrio devido ao excesso de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Isso também explica o fato de que há a formação de  $\text{SeO}_2$  durante a síntese dos compostos **1** a **4**, já que há um excesso de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  que não reage com os haletos metálicos.

A formação do ligante se dá devido a saída de uma molécula de água do  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , e então há a possibilidade de formação de um intermediário ( $\text{O}^--\text{Se}^+=\text{O}$ ), favorecendo a ligação com o haleto, que é liberado a partir da formação da ligação



O–Ni. Isso se confirma quando o  $\text{SeO}_2$  é utilizado diretamente nas reações, que não leva a formação do ligante.

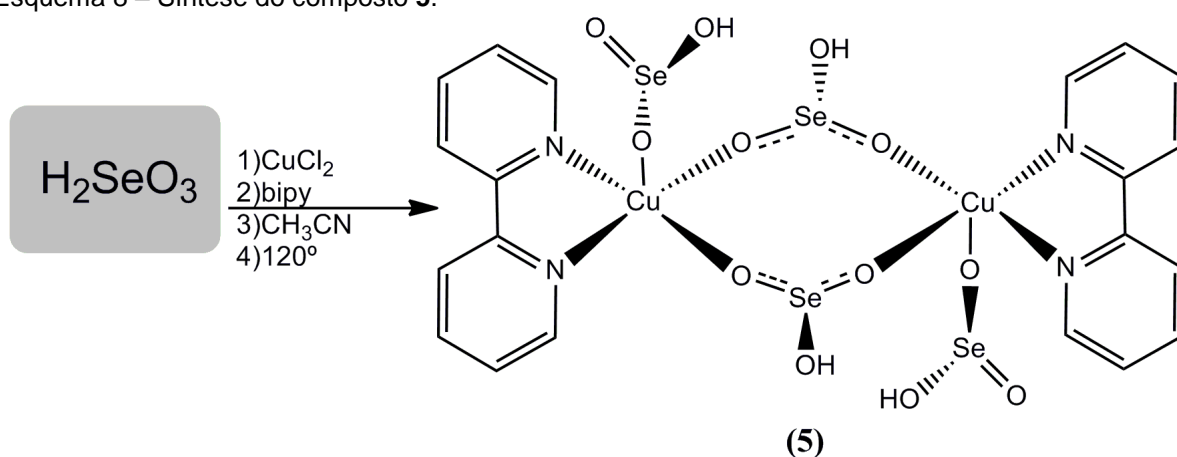
Ainda, a teoria ácido-base de Pearson corrobora com a ideia de que o níquel(II), um ácido intermediário (ou de fronteira), pode se ligar ao oxigênio (base dura), possibilitando a formação do ligante,<sup>30,67</sup> já que, segundo esta teoria “ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e ácidos macios preferem ligar-se a bases macias”.<sup>4,68</sup> Outro fator que corrobora com essa teoria é a não formação do ligante  $(\text{SeO}_2\text{X})^-$  com o centro metálico de cobre(II), um ácido mais duro e que prefere ligar-se a mais átomos de oxigênio (mais duro que  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ ), como no caso do ligante hidrogenosselenito  $(\text{HSeO}_3)^-$  no composto **5**, apresentado a seguir.

### 5.3 COMPOSTO DE COORDENAÇÃO CONTENDO LIGANTES HIDROGENOSSELENITO $(\text{HSeO}_3)^-$

#### 5.3.1 Metodologia

Para a obtenção do composto **5**, os materiais de partida utilizados foram o ácido selenoso, 2,2'-bipiridina e  $\text{CuCl}_2$ . Como solvente foi utilizado  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro em um sistema solvotermal, obtendo como produto o composto **5** em reação apresentada no Esquema 8.

Esquema 8 – Síntese do composto **5**.

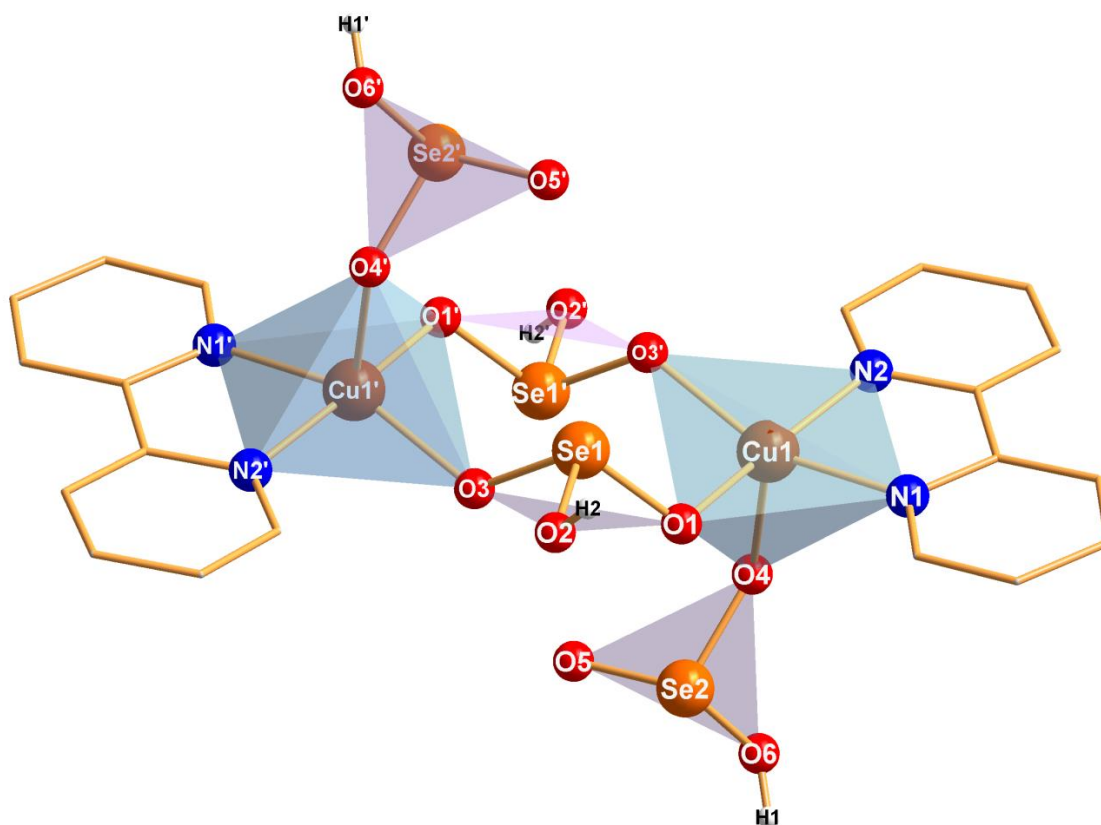


Fonte: Autoria própria.

### 5.3.2 Discussão do composto 5- $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HSeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{bipy})_2]$

A análise por difração de raios X em monocristal do composto **5** (Figura 20), demonstrou que a estrutura possui dois centros metálicos de cobre(II), coordenados de modo bidentado através de dois átomos de nitrogênio, provenientes de um ligante orgânico 2,2'-bipiridina. O composto apresenta um ligante hidrogenosselenito conectado a cada centro metálico através de um átomo de oxigênio. Esses ligantes estão em posição *anti* um em relação ao outro. Há ainda dois ligantes hidrogenosselenito coordenados em ponte entre os centros metálicos de cobre(II).

Figura 20 – Estrutura molecular do composto  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HSeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{bipy})_2]$  (**5**). Os átomos de hidrogênio dos ligantes orgânicos foram omitidos para maior clareza. O operador de simetria ('): 1-x, 1-y, -z.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 13 evidencia as distâncias e ângulos de ligação do composto **5**, que estão de acordo com os dados descritos na literatura como  $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{31}$ ,  $[\text{HSeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}]_n^{2}$  e  $[\text{Cu}_2(\text{L}1)_2(2,2\text{-bipy})_2]\text{Cl}_2^{32}$ . Nesse composto se destacam as distâncias entre Se1-O1, Se1-O2 e Se1-O3 de 1,679(7), 1,763(7) e 1,677(7) Å, respectivamente. A ligação Se1-O2 tem maior distância, pois o átomo de oxigênio está em posição terminal e ligado a um átomo de hidrogênio. Os ângulos de ligação

O1–Se1–O2, O1–Se1–O3 e O2–Se1–O3 são de 97,9(4), 101,9(3) e 97,7(4)°, respectivamente.

O estado de oxidação do selênio é +IV e sua geometria é piramidal trigonal, como já descrito na literatura,<sup>28</sup> contendo um par de elétrons isolado. O ligante hidrogenosselenito apresenta ângulos de ligação levemente menores do que o ligante dioxo-halogenosselenito. A geometria dos centros metálicos de cobre(II) foi confirmada a partir do parâmetro geométrico tau ( $\tau$ ), aplicando o seguinte cálculo:  $\tau = (\beta - \alpha) / 60$  (onde  $\alpha$  e  $\beta$  são os maiores ângulos encontrados para a coordenação do centro metálico) para estruturas com número de coordenação cinco. Se  $\tau_5 = 0$ , a geometria quadrática piramidal é confirmada.<sup>69,70</sup> Para o composto **5**, o valor encontrado foi de  $\tau_5 = 0,25$  (171,25(10)-(156,17(12)/60). A presença do ligante orgânico justifica o valor maior que zero, como consequência de interferências estéricas.<sup>69</sup> Além disso, ângulos próximos a 180° como, por exemplo, entre N1–Cu–O3' e N2–Cu–O1 de 156,17(12) e 171,25(10)°, respectivamente, corroboram para a confirmação da geometria. O ângulo entre N1–Cu1–N2 de 81,3(4)° se justifica pela presença do ligante bidentado 2,2'-bipiridina.

Tabela 13 – Valores das distâncias e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**. O desvio padrão está representado entre parênteses.

Distâncias de ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)		Distâncias de ligação de referência (Å)	Ângulos de ligação(°) de referência
Cu1–N1	2,014(8)	N1–Cu1–N2	81,3(4)	2,019	79,84
Cu1–N2	2,007(9)	O1–Cu1–O4	97,7(3)	2,031	–
Se1–O1	1,679(7)	O1–Se1–O2	97,9(4)	1,692	99,79
Se1–O2	1,763(7)	O1–Se1–O3	101,9(3)	1,747	101,36
Se1–O3	1,677(7)	O2–Se1–O3	97,7(4)	1,692	100,93
Cu1–O1	1,971(8)	Se2–O4–Cu1	129,9(2)	1,948	–
Cu1–O4	2,171(9)	O1–Cu1–O3'	92,2(3)	–	95,30
Se2–O4	1,637(7)	Se1–O1–Cu1	115,9(3)	1,679	–
Se2–O5	1,644(6)	N1–Cu–O3'	156,17(12)	1,667	–
Se2–O6	1,782(7)	N2–Cu–O1	171,25(10)	1,747	–

('): 1-x,1-y,-z.

Através da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho<sup>24-26</sup>, elucidaram-se algumas bandas e picos, característicos do composto. Os estiramentos na região do infravermelho de 2360 – 2337 cm<sup>-1</sup> foram atribuídos aos estiramentos do SeOH, enquanto as bandas na região de 907 – 853 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do SeO. A ligação Cu–O é evidenciada pelo aparecimento de estiramentos na região de 287 – 220 cm<sup>-1</sup>. Os resultados foram comparados com compostos já apresentados na literatura como [Mg(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O],<sup>28</sup> [Cu(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MC<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>],<sup>29</sup> e apresentaram valores adequados. As deformações e os estiramentos obtidos são apresentados na Tabela 14. Os espectros de FT-IR e FT-Raman podem ser vistos nos anexos A e B.

Tabela 14 – Faixa de estiramentos e deformações característicos encontrados por meio das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman para o composto 5.

Vibrações	Faixa encontrada (cm <sup>-1</sup> )			
	FT-IR	FT-Raman	FT-IR referência <sup>28,29,62,71</sup>	FT-Raman referência <sup>62,71,72</sup>
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$	3110 – 3033	3012	3120 – 3050	3120 – 3050
$\nu(\text{SeOH})^-$	2360 – 2337	–	2325 – 2190	–
$\nu(\text{C=C/ C=N})$	1600 – 1446	1559 – 1496	1606 – 1454	1606 – 1454
$\nu(\text{C-N})$	1315 – 1250	1323 – 1269	1325 – 1253	1325 – 1253
$\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H})_{\text{Arom}}$	1178 – 1017	1178 – 1032	1179 – 1031	1179 – 1031
$\nu_{\text{s}}\text{Se-O}$	907 – 853	912 – 855	915 – 858	861
$\nu_{\text{as}}\text{Se-O}$	774 – 730	767	733	765
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H})_{\text{Arom}}$	656 – 612	662 – 554	678 – 639	678 – 639
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-C})_{\text{Arom}}$	486 – 418	494	449	449
$\nu(\text{Cu-O})$	288 – 222	282 – 210	292	288
$\nu(\text{Cu-N})$	191 – 128	173 – 145	179 – 165	–

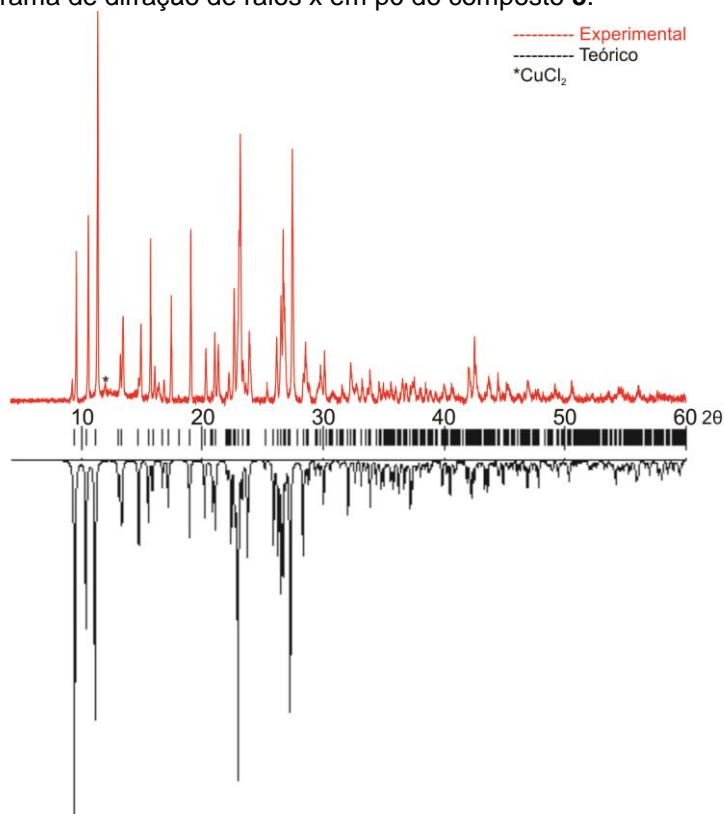
$\nu_{\text{as}}$  = estiramento assimétrico;  $\nu_{\text{s}}$  = estiramento simétrico;  $\delta_{\text{p}}$  = deformação no plano;  $\delta_{\text{fp}}$  = deformação fora do plano.

Através da espectrometria de massas ESI-MS foram observados três picos principais que auxiliam na caracterização do composto 5. Um dos picos foi atribuído ao fragmento [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cu]<sup>+</sup> ([Cu(bipy)]<sup>+</sup>, pico base) que apresentou valores experimental e teórico da razão massa carga ( $m/z$ ) de 218,9986 e 218,9983,

respectivamente. O segundo fragmento é  $[\text{HSeO}_3^- + 2\text{H}^+]^+$ , com valores experimental e teórico de  $(m/z)$  iguais a 130,0130 e 130,9242. O terceiro pico corresponde ao fragmento  $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Se}_4 + \text{H}^+]$  ( $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HSeO}_3)_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{bipy})_2]$ ), que corresponde ao íon molecular do composto **5**, e que apresentou valores experimental e teórico da razão massa carga  $(m/z)$  de 954,6420 e 954,6403 respectivamente. O espectro de massas pode ser visualizado no anexo C.

O difratograma de DRXP para o composto **5** apresenta um pico aparente diferente dos dados teóricos, sinalizado por “\*”, que corresponde ao material de partida  $\text{CuCl}_2$ , comprovado através dos dados teóricos do  $\text{CuCl}_2$  (anexo P). Em função da solubilidade do composto **5** e do  $\text{CuCl}_2$  em água, a separação do material de partida foi dificultada. Entretanto, a quantidade de  $\text{CuCl}_2$  é ínfima, dado os resultados da análise elementar e EDS apresentados. Os demais picos presentes no difratograma condizem com os dados teóricos do composto. O resultado da análise pode ser visualizado na Figura 21.

Figura 21 – Difratograma de difração de raios x em pó do composto **5**.



Fonte: Autoria própria.

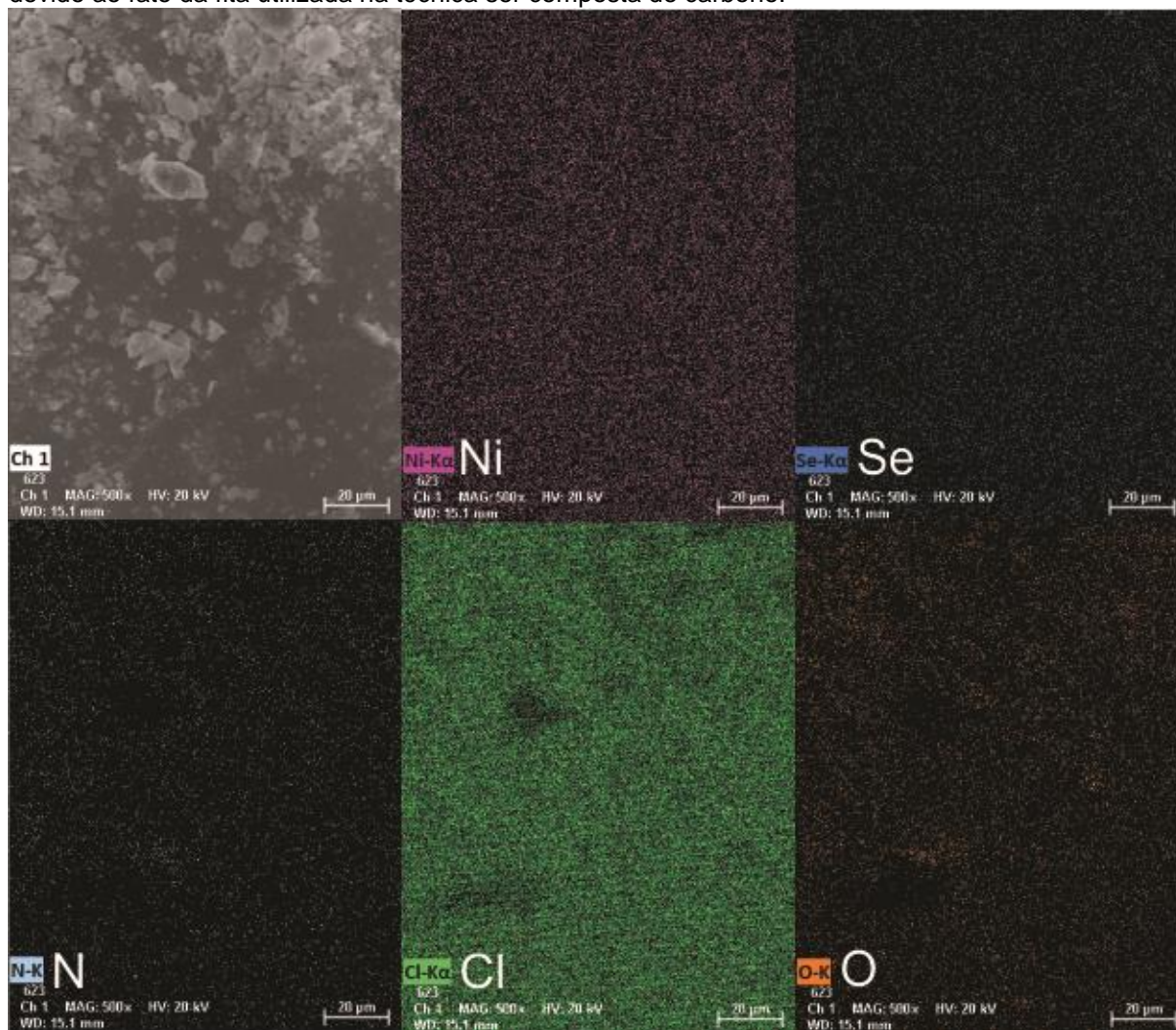
#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

As imagens de MEV realizadas demonstraram que para os compostos **1** a **5**, o tamanho médio das partículas medidas é de 182,41; 433,360; 131,41; 367,52 e 315,05  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As análises demonstraram ainda que o tamanho e formato das partículas são irregulares para todos os compostos, ou seja, há tamanhos e formas distintas na amostra, que pode ser consequência da formação de cristais durante a síntese solvotermal. As imagens de MEV dos compostos podem ser visualizadas no anexo E.

Para os compósitos **1A** a **5A**, o tamanho e formato das partículas são irregulares para todos os compostos, ou seja, há tamanhos e formas distintas na amostra, mostrando que a síntese destes altera forma e tamanho dos cristais. O tamanho médio das partículas medidas é de 66,86; 96,60; 141,82; 67,54 e 53,57  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Pode-se observar no mapeamento elementar para os compósitos uma distribuição uniforme de todos os elementos presentes no composto, bem como a distribuição uniforme do  $\text{TiO}_2$ , demonstrando que a técnica utilizada para o preparo dos compósitos é eficaz. Apenas para o compósito **1A** foi observada a presença de um pequeno aglomerado de Ni e Cl, possivelmente resultante de uma decomposição de parte do composto durante a síntese do compósito. As imagens de MEV e do mapeamento elementar dos compósitos podem ser visualizadas nos anexos F e G.

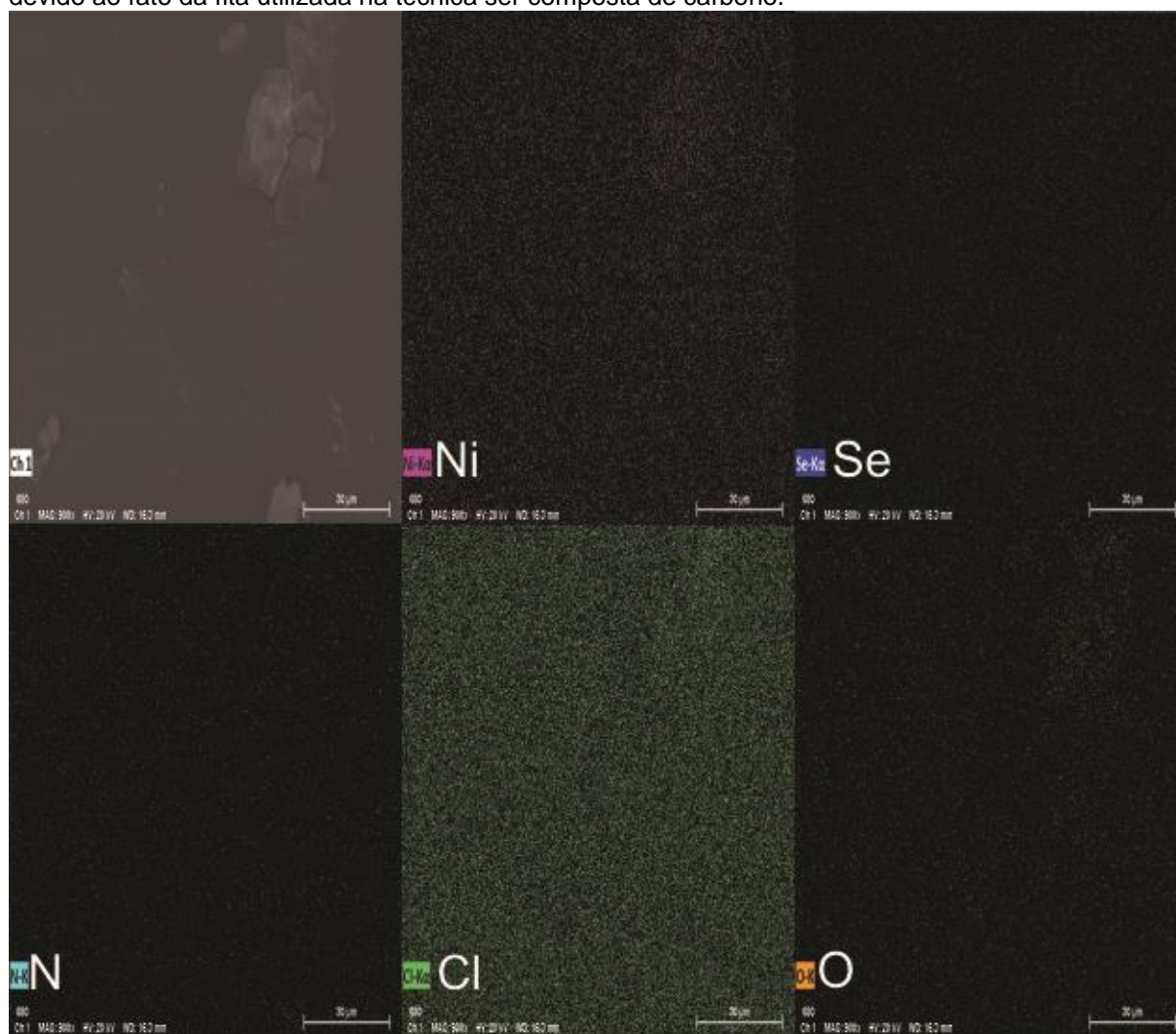
Os espectros de EDS demonstram a presença dos elementos esperados para os compostos **1** a **4**, e para os compósitos **1A** a **4A**. Para o composto **5** há uma pequena presença de Cl, proveniente do material de partida ( $\text{CuCl}_2$ ), que não foi possível separar do material cristalino, pois ambos são solúveis em água, e pela semelhança de cor e forma dos cristais. Os espectros da análise EDS podem ser visualizados nos anexos G e H. O mapeamento elementar feito através da técnica EDS demonstrou que todos os elementos dos compostos **1** a **5** estão distribuídos uniformemente pela superfície cristalina (Figuras 22 a 26).

Figura 22 – Mapeamento elemental para o composto 1. O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono.



Fonte: Autoria própria.

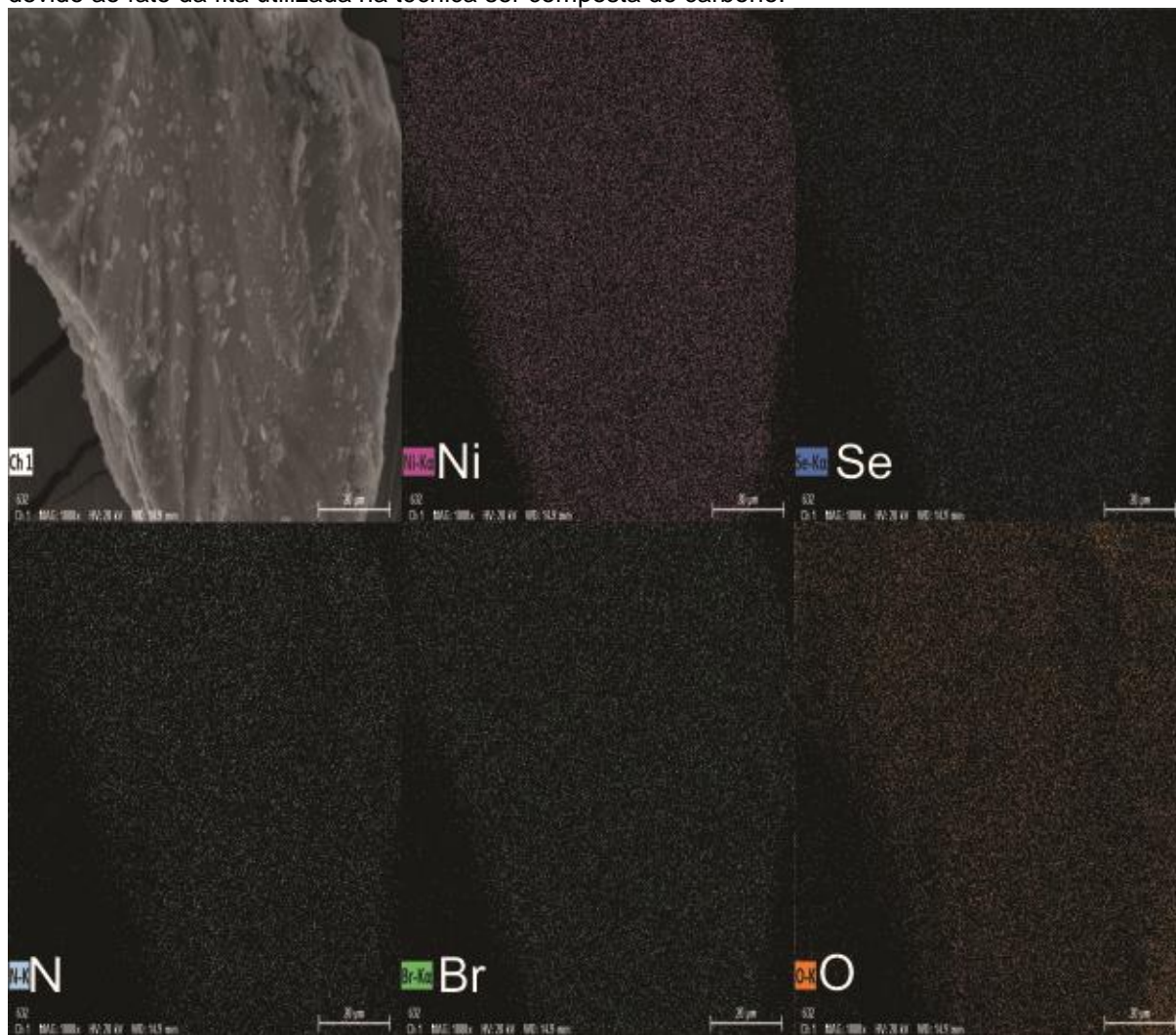
Figura 23 – Mapeamento elemental para o composto **2**. O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono.



Fonte: Autoria própria.

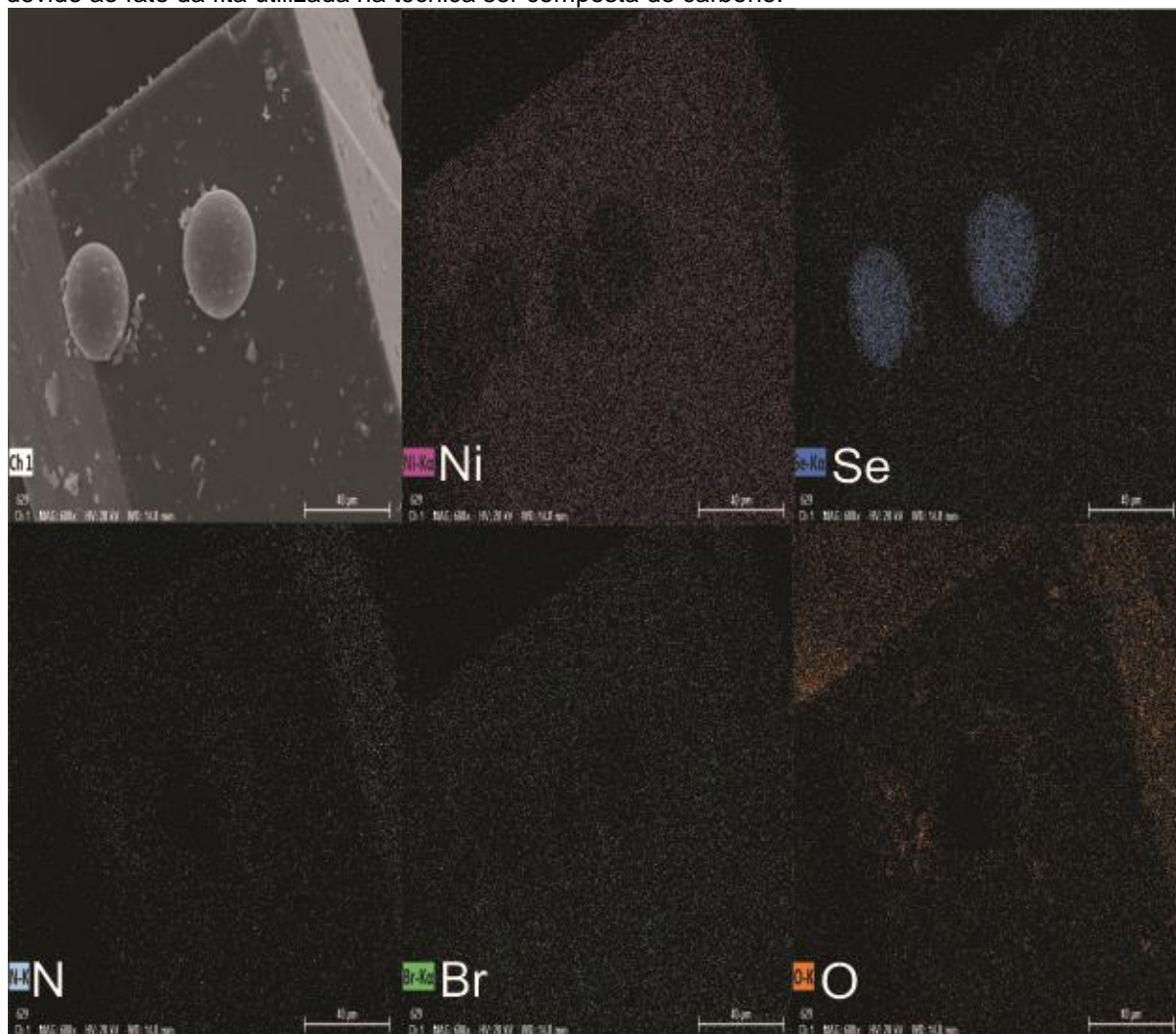


Figura 24 – Mapeamento elemental para o composto 3. O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono.



