

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
METÁLICOS (Cu^I, Cu^{II}, Co^{II}, Pd^{II}) DERIVADOS DO LIGANTE
2-(2-PIRIDILSELANOMETIL)PIRIDINA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cássia Pereira Delgado

**Santa Maria, RS, Brasil
2018**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
METÁLICOS (Cu^I, Cu^{II}, Co^{II}, Pd^{II}) DERIVADOS DO LIGANTE
2-(2-PIRIDILSELANOMETIL)PIRIDINA**

Cássia Pereira Delgado

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

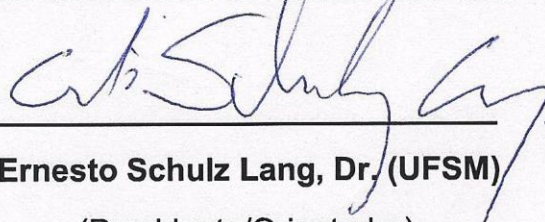
**Santa Maria, RS, Brasil
2018**

Cássia Pereira Delgado

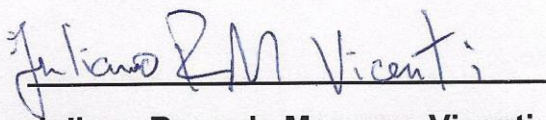
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS
(Cu^I, Cu^{II}, Co^{II}, Pd^{II}) DERIVADOS DO LIGANTE
2-(2-PIRIDILSELANOMETIL)PIRIDINA**

Dissertação de mestrado 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 a obtenção do título de **Mestre em Ciências**

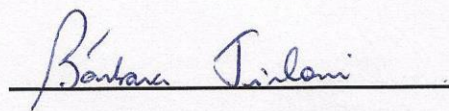
Aprovado em 29 de outubro de 2018



Ernesto Schulz Lang, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Juliano Rosa de Menezes Vicenti, Dr.
(UFRG)



Bárbara Tirloni, Dra.
(UFSM)

Santa Maria. RS

2018

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo amor imensurável e onipresente e, principalmente, aos meus pais, Marilú Machado Pereira e Nilmo Delgado, por nunca duvidarem da minha capacidade de alcançar qualquer objetivo.

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang pela oportunidade de realização desta etapa, desde a iniciação científica, até o momento de conclusão desta dissertação, pela orientação e amizade construída no decorrer desse tempo.

À Prof. Dr. Roberta Cargnelutti pela imensa ajuda no planejamento e, realização do trabalho, saiba que foi de extrema importância pessoal e profissional o seu auxílio durante esta caminhada.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Juliano Vicenti e Prof. Dra. Bárbara Tirloni, pelas valiosas sugestões de melhoria deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ulrich Abram e à Dra. Adelheid Hagenbah, da Freie Universität Berlin, por terem sido fundamentais para o processo do meu intercâmbio durante este trabalho e pelos conhecimentos adquiridos com essa oportunidade única.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) pela convivência diária e, principalmente, pela amizade formada durante esses anos, saibam que sempre farão parte de uma lembrança positiva de minha vida.

Aos amigos que deram suporte sempre que possível e, principalmente que se mantiveram acreditando no meu crescimento pessoal e profissional, através do conhecimento.

Aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Química, principalmente, ao Ademir Sartori pela competência e agilidade na realização da parte burocrática.

À CAPES pelo suporte financeiro e aos outros órgãos financiadores. Fapergs e CNPq.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS (Cu^I, Cu^{II}, Co^{II}, Pd^{II}) DERIVADOS DO LIGANTE 2-(2-PIRIDILSELANOMETIL)PIRIDINA

Autora: Cássia Pereira Delgado

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização de oito compostos derivados de uma nova metodologia de síntese do ligante 2-(2-piridilselanometil)piridina com metais de diferente dureza. Todos os compostos tiveram sua estrutura elucidada por difração de raios X em monocristal, além de outros métodos de caracterização, como espectroscopia de infravermelho, análise elementar e espectrometria de massas. Seis diferentes complexos foram obtidos a partir da reação direta do ligante com sais metálicos, estes complexos envolvendo íons Cu^{II}, Cu^I, Co^{II} e Pd^{II}. Os outros dois complexos foram obtidos a partir de uma mesma proposta reacional, entretanto durante a exposição prolongada ao ar, observou-se a oxidação do ligante. Dentre os oito compostos sintetizados nesse trabalho, sete são inéditos na literatura (**1**, **2**, **2a**, **2b**, **3**, **4** e **5**). O carbono alifático presente na estrutura do ligante em estudo atua como espaçador e, foi utilizado com objetivo de avaliar sua influência frente a complexação com metais de transição de diferente dureza, com intuito de proporcionar flexibilidade e uma maior estabilidade aos complexos formados. Todos os compostos obtidos nesse trabalho demonstraram seguir uma tendência de complexação que está de acordo com a teoria de Pearson sobre ácidos e bases, onde bases duras como átomos de nitrogênio e oxigênio coordenam a metais duros e ácidos macios como o átomo de selênio a metais mais macios. O composto **5** formou-se um organometálico com Pd^{II}, uma proposta de mecanismo foi realizada a fim de elucidar esse comportamento. O composto **1** foi submetido a análise do comportamento como fotosensibilizador do TiO₂ em testes de fotocatalise na produção de gás hidrogênio a partir da fotólise da água utilizando um simulador de luz solar. O composto **1** como foi denominado, apresentou resultados satisfatórios em termos quantitativos na evolução da produção de H₂, em seu ápice mostrou-se 79% mais eficiente do que o material comparativo disponível comercialmente, além de apresentar *band gap* ótico elevado de 3,53 eV.

Palavras-chave: 2-(2-piridilselanometil)piridina, complexos metálicos, fotocatalise.

ABSTRACT

Master Dissertation

Programa de Pós-Graduação em Química

Universidade Federal de Santa Maria

SYNTHEIS AND STRUCTURAL CHMISTRY OF (Co^{II}, Cu^{II}, Cu^I, Pd^{II}) COMPLEXES CONTAINING 2-PICOLYL SELENOPYRIDINE AS A LIGAND

This work presents the synthesis and characterization of eight compounds derived from a new synthesis methodology of the 2-picolyll selenopyridine linker with metals of different hardness. All the compounds had their structure elucidated by X-ray diffraction in monocrystal, besides other characterization methods, such as infrared spectroscopy, elemental analysis and mass spectrometry. Six different complexes were obtained from the direct reaction of the ligand with metal salts, these complexes involving Cu^{II}, Cu^I, Co^{II} and Pd^{II} ions. The other two complexes were obtained from the same reaction proposal, however during prolonged exposure to air, the oxidation of the ligand was observed. Among the eight compounds synthesized in this work, seven are inedited in the literature (**1**, **2**, **2a**, **2b**, **3**, **4** and **5**). The aliphatic carbon present in the structure of the ligand under study acts as a spacer and was used to evaluate its influence on the complexation with transition metals of different hardness, in order to provide flexibility and greater stability to the complexes formed. All the compounds obtained in this work have been shown to follow a complexation trend that is in agreement with Pearson's theory of acids and bases, where hard bases such as nitrogen and oxygen atoms coordinate hard metals and soft acids like the selenium atom to metals soft. In one of the complexes obtained, compound **5** formed an organometallic with Pd^{II}, a proposed mechanism was performed in order to elucidate this behavior. Compound **1** was submitted to analysis of the behavior as a photosensitizer of TiO₂ in photocatalysis tests in the production of hydrogen gas from the photolysis of the water using a simulator of sunlight. The composite **1** as it was denominated, presented satisfactory quantitative results in the evolution of H₂ production, at its apex it was 79% more efficient than the commercially available comparative material, besides presenting a high optical *band gap* of 3.53 eV.

Keywords: 2-picolyll selenopyridine, metal complexes, photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 1- Projeção das estruturas moleculares dos complexos (a) $[\text{CoCl}_2(\text{Py}'\text{SeSePy}')]_2$ e (b) $[\text{CuCl}_2(\text{PySeSePy})]_2$ | 21 |
| Figura 2- Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{CuBr}(\text{Py}'\text{SeSePy}')]_2$ | 22 |
| Figura 3 - Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{CuBr}(\text{PySeSePy})]_2$ | 23 |
| Figura 4- Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PySCH}_2\text{Py})_2]$ | 24 |
| Figura 5- Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Ag}_2(\text{PySCH}_2\text{Py})_2](\text{NO}_3)_2$ | 25 |
| Figura 6- Projeção da estrutura molecular do complexo (a) $[(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ir}(\text{PySCH}_2\text{Py})\text{Cl})][\text{PF}_6]$ e da estrutura molecular do complexo (b) $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\text{PhSeCH}_2\text{Py})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ | 26 |
| Figura 7- Projeção do complexo (a) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PySCH}_2\text{Py})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ e da estrutura molecular do complexo (b) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PhSeCH}_2\text{Py})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ | 27 |
| Figura 8- Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{MesSeC}_6\text{H}_2(\text{Me}_2)\text{CH}_2\}_2]$ | 28 |
| Figura 9- Projeção de duas unidades independentes do composto (a) $[\text{PdCl}_2(\text{PyCH}_2\text{SePh})]$ conectadas por interações intermoleculares $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$. Projeção molecular do composto (b) $[\text{PdI}_2(\text{PhSeCH}_2\text{Py})]$ | 30 |
| Figura 10 - Sistema utilizado nos experimentos de fotocatalise..... | 51 |
| Figura 11- Projeção da estrutura molecular do complexo 1 | 59 |
| Figura 12- Projeção da estrutura molecular do composto 2 | 61 |
| Figura 13- Representação sistemática do conteúdo de cela unitária do composto 2 .. | 62 |
| Figura 14- Projeção da estrutura molecular do composto 2a | 63 |
| Figura 15- Projeção da estrutura dimérica do composto 2b | 65 |
| Figura 16- (a) Projeção da estrutura molecular do composto 2c | 68 |
| Figura 17- Representação das interações $\text{O}\cdots\text{Cu}$ contidas no empacotamento cristalino do composto 2c | 69 |
| Figura 18- Representação da estrutura molecular do composto 3 | 71 |
| Figura 19- Representação sistemática do conteúdo de cela unitária do composto 3 .. | 72 |
| Figura 20- Projeção da estrutura polimérica do composto 4 | 73 |
| Figura 21 - Projeção da estrutura molecular do composto 4 | 74 |
| Figura 22- Projeção da estrutura molecular do composto 5 | 75 |
| Figura 23- Representação dos anéis em paralelo do composto 5 . Erro! Indicador não definido. | |
| Figura 24 – Espectro de reflectância difusa do compósito 1 na região do UV-Vis..... | 82 |
| Figura 25- Espectro de absorção do compósito 1 na região do UV-Vis..... | 83 |
| Figura 26- Evolução de produção de H_2 no decorrer do primeiro ciclo..... | 84 |
| Figura 27- Evolução de produção de H_2 no decorrer do quinto ciclo..... | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| Tabela 1- Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 1 e 2 | 45 |
| Tabela 2- Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 3 e 4 | 46 |
| Tabela 3- Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 5 e 2a | 47 |
| Tabela 4- Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 2b e 2c | 49 |
| Tabela 5- Síntese dos compostos descritos nesse trabalho apartir da reação do ligante (L) com diferentes derivados metálicos. | 59 |
| Tabela 6- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto[CoCl ₂ (L)]. | 60 |
| Tabela 7- Principais bandas de absorção (cm ⁻¹) observadas no espectro de infravermelho do composto 1 | 61 |
| Tabela 8- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto[CuCl ₂ (L)] ₂ | 63 |
| Tabela 9- Principais bandas de absorção (cm ⁻¹) observadas no espectro de infravermelho do composto 2 | 63 |
| Tabela 10- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2a [CuCl ₂ (L)].O desvio padrão está representado entre parênteses. | 65 |
| Tabela 11- Principais bandas de absorção (cm ⁻¹) observadas no espectro de infravermelho do composto 2a [CuCl ₂ (L)]. | 65 |
| Tabela 12- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2b [CuCl(PySeSePy) ₂] ₂ | 67 |
| Tabela 13. Principais bandas de absorção (cm ⁻¹) observadas no espectro de infravermelho do composto 2b [CuCl(PySeSePy) ₂] ₂ | 68 |
| Tabela 14- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2c [Cu(PyCOO) ₂]. | 70 |
| Tabela 15- Principais bandas de absorção (cm ⁻¹) observadas no espectro de infravermelho do composto 2c [Cu(PyCOO) ₂]. | 71 |
| Tabela 16- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [Cu(L)] ₂ | 73 |
| Tabela 17- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 3 [Cu(L)] ₂ | 73 |
| Tabela 18- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4 [(Cu) ₂ (L) _n | 76 |
| Tabela 19- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4 [(Cu) ₂ (L) _n | 76 |

| | |
|--|-----------|
| Tabela 20- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5 [Pd ₂ (L) ₂ (OAc) ₂] 7.(H ₂ O)..... | 78 |
| Tabela 21- Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5 [Pd ₂ (L) ₂ (OAc) ₂](H ₂ O) ₇ | 79 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|-----------------------|--|
| AE | análise elementar |
| IV | espectroscopia no infravermelho |
| UV-Vis | espectroscopia no ultravioleta-visível |
| P.F. | ponto de fusão |
| L | 2-(piridilselanometil)piridina |
| eV | elétron volt |
| mmol | milimol |
| m/z | razão massa/carga |
| mg | miligrama |
| nm | nanometro |
| mL | mililitro |
| RMN | ressonância magnética nuclear |
| MHz | megahertz |
| v | estiramento |
| v_s | estiramento simétrico |
| δ_p | deformação no plano |
| δ_{fp} | deformação fora do plano |
| Å | ångström |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. Introdução | 15 |
| 2. Objetivos | 18 |
| 2.1. Objetivo Geral | 18 |
| 2.2. Objetivos específicos | 18 |
| 3. Revisão da Literatura | 19 |
| 3.1 Química de coordenação do ligante disseleneto de bis(2-piridina)..... | 19 |
| 3.2 Química de coordenação dos ligantes 2-(2-piridinasulfanometil)piridina e 2-((fenilselano)metil)piridina..... | 20 |
| 3.3 Complexos envolvendo o ligante disseleneto de bis(2-piridina) e ligante (PySeCH ₂ SePy)..... | 21 |
| 3.4 Complexos de envolvendo ligantes 2-(2-piridinasulfanometil)piridina e o 2-((fenilselano)metil)piridina | 24 |
| 3.5 Complexos de paládio envolvendo ligantes selenoéteres..... | 28 |
| 4. Parte Experimental | 32 |
| 4.1. Materiais e métodos | 32 |
| 4.1.1. Solventes e reagentes | 32 |
| 4.1.2. Métodos de caracterização dos produtos | 32 |
| 4.2. Síntese dos materiais de partida | 35 |
| 4.2.1. Síntese do disseleneto de bis(2-piridina)..... | 35 |
| 4.2.2. Síntese da 2-(metanol)piridina | 36 |
| 4.2.3. Síntese de formação da 2-(clorometil)piridina | 37 |
| 4.2.4. Síntese do ligante (L) 2-(2-piridilselanometil)piridina..... | 38 |
| 4.3. Síntese dos compostos 1 – 5 | 39 |
| 4.3.1. Síntese do Composto 1 – [CoCl ₂ (L)]..... | 39 |
| 4.3.2. Síntese do composto 2 [CuCl ₂ (L)] ₂ | 40 |
| 4.3.3. Síntese dos compostos 2a , 2b e 2c | 41 |
| 4.3.4. Síntese do composto 3 – [Cu(L)] ₂ | 42 |
| 4.3.5. Síntese do composto 4 – [(Cu(L)) ₂] _{<i>n</i>} | 43 |

| | |
|--|------------|
| 4.3.6. Síntese do composto 5 – $[\text{Pd}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2](\text{H}_2\text{O})_7$ | 44 |
| 4.4. Preparo de um compósito a base de TiO_2 com o composto 1 | 50 |
| 4.4.1. Uso do compósito 1 como fotosensibilizador..... | 51 |
| 5. Resultados e Discussões | 53 |
| 5.1. Metodologia..... | 53 |
| 5.2 Blocos de discussões dos resultados | 55 |
| 5.2.1 Bloco I: Compostos 1, 2, 3, 4 e 5 | 55 |
| 5.2.2 Bloco II: Compostos 2a-2c | 57 |
| 5.2.3. Análise estrutural dos compostos 1-5 | 59 |
| 5.2.3.1. Discussão do composto 1 $[\text{CoCl}_2(\text{L})]$ | 59 |
| 5.2.3.2. Discussão do Composto 2 $[\text{CuCl}_2(\text{L})]_2$ | 61 |
| 5.2.3.3. Discussão do Composto 2a $[\text{CuCl}_2(\text{L})]$ | 64 |
| 5.2.3.4. Discussão do composto 2b $[\text{CuCl}(\text{PySeSePy})_2]_2$ | 66 |
| 5.2.3.5. Discussão do composto 2c $[\text{Cu}(\text{PyCOO})_2]$ | 68 |
| 5.2.3.6. Discussão do composto 3 $[\text{Cu}(\text{L})]_2$ | 71 |
| 5.2.3.7. Discussão do composto 4 $[(\text{Cu})_2(\text{L})]_n$ | 74 |
| 5.2.3.8. Discussão do composto 5 $[\text{Pd}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2].7(\text{H}_2\text{O})$ | 77 |
| 5.3. Bloco III: Utilização do composto 1 como fotosensibilizador para a produção de hidrogênio a partir da fotólise da água..... | 82 |
| 6. Conclusões e Perspectivas | 87 |
| 7. Referências Bibliográficas | 89 |
| Anexo A: Espectros de RMN do ligante L | 93 |
| Figura 8B. Espectro de infravermelho do composto 4 $[(\text{Cu})_2(\text{L1})]_n$ | 99 |
| Anexo C: Espectros de massas dos compostos 1-5 | 100 |
| Anexo D: Artigo Publicado em 2018..... | 103 |