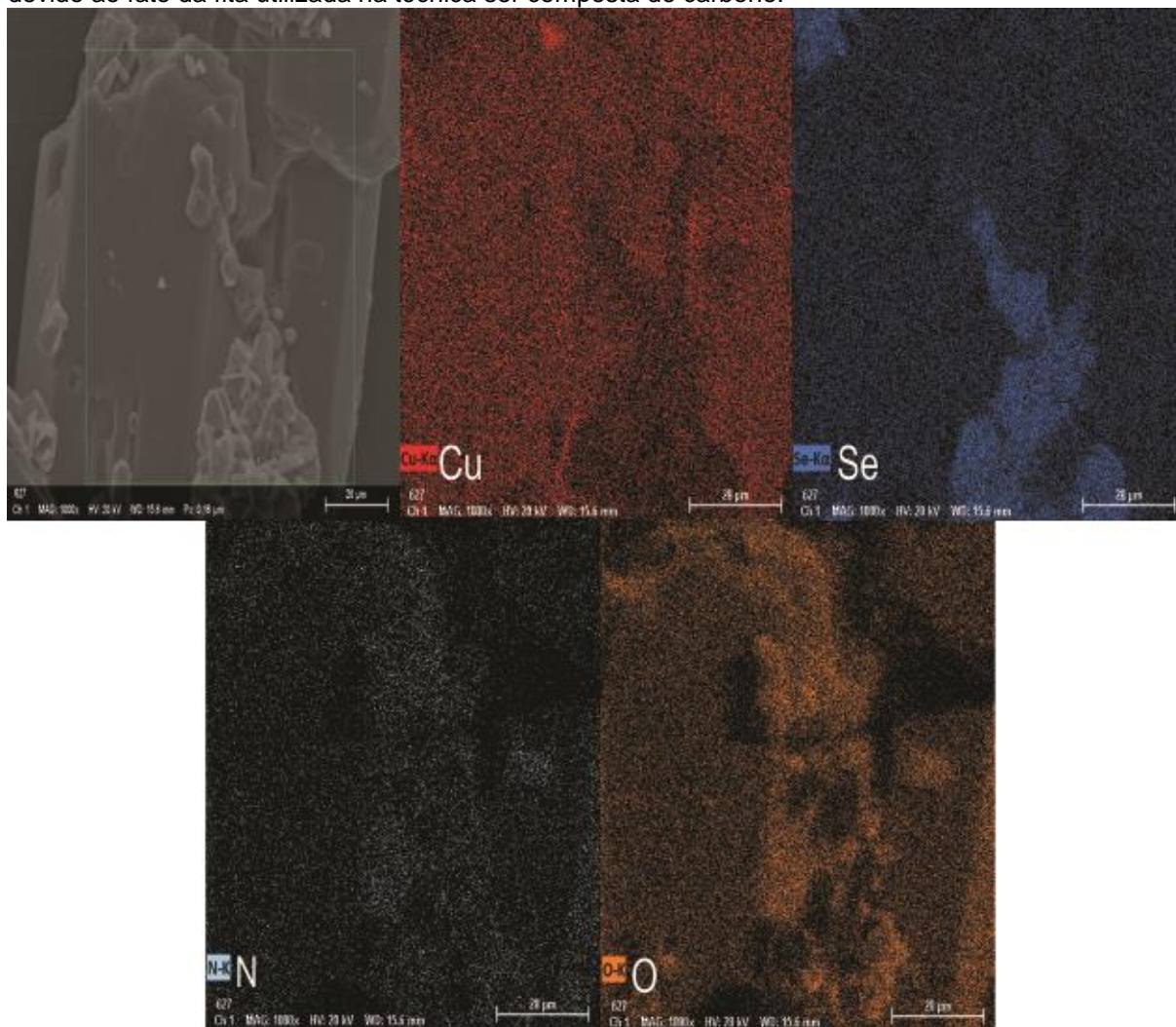
Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Mapeamento elemental para o composto **4**. O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono.



Fonte: Autoria própria.

Figura 26 – Mapeamento elemental para o composto **5**. O mapeamento de carbono (C) foi omitido devido ao fato da fita utilizada na técnica ser composta de carbono.



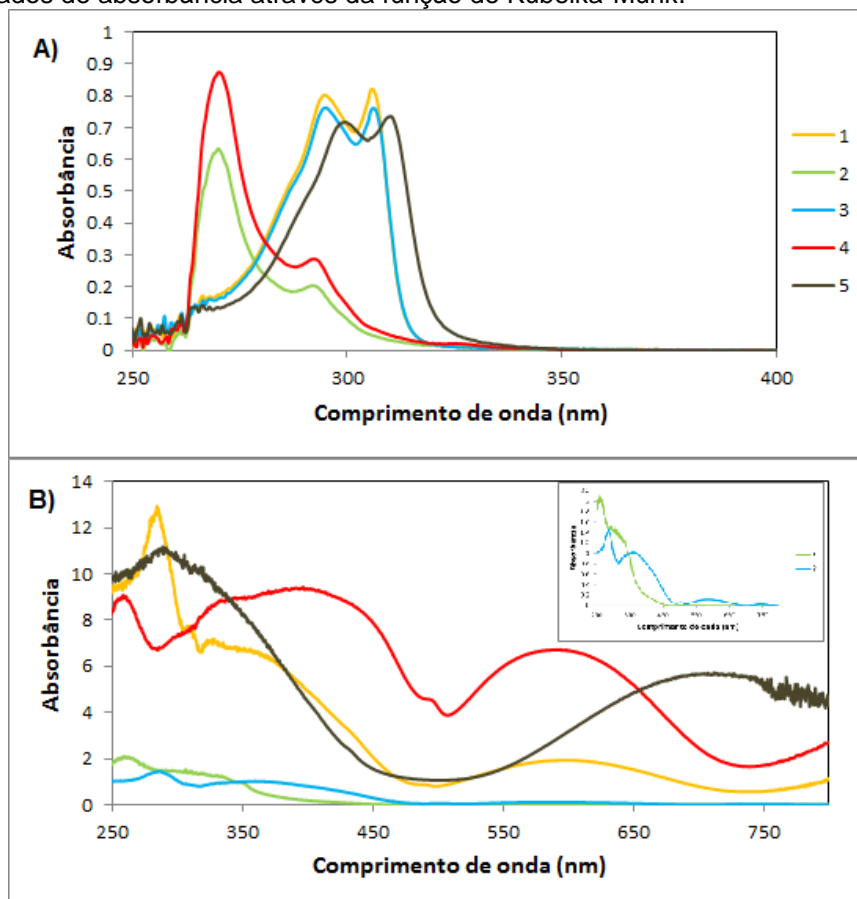
Fonte: Autoria própria.

## 5.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL PARA OS COMPOSTOS **1** a **5**

Para a análise de espectroscopia na região do UV-Vis em solução, os compostos **1** a **5** foram solubilizados em água, em soluções com concentração de  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Os espectros estão apresentados na Figura 27A. A análise de estabilidade dos compostos em solução também foi verificada utilizando a mesma concentração, em um período de 6 horas. Todos os compostos demonstraram ser estáveis durante esse período de tempo. Os espectros podem ser visualizados no anexo J.

Para os compostos **1**, **3** e **5**, as bandas de absorção na região de 290 – 310 nm e de 260 – 300 nm para os compostos **2** e **4**, representam múltiplas transições do tipo  $\pi$ - $\pi^*$ , observado para os anéis aromáticos coordenados<sup>73-75</sup> como a 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina.

Figura 27 – Espectros de absorção na região do UV-vis em solução (A) e sólido (B) para os compostos **1** a **5**. Dados de (B) obtidos através da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância através da função de Kubelka-Munk.<sup>41</sup>



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de absorção na região do UV-vis no estado sólido foram obtidos através da conversão do espectro de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorbância através da função de Kubelka-Munk<sup>18</sup> e estão representados na Figura 27B. As bandas entre 250 – 350 nm representam múltiplas transições do tipo  $\pi$ - $\pi^*$ , observado para anéis os aromáticos coordenados<sup>73,74</sup> 2,2'-bipiridina (compostos **1**, **3** e **5**) e 1,10-fenantrolina (compostos **2** e **4**). Bandas largas na região de 350 – 500 nm pra os compostos **1** a **4** correspondem a transições MLCT (*Metal-Ligand Charge Transfer*), que ocorrem quando o metal está em um baixo estado de oxidação e os ligantes têm baixos níveis de energia dos orbitais  $\pi^*$ -aceptores, como ligantes

aromáticos<sup>75</sup>. As bandas de absorção amplas visíveis na região de 500 – 700 nm (compostos **1** e **4**) e 650 – 800 nm para o composto **5** se devem as transições do tipo *d-d* do níquel(II) e cobre(II).<sup>38,74,76</sup>

O espectro de absorção na região do UV-Vis em estado sólido demonstra, ainda, que os compostos **1** a **5** apresentam absorção na região do visível (400 – 700 nm), o que pode indicar um bom desempenho na fotólise da água utilizando um simulador de luz solar, já que a luz solar apresenta uma faixa de luz visível maior que a faixa correspondente à radiação ultravioleta, como já descrito na seção 3.2.

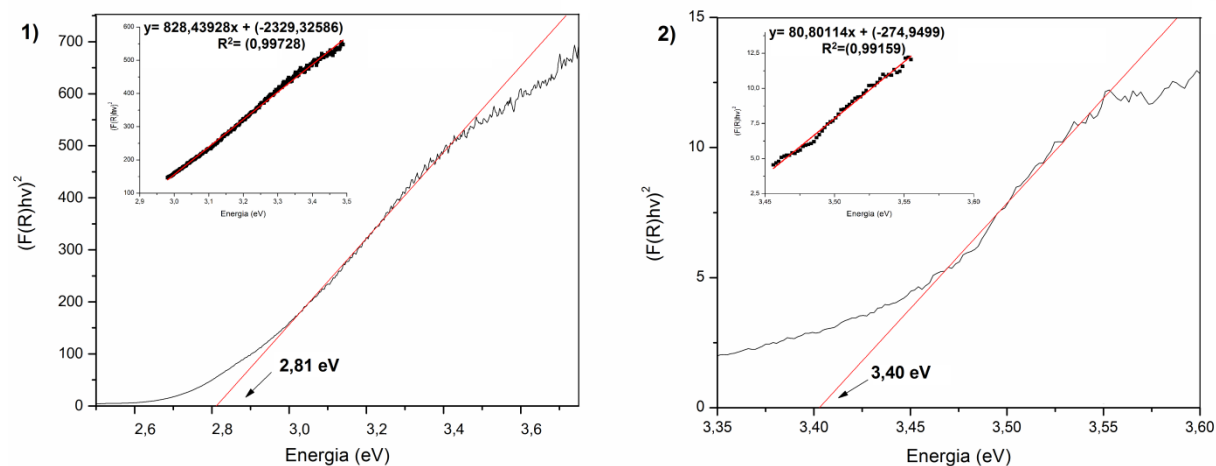
## 5.6 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>(g) A PARTIR DA FOTÓLISE DA ÁGUA

Para estimar o valor da energia do *band gap* óptico ( $E_g$ ) dos compostos, foi utilizada a espectroscopia de reflectância difusa. O *band gap* óptico para os compostos **1** a **5** apresentaram valores de 2,81; 3,40; 2,70; 2,48 e 3,06 eV, respectivamente. O  $E_g$  foi estimado a partir da conversão do espectro de reflectância difusa em dados de absorbância através da função de Kubelka-Munk.<sup>41</sup>

Os valores de *band gap* dos compostos estão de acordo com alguns semicondutores já apresentados na literatura,<sup>38,39</sup> como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e CdS com *band gap* de 3,40, 3,20, 2,70 e 2,25 eV, respectivamente.

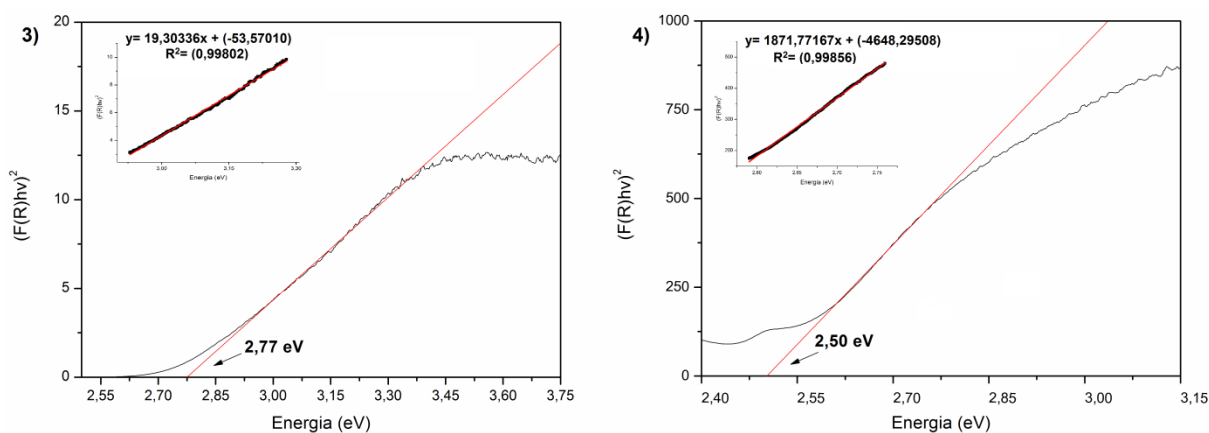
Os *band gap* ópticos estão apresentados nas Figuras 28 a 30 e no anexo M. Os espectros de reflectância difusa estão apresentados no anexo K.

Figura 28 – Espectros de *band gap* ópticos dos compostos **1** e **2**.



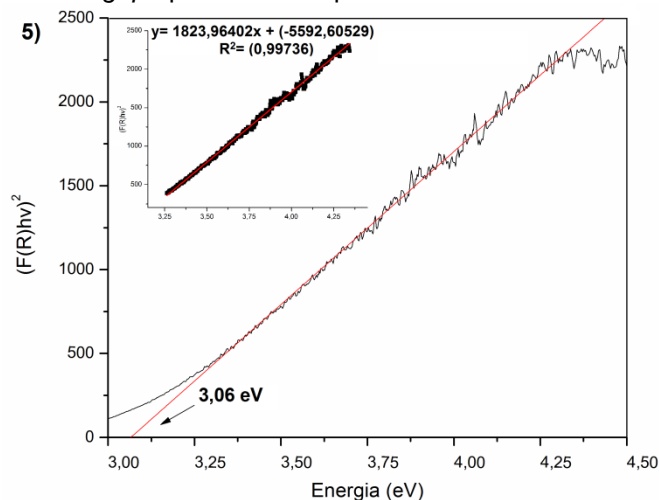
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 – Espectros de *band gap* ópticos dos compostos **3** e **4**.



Fonte: Autoria própria.

Figura 30 – Espectros de *band gap* óptico dos compostos **5**.



Fonte: Autoria própria.

### 5. 6.1 Uma breve discussão dos compósitos 1A a 5A

Além das informações dos compósitos **1A** a **5A** acerca de suas morfologias, tamanho médio das amostras e composição dos mesmos realizada por ESD (seção 5.4), a análise de DRXP também foi realizada (anexo D), e demonstrou picos pouco aparentes. Isso ocorre devido ao tamanho das partículas de pó (quanto menor o tamanho da partícula, menos intensos os picos). Além disso, como há uma mistura entre o composto referente e o  $TiO_2$ , não é possível comparar com os espectros experimental e teórico a fim de caracterizar os compósitos **1A** a **5A**.

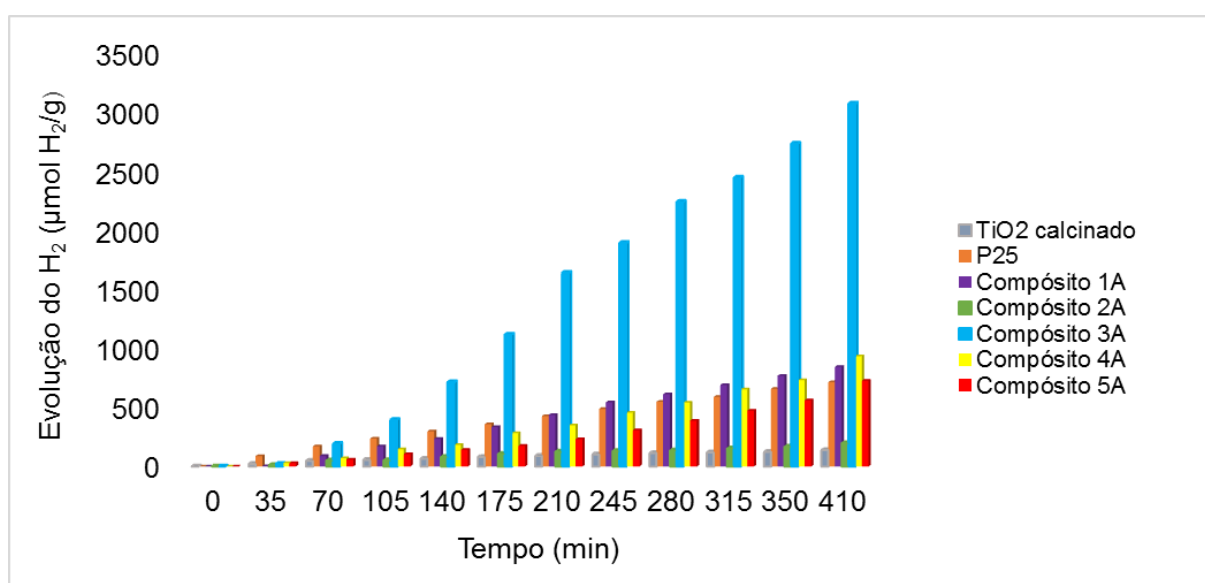
Após a síntese dos compósitos, o valor da energia do  $E_g$  foi determinado novamente. Os valores de  $E_g$  para os compósitos **1A** a **5A** foram de 3,48, 3,44, 3,63, 3,42 e 3,51 eV, respectivamente. O aumento no valor de  $E_g$  em relação aos compostos antes da síntese dos compósitos pode estar relacionado ao fato do valor de  $E_g$  do  $\text{TiO}_2$  ser maior que o dos compostos (3,10 eV para o Degussa P-25, e 3,20 para o  $\text{TiO}_2$ , por exemplo).<sup>38,39,77</sup> Os espectros de *band gap* óptico dos compósitos estão apresentados no anexo N. Os espectros de reflectância difusa dos compósitos estão apresentados no anexo L.

### 5.6.2 Taxa de evolução de $\text{H}_2(\text{g})$ utilizando os fotocatalisadores **1A** a **5A**

A aplicação dos compósitos **1A** a **5A** como fotocatalisadores tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados para produção de  $\text{H}_2(\text{g})$  a partir da fotólise da água utilizando a luz solar.

Os compósitos foram analisados pelo período de 6 horas e 50 minutos. Para comparação da atividade fotocatalítica dos compósitos, foram realizadas as mesmas análises para o  $\text{TiO}_2$  sintetizado do mesmo modo que os compósitos, e também para o DEGUSSA P25 comercial ( $\text{TiO}_2$  21 nm Sigma-Aldrich). A Figura 31 demonstra os resultados da evolução de  $\text{H}_2(\text{g})$  para os compósitos e para os padrões.

Figura 31 – Evolução de  $\text{H}_2(\text{g})$  dos compósitos **1A** a **5A** em comparação com os padrões.



Fonte: Autoria própria.

Através das análises foi possível verificar que os compósitos **1A**, **3A** e **4A** apresentaram uma taxa de evolução de  $H_2(g)$  que supera a produção dos respectivos padrões entre 105 a 280 minutos. O compósito **3A** demonstrou a maior taxa de evolução de hidrogênio dentre os compósitos testados, com 3084,98  $\mu\text{mol}$  de  $H_2(g)$  por grama de compósito em aproximadamente 7 horas de análise. O compósito **2A** demonstrou a menor taxa de evolução de  $H_2(g)$  dentre os compósitos, com uma taxa de evolução inferior ao padrão P25, mas superior ao  $TiO_2$  calcinado a partir de 140 minutos, com o valor de 198,67  $\mu\text{mol}$  de  $H_2(g)$  por grama de compósito em aproximadamente 7 horas de análise. O compósito também **5A** demonstrou uma evolução de  $H_2(g)$  inferior aos demais, equiparando sua eficiência ao padrão P25 somente em 410 min. Os resultados obtidos para os compósitos **2A** e **5A** estão de acordo com os valores de *band gap* obtidos para os compostos, demonstrando sua influência na produção de  $H_2(g)$ . As análises demonstraram que os compostos **1** a **5** atuam como fotossensibilizadores eficientes do  $TiO_2$ .

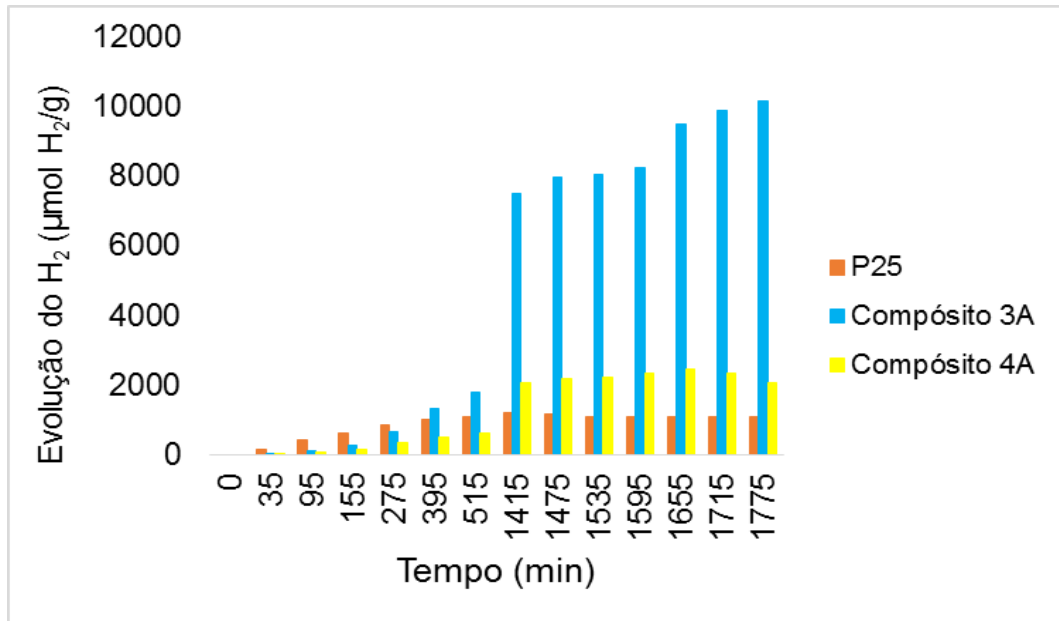
A Figura 32 demonstra os resultados da taxa de evolução de hidrogênio dos compósitos **3A** e **4A** durante o período de aproximadamente 30 horas, que demonstraram ser estáveis durante o período de análise e produziram uma quantidade maior de gás hidrogênio em relação ao padrão P25.

O teste de reciclos realizado para o compósito **3A** é apresentado na Figura 33, e demonstra que o composto é estável e que o perfil de produção de hidrogênio do fotocatalisador é mantido por pelo menos cinco ciclos, uma vez que sua atividade fotocatalítica não diminui num total de 15 horas de irradiação.

Tendo em vista suas respectivas produções de  $H_2(g)$  em relação aos padrões e seus valores de  $E_g$  adequados (entre 1,23 e 3 eV) para a sensibilização do  $TiO_2$ , os compostos **1A**, **3A** e **4A** foram considerados atrativos e promissores para o emprego na produção de  $H_2(g)$  através da fotólise da água utilizando luz solar.

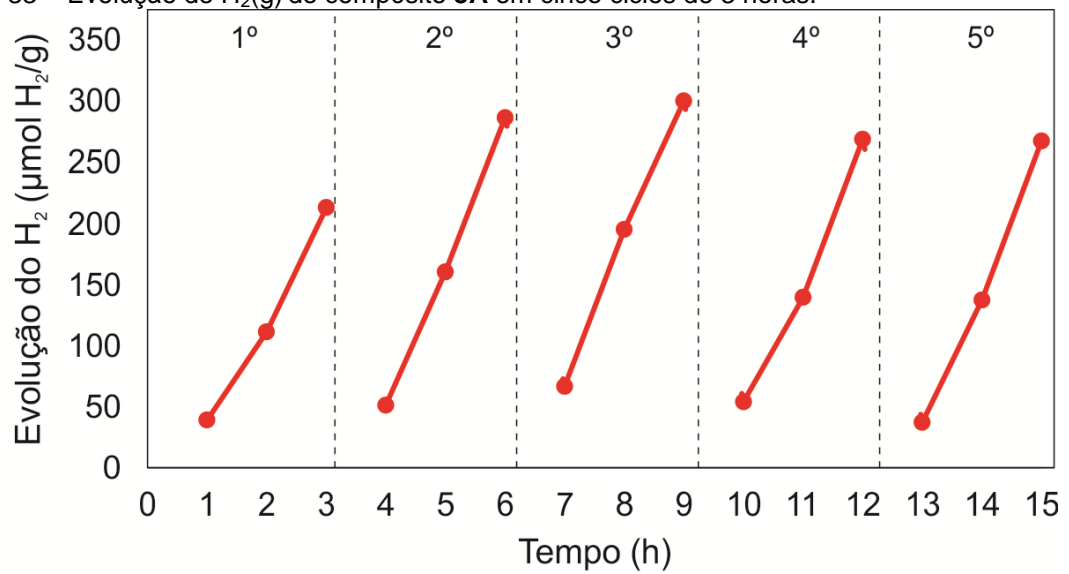


Figura 32 – Evolução de  $H_2(g)$  dos compostos **3A** a **4A** em comparação com o padrão P25 durante aproximadamente 30 horas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Evolução de  $H_2(g)$  do composto **3A** em cinco ciclos de 3 horas.



Fonte: Autoria própria.

## 6. CONCLUSÕES

Análises como espectroscopia Raman e infravermelho corroboraram para a confirmação dos principais estiramentos e deformações presentes nas estruturas, enquanto a espectroscopia na região do ultravioleta e visível permitiu não somente determinar valores de *band gap* dos compostos e compósitos, mas também as transições eletrônicas presentes nos compostos.

Técnicas como EDS e mapeamento elementar viabilizaram uma análise da superfície desses compostos e de seus respectivos compósitos, demonstrando que os métodos para suas sínteses foram adequados e conseguiram uma boa reprodutibilidade dos resultados, possibilitando seus usos na fotocatalise. As análises de MEV permitiram ainda, a visualização da morfologia e tamanho médio das amostras analisadas.

Além disso, a obtenção dos compostos **1** a **4**, onde o ânion dioxo-halogenosselenito é formado, contribuiu para os avanços desta área de pesquisa, tendo em vista que são os primeiros resultados com este ânion em compostos de coordenação de níquel organicamente modelados reportados na literatura, além de sua formação ocorrer através da síntese solvotermal. Por fim, os compósitos **1A** a **5A** foram aplicados como sensibilizadores do TiO<sub>2</sub>, demonstrando uma produção de H<sub>2</sub>(g) satisfatória comparado aos seus respectivos padrões durante o tempo de análise de aproximadamente 7 horas, além dos compósitos **3A** e **4A** apresentarem uma produção de H<sub>2</sub>(g) superior aos padrões durante aproximadamente 29 h e uma alta estabilidade do compósito **3A** frente a cinco ciclos consecutivos de irradiação, mantendo a produção de H<sub>2</sub>(g) praticamente constante.

Sendo assim, conclui-se que o trabalho cumpriu com seu propósito de síntese, caracterização e aplicação de novos compostos contendo oxianions de selênio, como o dioxo-halogenosselenito e o hidrogenosselenito, onde os novos compostos obtidos contribuirão para o aprimoramento da química sintética e aplicada, devido ao uso dos compostos para a produção de H<sub>2</sub>(g) através da fotólise da água utilizando a luz solar.

## 7. PERSPECTIVAS

Como perspectivas para a continuidade deste trabalho e contribuição para esta linha de pesquisa, têm-se como objetivos:

- Sintetizar novos compostos contendo oxianions de selênio com diferentes metais, como cobalto, zinco, ferro, entre outros;
- Sintetizar novos compostos contendo o ânion dioxo-halogenosselenito com diferentes metais, como cobalto, zinco, ferro, entre outros;
- Explorar a modificação do solvente, estequiometria e parâmetros da síntese solvotermal a fim de observar mudanças nas estruturas obtidas;
- Sintetizar novos compostos contendo diferentes centros metálicos na mesma estrutura.

## 8. REFERÊNCIAS

- (1) Jain, M.; Maanju, S.; Singh, R. V. Synthesis, Structural Studies and Some Biological Aspects, Including Nematicidal and Insecticidal Properties, of Organotin(IV) Complexes Formed with Biologically Active Sulfonamide Imine Ligand. *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18* (9), 471–479.
- (2) Diallo, W.; Diop, L.; Molloy, K. C.; Kociok-Köhn, G. X-Ray Structure of  $\text{HSeO}_3\text{SnMe}_2\text{Cl}$ . *Main Gr. Met. Chem.* **2011**, *34* (3–4), 55–56.
- (3) Feng, M. L.; Ye, H. Y.; Mao, J. G. Syntheses, Crystal Structures and Photoluminescence Properties of Three Novel Organically Bonded Indium Selenates or Selenites. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180* (9), 2471–2477.
- (4) Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Gomes, M. A. B.; *Química Inorgânica*, 3rd ed.; Bookman: São Paulo, **1999**.
- (5) Cheetham, A. K.; Férey, G.; Loiseau, T. Open-Framework Inorganic Materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1999**, *38* (22), 3268–3292.
- (6) Neeraj, S.; Natarajan, S. Three-Dimensional Zinc Phosphates with Open Architectures. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (9), 2753–2762.
- (7) Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Neeraj, S. Building Open-Framework Metal Phosphates from Amine Phosphates and a Monomeric Four-Membered Ring Phosphate. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152* (1), 302–321.
- (8) Millero, F. J.; Santana-Casiano, J. M.; González-Dávila, M. The Formation of Cu(II) Complexes with Carbonate and Bicarbonate Ions in  $\text{NaClO}_4$  Solutions. *J. Solution Chem.* **2010**, *39* (4), 543–558.
- (9) Refat, M. S.; Teleb, S. M.; Sadeek, S. A. A Novel Method for Preparation of Cobalt(II) and Lead(II) Carbonates. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2004**, *60* (12), 2803–2805.
- (10) Pasha, I.; Choudhury, A.; Rao, C. N. R. An Organically Templated Open-Framework Cadmium Selenite. *Solid State Sci.* **2003**, *5* (1), 257–262.
- (11) Di, Y. Y.; Gao, S. L.; Li, L. W.; Tan, Z. C. Thermochemistry on the Coordination Compounds of Zinc Sulphate with Several L- $\alpha$ -Amino Acids. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38* (7), 884–888.
- (12) Rabbani, F.; Svengren, H.; Zimmermann, I.; Hu, S.; Laine, T.; Hao, W.; Åkermark, B.; Åkermark, T.; Johnsson, M. Cobalt Selenium Oxohalides: Catalysts for Water Oxidation. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (10), 3984–3989.
- (13) De, G.; Li, Y.; Huang, R.; Wang, E.; Yuan, M.; Hu, C.; Xu, L. A New 2-D Selenic Vanadate Network Decorated by a Coordination Complex Fragment:  $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{V}_3\text{Se}_3\text{O}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6* (8), 1091–1095.
- (14) Ribeiro, H. S. A. D. S. *Desenvolvimento de novos catalisadores para geração de hidrogênio pela fotólise da água (Monografia)*. Campo dos Goytacazes, 2013.

- (15) Marques, F. C.; Stumbo, A. M.; Canela, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. *Quim. Nova*, **2017**, *40* (5), 561–571.
- (16) Maeda, K. Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles: History and Recent Developments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2011**, *12* (4), 237–268.
- (17) Harrison, W. T. A.; Phillips, M. L. F.; Stanchfield, J.; Nenoff, T. M. (CN<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>[Zn<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]: The First Organically Templated Selenite. **2000**, No. 21, 3808–3810.
- (18) Lunardi, A.; Nunes Cechin, C.; Lang, E. S.; Cargnelutti, R.; Ramirez Pineda, N.; Piquini, P. C.; Burrow, R. A.; Santos dos Santos, S.; Bortolotto, T.; Tirloni, B. Organically Templated Zinc Selenite Compounds: Synthesis, Structural Chemistry and DFT Calculations. *New J. Chem.* **2020**, *44* (17), 6699–6703.
- (19) Hagrman, P. J.; Hagrman, D.; Zubieta, J. *Organic-Inorganic Hybrid Materials: From “simple” Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides*; 1999; Vol. 38.
- (20) Aliofkhaezai, M. *Handbook of Nanoparticles*; 2015.
- (21) Shaikh, S. F.; Ubaidullah, M.; Mane, R. S.; Al-Enizi, A. M. *Types, Synthesis Methods and Applications of Ferrites*; Elsevier Inc., 2020.
- (22) Valkonen, J. Crystal Structures, and Thermal Behavior of Calcium Hydrogenselenite Dicalcium Diselenite Bis (Hydrogenselenite), Ca<sub>2</sub>(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). **1986**, *369*, 363–369.
- (23) Milne, J.; Lahaie, P. Raman Spectra of Haloselenate(IV) Ions-the SeO<sub>2</sub>Br<sup>-</sup> Anion. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1983**, *39* (6), 555–557.
- (24) LaHAIE, P.; Milne, J. Chloro and Oxochloro Anions of Selenium(IV). *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (3), 632–637.
- (25) Badawi, H. M.; Förner, W.; Seddigi, Z. S. Theoretical Potential Scans and Vibrational Spectra of Vinyl Selenonyl Halides CH<sub>2</sub>=CH-SeO<sub>2</sub>X (X Is F, Cl and Br). *J. Mol. Model.* **2004**, *10* (4), 250–258.
- (26) Skyes, A. G. *Advances in inorganic chemistry*, 1st ed.; Academic Press, **1990**.
- (27) Feldmann, C.; Jansen, M. Über Die Kristallstrukturen Der Monofluoroselenite MSeO<sub>2</sub>F (M = K, Rb, Cs). *Chem. Ber.* **1994**, *127* (11), 2173–2176.
- (28) Mička, Z.; Němec, I.; Vojtíšek, P.; Ondráček, J. Crystal Structure and Infrared Absorption Spectra of Magnesium(II) Hydrogen Selenite Tetrahydrate, Mg(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O. *J. Solid State Chem.* **1996**, *122* (2), 338–342.
- (29) Lafront, A. M.; Trombe, J. C.; Bonvoisin, J. “Layered Hydrogenselenites” II. Synthesis, Structure Studies and Magnetic Properties of a Novel Series of Bimetallic Hydrogenselenites: [Cu(HSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], M(II) = Mn, Co, Ni, Cu, Zn. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *238* (1–2), 15–22.