1. Introdução

Existe o conhecimento de compostos organoselênio há mais de 150 anos, entretanto muitos destes compostos permaneceram negligenciados por décadas em função de sua natureza instável. A partir dos anos de 1970 testemunhou-se um rápido desenvolvimento desta química, quando a utilidade deste elemento na síntese orgânica foi elucidada (BACK, 1999), já o papel bioquímico do selênio veio à tona com a descoberta da selenocisteína em uma enzima antioxidante (FLOHE, GUNZLER, SCHOCK, 1973), (ROTRUCK, POPE, 1973). Alavancando assim os estudos em síntese orgânica (BACK, 1999), (WIRTH et al, 2011), no uso como ligante na química inorgânica (LEVASON, ORCHARD, REID, 2002), (MOLTER, MOHR, 2010) , química de materiais em síntese de semicondutores (FAN et al, 2007), (MALIK, AFZAAL, 2010), como mimético biológico (MUKHERJEE et al, 2010), (MUGESH, DU MONT, SIES, 2001) e na catálise (WIRTH et al, 2011), (KUMAR et al, 2012). Além disso, compostos organoselênio podem atuar como eletrófilos ($\text{SeR}^+ \text{Cl}^-$), nucleófilos (RSe^-) e radicais (KEDARNATH, JAIN, 2013).

Dentre os compostos organoselênio existentes, destaca-se a classe dos calcogenolatos de 2-piridina, onde se verifica que a presença do átomo de nitrogênio no anel aromático provoca mudanças termitantes na propriedade de compostos organoselênio, entre elas a possibilidade extra de coordenação, quando comparado ao grupo (PhSe^-). A química dos calcogenolatos de 2-piridina constituem uma importante família de moléculas, contendo átomos duros e intermediários (N) e macio (calcogênios), empregados na construção de complexos mono à polinucleares. Enquanto os estudos dos compostos (PyO) (RAWSON, WINPENNY, 1995) e (PyS) (RAPER, 1996), (RAPER, 1997), são bem pesquisados e documentados, a química de (PySe) segue sob foco de exploração e, embora a síntese do disseleneto de bis(2-piridina) tenha sido primeiramente reportada por Mautner e colaboradores em 1962 (BAILEY, ECONOMY, HERMES, 1962), apenas nos últimos anos após sua otimização é que pode ser realizada, principalmente na química de complexos metálicos de coordenação, utilizando seus átomos de N e Se para a interação com diversos centros metálicos, apresentando diversos modos de

coordenação com os centros metálicos de interesse (KIENITZ, THONE, JONES, 1996), (THONE, NARRO, JONES, 2010).

Dentro da classe dos compostos (PyS) e (PySe), destacam-se dois compostos de interesse para discussão neste trabalho, os monotioéteres e selenetos contendo piridina com um espaçador alifático em suas estruturas. São exemplos os ligantes 2-(2-piridilsulfanometil)piridina (XIE, JIANG, WANG, 2006) e o 2-((fenilselano)metil)piridina (PRAKASH et al, 2013). A síntese destes ligantes há pouco mais de 15 anos teve como foco de pesquisa a maior estabilização dos complexos formados com centros metálicos, em função da presença do carbono alifático que atribui maior flexibilidade para estrutura devido ao menor tensionamento entre ângulos das ligações, formando um anel de cinco membros com o centro metálico de interesse, ampliando assim o escopo de modos de coordenação desta classe de compostos. Estes compostos mostram-se versáteis e com aplicações em catálise (PRAKASH et al, 2013), e até mesmo em modelagem para criação de *metal organic frameworks* (MOF's) (XIE, JIANG, WANG, 2006).

Tendo em vista esta vasta química, esse trabalho tem o intuito de apresentar novos complexos com diferentes centros metálicos de metais de transição, a partir do uso de um seleneto derivado da classe do grupo (SePy), o seleneto de 2-(piridilselanometil)piridina, em busca da avaliação do seu modo de coordenação, assim contribuindo com o entendimento dos derivados desses compostos.

A busca pela viabilização do uso de energia limpa, renovável e pouco, ou quase independente de fontes fósseis, vem alavancando ao longo dos últimos anos uma corrida pela melhor opção custo/benefício no espectro financeiro e sustentável, tendo em vista as metas internacionais de diminuição de emissão de gases tóxicos ao efeito estufa. Além disso há uma concordância de que ciência e tecnologia fundidas podem trilhar e encontrar o melhor caminho para a solução (Ni et al, 2007).

Dentre as opções de fontes alternativas de energia o gás hidrogênio mostra-se uma possibilidade atrativa, já que possui grande energia por unidade de massa (1kg de hidrogênio possui aproximadamente a energia de 2,7 kg de gasolina) (BISARIA, SMITH, 2013), e sua combustão não gera contaminantes, apenas água.

Entretanto para que a produção de hidrogênio seja considerada sustentável, é preciso que o processo atenda alguns requisitos, tais como: que a fonte geradora seja renovável; não haja grande demanda de energia; não ocorra produção de poluentes como subproduto; e seja técnico e economicamente viável (LÓPEZ, GÓMEZ, 2012).

Durante os avanços nas pesquisas e tecnologias, a utilização de semicondutores na fotocatalise heterogênea demonstrou ser um processo eficiente (MA et al, 2014) (DAHL, LIU, YIN, 2014), porém o uso da luz UV artificial torna o processo inviável quando a reprodução é realocada para a escala industrial. Tendo em vista essa desvantagem, as pesquisas mais recentes voltaram suas atenções à utilização de materiais que respondam melhor a luz visível do espectro solar, atendendo assim uma das maiores metas, a utilização de fonte de energia renovável e abundante (SADANANDAM et al, 2013), (DA SILVA, 2013), (MELO, 2015).

Os estudos da fotocatalise heterogênea tiveram início na década de setenta, mais precisamente em 1972, onde Fujishima e Honda (FUJISHIMA, HONDA, 1972) descreveram a oxidação da água promovida por TiO_2 em suspensão, irradiando uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. O conceito da teoria de bandas em sólidos (ELLIS et al, 1993) foi fundamental para o desenvolvimento dos semicondutores de interesse nesse tipo de processo, a partir desse conceito entende-se o *band gap*, onde avalia-se a banda de valência (BV) de menor energia e a banda de condução (BC) de maior energia, com intuito de averiguar o melhor material para o uso neste processo.

Com intuito de ampliar e incorporar os estudos de novos materiais para possível aplicação em fotocatalise na produção de hidrogênio a partir da fotólise da água, este trabalho irá apresentar estudos e discussões de um novo composto com esse valor agregado.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese e caracterização de complexos com metais de transição envolvendo o ligante de 2-(piridilselanometil)piridina.

2.2. Objetivos específicos

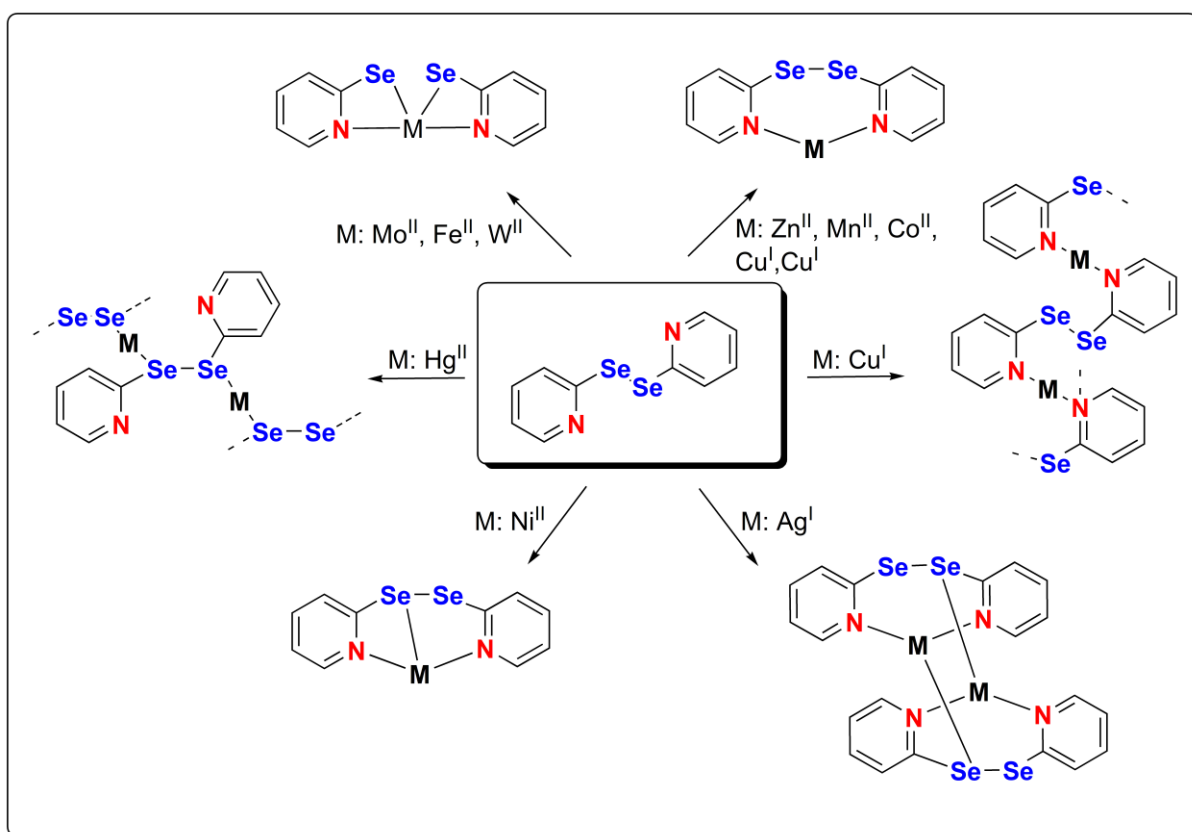
1. Sintetizar com uma nova metodologia o ligante 2-(piridilselanometil)piridina (L) bem como realizar sua caracterização. Avaliar as possibilidades de coordenação do ligante sintetizado frente à diferentes centros metálicos e averiguar a flexibilidade do carbono alquílico de sua estrutura.
2. Sintetizar complexos inéditos envolvendo o 2-(piridilselanometil)piridina. e metais de transição diversos, em especial a abordagem do comportamento do ligante em diferentes estados de oxidação de derivados sais de cobre;
3. Caracterizar estruturalmente os compostos obtidos por difração de raios X em monocristal, além de outros métodos de análise como: análise elementar (AE), espectroscopia de infravermelho (IV), e espectrometria de massas em eletrospray (ESI-EM), quando possível.
4. Propor um mecanismo para elucidar a formação do complexo organometálico derivado de Pd^{II} tendo como referência dados já apresentados pela literatura.
5. Realizar testes da possível aplicação do composto **1** como fotosensibilizador do TiO₂ na produção de gás H₂ a partir na fotólise da água utilizando luz visível.

3. Revisão da Literatura

3.1 Química de coordenação do ligante disseleneto de bis(2-piridina)

O disseleneto de bis(2-piridina) é um ligante que possui átomos doadores de naturezas diferentes de acordo com a Teoria de Pearson: o (N) é classificado como intermediário, e o (Se) como macio. Tendo isto em vista, uma diversidade de modos de coordenação com centros metálicos é possível (KIENITZ, THONE, JONES, 1996) (KIENITZ, THONE, JONES, 2000), (THONE, NARRO, JONES, 2010) conforme demonstrado pelo Esquema 1.

Esquema 1. Possibilidades de coordenação do disseleneto de bis(2-piridina).



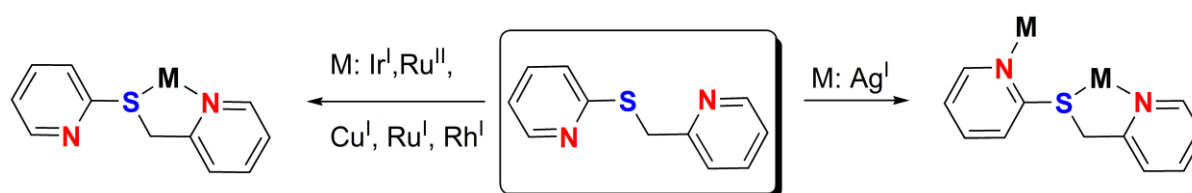
Fonte: Elaborado pela autora.

Os complexos com ligantes organocalcogênicos, e principalmente os que possuem o fragmento (PySe) em sua estrutura são amplamente estudados, sendo interessantes não somente por causa de sua química de coordenação versátil, com uma grande variedade de íons metálicos reportados (KEDARNATH, JAIN, 2013), mas também pelo seu potencial como precursores na ciência dos materiais (RAPER, 1996).

3.2 Química de coordenação dos ligantes 2-(2-piridinasulfanometil)piridina e 2-((fenilselênio)metil)piridina

A química dos ligantes 2-(2-piridinasulfanometil)piridina (PySCH₂Py) e 2-((fenilselênio)metil)piridina (PySeCH₂Py), possuem pontos em comum, ambos contém átomos doadores de naturezas diferentes, o (N) classificado como intermediário, e o (Se) como macio, além disso, os dois derivados possuem um carbono alifático servindo com espaçador, aumentando assim a flexibilidade e a estabilidade dos complexos formados. Entretanto pelo fato de o derivado de enxofre possuir duas piridinas em sua composição, inclui uma possibilidade extra para a coordenação com centros metálicos de interesse, como pode ser visto no Esquema 2 (XIE, JIANG, WANG, 2006), (PRAKASH et al, 2013).

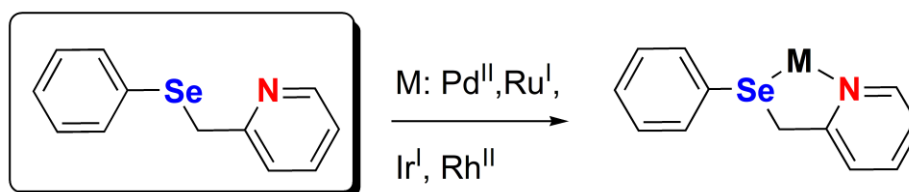
Esquema 2. Modos de coordenação do ligante 2-(2-piridilsulfanometil)piridina.



Fonte: Elaborado pela autora.

Já o derivado de selênio possui apenas uma piridina em sua estrutura, o que limita as formas de coordenação para esse composto, como pode ser visto no Esquema 3 (PRAKASH et al, 2013).

Esquema 3. Modos de coordenação do ligante 2-((fenilselano)metil)piridina.



Fonte: Elaborado pela autora.

Outro ponto em comum para estes ligantes é a formação de um anel de cinco membros durante a complexação com centros metálicos, durante os estudos com estes ligantes esse modo de coordenação mostra-se mais estável e vantajoso quando comparado com o disseleneto de bis(2-piridina) (PRAKASH et al, 2013). Para estudos em catálise, os comparativos são realizados entre os ligantes (PySeCH₂Py) e (PySCH₂Py), onde durante os testes realizados por Prakash e colaboradores (PRAKASH et al, 2013), foi verificado a maior eficiência na transferência de hidrogênio de cetonas, e oxidação de álcoois, quando o ligante derivado de selênio foi utilizado na síntese do precursor catalítico.