- (30) Delferro, M.; Graiff, C.; Marchiò, L.; Elviri, L.; Mazzani, M.; Riccò, M.; Predieri, G. Synthesis, Structural Characterization, and Magnetic Properties of the Heteroleptic Dinuclear Nickel Selenite Complex  $[\{Ni(TMEDA)SeO_3\}_2]$ . *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3 (22), 3327–3333.
- (31) Sousa-Pedrares, A.; Duran, M. L.; Garcia-Vazquez, J. A.; Romero, J.; Sousa, A.; Real, J. A. Synthesis and X-Ray Structures of a Series of Heteroleptic Selenites of Copper. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (9), 4031–4043.
- (32) Yan, M.; Chen, S.; Zhang, R. F.; Li, Q. L.; Zhang, S. L.; Ma, C. L. Syntheses, Structures of Mn(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Coordination Complexes Based on 3,4,5-Trifluorobenzeneseleninic Acid and N-Donor Ligands. *J. Coord. Chem.* **2019**, 72 (15), 2489–2498.
- (33) Li, Z.; Jin, D.; Wang, Z. Synthesis of Step-Scheme In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / CdSe Nanocomposites Photocatalysts for Hydrogen Production. *Compos. Commun.* **2021**, 24 (January), 100618.
- (34) Han, J.; Dai, F.; Liu, Y.; Zhao, R.; Wang, L.; Feng, S. Synthesis of CdSe/SrTiO<sub>3</sub> Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production Activity. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 467–468 (August 2018), 1033–1039.
- (35) Hisatomi, T.; Domen, K. Reaction Systems for Solar Hydrogen Production via Water Splitting with Particulate Semiconductor Photocatalysts. *Nat. Catal.* **2019**, 2 (5), 387–399.
- (36) Yuan, Y. J.; Chen, D.; Yu, Z. T.; Zou, Z. G. Cadmium Sulfide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (25), 11606–11630.
- (37) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238 (5358), 37–38.
- (38) Bueno, R. T.; Lopes, O. F.; Carvalho, K. T. G.; Ribeiro, C.; Mourão, H. A. J. L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **2019**, 42 (6), 661–675.
- (39) Baccaro, A.; Gutz, I. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. *Quim. Nova* **2017**, 41 (3), 326–339.
- (40) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Third ed.; Pergamon Press: Grã Bretanha, **1988**.
- (41) Tirloni, B.; Lang, E. S.; De Oliveira, G. M.; Piquini, P.; Hörner, M. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Characteristics of  $[Pd_2Hg_4Cl_6\{Te(DMB)\}_6] \cdot 2DMF$ ,  $[HgClTe(DMB)]_4$ , and the Ring-Forming Cluster  $[Pd_{12}(TePh)_{24}] \cdot 2DMF$ . *New J. Chem.* **2014**, 38 (6), 2394–2399. .
- (42) Murphy, A. B. Band-Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Semiconductor Films, and Application to Photoelectrochemical Water-Splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91 (14), 1326–1337.

- (43) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817.
- (44) Jubu, P. R.; Yam, F. K.; Igba, V. M.; Beh, K. P. Tauc-Plot Scale and Extrapolation Effect on Bandgap Estimation from UV–Vis–NIR Data – A Case Study of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* **2020**, *290* (July), 121576.
- (45) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71* (1), 3–8.
- (46) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (Md), 3–8.
- (47) Pennington, W. T. DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System . *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (5), 1028–1029.
- (48) Blanchard, A. A.; Phelan, J. W.; Davis, A. R. *Synthetic Inorganic Chemistry: A Course of Laboratory and Classroom Study for First Year College Students*, 5th ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, 1936.
- (49) Wu, J. C. S.; Chen, C. H. A Visible-Light Response Vanadium-Doped Titania Nanocatalyst by Sol-Gel Method. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, *163* (3), 509–515.
- (50) Mello, M. D. A.; Rodrigues, J. F.; Salgueiro Soares, T. A.; Silva, G. M. D. M. E.; Piquini, P. C.; Tirloni, B.; MacHado, G.; Lang, E. S. Synthesis and Characterisation of [Cu<sub>4</sub>In(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SePh( $\mu$ -SePh)<sub>3</sub>(M<sub>3</sub>-SePh)<sub>3</sub>], and Its Application as a Precursor of a Sensitizer for a Photocatalyst. *New J. Chem.* **2019**, *43* (35), 14196–14201.
- (51) Batsanov, S. S. Van Der Waals Radii of Elements. *Inorg. Mater.* **2001**, *37* (9), 871–885.
- (52) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. Covalent Radii Revisited. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2008**, No. 21, 2832–2838. <https://doi.org/10.1039/b801115j>.
- (53) Calderazzo, F.; D’Attoma, M.; Marchetti, F.; Pampaloni, G. Reactivity of SeOCl<sub>2</sub> with Titanium and Zirconium Tetrachlorides. the Unexpected Formation of a  $\mu$ -Oxo-Bridged Titanium(Iv) Derivative. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, *4* (15), 2497–2498.
- (54) Liu, H.; Liu, L.-P.; Zhong, B.-H. Crystal Structure of Monoaquobis (1,10-Phenanthroline)Nickel(II) Chloride. *Anal. Sci.* **2004**, *20* (li), 63–64.
- (55) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Application*, 6th ed.; Wiley: New Jersey, **2009**.
- (56) Reiher, M.; Brehm, G.; Schneider, S. Assignment of Vibrational Spectra of 1,10-Phenanthroline by Comparison with Frequencies and Raman Intensities from Density Functional Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (5), 734–742.

- (57) Colthup, N.; Daly, L.; Wiberley, S. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; Academic Press: New York, 1990.
- (58) Falk, M.; Giguère, P. A. Infrared Spectra and Structure of Selenious Acid. *Can. J. Chem.* **1958**, *36* (12), 1680–1685.
- (59) Xiao, D.; An, H.; Wang, E.; Sun, C.; Xu, L. Structural Effects of Lone-Pair Electrons: A Novel Three-Dimensional, Open-Framework Metal Selenite Constructed from {CoSeO<sub>3</sub>}<sub>n</sub> Double Helical Chains Linked via Ethylenediamine Pillars. *J. Coord. Chem.* **2006**, *59* (4), 395–402.
- (60) Larrañaga, A.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Olazcuaga, R.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties of Mn<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, *18* (5), 3447–3453.
- (61) Anderson, A.; Sanders, A.; Smith, W. Raman Spectra of Selenium Dioxide at Low Temperatures. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31* (5), 403–406.
- (62) Strucl, J. S.; Walter, J. L. Infrared and Raman Spectra of Heterocyclic Compounds-III. The Infrared Studies and Normal Vibrations of 2,2'-Bipyridine. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1971**, *27* (2), 209–221. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80027-2](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80027-2).
- (63) Preti, C.; Tosi, G.; Filippo, D. De; Verani, G. Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes with Nitrogen, Sulfur, and Selenium Containing Heterocyclic Ligands. *Can. J. Chem.* **1974**, *52* (11), 2021–2028. <https://doi.org/10.1139/v74-292>.
- (64) Qian, C.; Kong, F.; Mao, J. G. Syntheses, Structures and Characterizations of Three Novel Vanadium Selenites with Organically Bonded Copper/Nickel Complex. *J. Solid State Chem.* **2016**, *238*, 1–8.
- (65) Milne, J. Haloselenate(IV) Formation and Selenous Acid Dissociation Equilibria in Hydrochloric and Hydrofluoric Acids. *Can. J. Chem.* **1987**, *65* (2), 316–321. <https://doi.org/10.1139/v87-053>.
- (66) Olin, Å.; Noläng, B.; Öhman, L.; Osadchii, E.; Rosén, E. Chemical Thermodynamics Volume 7: Chemical Thermodynamics of Selenium. *Chem. Thermodyn.* **2005**, *7*, 851.
- (67) Naktode, K.; Kundu, A.; Saha, S.; Nayek, H. P.; Panda, T. K. Nickel(II) Complexes Having Imidazol-2-ylidene-N'-Phenylurea Ligand in the Coordination Sphere - Syntheses and Solid State Structures. *J. Chem. Sci.* **2015**, *127* (8), 1397–1404.
- (68) Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Química Inorgânica Básica*, 5th ed.; Pearson Education do Brasil: São Paulo, 2014.
- (69) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijn, J. van; Verschoor, G. C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans* **1984**, *7* (1), 1349–1356.



- (70) Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P. Structural Variation in Copper(i) Complexes with Pyridylmethylamide Ligands: Structural Analysis with a New Four-Coordinate Geometry Index, T4. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2007**, No. 9, 955–964.
- (71) Loukil, M. The Characterization of a Newly Layered Bimetallic Hydrogen Selenite Copper-Selenium: Synthesis and Structure. *Chalcogen Chem.* **2019**, 2.
- (72) Němec, I.; Matulková, I.; Krumbe, W.; Andersen, L.; Císařová, I.; Kroupa, J.; Němec, P.; Bohatý, L.; Becker, P. Linear and Nonlinear Optical Properties, Pyroelectricity and Vibrational Spectroscopy of Polar Guanidinium Hydrogen Phosphite,  $\text{GuH}_2\text{PO}_3$ , and Hydrogen Selenite,  $\text{GuHSeO}_3$ . *Opt. Mater. (Amst.)* **2021**, 111 (December 2020)
- (73) Xu, S.; Smith, J. E. T.; Weber, J. M. UV Spectra of Tris(2,2'-Bipyridine)-M(II) Complex Ions in Vacuo (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (22), 11937–11943.
- (74) Singh, Y. P.; Patel, R. N.; Singh, Y.; Butcher, R. J.; Vishakarma, P. K.; Singh, R. K. B. Structure and Antioxidant Superoxide Dismutase Activity of Copper(II) Hydrazone Complexes. *Polyhedron* **2017**, 122 (li), 1–15.
- (75) Xu, S.; Smith, J. E. T.; Gozem, S.; Krylov, A. I.; Weber, J. M. Electronic Spectra of Tris(2,2'-Bipyridine)-M(II) Complex Ions in Vacuo (M = Fe and Os). *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (12), 7029–7037.
- (76) Rashad, M. M.; Hassan, A. M.; Nassar, A. M.; Ibrahim, N. M.; Mourtada, A. A New Nano-Structured Ni(II) Schiff Base Complex: Synthesis, Characterization, Optical Band Gaps, and Biological Activity. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2014**, 117 (2), 877–890.
- (77) Nagaveni, K.; Hegde, M. S.; Ravishankar, N.; Subbanna, G. N.; Madras, G. Synthesis and Structure of Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity. *Langmuir* **2004**, 20 (7), 2900–2907.

## 9. ANEXOS

### ANEXO A — ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS 1 A 5.

Figura A1 - Espectro de infravermelho do composto 1.

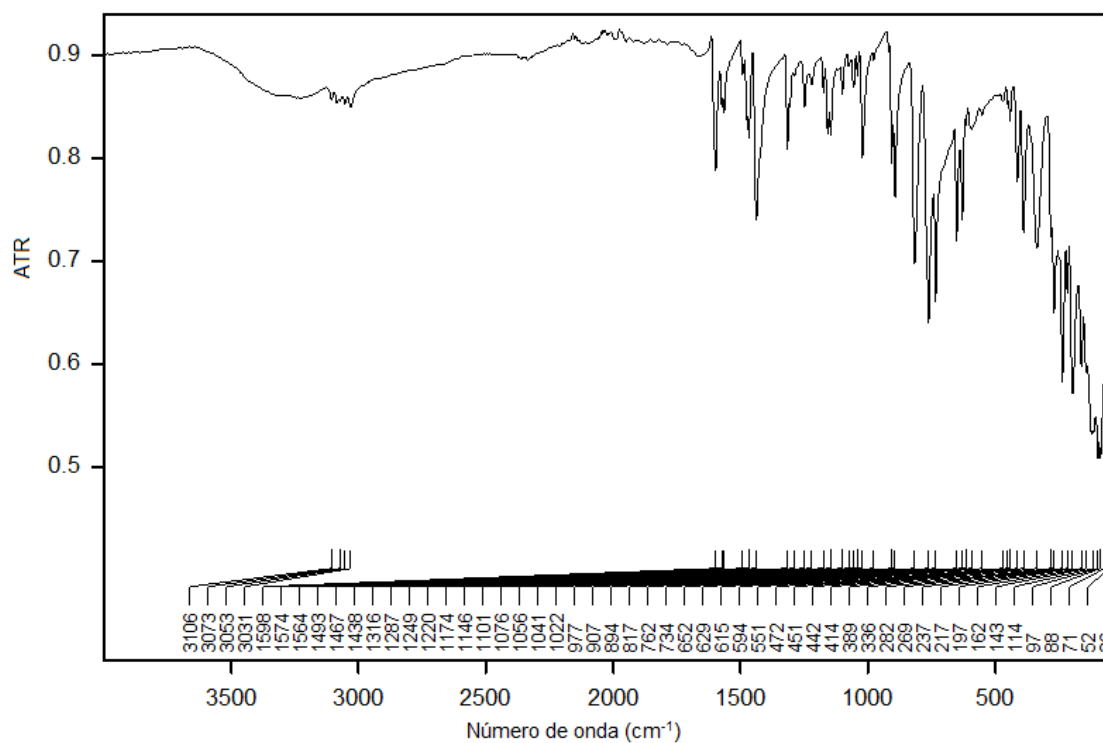


Figura A2 - Espectro de infravermelho do composto 2.

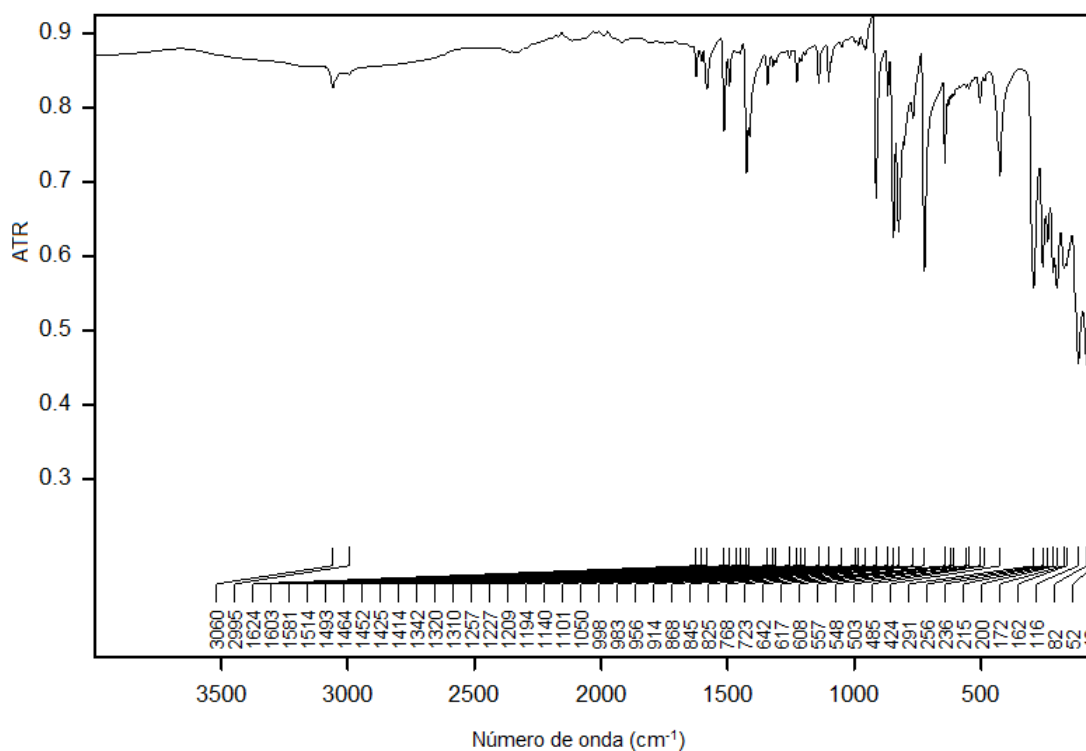


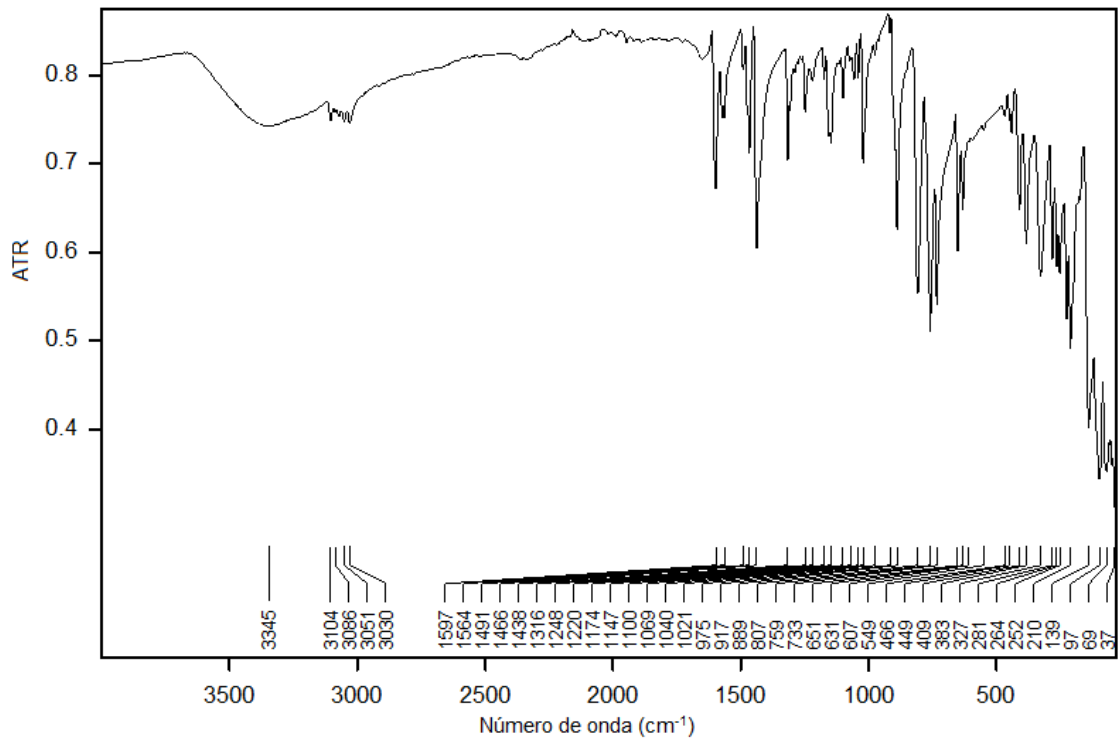
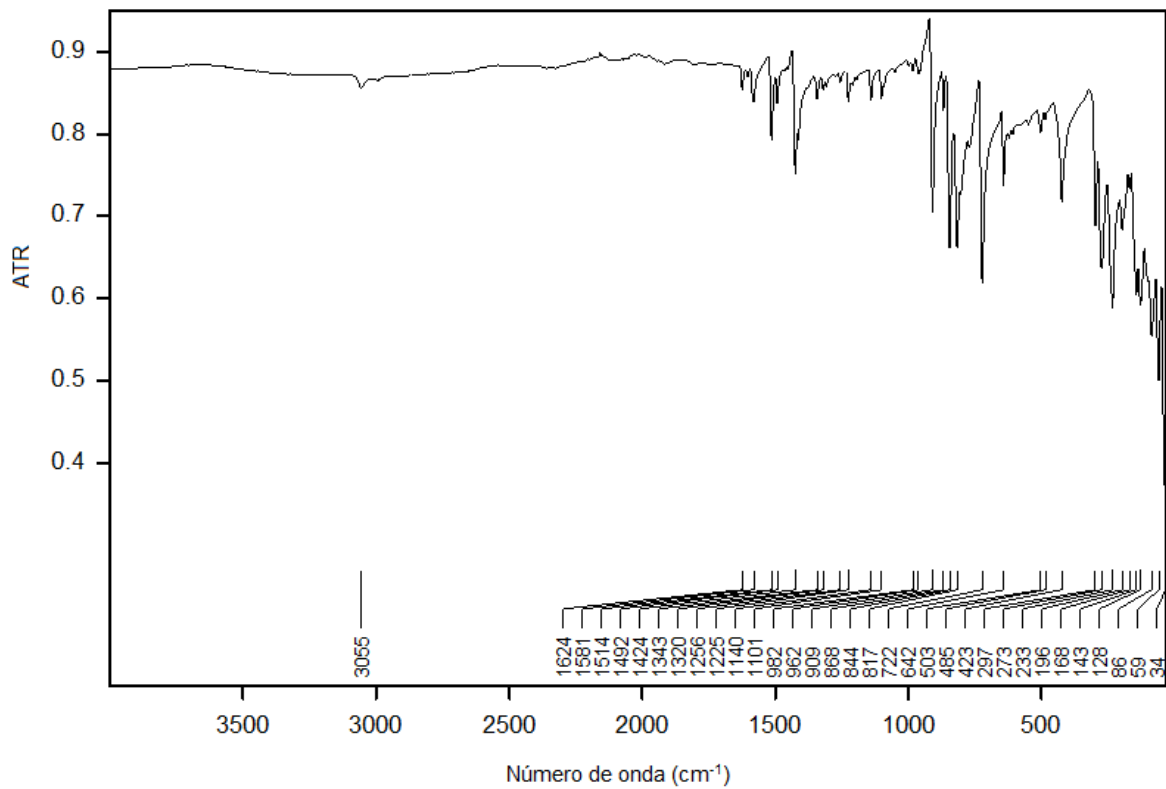
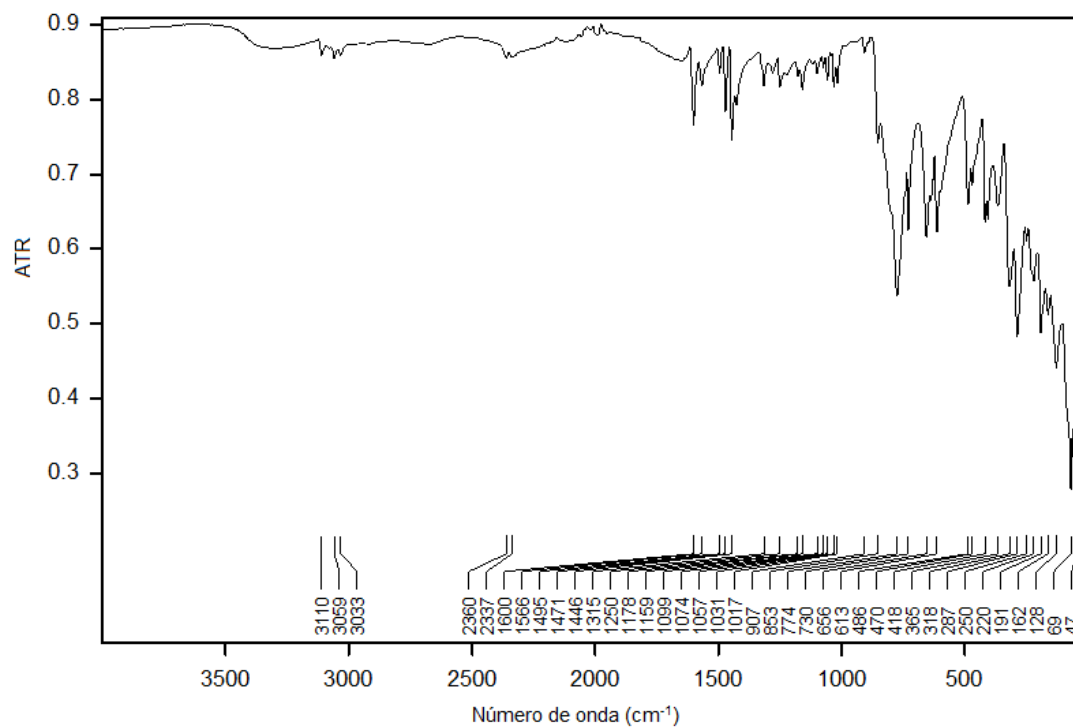
Figura A3 - Espectro de infravermelho do composto **3**.Figura A4 - Espectro de infravermelho do composto **4**.

Figura A5 - Espectro de infravermelho do composto **5**.

**ANEXO B – ESPECTROS RAMAN DOS COMPOSTOS 1 A 5.**

Figura B1 - Espectro Raman do composto 1.

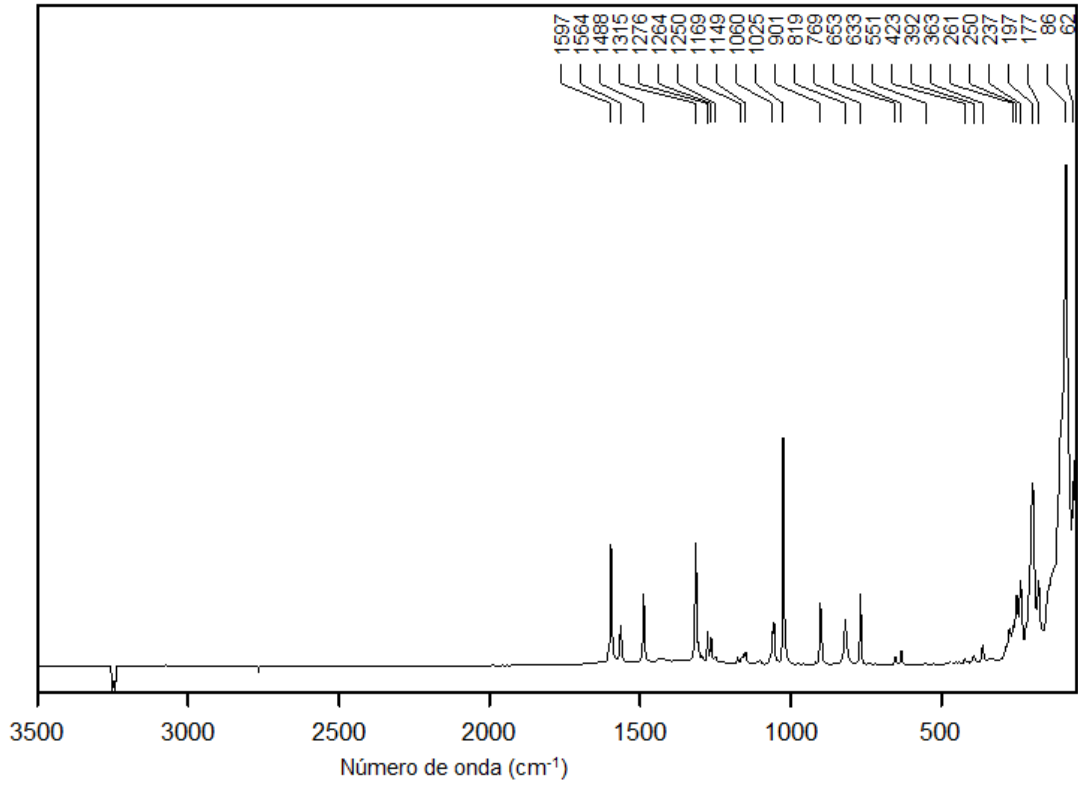


Figura B2 - Espectro Raman do composto 2.

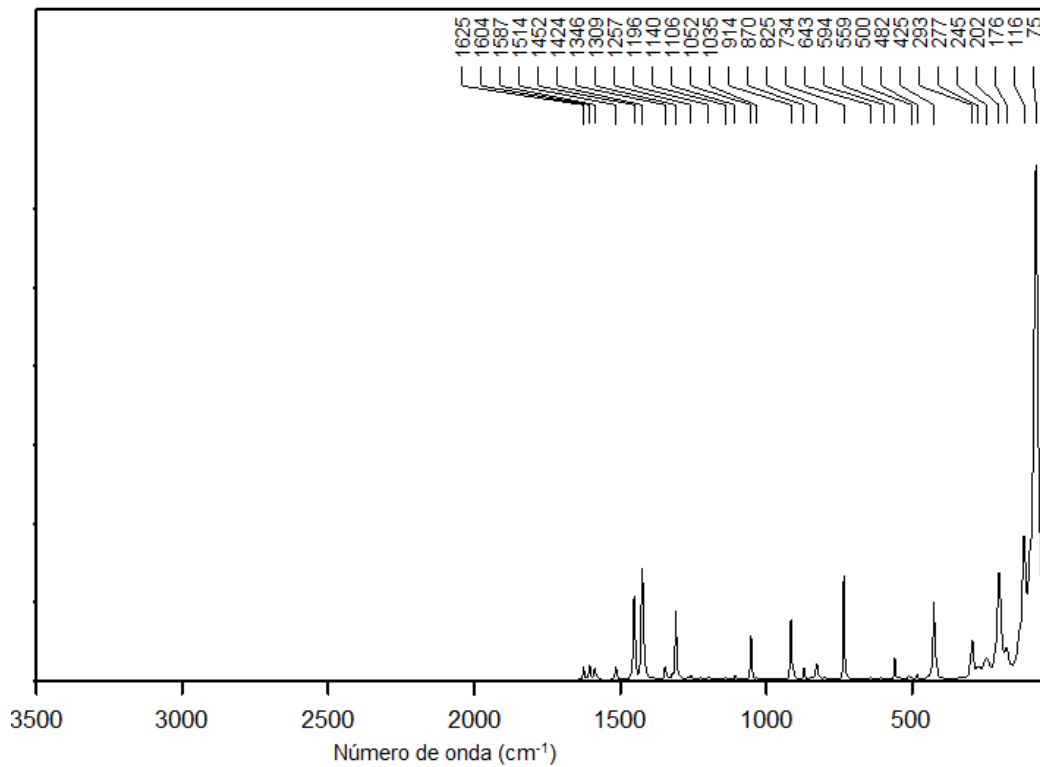


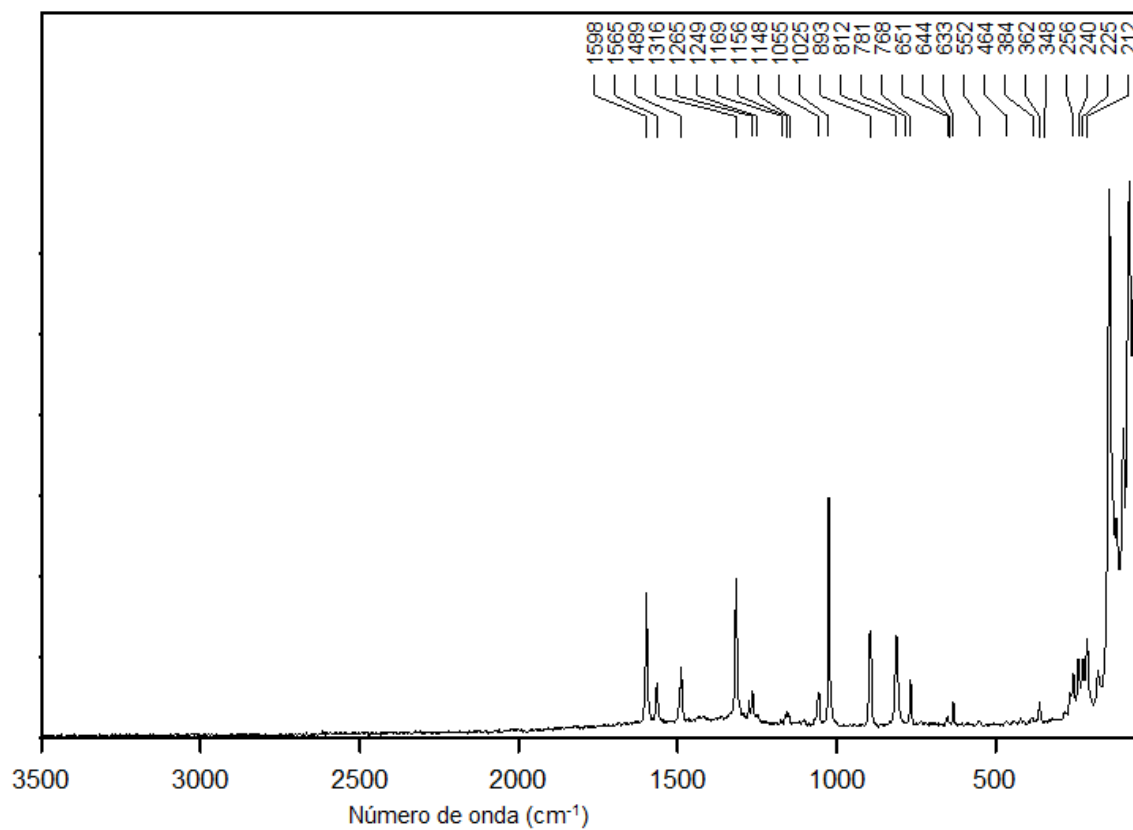
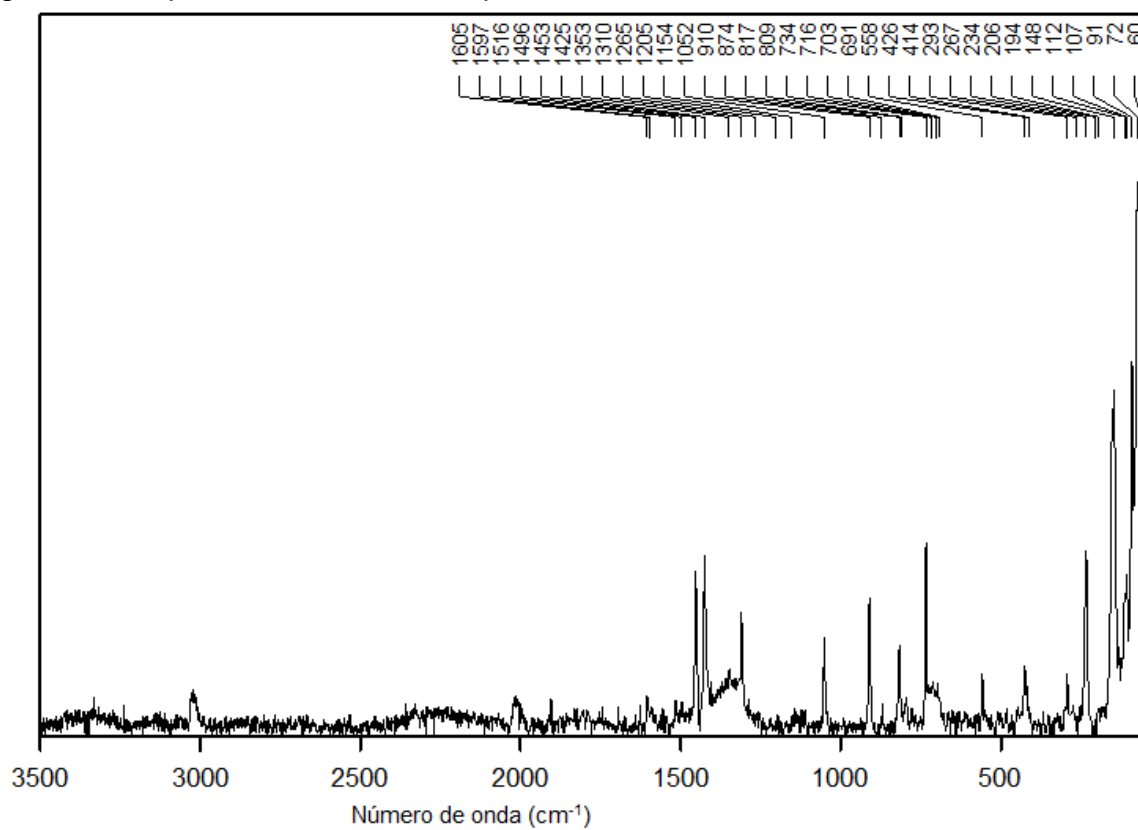
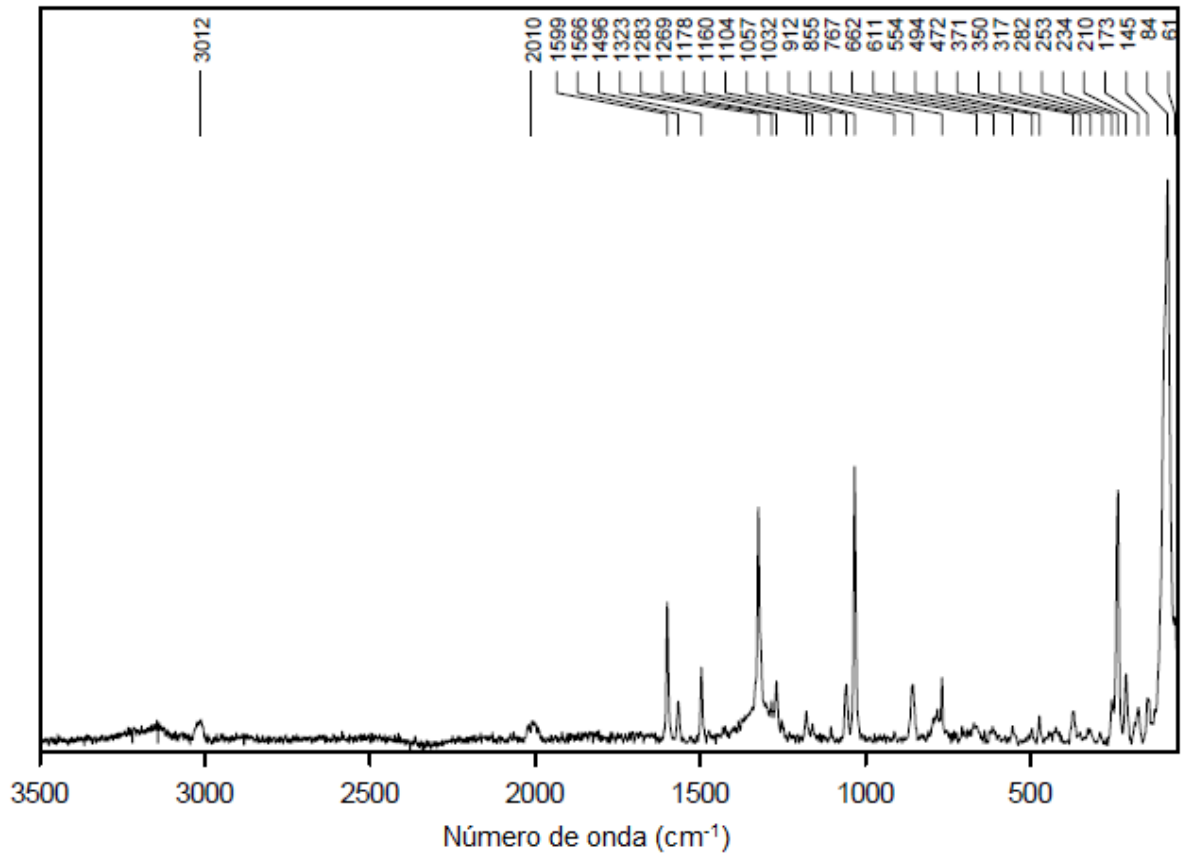
Figura B3 - Espectro Raman do composto **3**.Figura B4- Espectro Raman do composto **4**.