3.3 Complexos envolvendo o ligante disseleneto de bis(2-piridina) e ligante (PySeCH₂SePy)

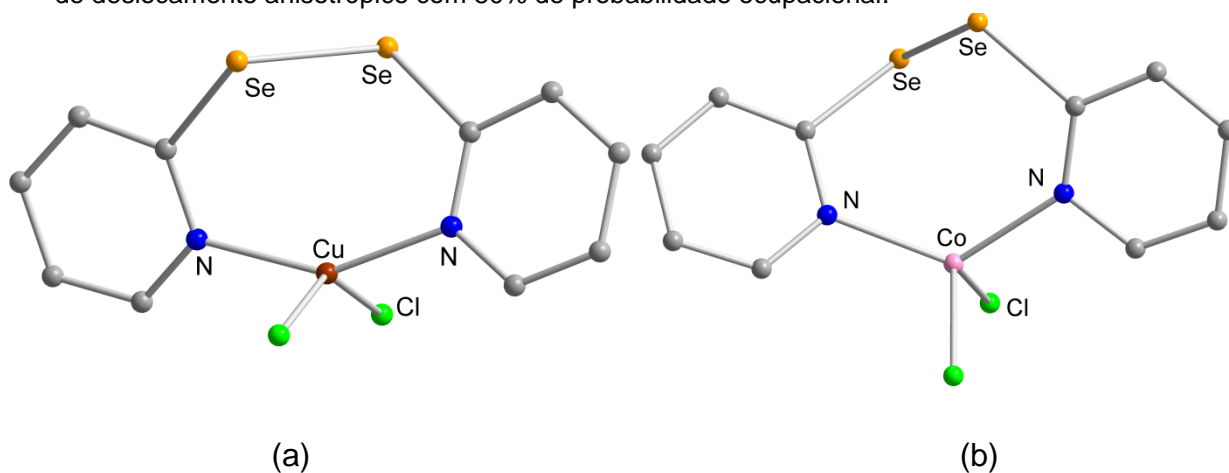
Em 1996, Kienitz e colaboradores (KIENTITZ, THONE, JONES, 1996) desenvolveram e descreveram a síntese de complexos de Zn^{II}, Hg^{II}, Fe^{II}, Mo^{II}, W^{II} com ligantes (PySe)₂ ou (PySe)⁻. Todos os complexos foram sintetizados utilizando o ligante (PySe)₂ e o seu derivado metálico correspondente.

Para o complexo de Zn^{II}, [ZnCl₂(PySeSePy)], o ZnCl₂ foi utilizado como material de partida. O disseleneto de bis(2-piridina) age como um ligante quelato, convergindo seus átomos de nitrogênio para o mesmo centro metálico de Zn^{II}. Uma explicação para esse comportamento seria a preferência por interações “duro-intermediário” entre Zn^{II}-N, quando comparado a possíveis interações “duro-macio” entre Zn^{II}-Se.

Posteriormente em 2010, através de uma comunicação privada de C. Thone e colaboradores (THONE, VANCEA, JONES, 2010) o mesmo comportamento foi observado para um derivado de CoCl_2 , onde é verificado apenas a coordenação através dos átomos de N do ligante em forma de quelato, convergindo para o centro metálico de Co^{II} formando $[\text{CoCl}_2(\text{PySeSePy})]$, que tem preferência por átomos intermediários, facilitando a formação de ligações Co-N, como mostra Figura 1.

Seguindo esta mesma linha de raciocínio, em 2015, Cargnelutti e colaboradores (CARGNELUTTI et al, 2015) demonstraram o mesmo comportamento deste ligante frente ao derivado de Cu^{II} , formando $[\text{CuCl}_2(\text{PySeSePy})]$. Utilizando CuCl_2 como precursor, em reação de interface com o ligante disseleneto de bis(2-piridina), os autores obtiveram um complexo coordenado de maneira a formar um quelato através dos átomos de N do ligante, convergindo ao centro metálico, reforçando a preferência “duro-intermediário” destes metais. As estruturas cristalinas destes dois complexos, estão representados na Figura 1. Os centros metálicos adotam geometria tetraédrica distorcida.

Figura 1. Projeção das estruturas moleculares dos complexos (a) $[\text{CoCl}_2(\text{Py}^{\text{SeSePy}})]$ e (b) $[\text{CuCl}_2(\text{PySeSePy})]$ (23). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

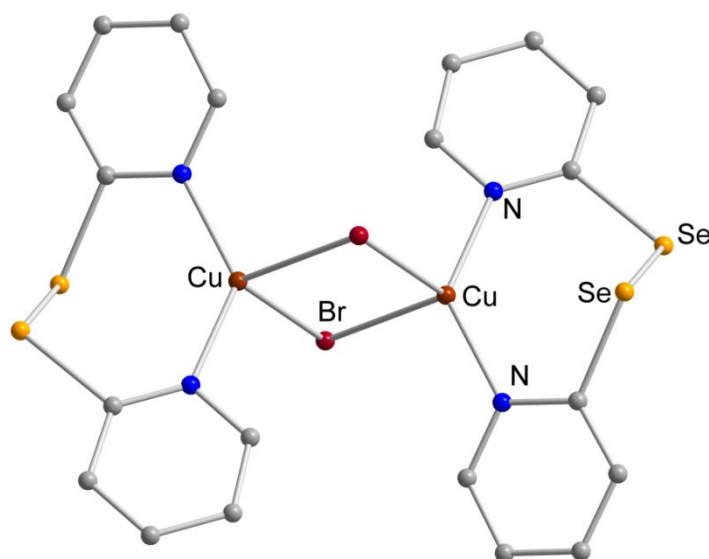


Fonte: CSD (Cambridge Structural Database). (CARGNELUTTI et al, 2015) (THONE, VANCEA, JONES, 2010)

Seguindo esta mesma metodologia e intenção de coordenação, em 2000, Carsten O. Kienitz e colaboradores (KIENITZ, THONE, JONES, 2000) demonstraram o mesmo comportamento deste ligante frente ao derivado de Cu^{I} , formando desta

vez um dímero $[\text{CuBr}(\text{PySeSePy})]_2$. Utilizando o CuBr_2 como precursor, reagindo com o ligante disseleneto de bis(2-piridina), obtiveram um complexo coordenado de maneira a formar um quelato através dos átomos de N da estrutura, convergindo ao centro metálico de cobre, que nesta reação sofre um processo de redução do seu número de oxidação, passando de Cu^{II} para Cu^{I} . A estrutura cristalina deste complexo, está representada na Figura 2. O centro metálico adota uma geometria tetraédrica distorcida.

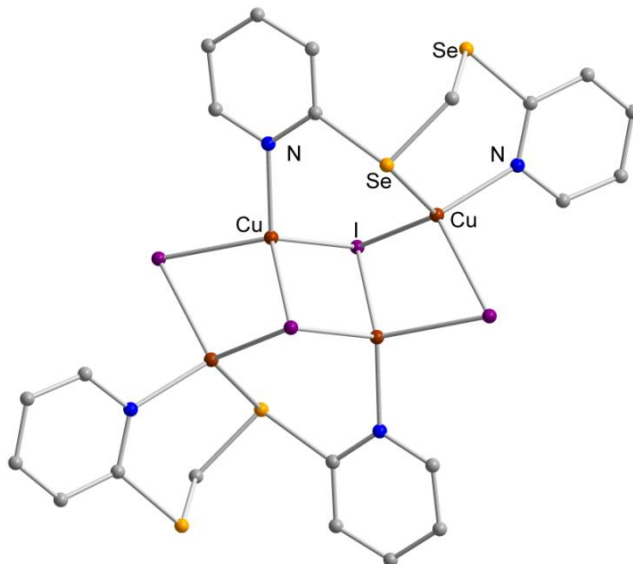
Figura 2. Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{CuBr}(\text{Py}'\text{SeSePy}')]_2$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



Fonte: CSD (Cambridge Structural Database). (KIENITZ, THONE, JONES, 2000)

Já em 2015, Cargnelutti e colaboradores (CARGNELUTTI et al, 2015) demonstraram um comportamento diferente em relação derivado de Cu^{I} ao utilizar o ligante $\text{PySeCH}_2\text{SePy}$, no qual os autores observaram a formação de um complexo multinuclear $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{(\text{2-PySe})_2\text{CH}_2\}_2]$ utilizando CuI como derivado metálico para reagir com o ligante $\text{PySeCH}_2\text{SePy}$ em THF, onde o ligante coordenou-se como um quelato, convergindo um de seus átomos de N e de Se para um único centro metálico, enquanto o outro N do ligante direciona-se para um átomo de cobre distinto. A estrutura cristalina deste complexo, está representada na Figura 3. Os centros metálicos adotam geometria tetraédrica distorcida.

Figura 3. Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{(\text{2-PySe})_2\text{CH}_2\}_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

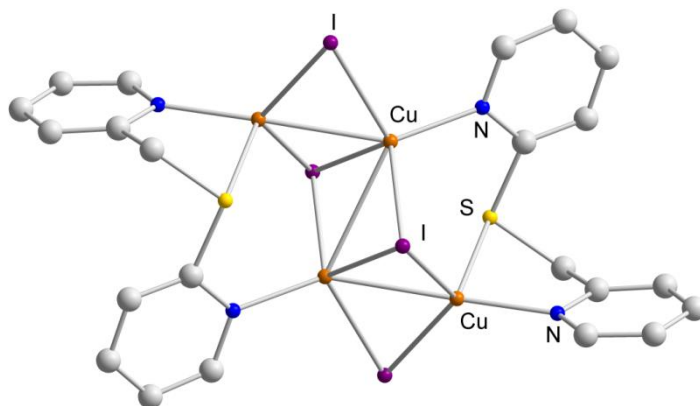


Fonte: CSD (Cambridge Structural Database). (CARGNELUTTI et al, 2015)

3.4 Complexos de envolvendo ligantes 2-(2-piridinasulfanometil)piridina e o 2-((fenilselano)metil)piridina

Em 2005 Xie e colaboradores realizaram a síntese de um composto multinuclear de cobre utilizando o ligante (PySCH₂Py), (XIE, MA, WANG, 2006) $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PySCH}_2\text{Py})_2]$, utilizando o método de interface em tubo de ensaio para cristalização, reagindo o derivado metálico o CuI diluído em acetonitrila com uma solução do ligante diluída em clorofórmio, se verifica que cada átomo de Cu^I encontra-se coordenado por um átomo de enxofre e dois N de estruturas do ligante distintas. Como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4. Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PySCH}_2\text{Py})_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

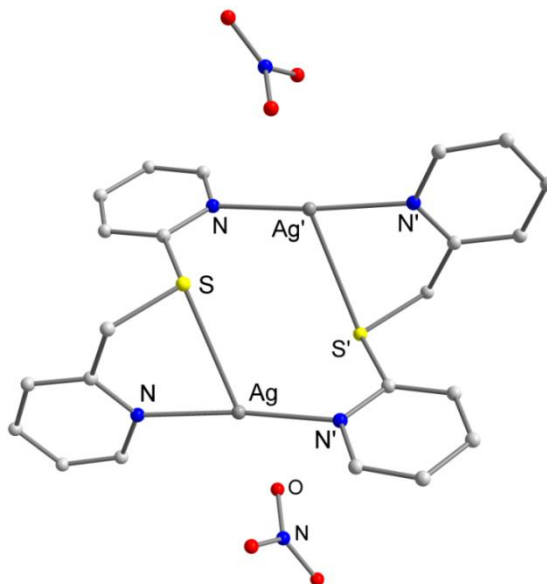


Fonte: CSD (Cambridge Structural Database). (XIE, MA, WANG, 2006)

Cada ligante usa os átomos de N da piridina e o S da estrutura, formando um anel de cinco membros, aumentando a estabilidade da formação do complexo multinuclear. Outro fator que auxilia na robustez deste composto são os quatro átomos de Cu^{I} e I, precisamente coplanares, formando paralelogramas, que facilitam a formação de interações Cu–Cu.

Em 2006 Xie e colaboradores realizaram a síntese de um complexo de prata empregando o ligante $(\text{PySCH}_2\text{Py})$ $[\text{Ag}_2(\text{PySCH}_2\text{Py})_2](\text{NO}_3)_2$ (XIE, JIANG, WANG, 2006), utilizando o método de interface em tubo de ensaio para cristalização, reagindo o derivado metálico o AgNO_3 diluído em metanol com uma solução do ligante diluída em clorofórmio, se verifica que cada átomo de Ag^{I} encontra-se coordenado por um átomo de enxofre e dois N de estruturas do ligante distintas, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5. Projeção da estrutura molecular do complexo $[Ag_2(PySCH_2Py)_2](NO_3)_2$. Os átomos representados por (') foram gerados por operação de simetria (1-x,1-y,1-z). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



Fonte: CSD (Cambridge Structural Database).

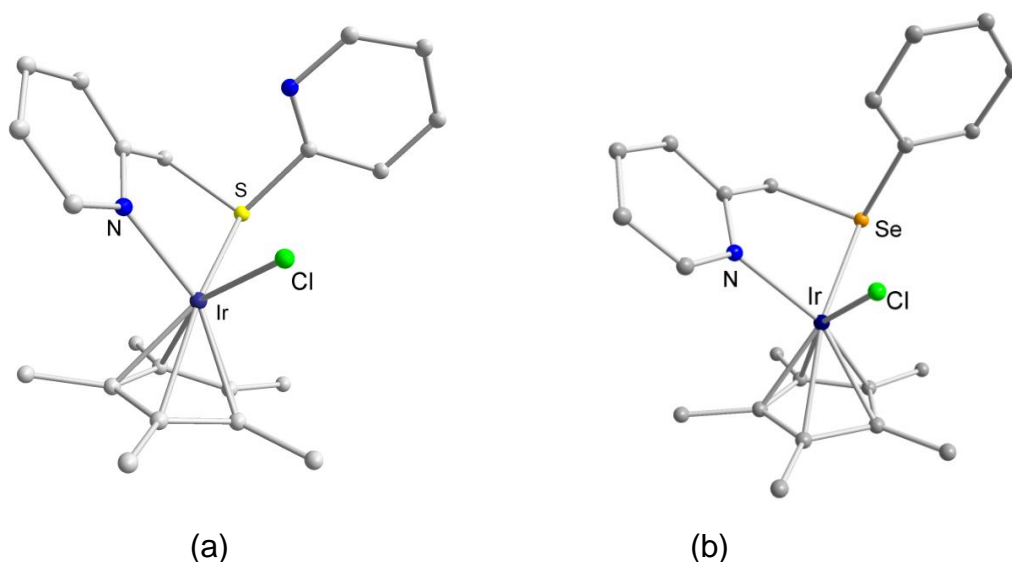
Cada ligante usa os átomos de N da piridina e o S da estrutura, formando um anel de cinco membros, de forma secundária há interações com os contraíons de nitrato e o centro metálico de prata, para fins de maior estabilização deste complexo. E essas interações, juntamente com as moléculas dinucleares deste complexo, crescem de forma tridimensional no meio cristalino, moldando um esqueleto supramolecular, que demonstrou ser de grande interesse para estudos de MOF's.

Em 2012 Prakash e colaboradores sintetizaram complexos intitulados de “meio sanduíches” a fim de estudar os compostos formados frente à catálise de transferência de hidrogênio em cetonas e a oxidação de álcoois (PRAKASH et al, 2012), utilizando como materiais de partida o derivado organometálico de $[(\eta^5-C_{10}H_{20})IrCl_2]_2$ e os ligantes (PySCH₂Py) e (PhSeCH₂Py), onde os autores realizaram os estudos sintetizando estes complexos através de reações em temperatura ambiente e atmosfera inerte.

Nas estruturas obtidas, cada átomo de Ir^{II} encontra-se coordenado em ambos os casos pelos átomos N,E (E=S,Se) em forma de um quelato, formando o anel de

cinco membros entre os átomos doadores e o centro metálico. Como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6. (a) Projeção da estrutura molecular do complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ir}(\text{PySCH}_2\text{Py})\text{Cl})][\text{PF}_6]$. (b) da estrutura molecular do complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\text{PhSeCH}_2\text{Py})\text{Cl}][\text{PF}_6]$. Os átomos de hidrogênio e o contraíon $(\text{PF}_6)^-$ foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

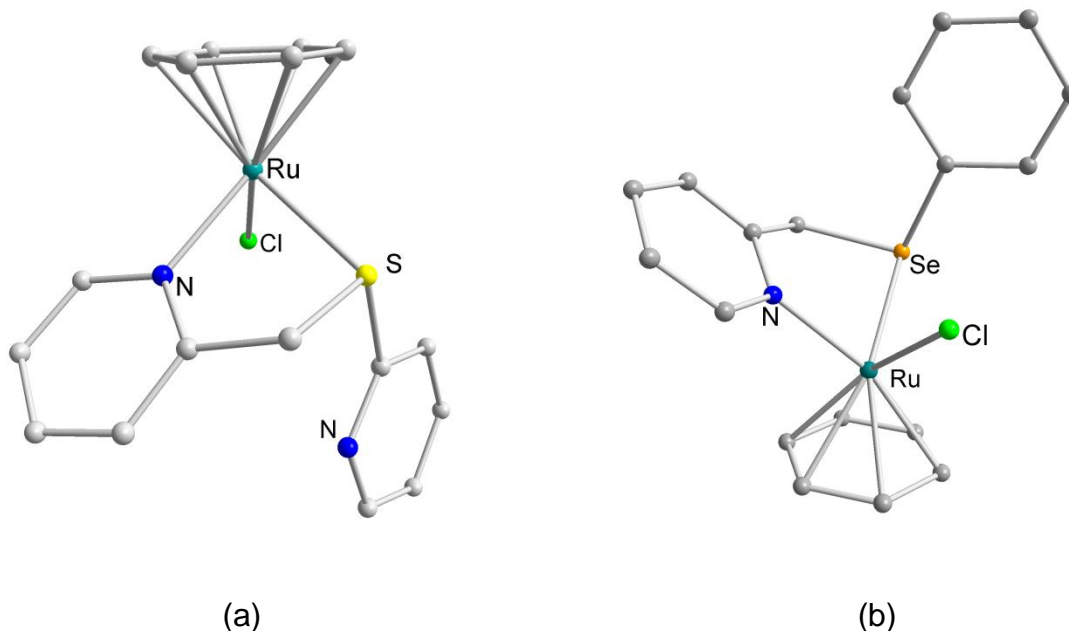


Fonte: CSD (Cambridge Structural Database). (PRAKASH et al, 2012)

Os autores avaliaram ambos os compostos para aplicação catalítica, e de forma geral o melhor rendimento foi verificado para o complexo que apresentava o ligante $(\text{PhSeCH}_2\text{Py})$.