Figura B5- Espectro Raman do composto 5.



## ANEXO C — ESPECTROS DE MASSAS DOS COMPOSTOS 1 A 5.

Figura C1 - Espectro de massas do composto **1**, no modo positivo.

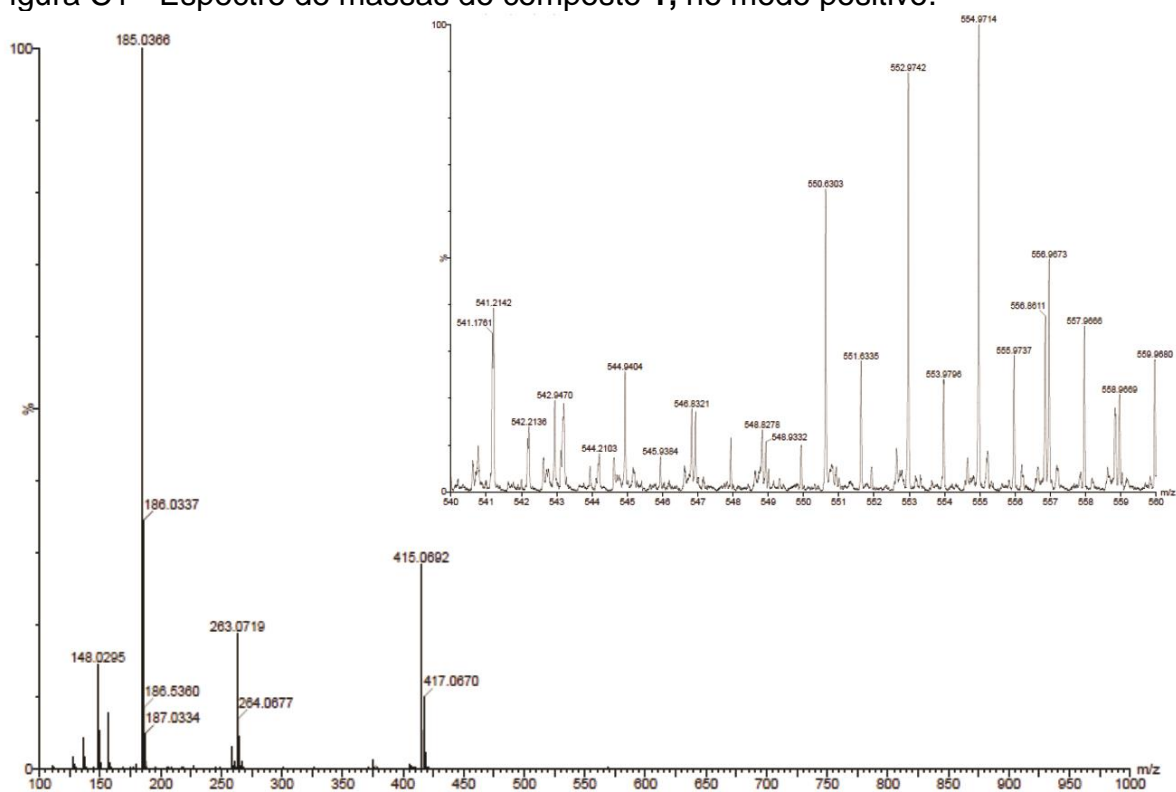


Figura C2 - Espectro de massas do composto **2**, no modo positivo.

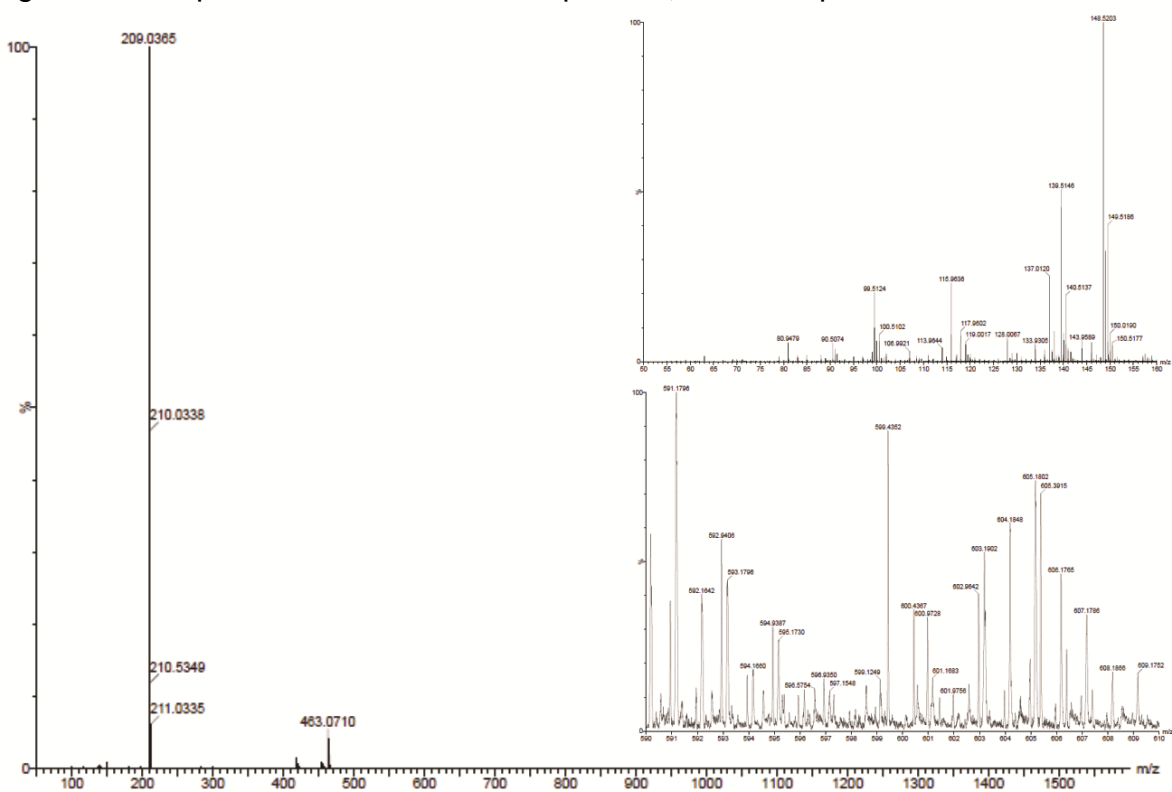




Figura C3 - Espectro de massas do composto **3**, no modo positivo.

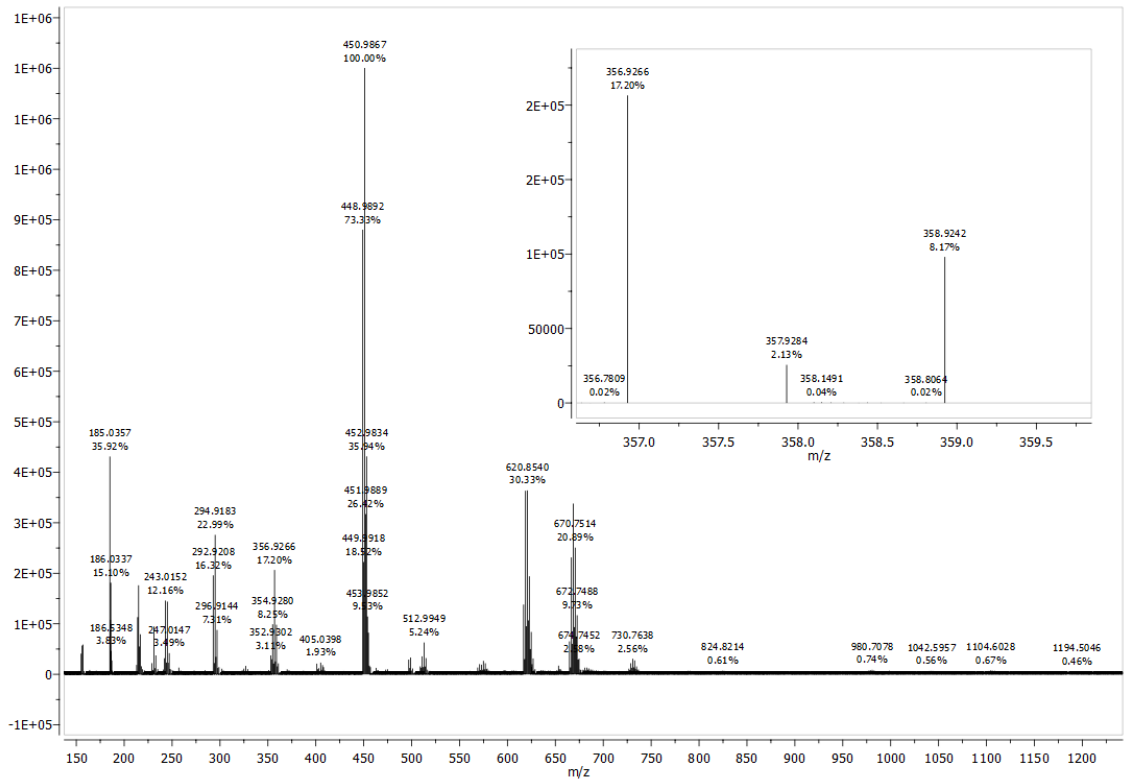


Figura C4- Espectro de massas do composto **4**, no modo positivo.

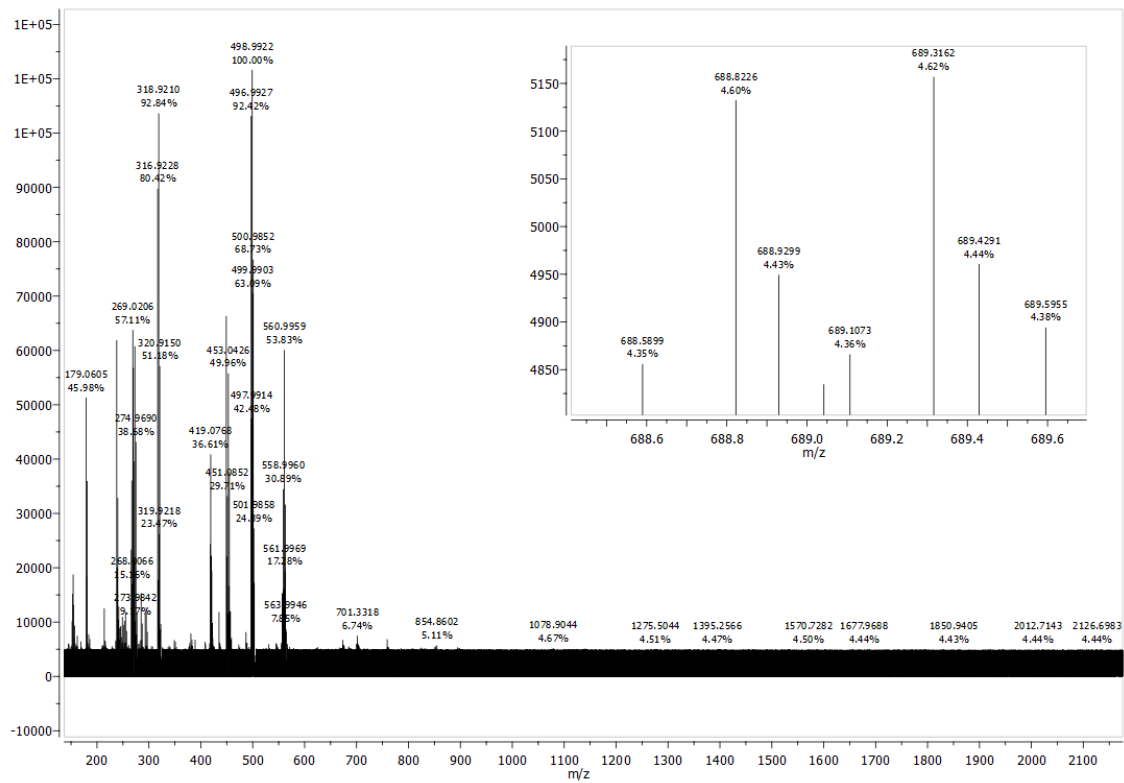
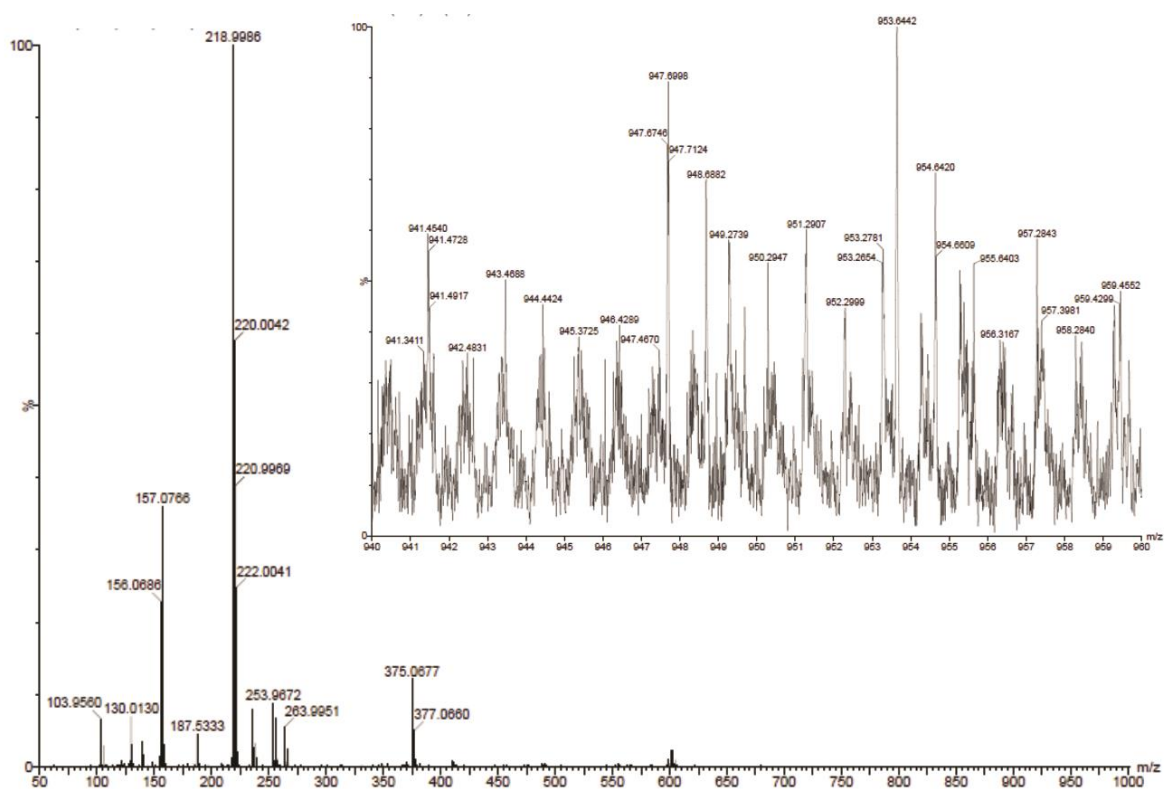


Figura C5- Espectro de massas do composto **5**, no modo positivo.

**ANEXO D — DIFRATOGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM PÓ DOS COMPÓSITOS 1A A 5A.**

Figura D1- Difratoograma de difração de raios X em pó do compósito **1A**.

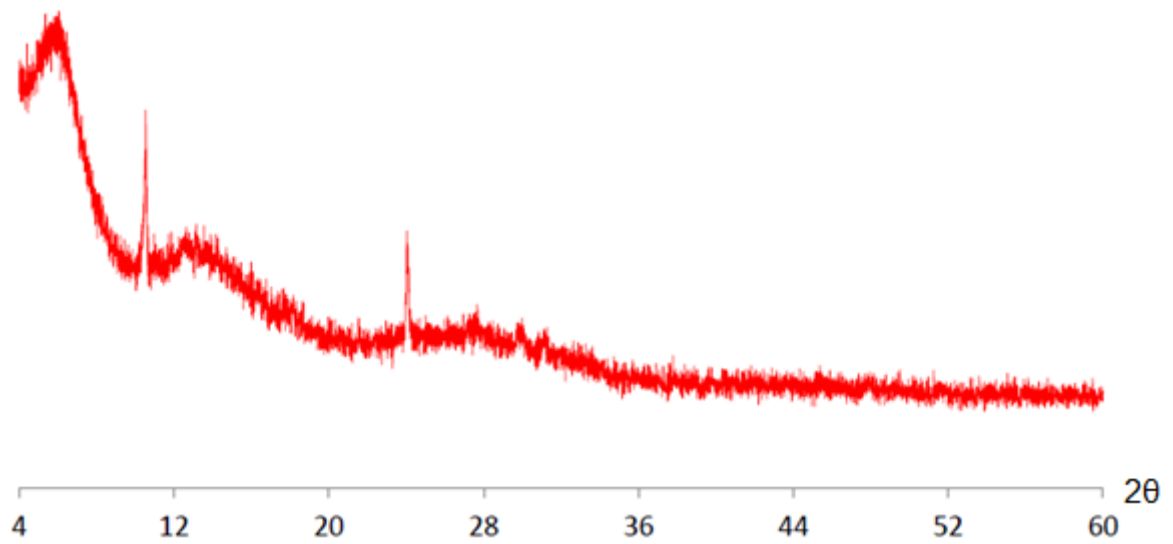


Figura D2- Difratoograma de difração de raios X em pó do compósito **2A**.

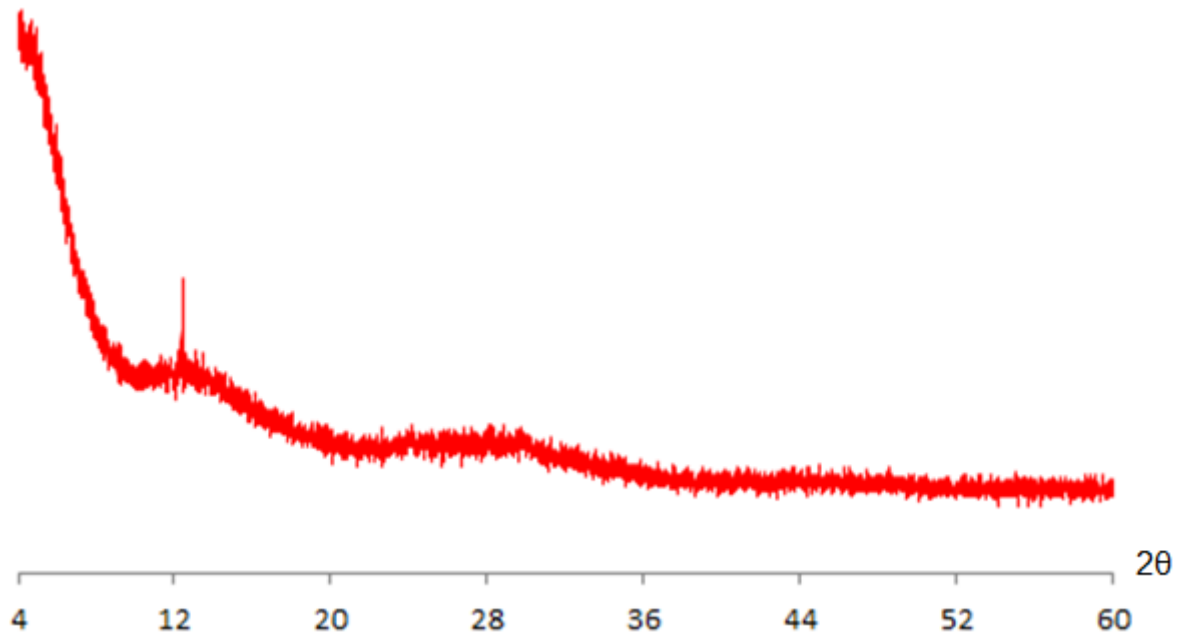


Figura D3- Difratoograma de difração de raios X em pó do compósito **3A**.

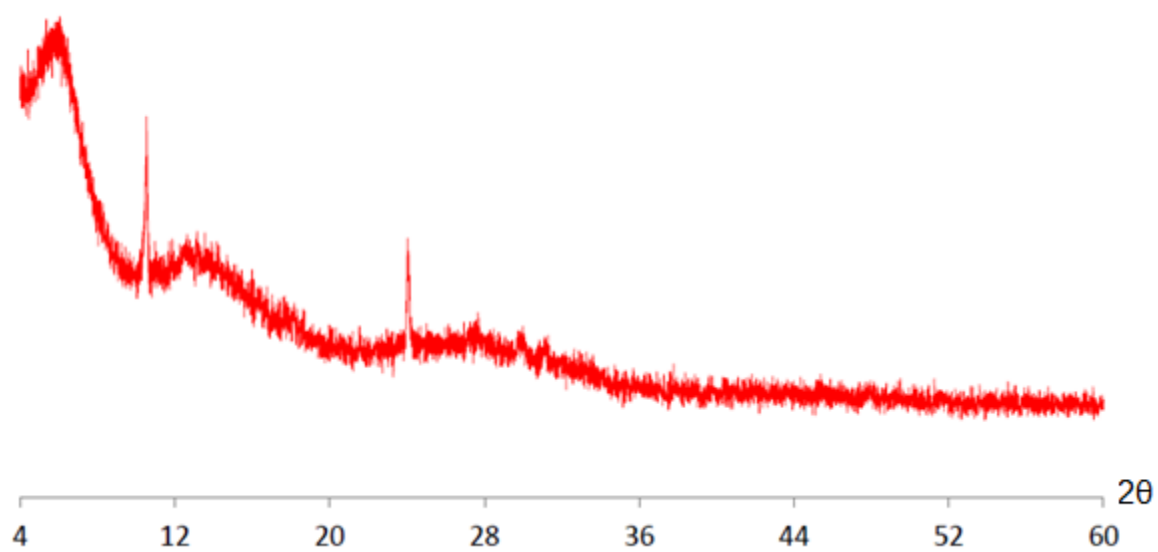


Figura D4- Difratoograma de difração de raios X em pó do compósito **4A**.

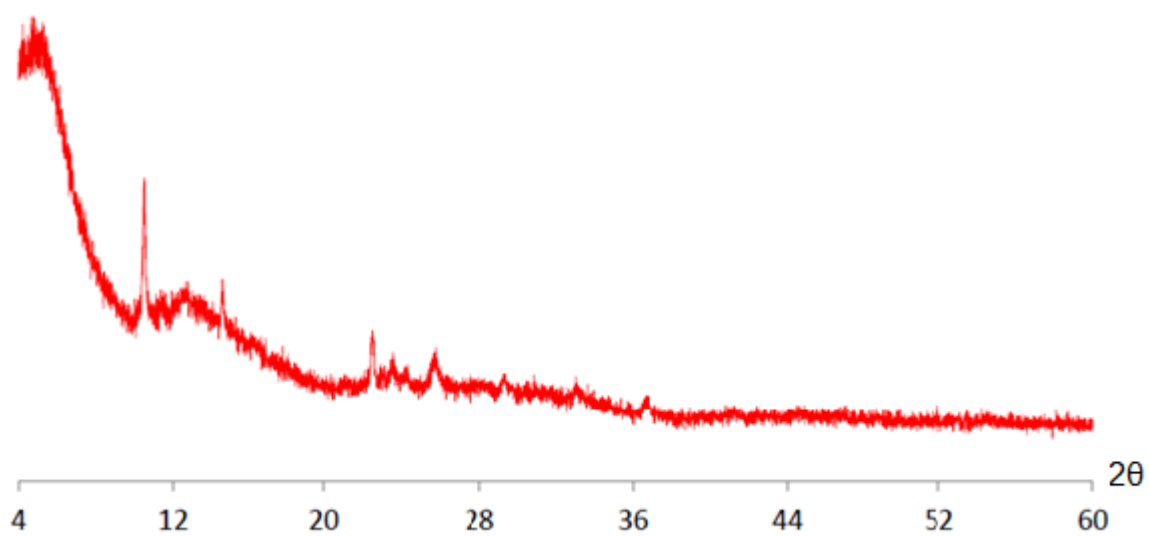
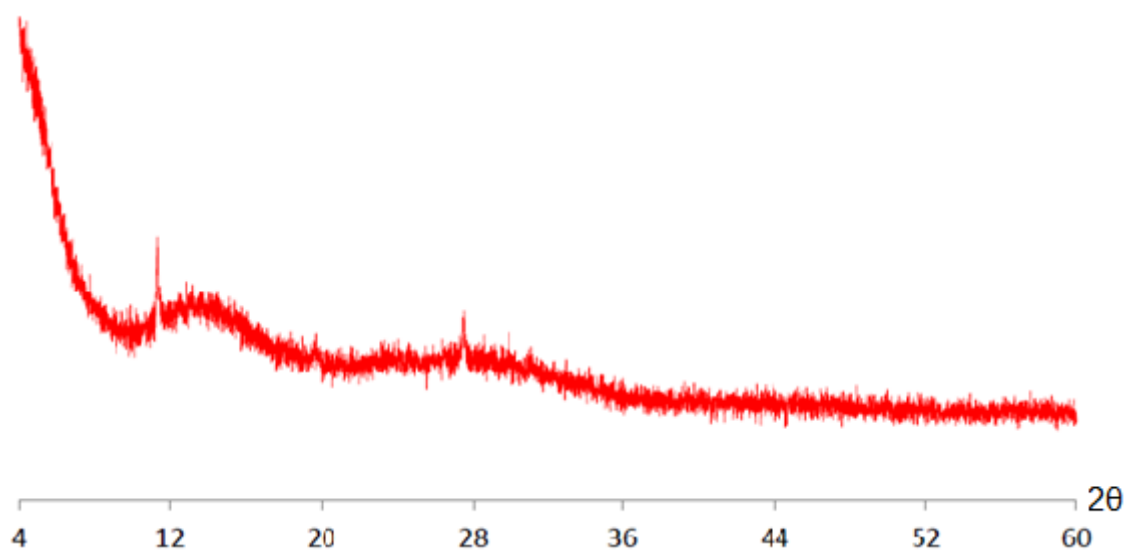


Figura D5- Difratoograma de difração de raios X em pó do composto **5A**.



## ANEXO E — IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPOSTOS 1 A 5.

Figura E1 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto 1.

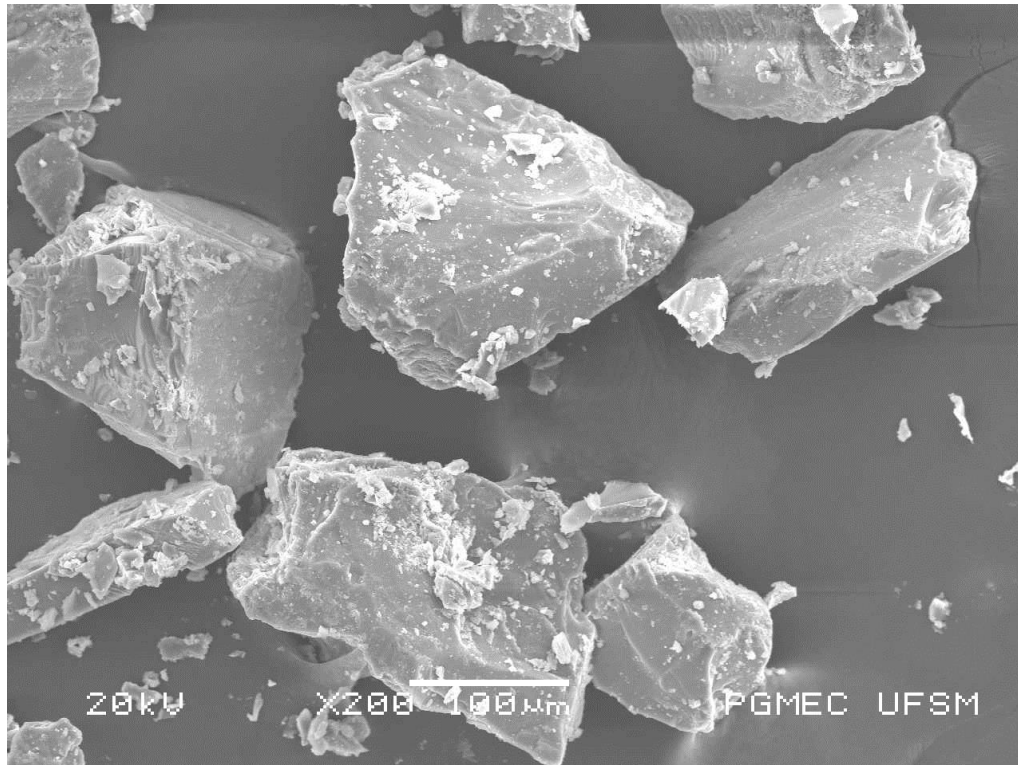


Figura E2 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto 2.

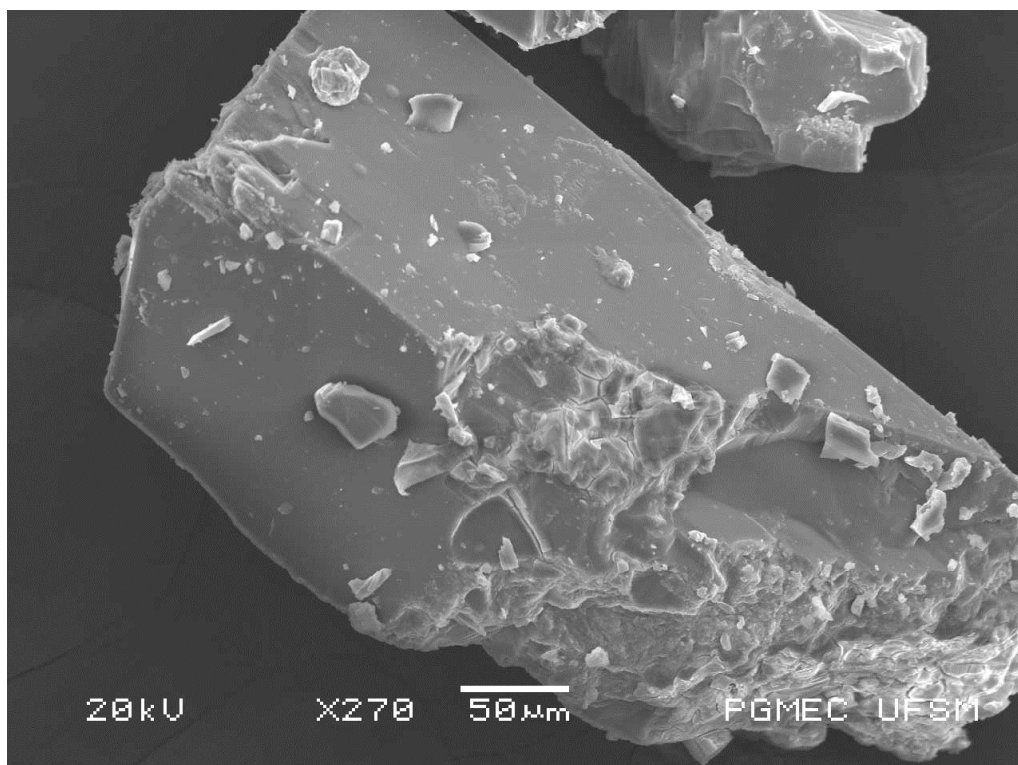


Figura E3 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto 3.