Em 2013 Prakash e colaboradores seguiram a mesma linha de pesquisa e aplicação e sintetizaram complexos “meio sanduíches” com o intuito de estudar os compostos formados frente à catálise de transferência de hidrogênio em cetonas e a oxidação de álcoois (PRAKASH et al, 2013), utilizando como materiais de partida o derivado organometálico de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ e os ligantes $(\text{PySCH}_2\text{Py})$ e $(\text{PhSeCH}_2\text{Py})$, onde os autores realizaram os estudos sintetizando estes complexos através de reações em temperatura ambiente e atmosfera inerte por 8h, diferenciando apenas qual ligante seria utilizado. Nas estruturas obtidas, cada átomo de Ru^{II} encontra-se coordenado em ambos os casos pelos átomos N,E (E=S,Se) de maneira a formar um quelato, formando o anel de cinco membros entre os átomos doadores e o centro metálico, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7. (a) Projeção da estrutura molecular do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PySCH}_2\text{Py})\text{Cl}][\text{PF}_6]$. (b) da estrutura molecular do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PhSeCH}_2\text{Py})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ (19) Os átomos de hidrogênio e o contraíon $(\text{PF}_6)^-$ foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

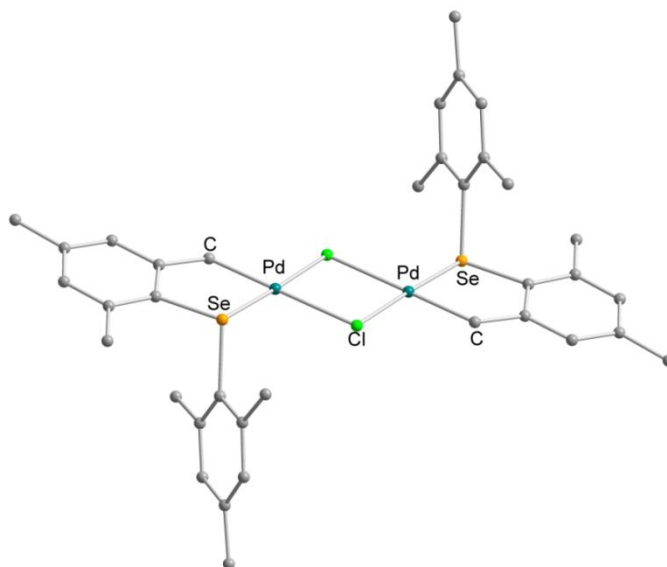


Fonte: CSD (Cambridge Structural Database). (PRAKASH et al, 2013)

3.5 Complexos de paládio envolvendo ligantes selenoéteres

Em 2013 Kolay e colaboradores (KOLAY et al, 2013) fizeram um estudo sobre o comportamento estrutural, e a reatividade na formação de estruturas cíclicas com paládio a partir do uso do seleneto de dimecetila (Mes_2Se). Durante os testes, isolou-se um complexo organometálico através de três reações distintas, duas partindo de um complexo previamente formado $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Mes}_2\text{Se})_2]$ reagindo com etanol e mantido em refluxo por 30 min e a segunda utilizando o (Mes_2Se) reagindo com Na_2PdCl_2 em etanol e mantido em refluxo por 4h, onde ambos convergiam para o mesmo produto, o complexo $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{MesSeC}_6\text{H}_2(\text{Me}_2)\text{CH}_2\}_2]$. Como pode ser visto no esquema 4. A estrutura cristalina deste complexo, está representada na Figura 8, os centros metálicos adotam geometria quadrática distorcida.

Figura 8. Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{MesSeC}_6\text{H}_2(\text{Me}_2)\text{CH}_2)_2]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

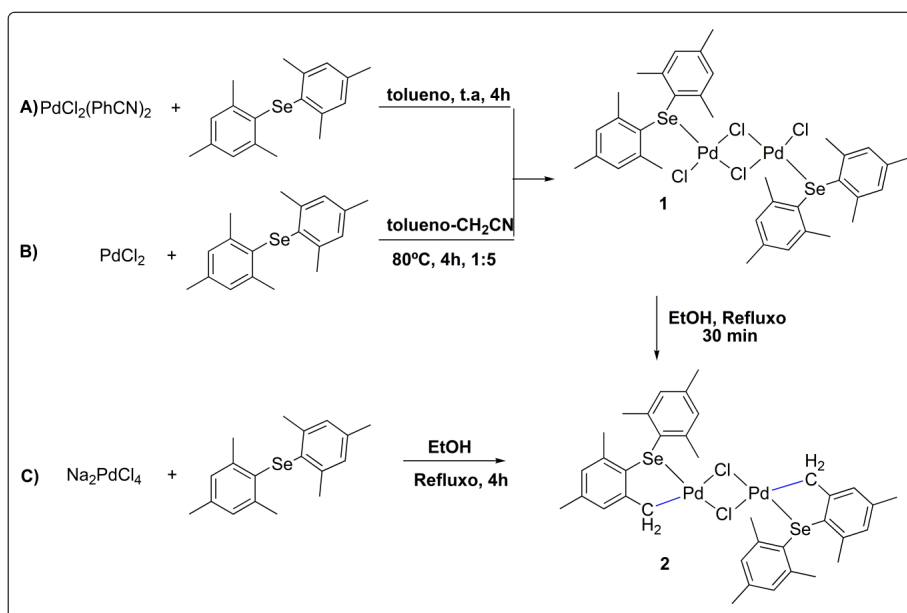


Fonte: CSD (Cambridge Structural Database). (KOLAY et al, 2013)

Foram feitos estudos computacionais para propor um mecanismo racional de formação da ligação C-Pd. Durante o trabalho as rotas de mecanismo foram propostas e avaliadas por cálculos de energia livre de Gibbs demonstrando a entalpia da reação. As rotas estudadas e propostas pelos autores está demonstrada no Esquema 4.

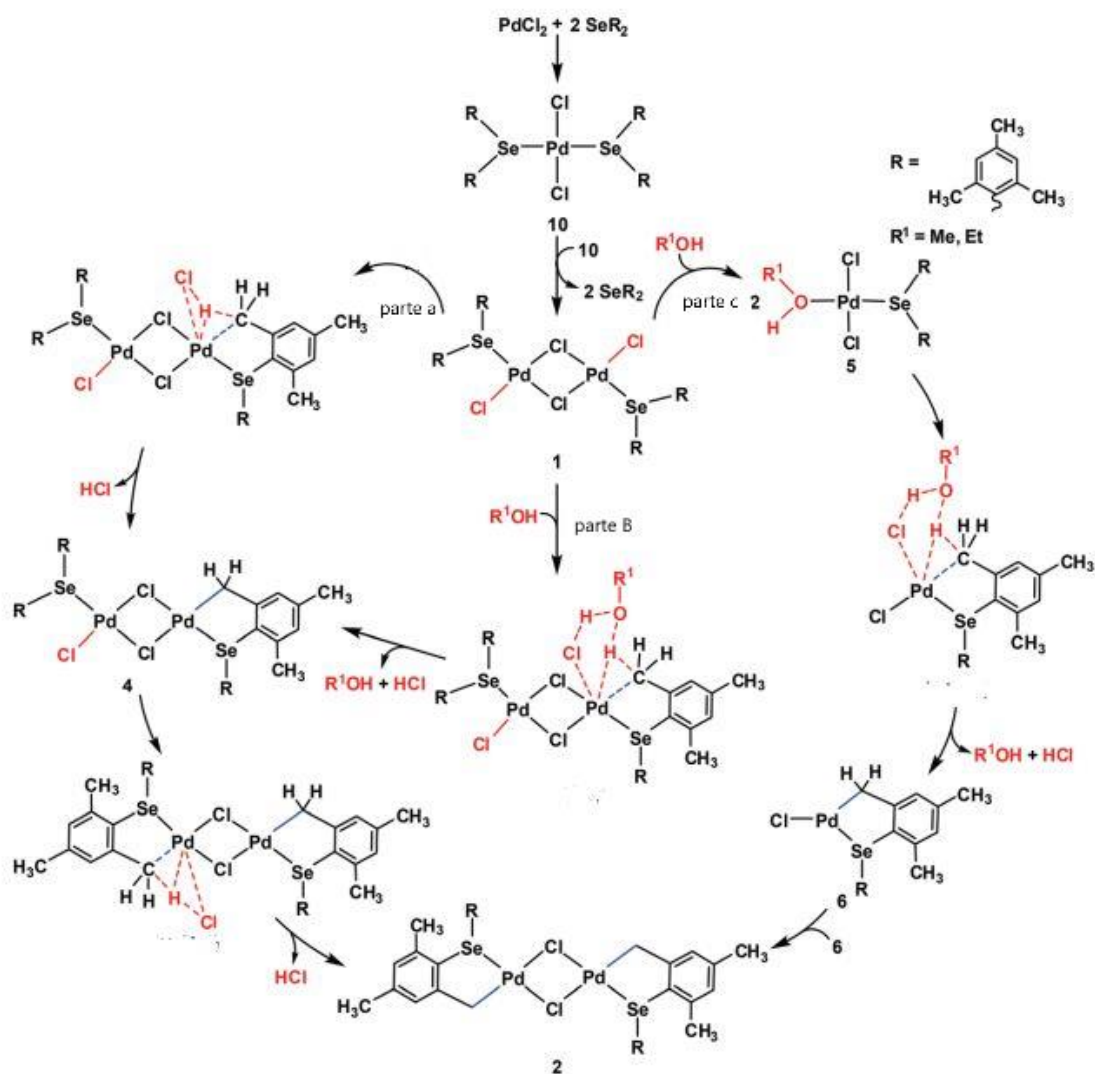
Esquema 4. Reações realizadas para a formação do complexo organometálico $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{MesSeC}_6\text{H}_2(\text{Me}_2)\text{CH}_2)_2]$.