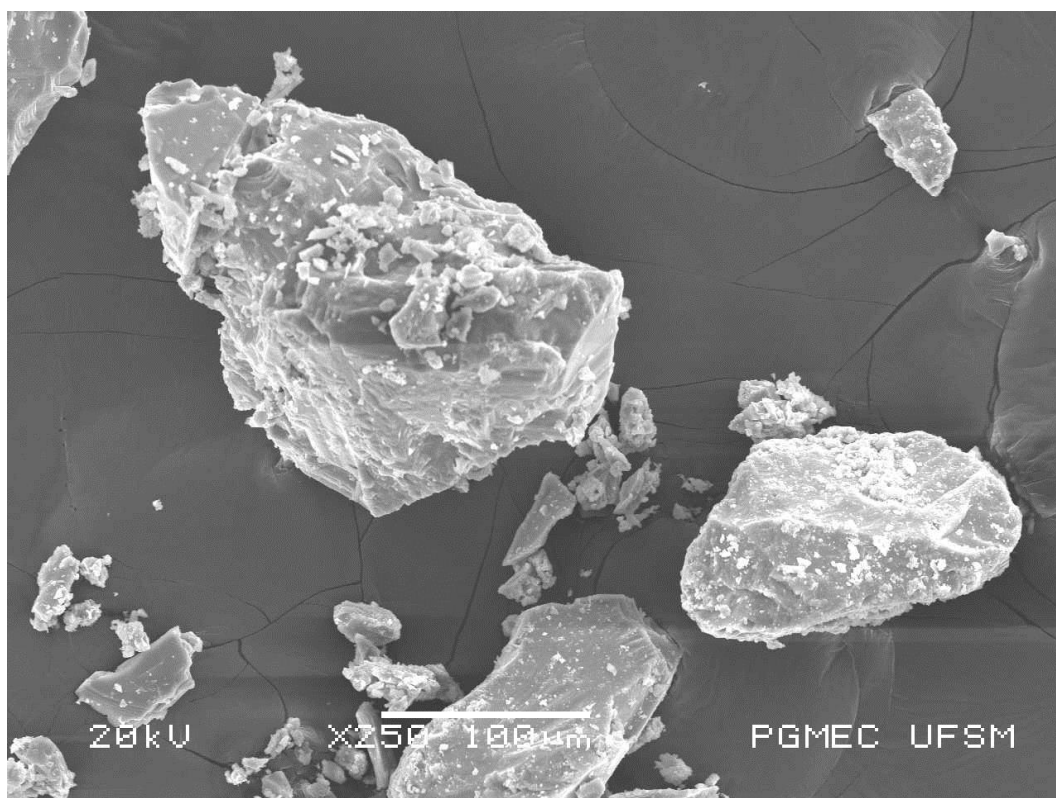


Figura E4 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto 4.

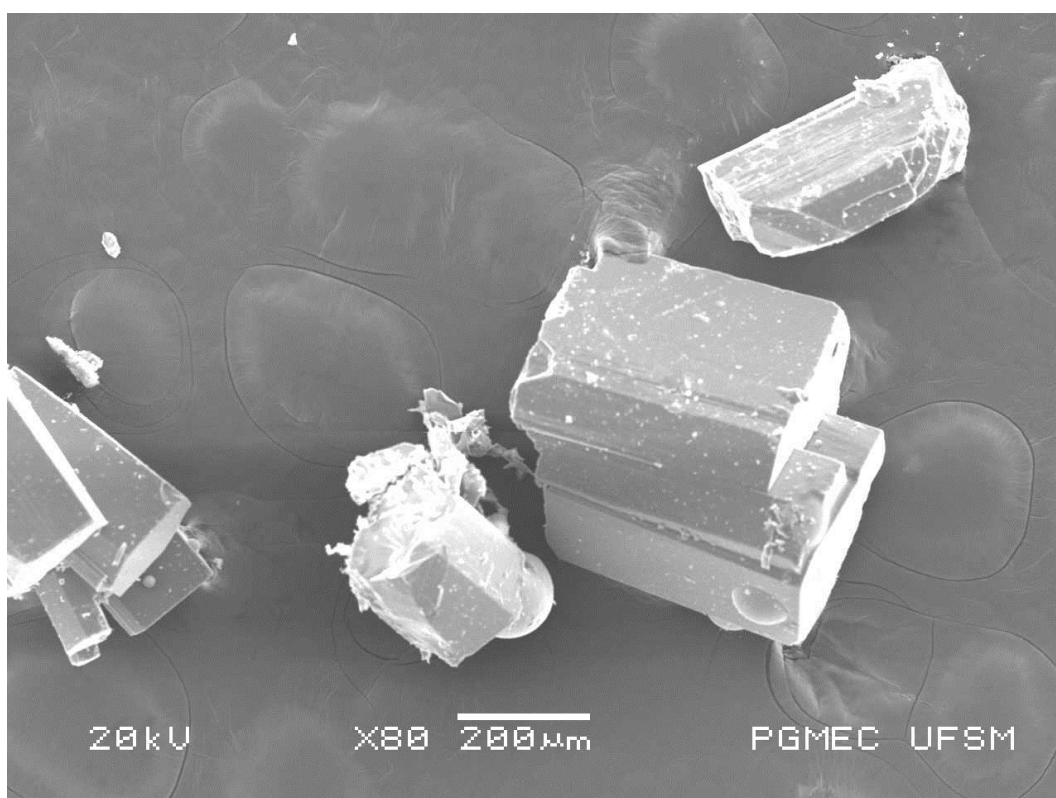
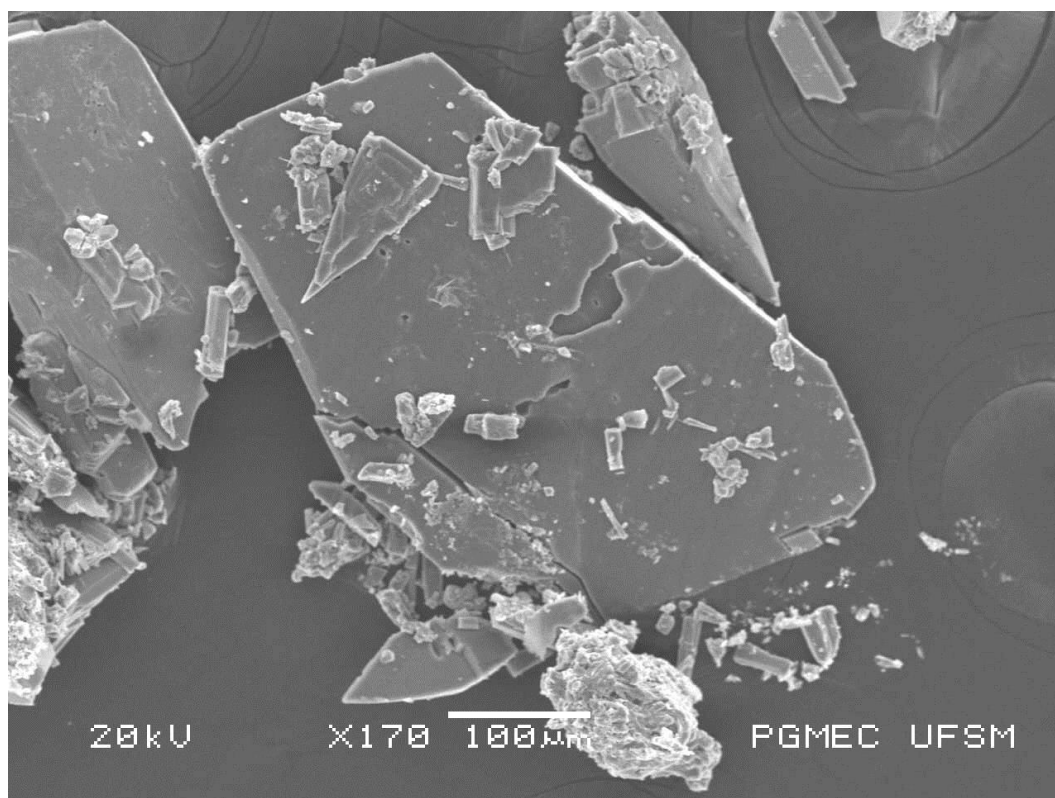


Figura E5 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto 5.





**ANEXO F — IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS 1A A 5A.**

Figura F1 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito **1A**.

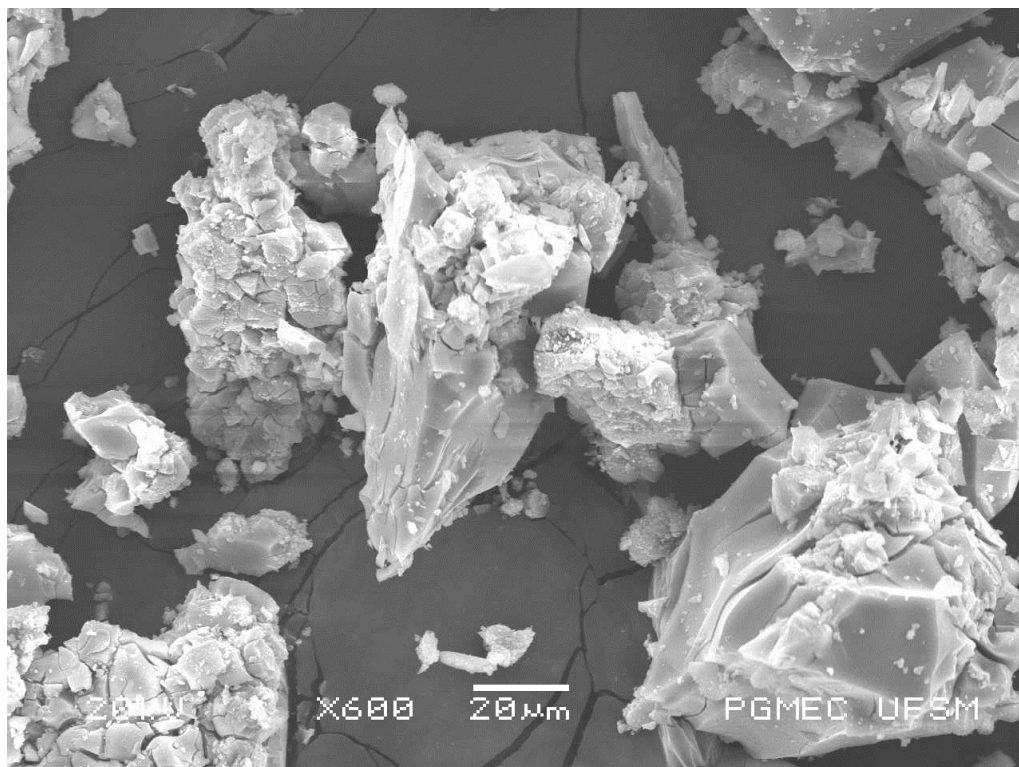


Figura F2 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito **2A**.

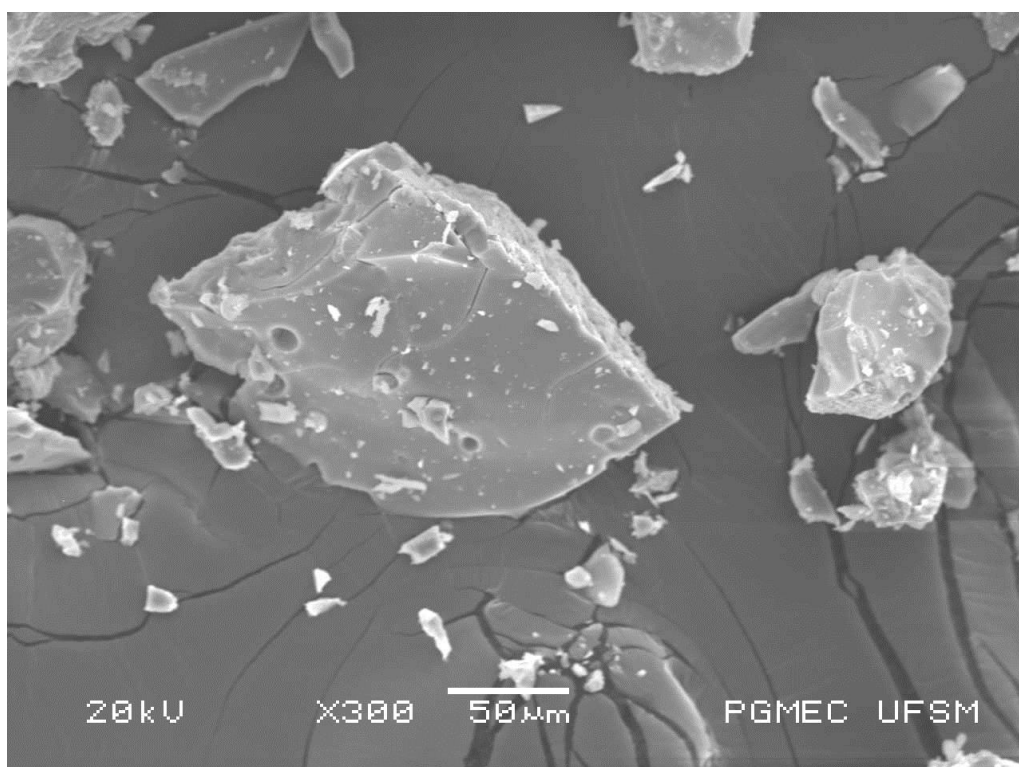


Figura F3 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito **3A**.

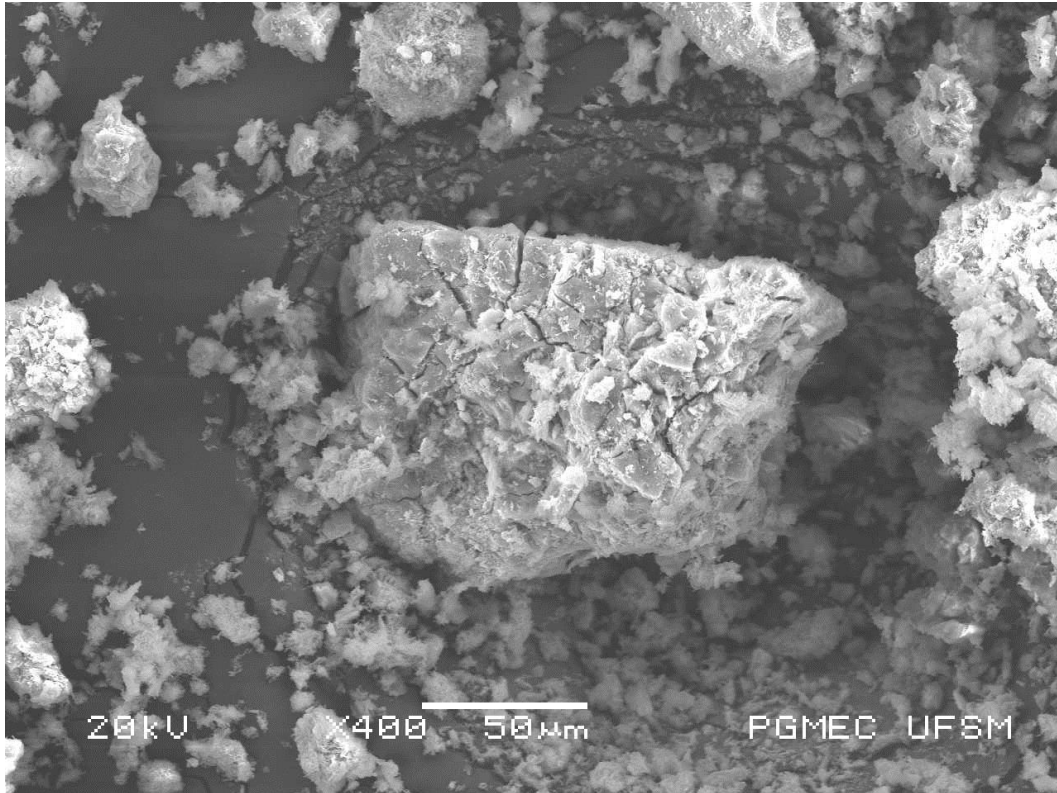


Figura F4 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito **4A**.

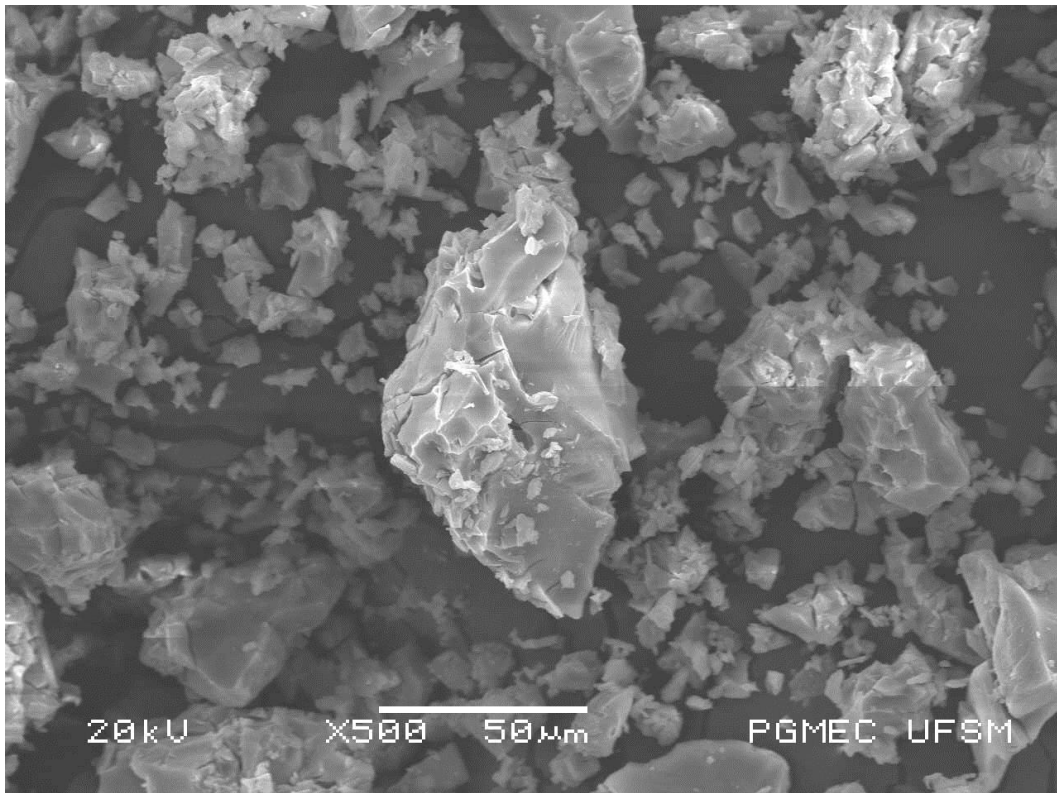
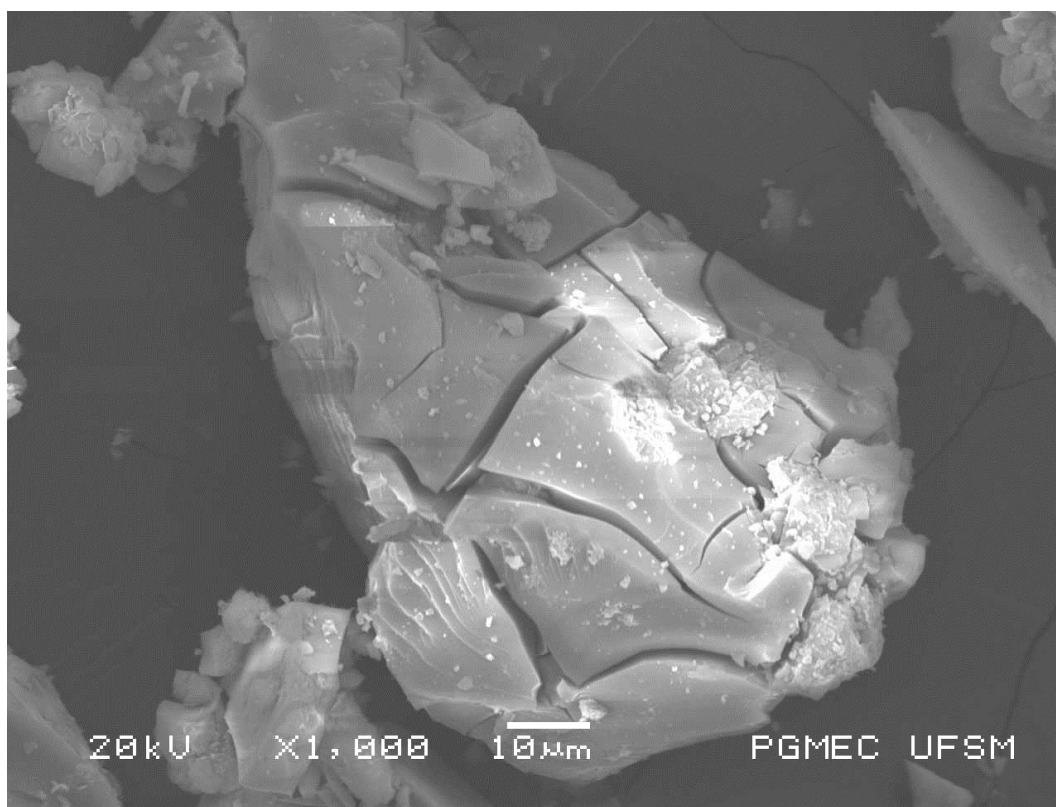


Figura F5 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito **5A**.



## ANEXO G — ESPECTROS DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA DOS COMPOSTOS 1 A 5.

Figura G1 — Espectros de raios X por dispersão em energia do composto 1.

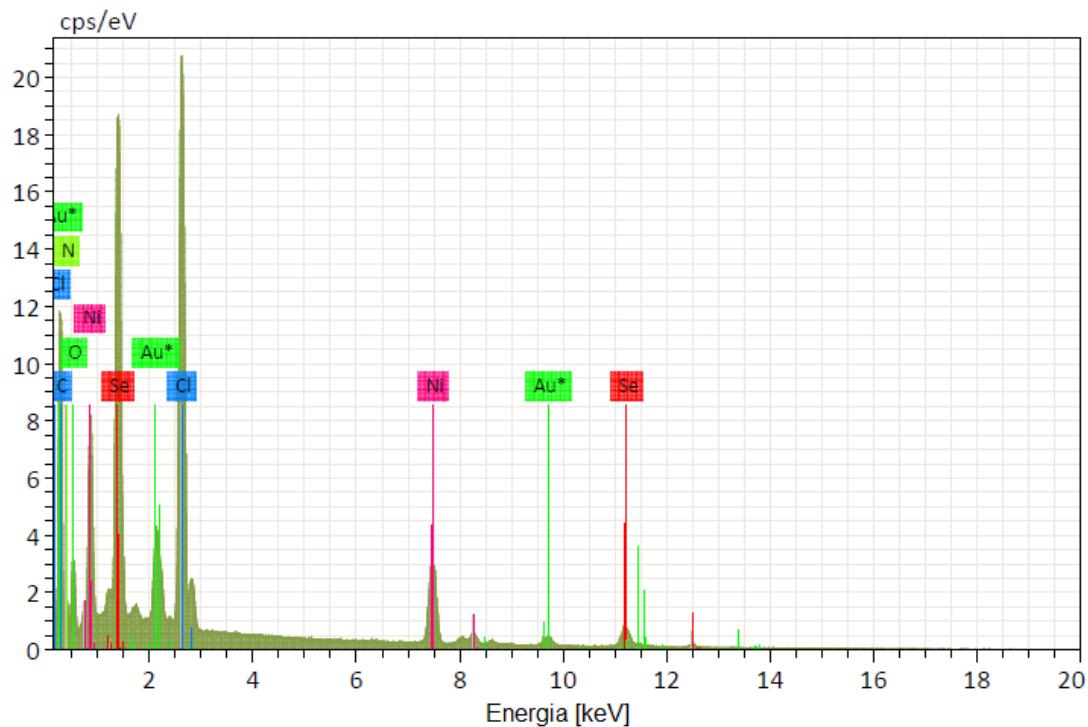


Figura G2 — Espectros de raios X por dispersão em energia do composto 2.

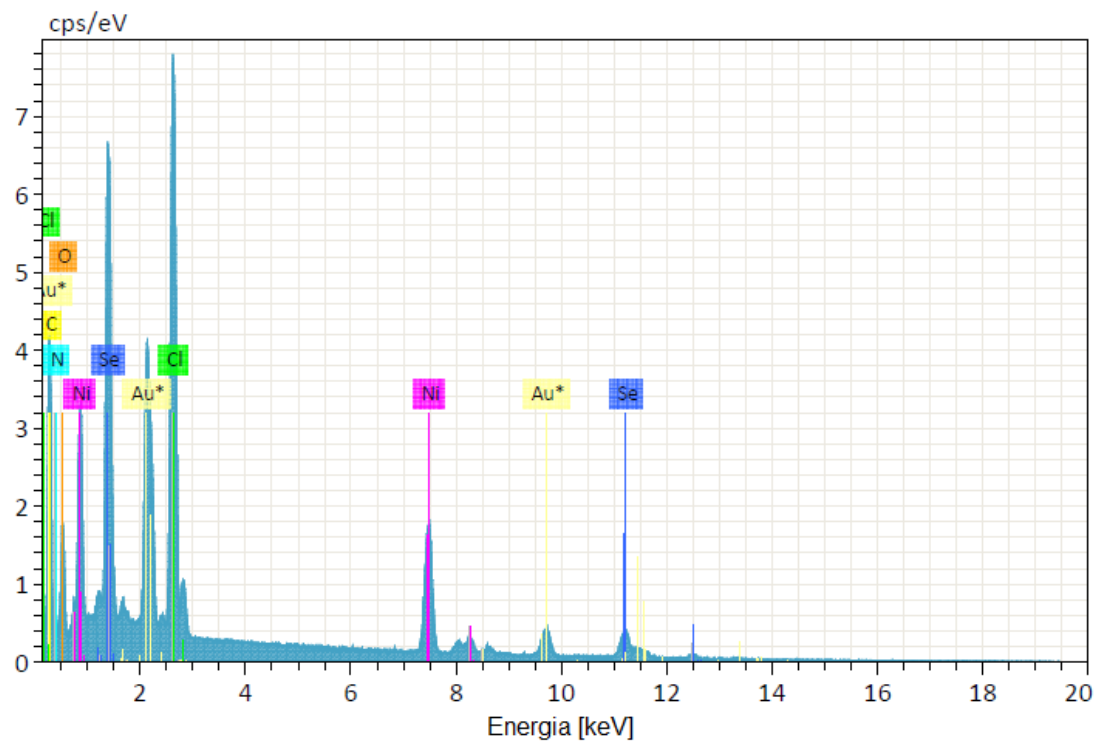


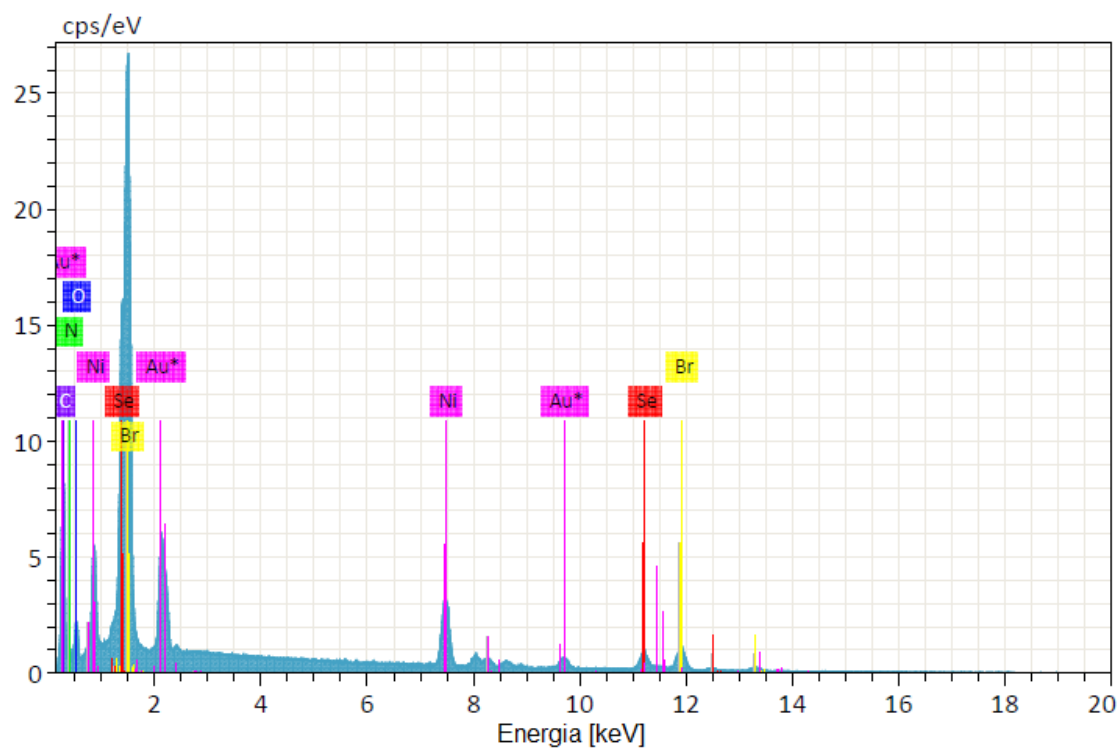
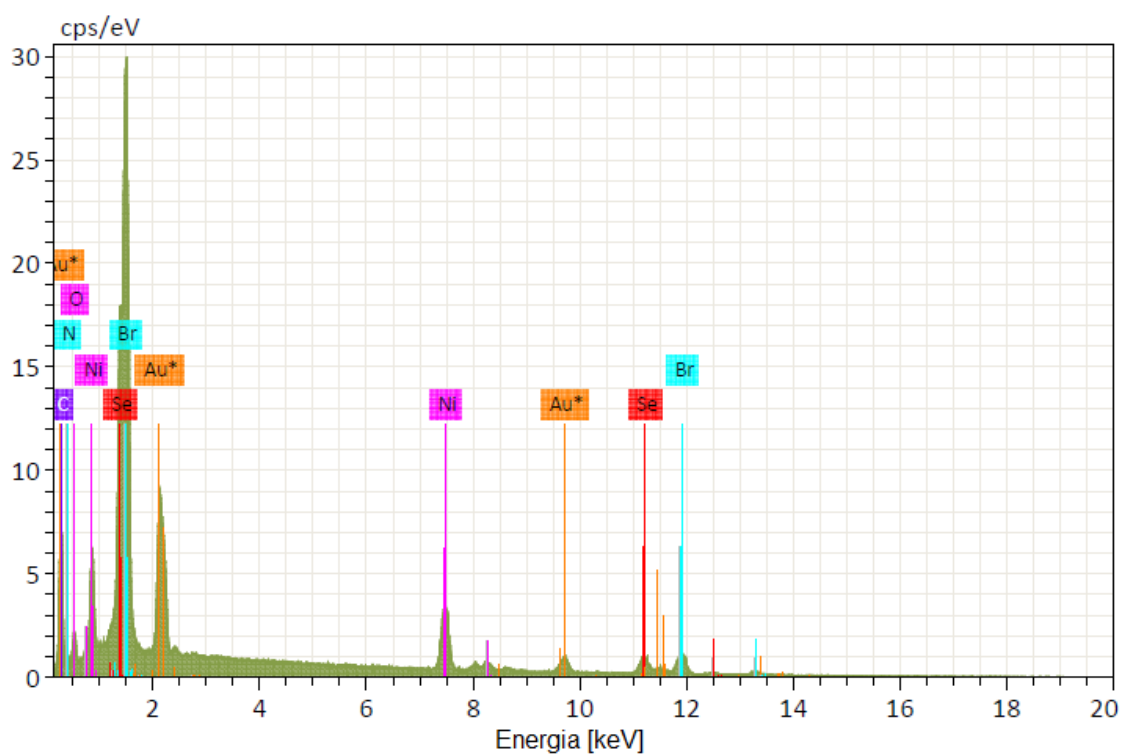
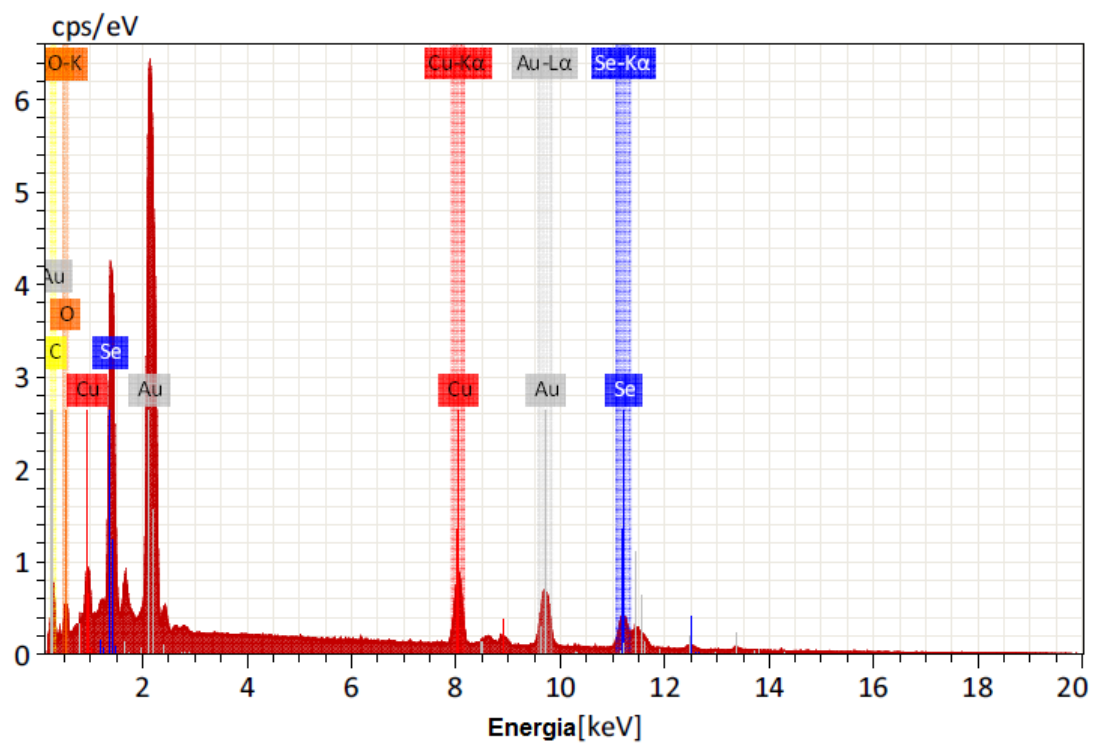
Figura G3 — Espectros de raios X por dispersão em energia do composto **3**.Figura G4 — Espectros de raios X por dispersão em energia do composto **4**.

Figura G5 — Espectros de raios X por dispersão em energia do composto 5.



## ANEXO H — ESPECTROS DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA DOS COMPÓSITOS 1A A 5A.

Figura H1 — Espectros de raios X por dispersão em energia do compósito **1A**.

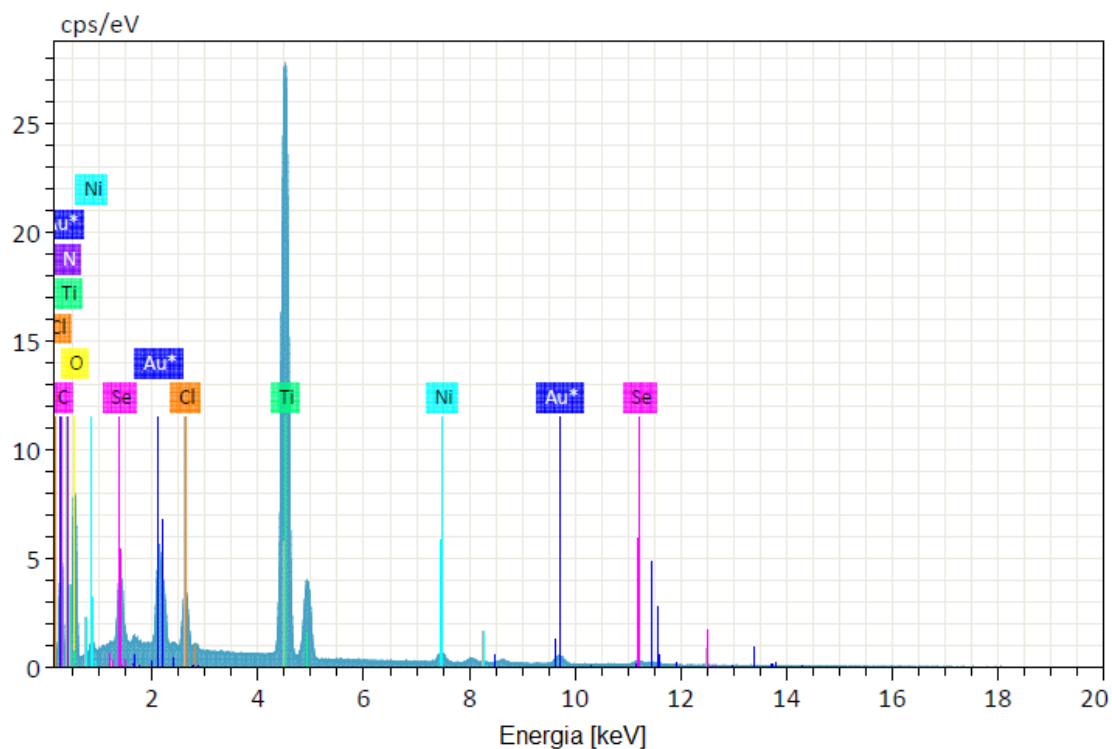


Figura H2 — Espectros de raios X por dispersão em energia do compósito **2A**.

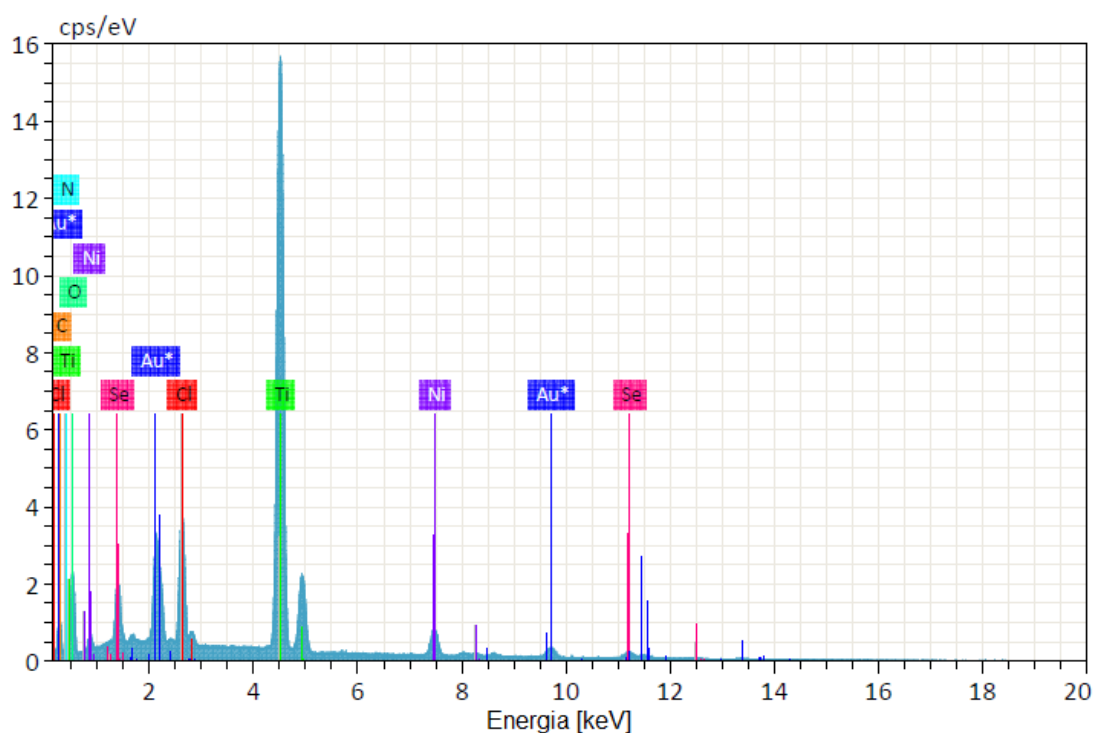


Figura H3— Espectros de raios X por dispersão em energia do compósito **3A**.

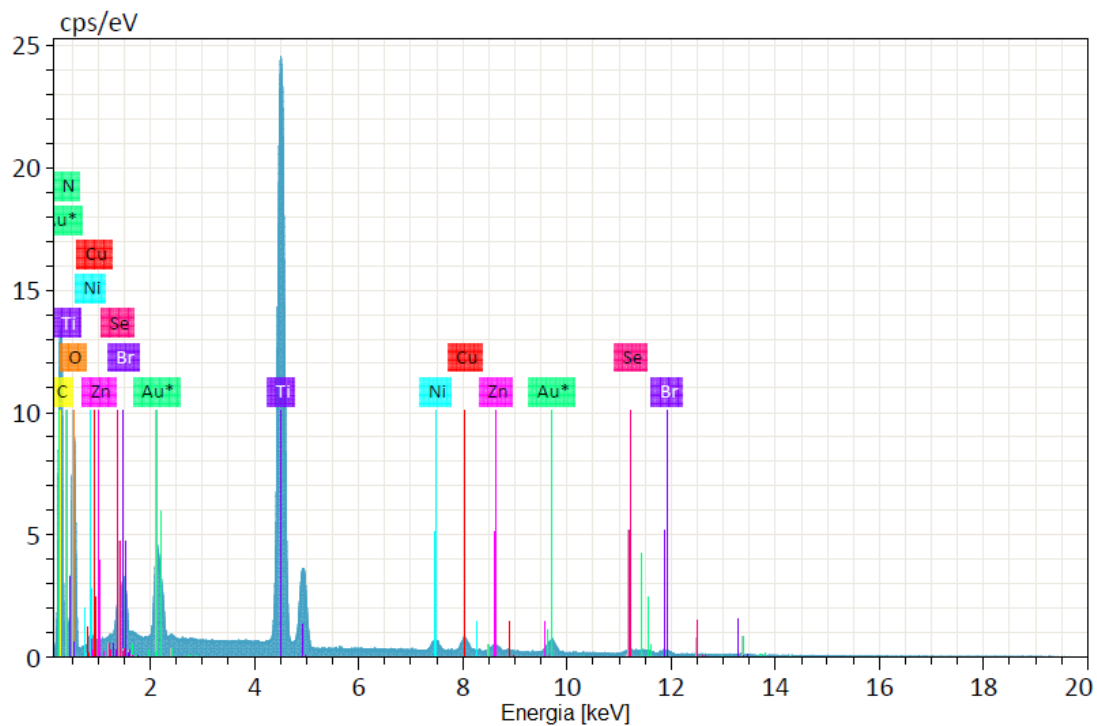


Figura H4 — Espectros de raios X por dispersão em energia do compósito **4A**.

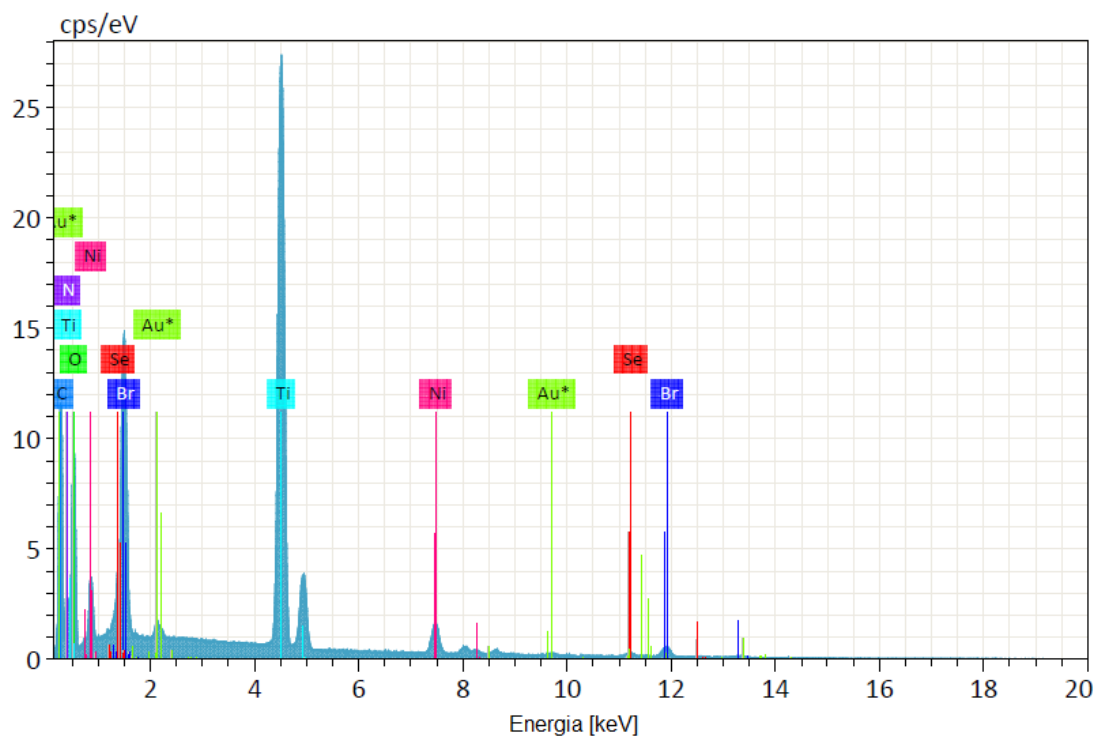
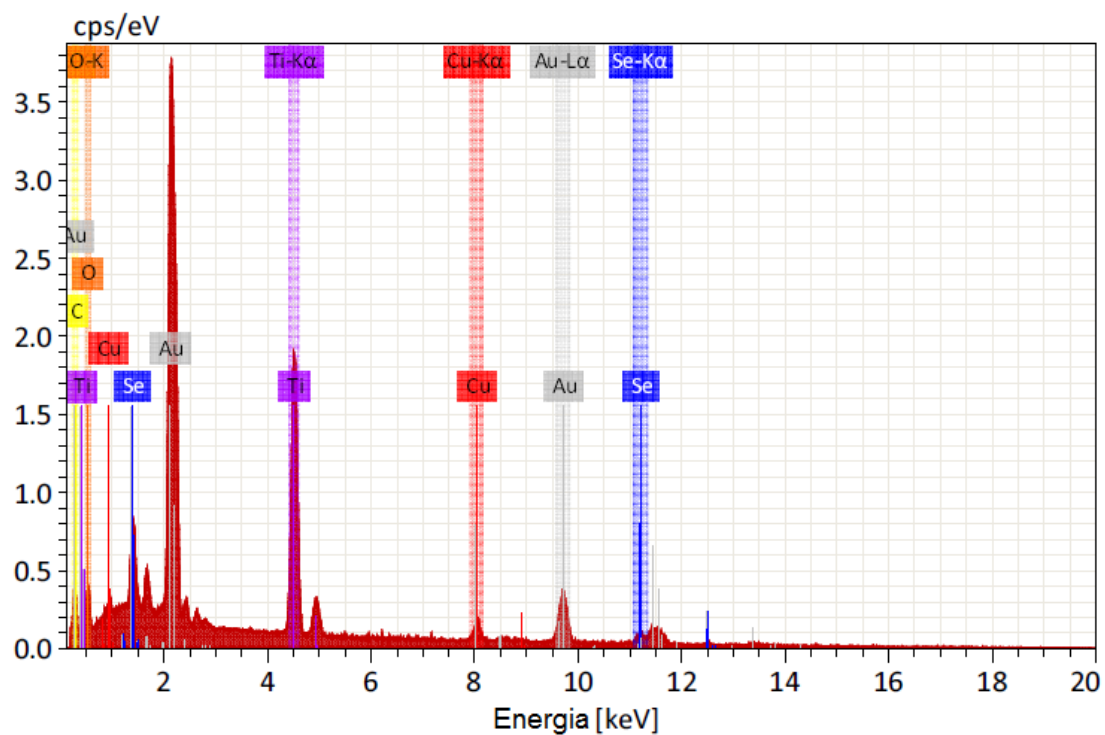




Figura H5 — Espectros de raios X por dispersão em energia do compósito **5A**.

**ANEXO I — MAPEAMENTO ELEMENTAR DOS COMPÓSITOS 1A A 5A.**

Figura I1- Mapeamento elemental do compósito 1A.

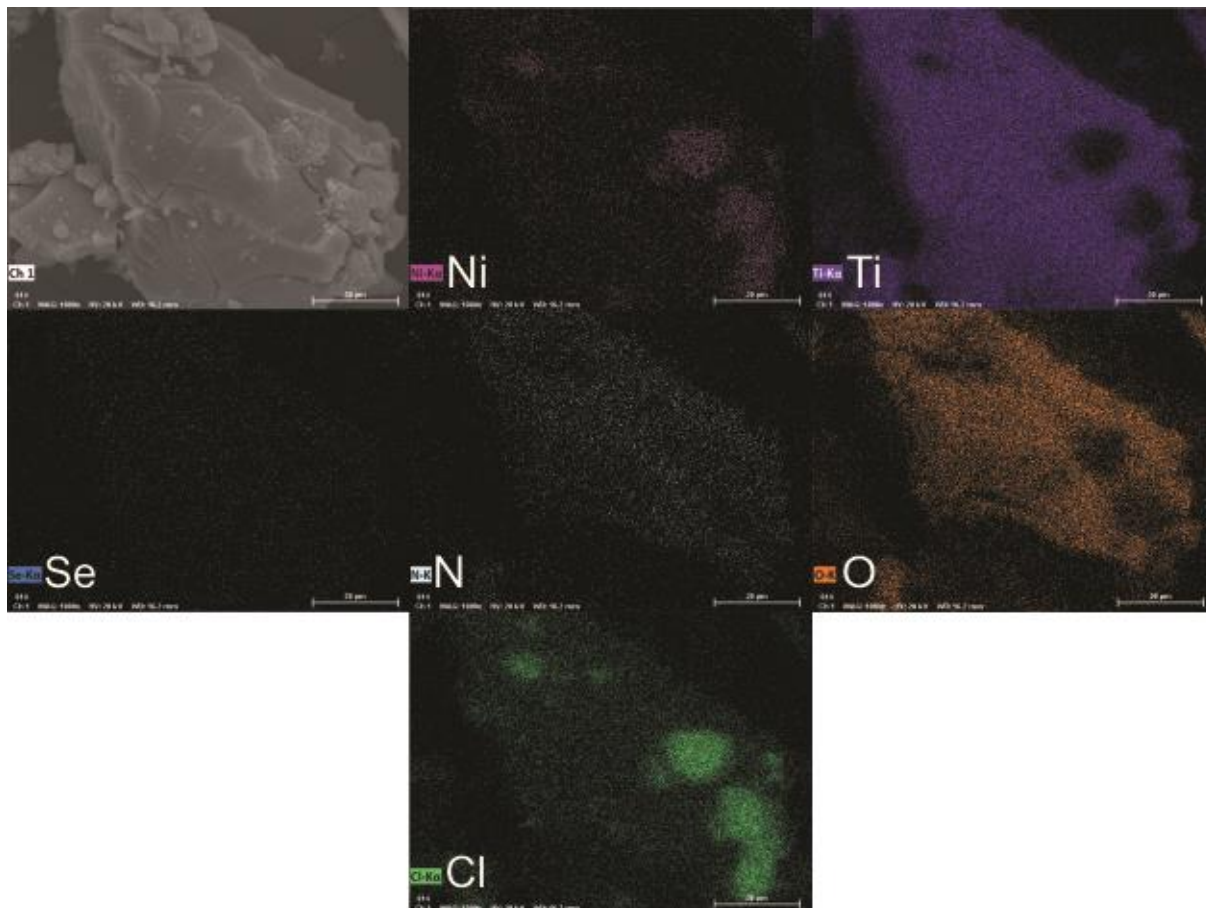


Figura I2- Mapeamento elemental do compósito 2A.

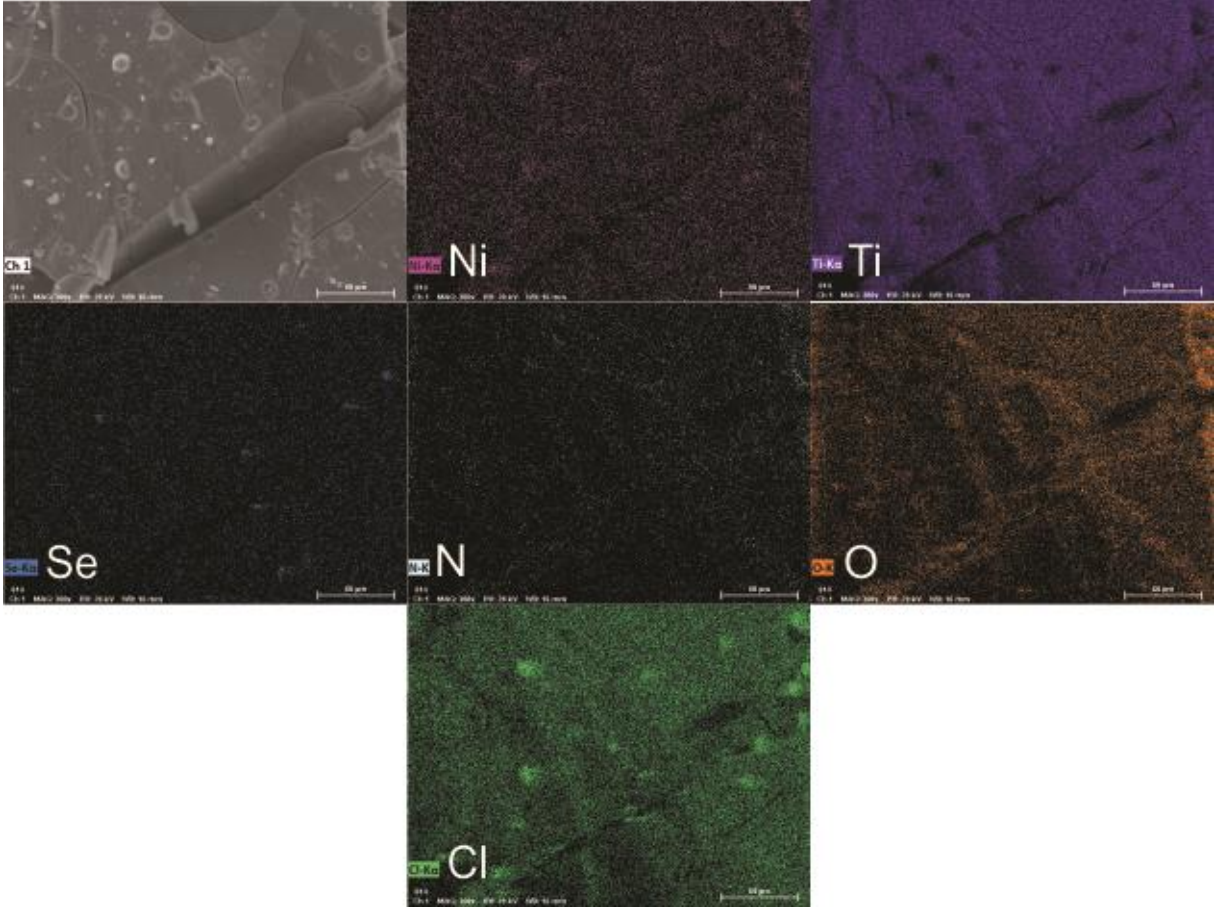


Figura I3- Mapeamento elemental do compósito 3A.

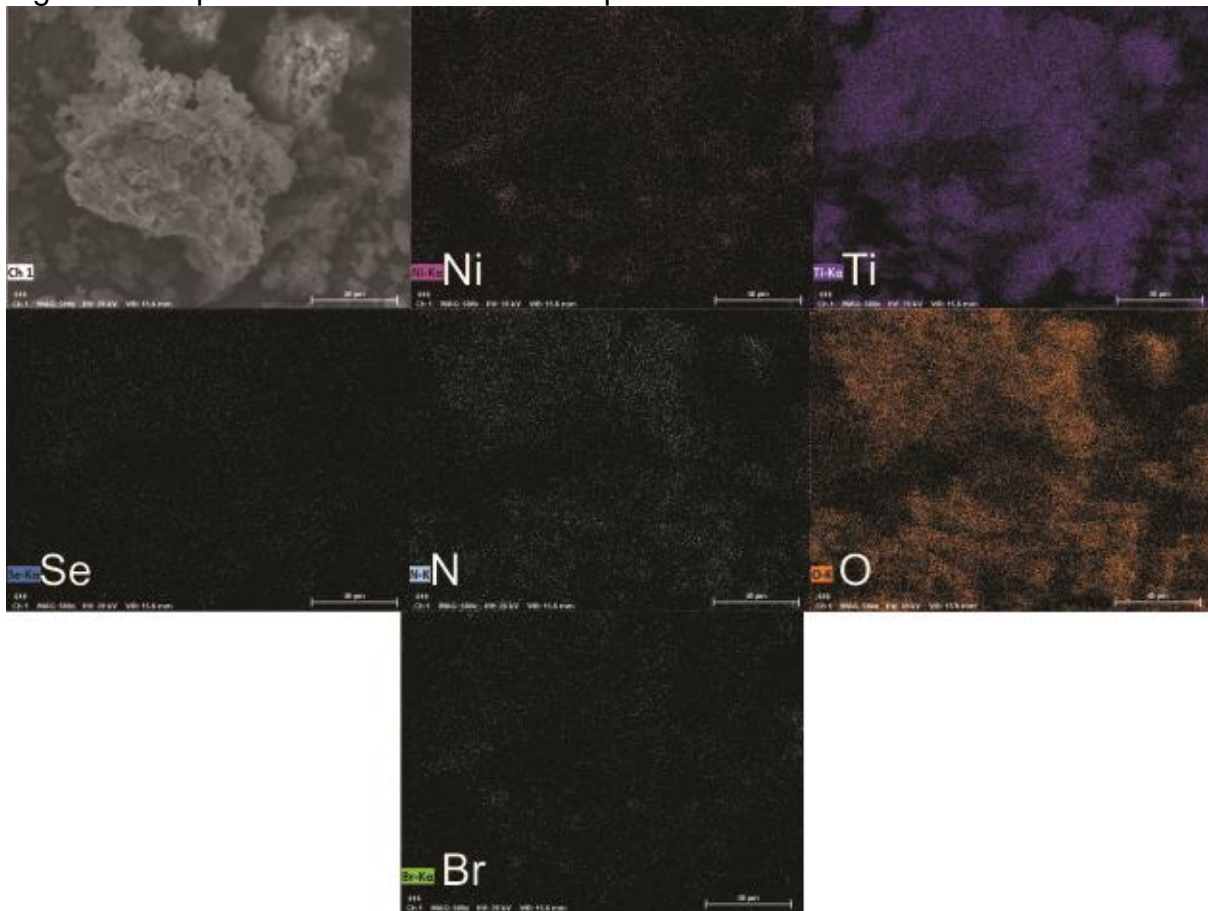


Figura I4- Mapeamento elemental do compósito 4A.

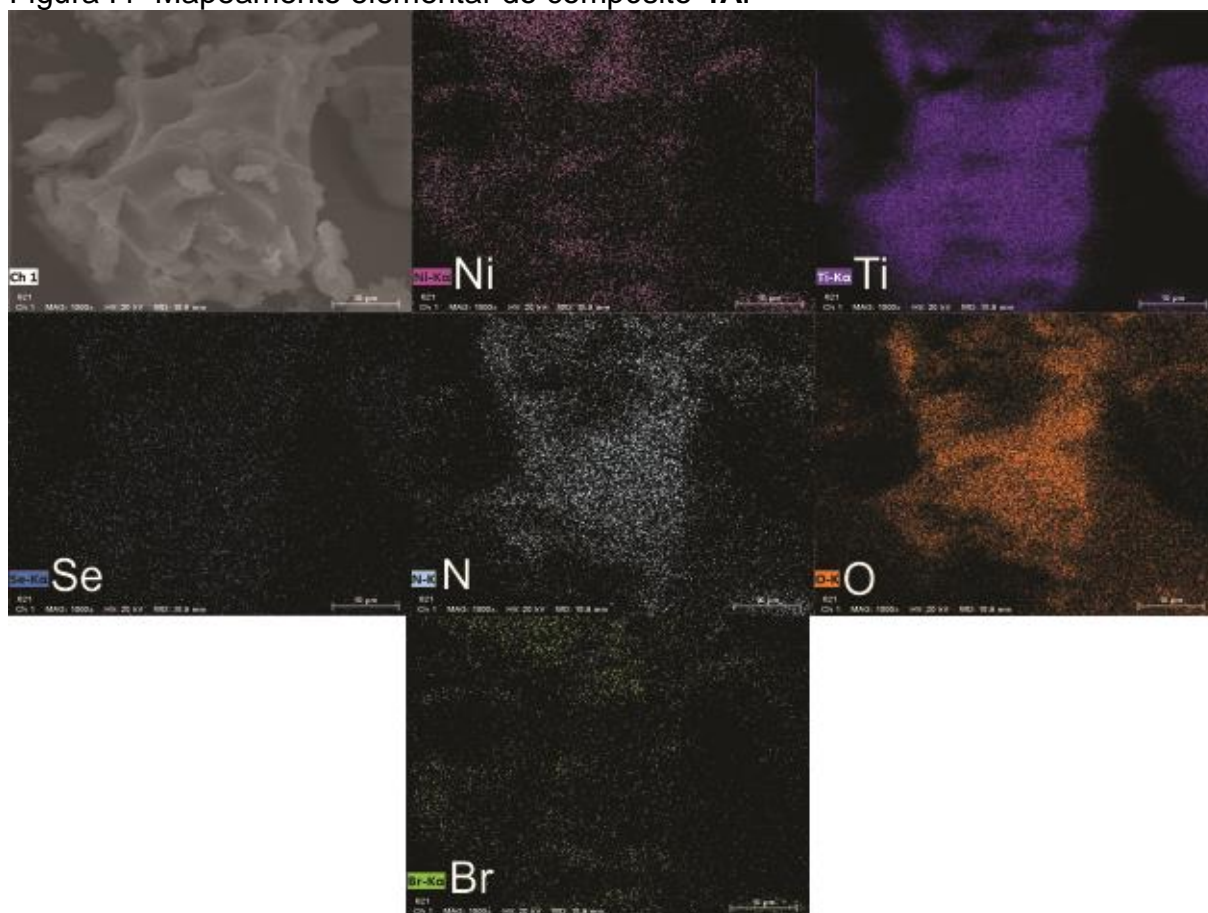
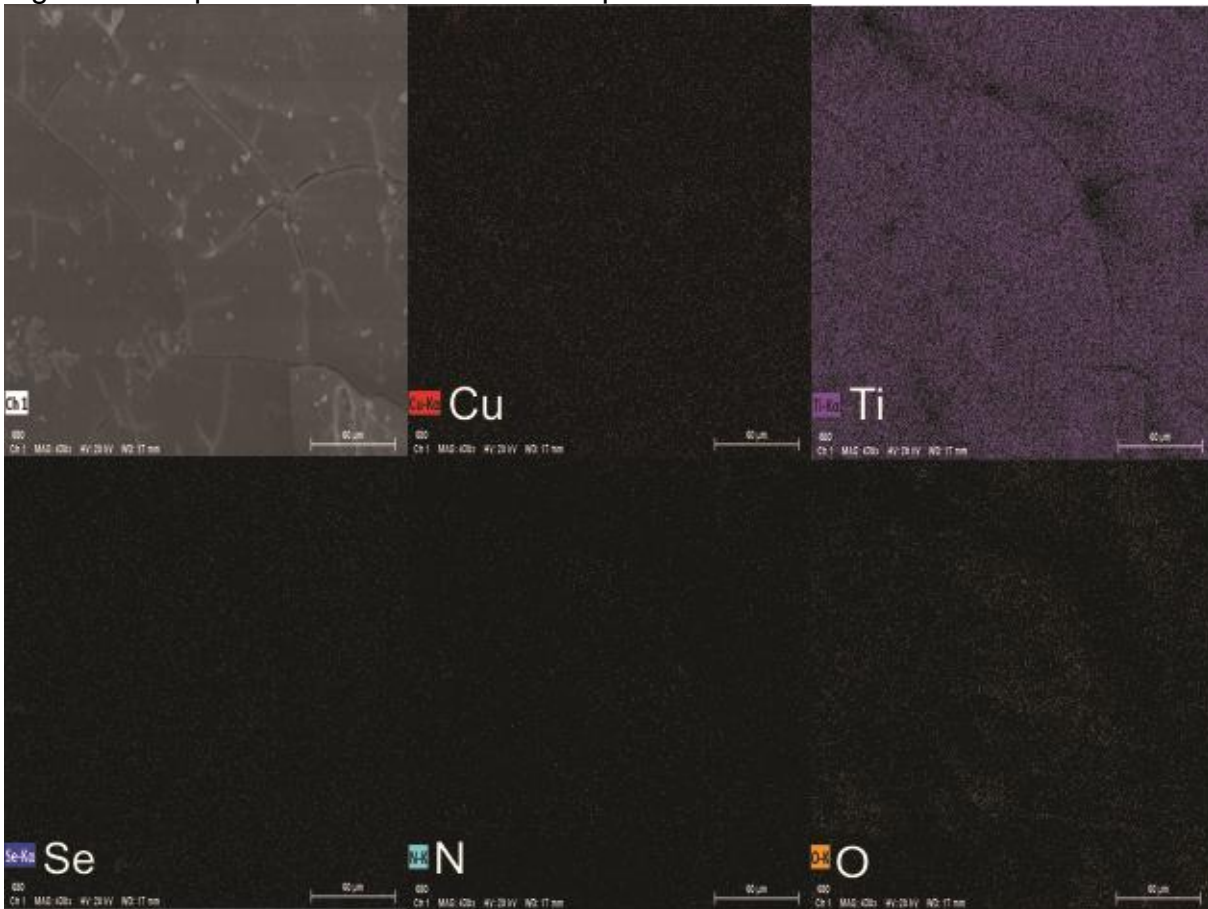


Figura 15- Mapeamento elemental do compósito 5A.



## ANEXO J — ESPECTROS UV-VIS EM SOLUÇÃO DOS COMPOSTOS 1 A 5- TESTE DE ESTABILIDADE

Figura J1 – Teste de estabilidade do composto 1.

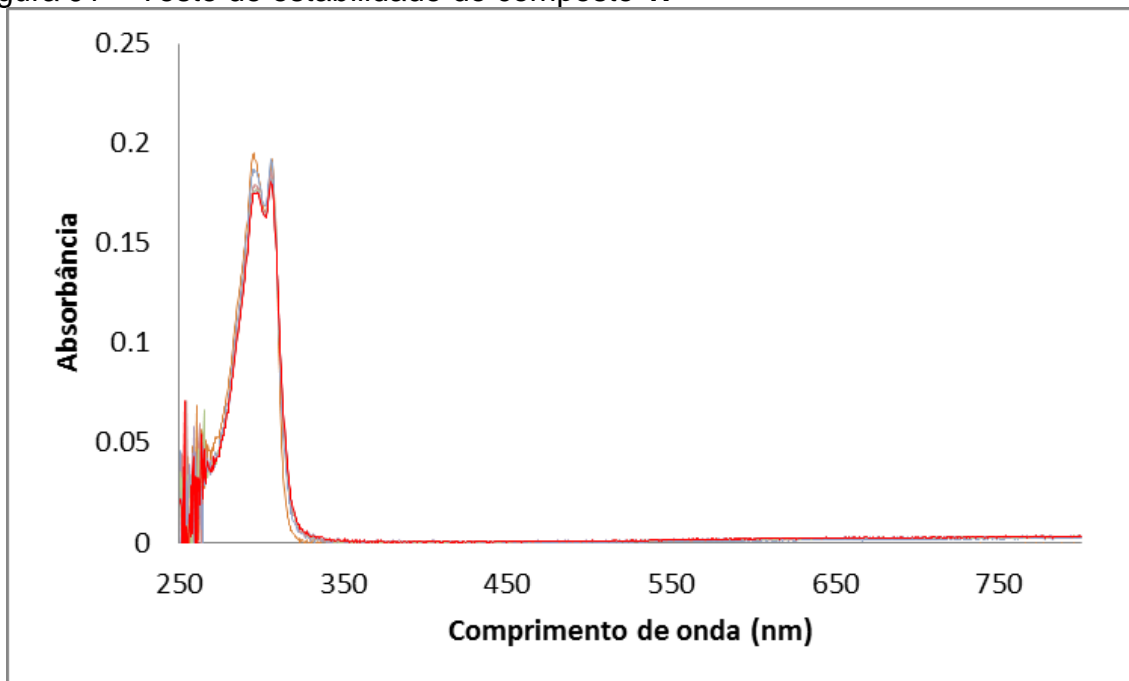


Figura J2 – Teste de estabilidade do composto 2.

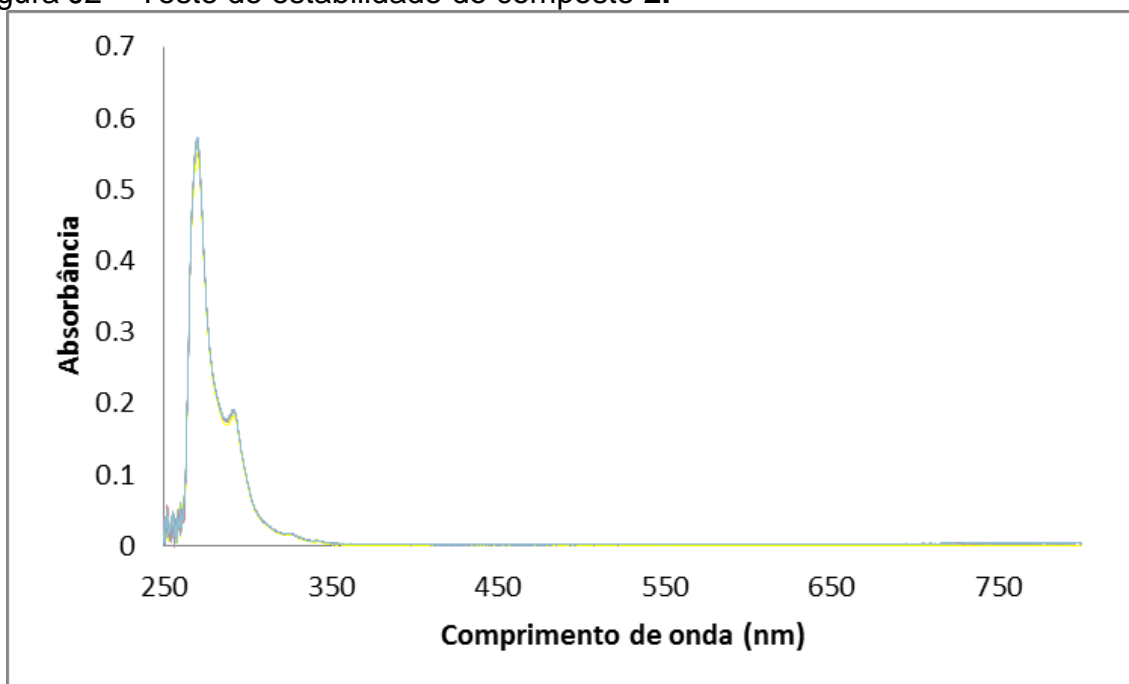


Figura J3 – Teste de estabilidade do composto 3.

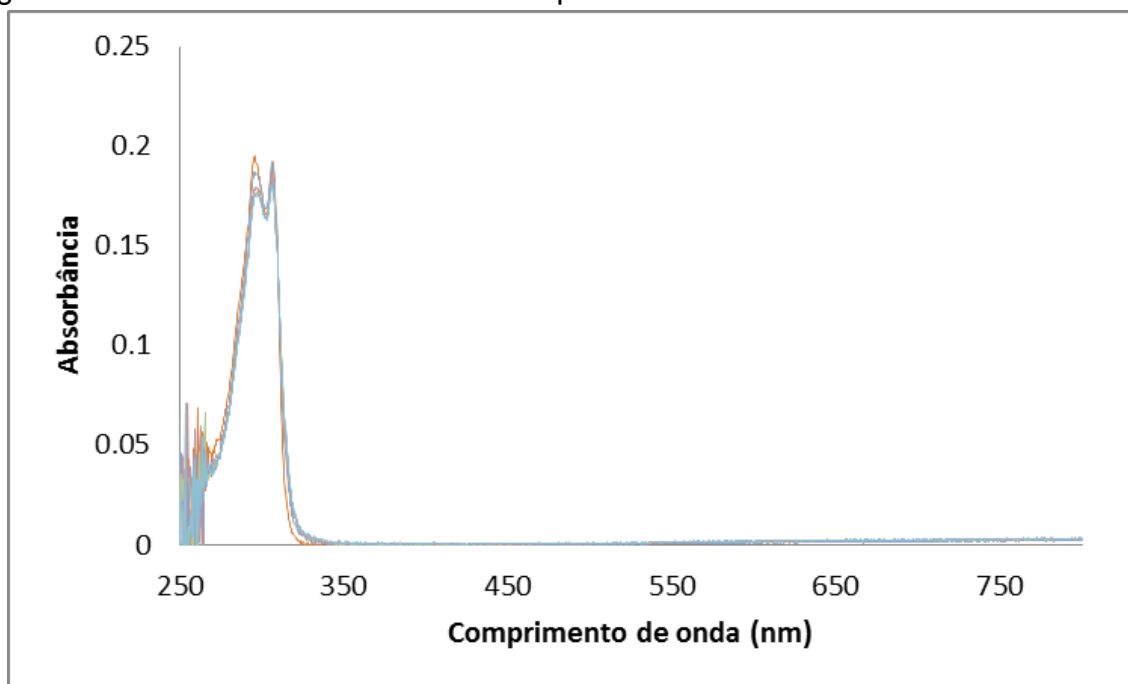


Figura J4 – Teste de estabilidade do composto 4.

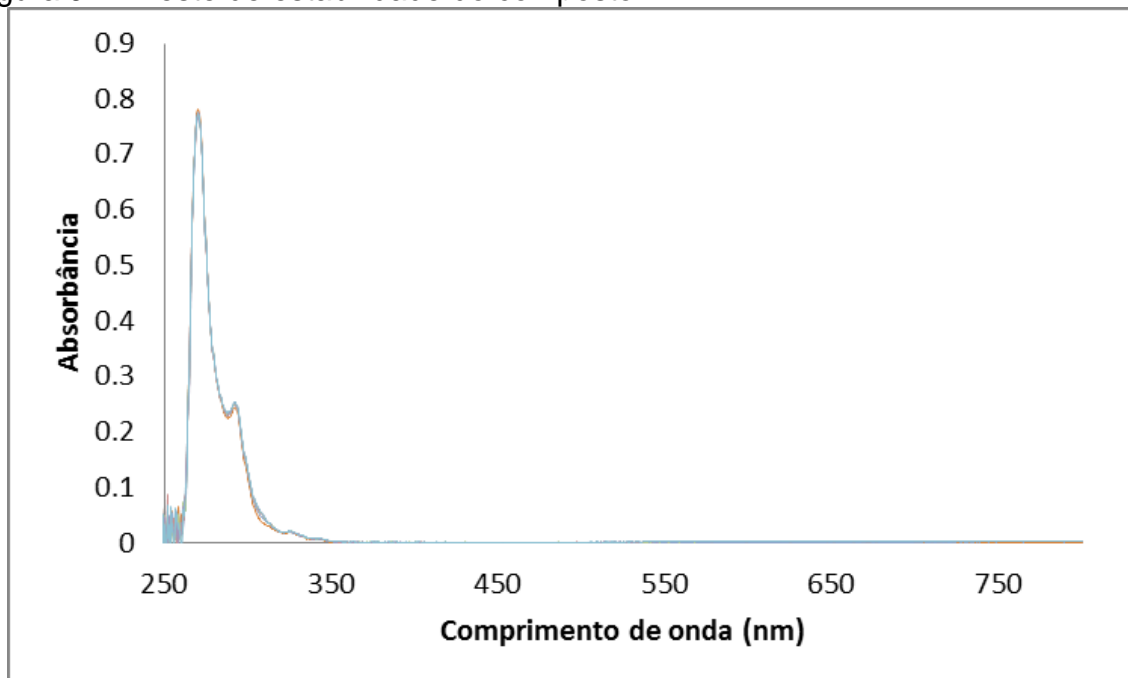
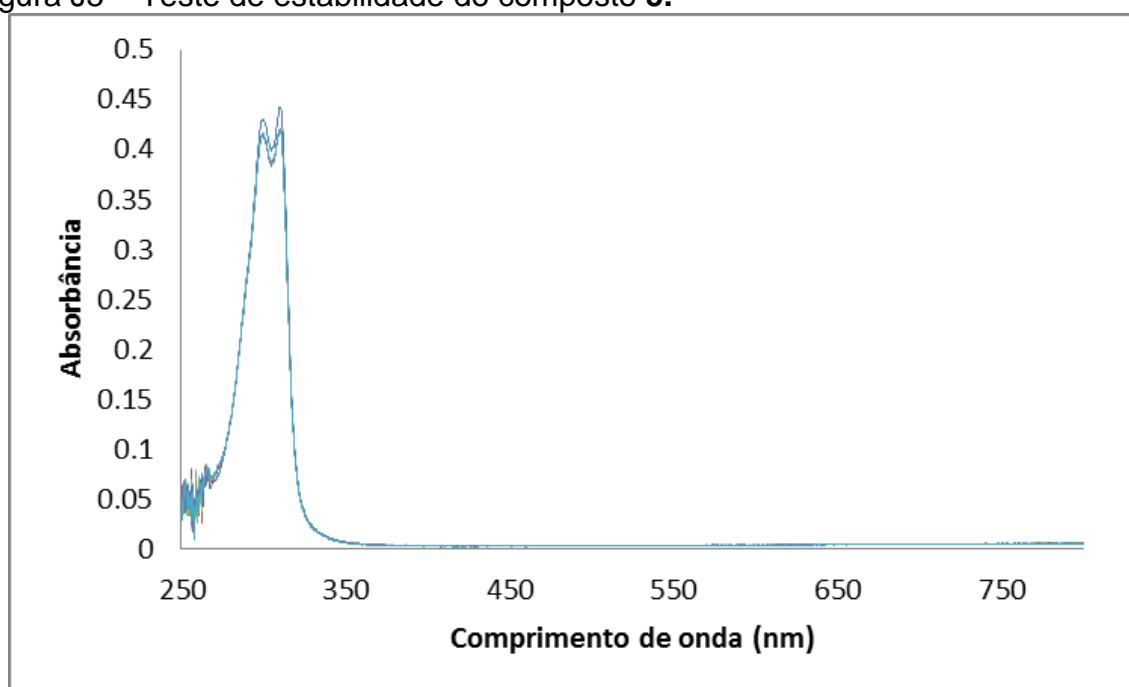




Figura J5 – Teste de estabilidade do composto 5.



**ANEXO K — ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS COMPOSTOS 1 A 5.**

Figura K1 - Espectro de reflectância difusa do composto 1.

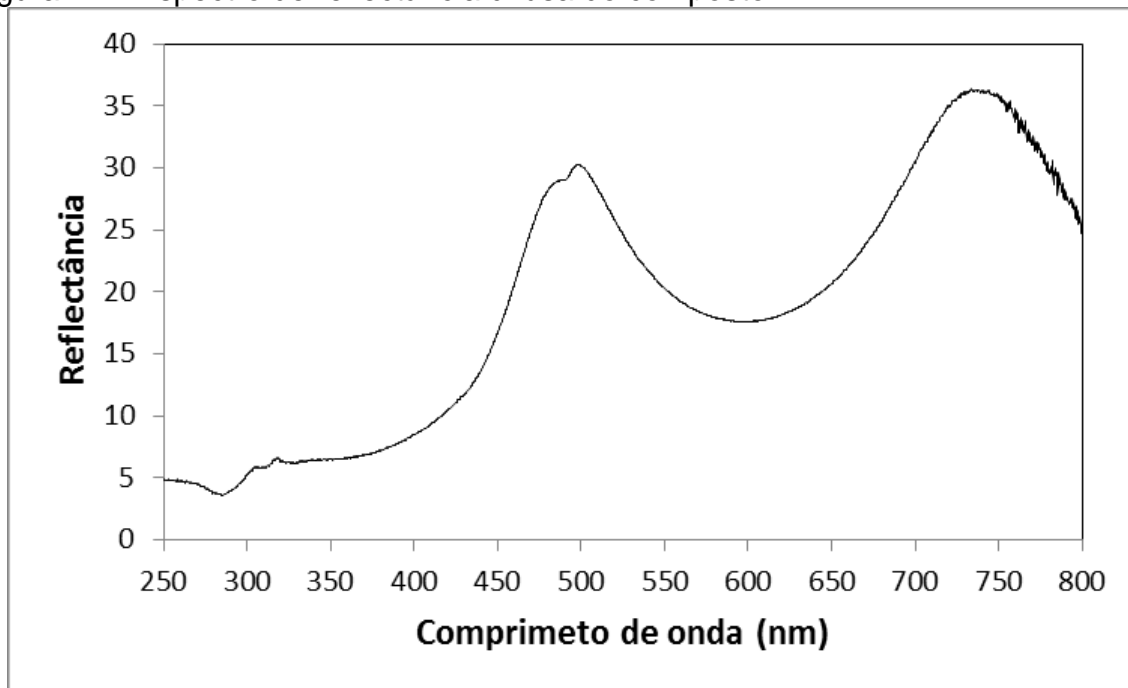


Figura K2 - Espectro de reflectância difusa do composto 2.

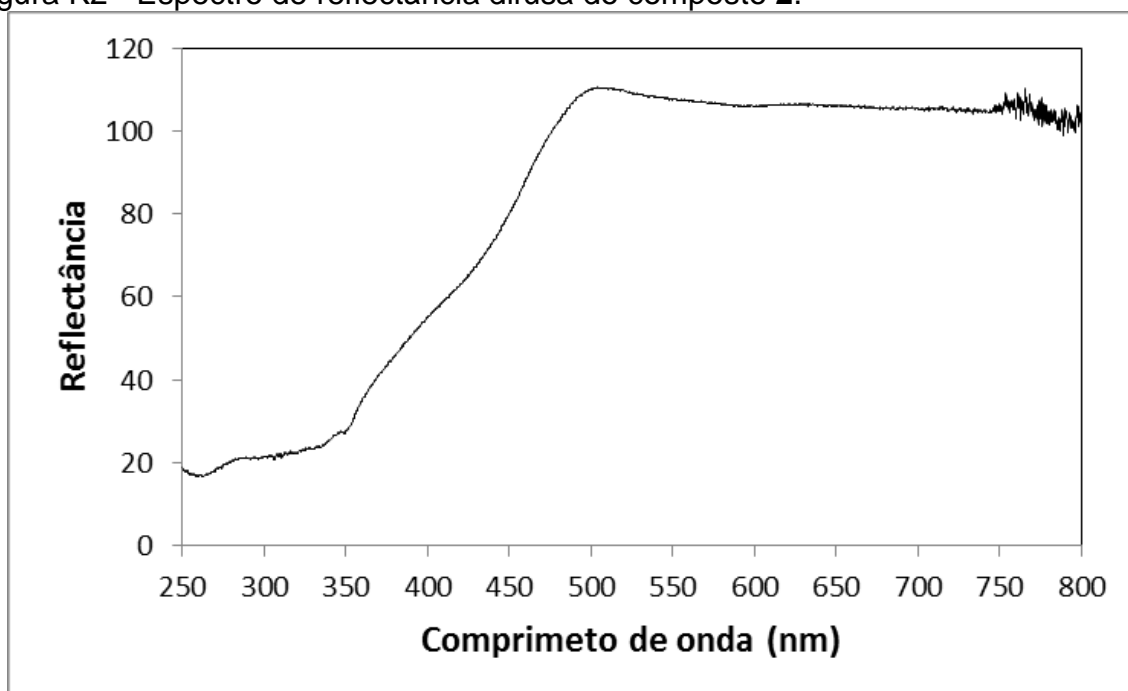


Figura K3 - Espectro de reflectância difusa do composto 3.

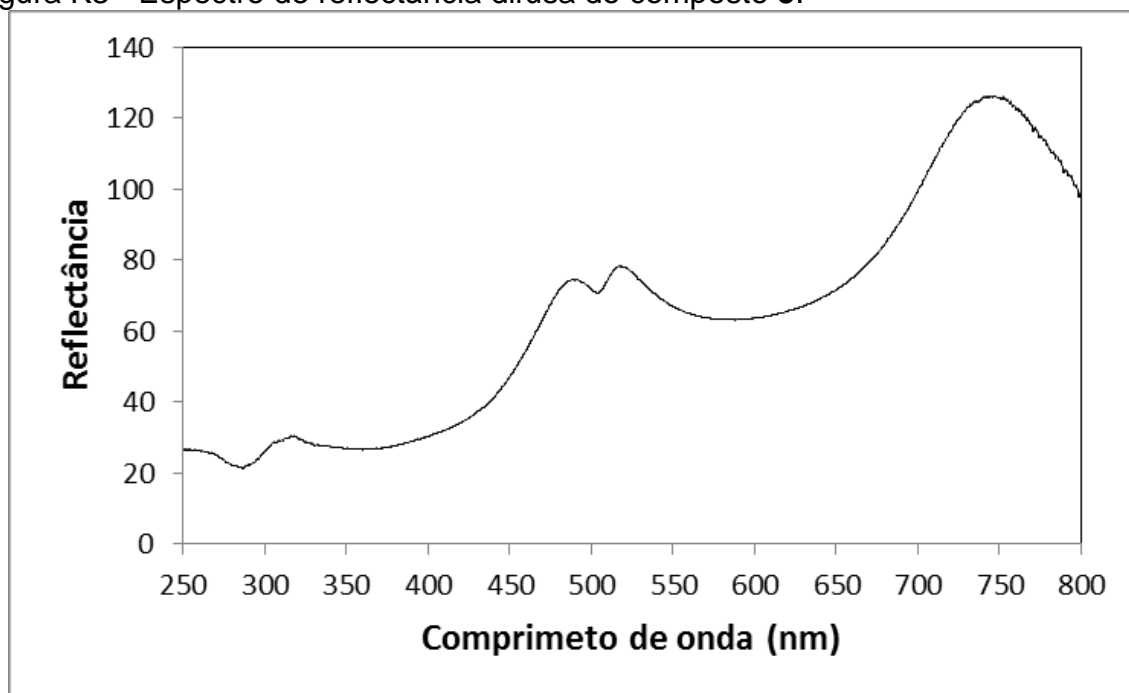


Figura K4- Espectro de reflectância difusa do composto 4.

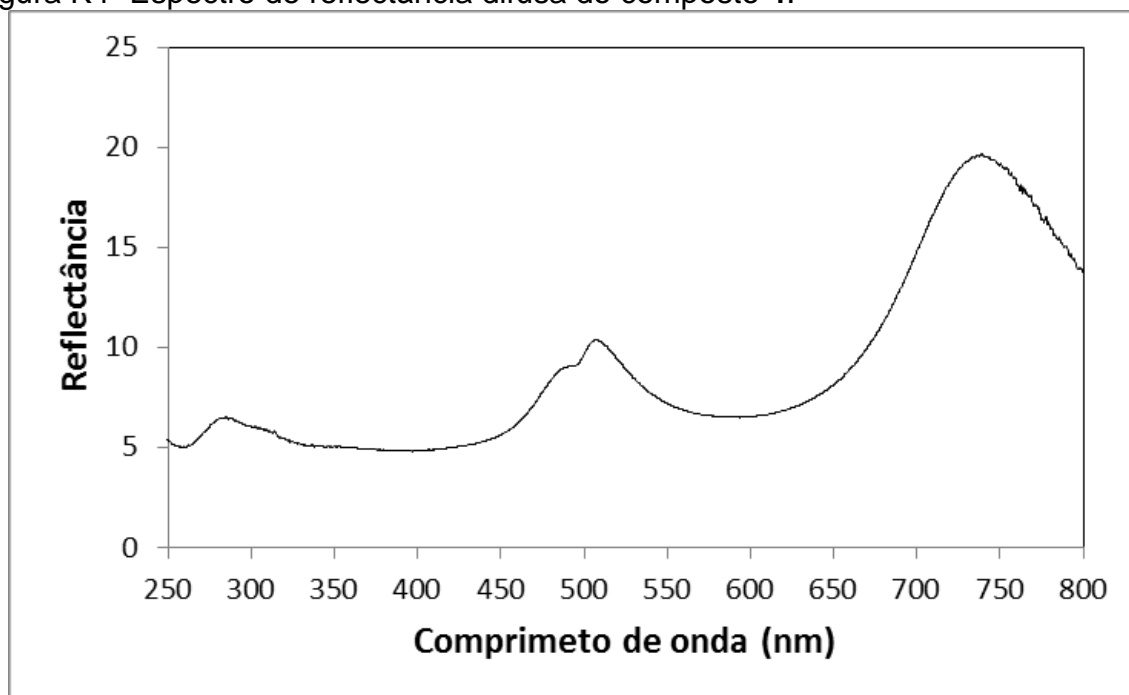
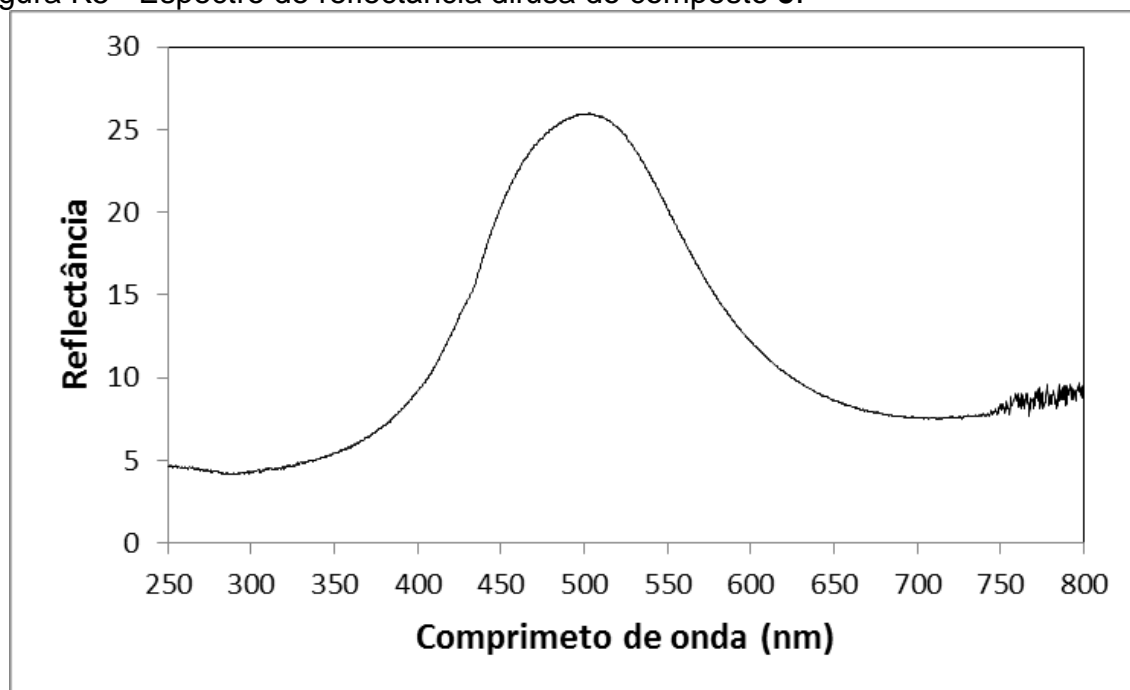


Figura K5 - Espectro de reflectância difusa do composto 5.



## ANEXO L — ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS COMPÓSITOS 1A A 5A.

Figura L1 - Espectro de reflectância difusa do compósito **1A**.

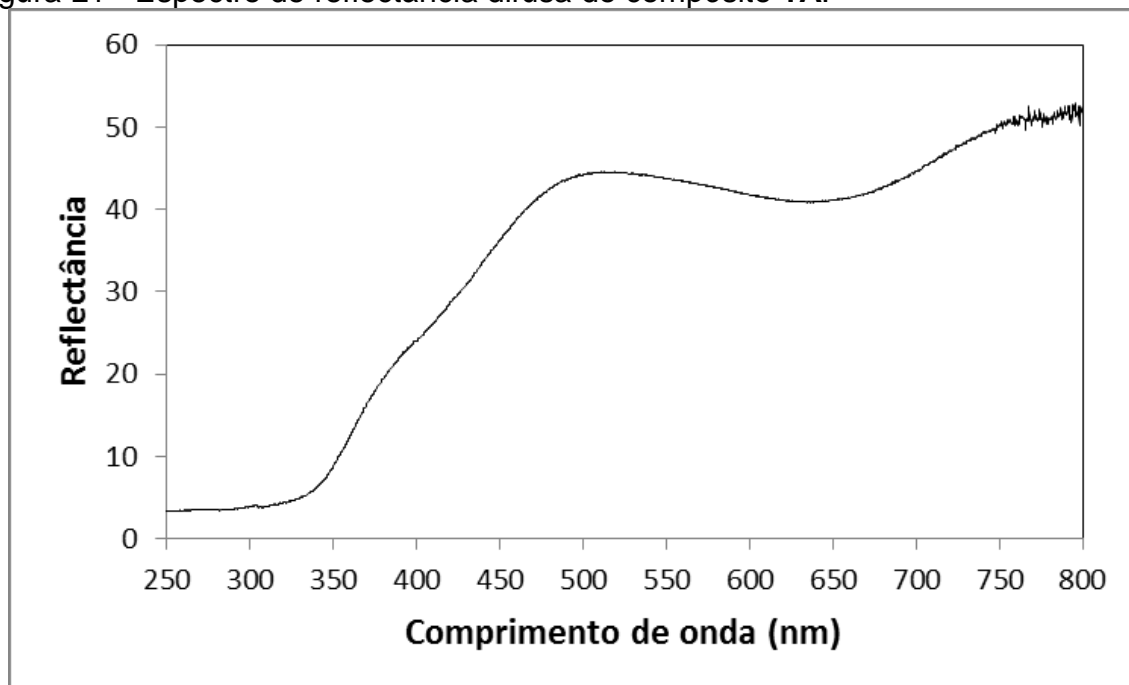


Figura L2 - Espectro de reflectância difusa do compósito **2A**.

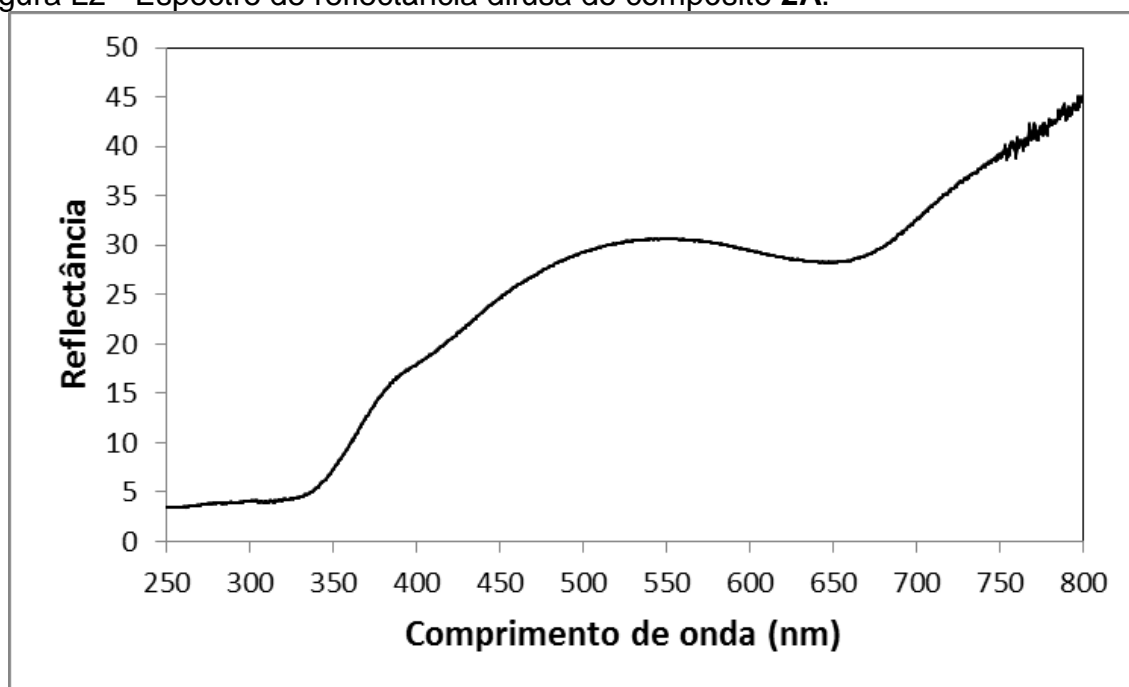


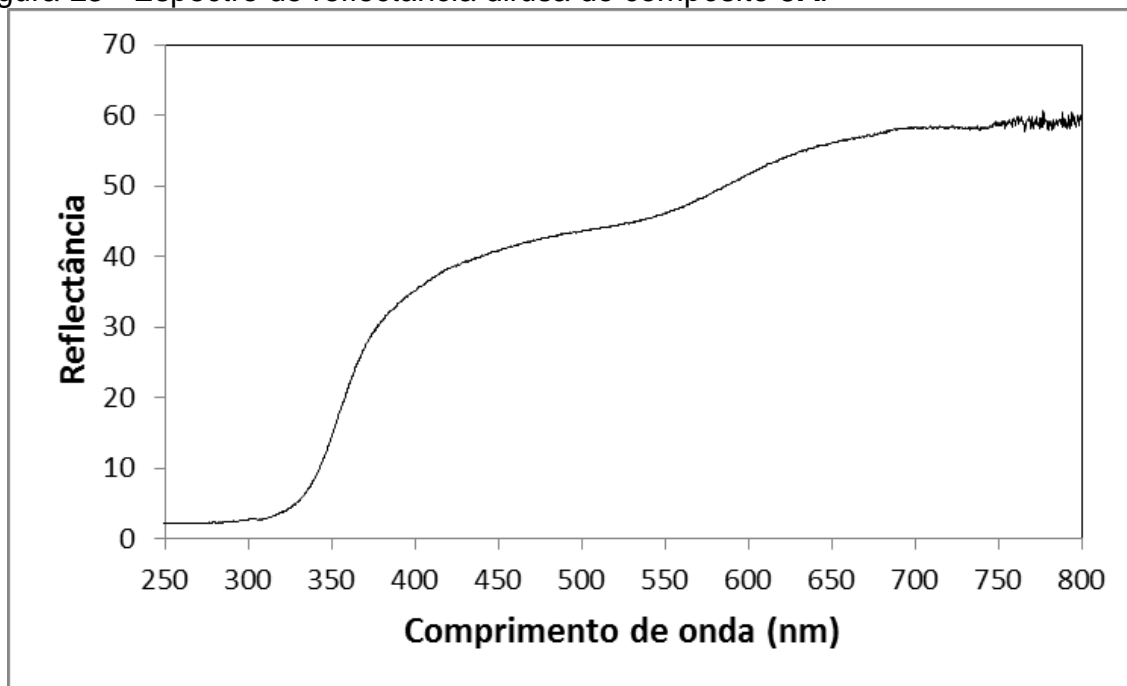
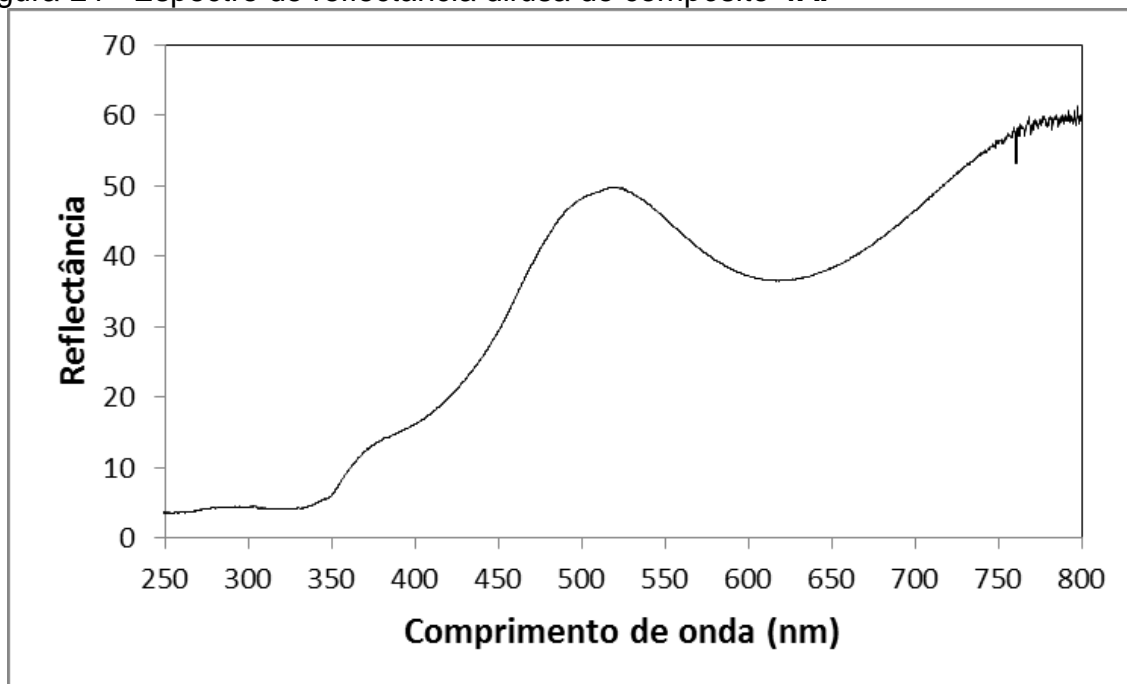
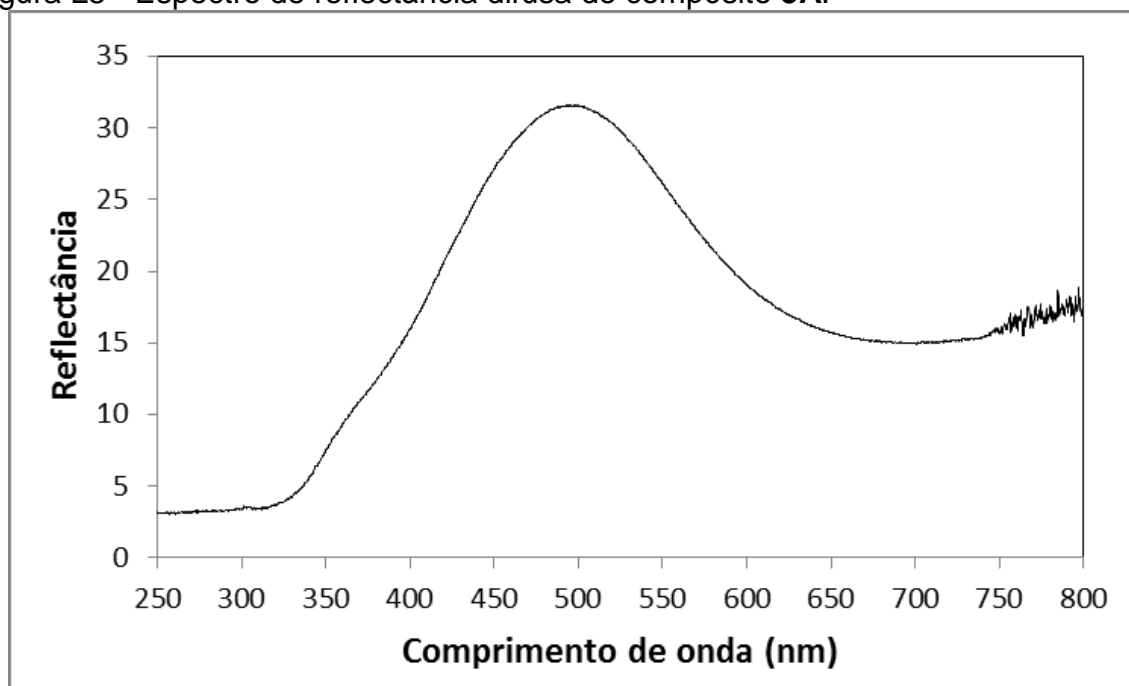
Figura L3 - Espectro de reflectância difusa do composto **3A**.Figura L4 - Espectro de reflectância difusa do composto **4A**.

Figura L5 - Espectro de reflectância difusa do compósito **5A**.

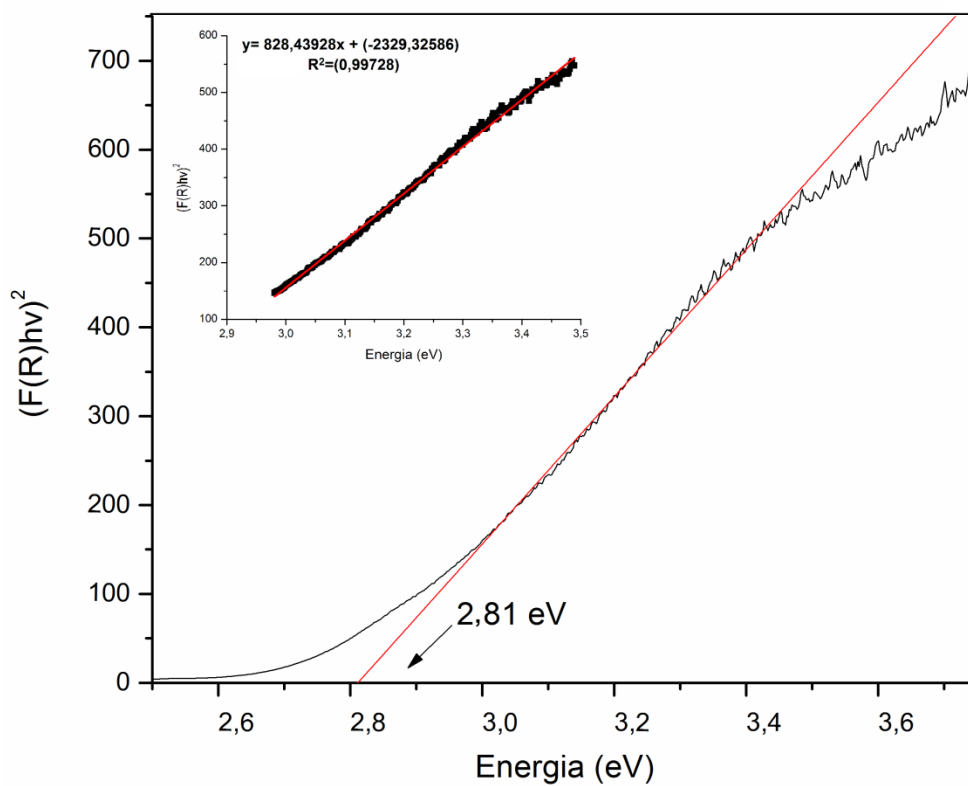
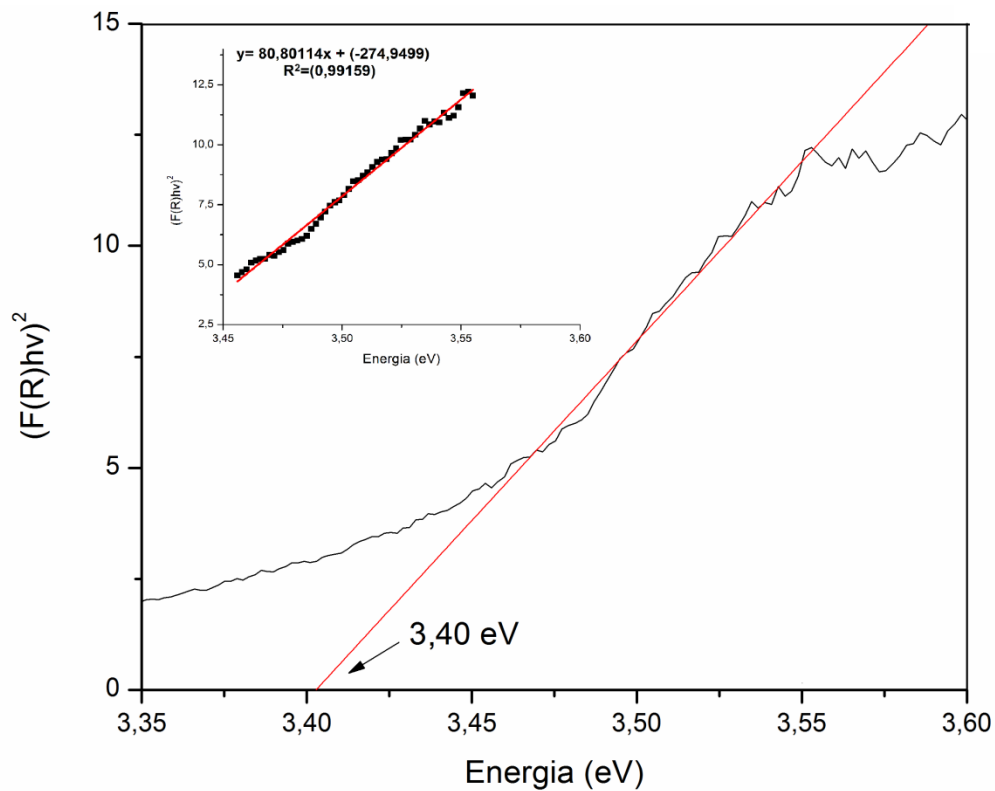
**ANEXO M — ESPECTROS DOS *BAND GAP* ÓTICOS DOS COMPOSTOS 1 A 5.**Figura M1 — Espectro do *band gap* óptico do composto 1.Figura M2 — Espectro do *band gap* óptico do composto 2.



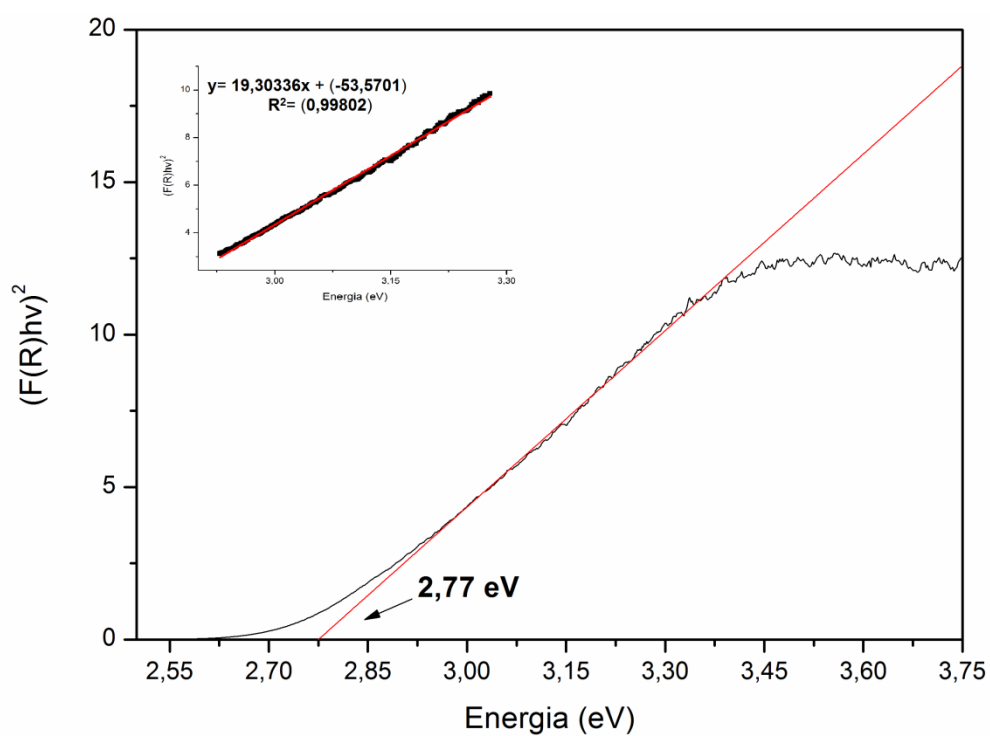
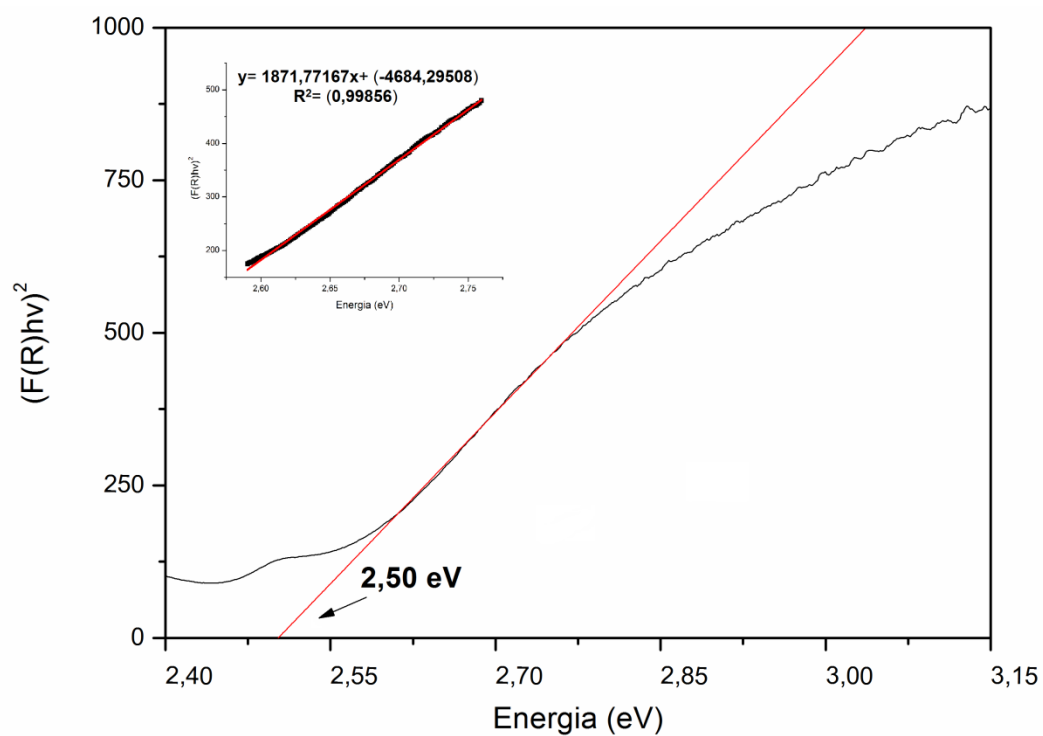
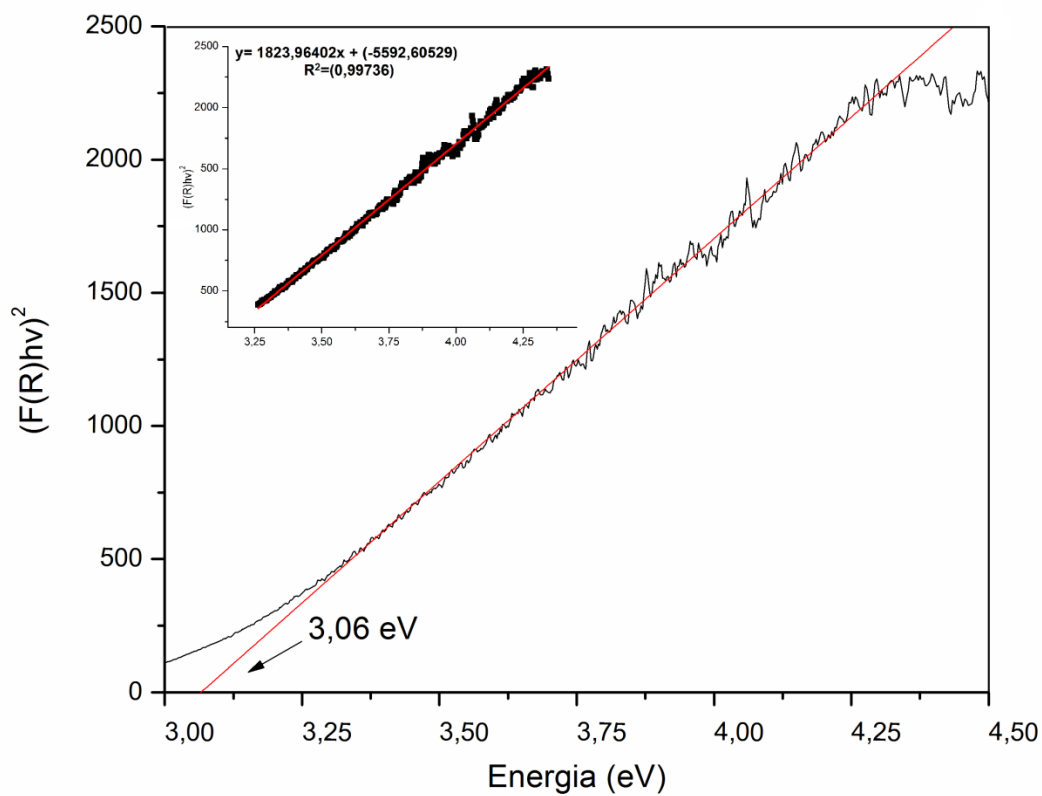
Figura M3 — Espectro do *band gap* óptico do composto 3.Figura M4 — Espectro do *band gap* óptico do composto 4.

Figura M5 — Espectro do *band gap* ótico do composto 5.

## ANEXO N — ESPECTROS DOS *BAND GAP* ÓTICOS DOS COMPÓSITOS 1A A 5A.

Figura N1 — Espectro do *band gap* óptico do composto **1A**.

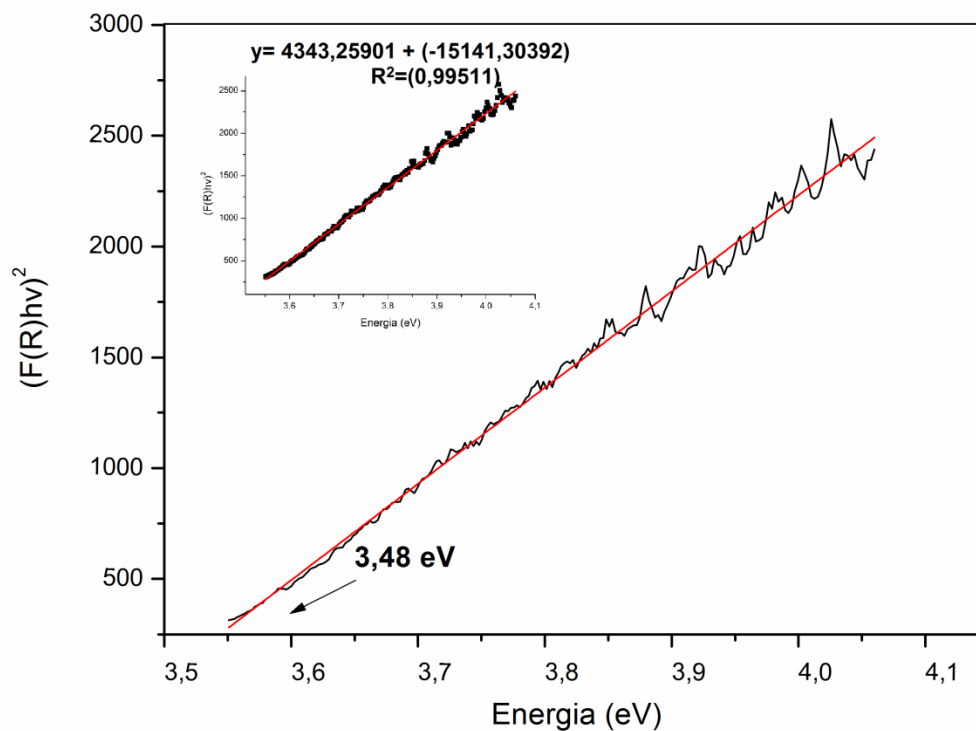


Figura N2 — Espectro do *band gap* óptico do composto **2A**.

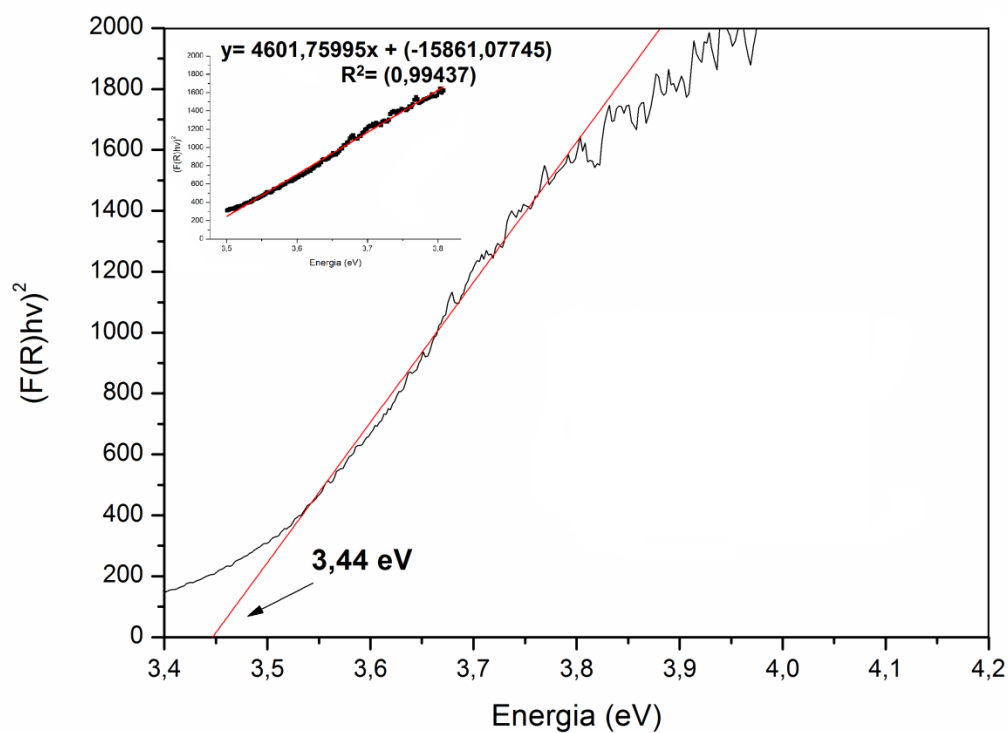


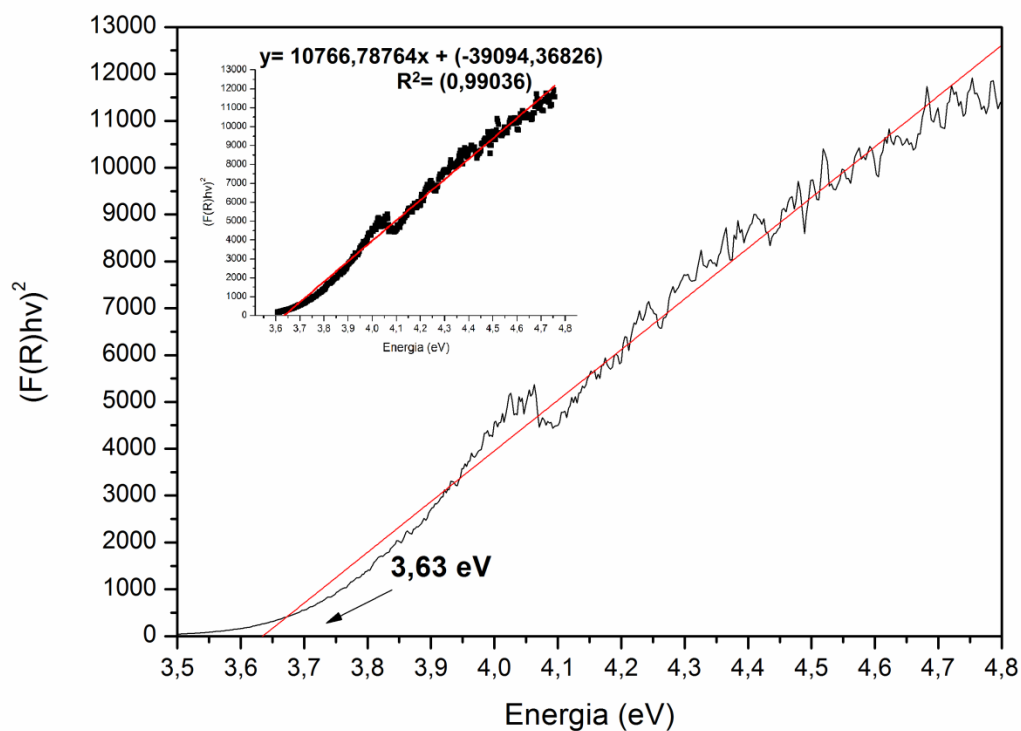
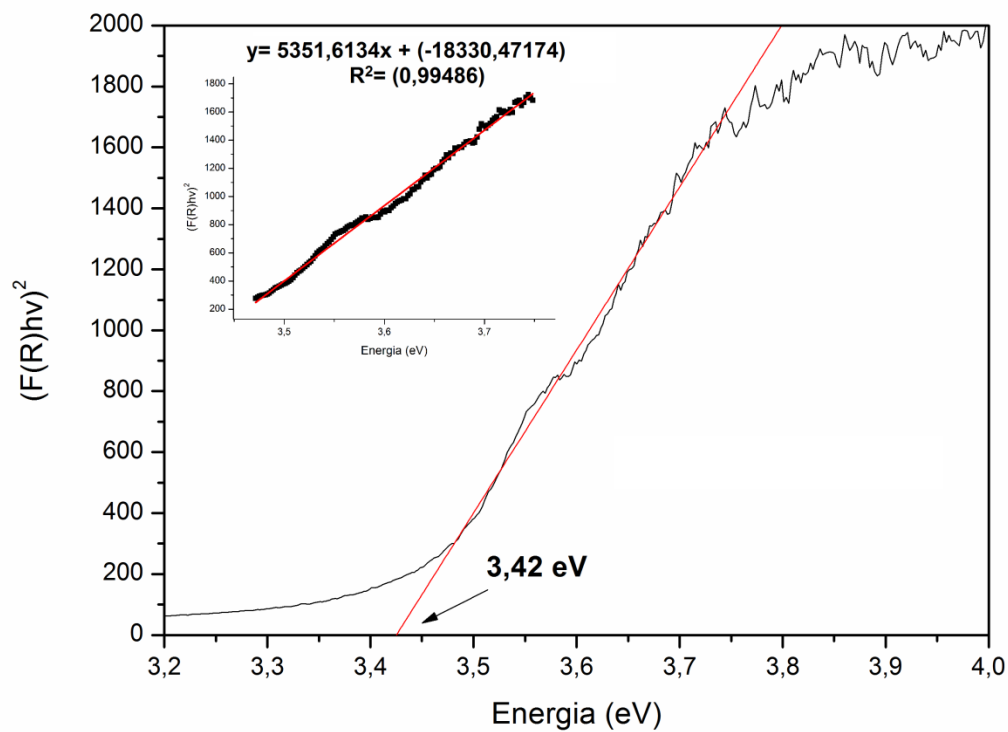
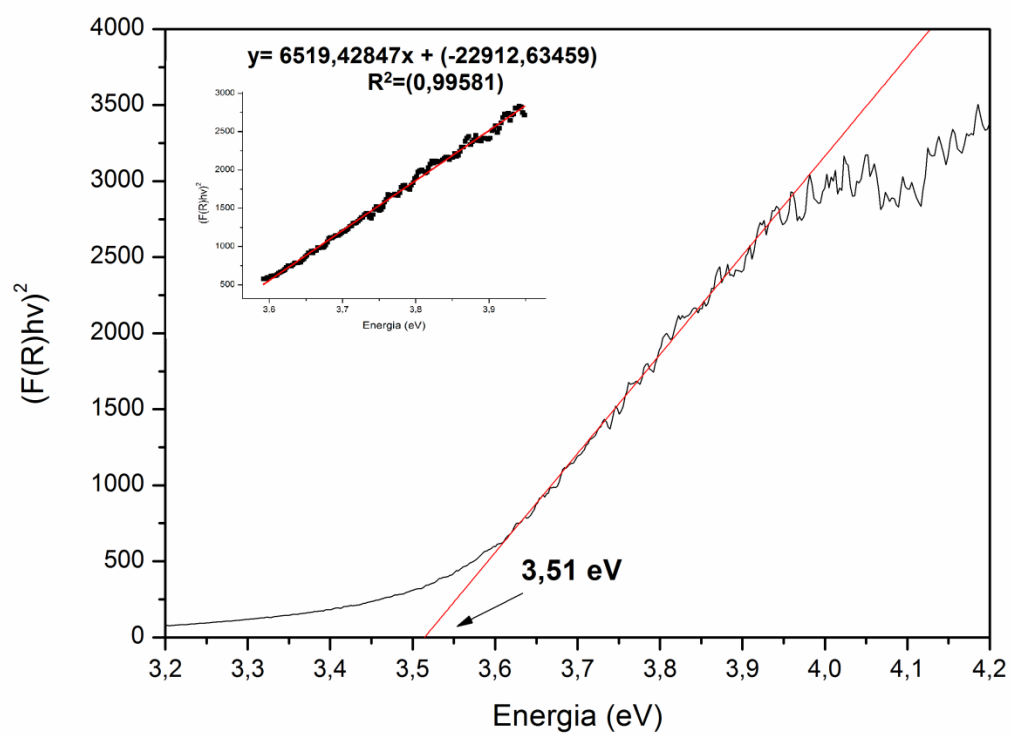
Figura N3 — Espectro do *band gap* ótico do compósito **3A**.Figura N4 — Espectro do *band gap* ótico do compósito **4A**.

Figura N5 — Espectro do *band gap* ótico do compósito **5A**.

## ANEXO O — REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPOSTOS 1 A 5 NO MODO ELIPSOIDE.

Figura O1 — Elipsoides térmicos anisotrópicos com 50% de probabilidade para o composto 1.

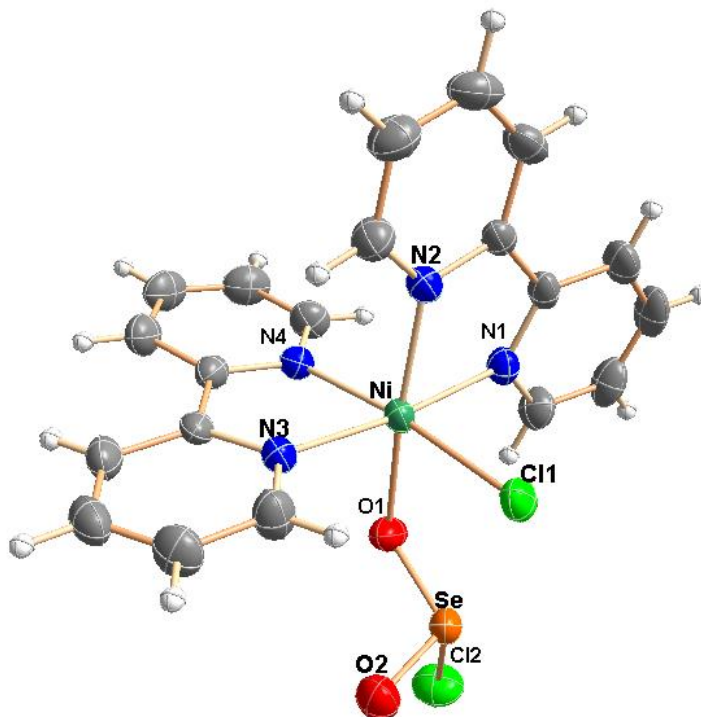


Figura O2 — Elipsoides térmicos anisotrópicos com 50% de probabilidade para o composto 2.

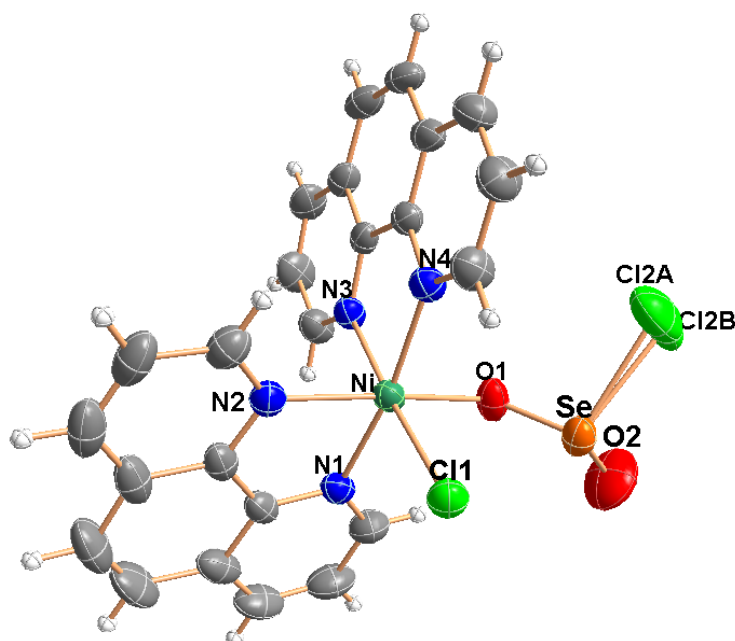


Figura O3 — Elipsoides térmicos anisotrópicos com 50% de probabilidade para o composto 3.

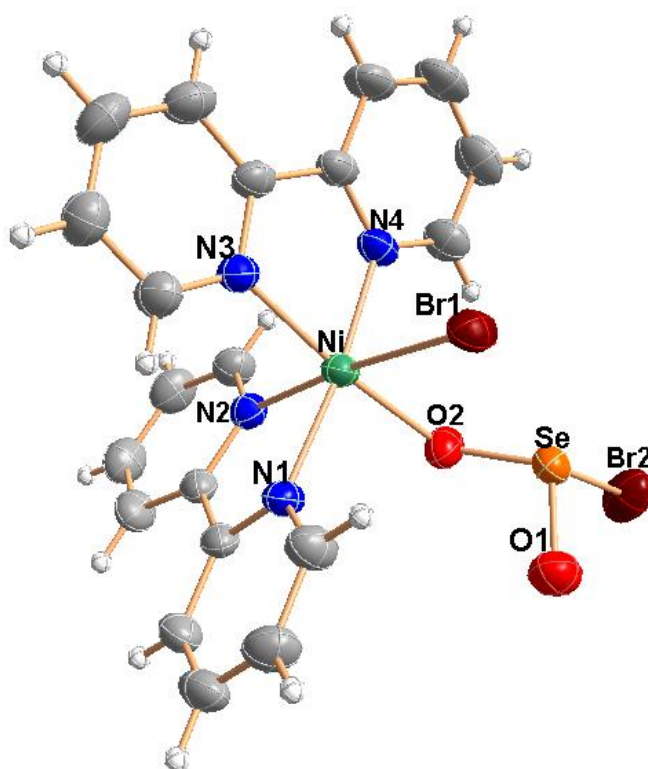


Figura O4 — Elipsoides térmicos anisotrópicos com 50% de probabilidade para o composto 4.

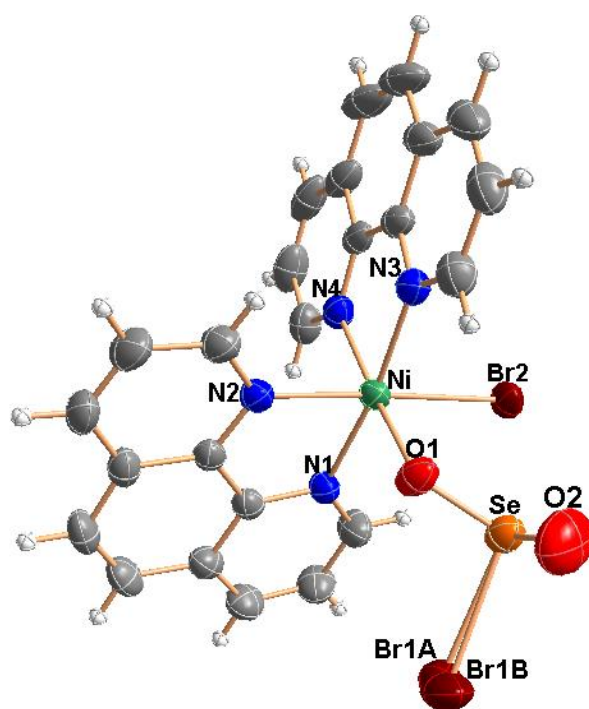
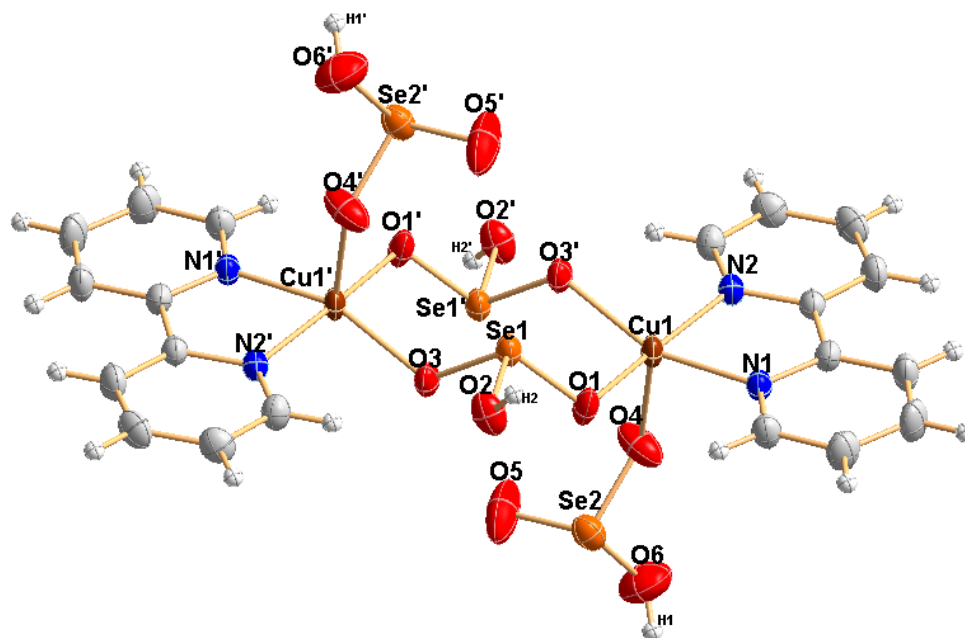


Figura O5 — Elipsoides térmicos anisotrópicos com 50% de probabilidade para o composto **5**. O operador de simetria ('):  $1-x, 1-y, -z$ .





ANEXO P — DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM PÓ PARA O COMPOSTO 5 EM COMPARAÇÃO COM  $\text{CuCl}_2$