Fonte: Adaptado de (KOLAY et al, 2013).



Ao final destes estudos duas principais rotas para a formação da ligação Pd-C foram propostas, o Esquema 5 demonstra estas rotas, onde a parte A seria por vias intermoleculares, e a parte B e C, por vias dependentes do solvente polar prótico utilizado na síntese do composto organometálico.

Esquema 5. Esquema dos mecanismos estudados e propostos para a formação do complexo organometálico $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{MesSeC}_6\text{H}_2(\text{Me}_2)\text{CH}_2\}_2]$ (KOLAY et al, 20113).

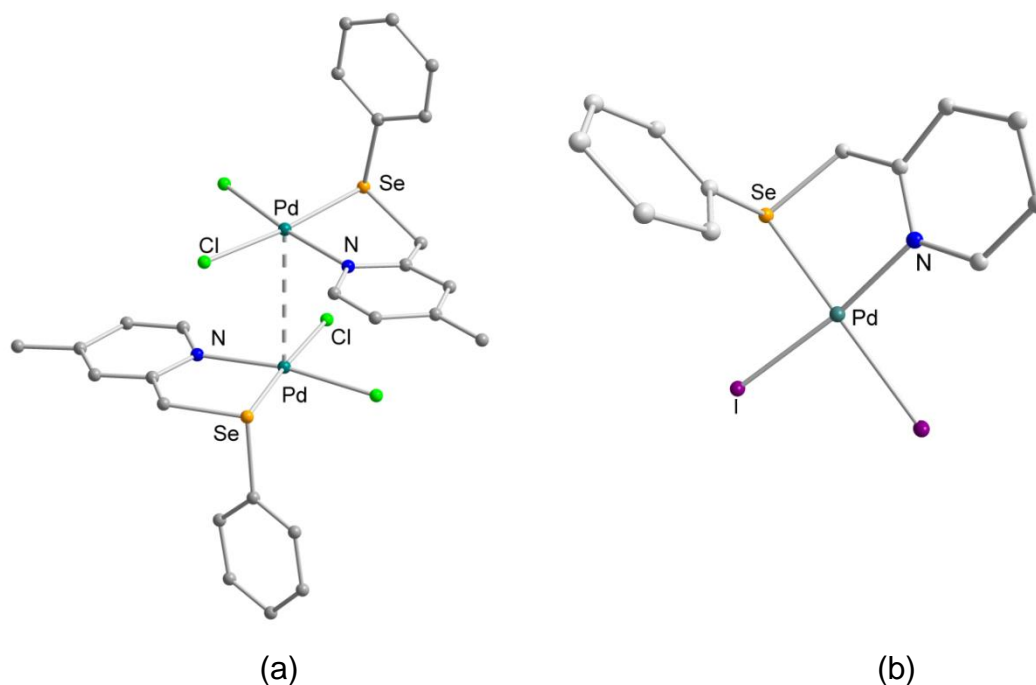


Fonte: Adaptado de (KOLAY et al, 2013)

Em contrapartida Roderick C. Jones e colaboradores em 2010 e 2011 realizaram sínteses e caracterização de diversos complexos com cloreto e iodeto de paládio(II) com ligantes contendo os átomos de (N,Se) como doadores. Foram

observados a formação dos complexos $[\text{PdCl}_2(\text{PhSeCH}_2\text{Py})]$ (JONES et al, 2010) e $[\text{PdI}_2(\text{PhSeCH}_2\text{Py})]$ (JONES et al, 2011), a partir da reação utilizando o ligante $(\text{PhSeCH}_2\text{Py})$, reagindo com $\text{PdX}_2(\text{MeNC})_2$ ($\text{X}=\text{Cl},\text{I}$), em acetonitrila mantido a temperatura ambiente por 2h, nestes complexos não são observadas a formação da coordenação do carbono alquílico da estrutura, com o centro metálico de Pd^{II} . As estruturas cristalinas destes complexos, estão representadas na Figura 9.

Figura 9. (a) Projeção de duas unidades independentes do composto $[\text{PdCl}_2(\text{PyCH}_2\text{SePh})]$ conectadas por interações intermoleculares $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$. (b) Projeção molecular do composto $[\text{PdI}_2(\text{PhSeCH}_2\text{Py})]$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



Fonte: CSD (Cambridge Structural Database). (JONES et al, 2010)(JONES et al, 2011)

O ligante atua neste caso como um quelato (N,Se), formando um anel de cinco membros com o centro metálico, que adota uma geometria quadrática distorcida.

4. Parte Experimental

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Solventes e reagentes

Solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura (PERRIN, ARMAREGO, 1996). Os compostos sintetizados foram purificados por recristalização em solventes adequados. O grau de pureza dos materiais de partida sintetizados foi avaliado através da determinação do ponto de fusão e análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho; e posterior comparação com os valores descritos na literatura.

4.1.2. Métodos de caracterização dos produtos

Os compostos **1-5** foram caracterizados através da difração de raios X em monocristal e, de forma complementar quando possível, por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas de ionização por eletrospray.

4.1.2.1. Análise elementar

As análises elementares dos compostos **1, 2, 3, 4 e 5** foram realizadas em aparelho Perkin-Elmer CHN 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP). A partir de amostras devidamente purificadas de cada composto, foram determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos obtidos.

4.1.2.2. Difração de raios X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais dos compostos foram realizadas no difratômetro Bruker V8 Venture, usando radiação de Mo K α (0,71073 Å). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa XT/SHELXT-2015 (SHELDRICK, 2015). Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas XL/SHELXL-2015 (SHELDRICK, 2015), através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides. 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-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através do programa DIAMOND (WEBER, 1999).

4.1.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho dos compostos **1**, **2**, **2a**, **2b**, **2c**, **3**, **4** e **5** foram obtidos em um equipamento Bruker Tensor 27, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria, utilizando pastilhas de KBr (Aldrich), na janela espectral de 400 a 4000 cm⁻¹.

4.1.2.4. Espectrometria de massas de ionização por eletrospray (IES-EM)

As análises de espectrometria de massas foram realizadas em um Equipamento Agilent 6210 ESITOF, no modo IES+ (ionização por eletrospray detecção de fragmentos catiônicos), pertencente à Universidade Livre de Berlim (*Freie Universität Berlin*).

4.1.2.5. Ponto de fusão

Os pontos de fusão (P.F.) dos compostos foram determinados em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPF-301 que trabalha na faixa de 0 a 360 °C, pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos – UFSM.

4.1.2.6. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, carbono e selênio (RMN de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se).

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se do ligante e do composto **5** foram obtidos de um espectrômetro Bruker DPXRMN, com frequências de operação de 600 MHz (^1H), 150 MHz (^{13}C) e 114 MHz (^{77}Se), situados no Departamento de Química-UFSM. Para as análises os compostos foram dissolvidos em solvente deuterado (CDCl_3 em ambos os casos) sem tratamento prévio. Os espectros utilizaram como padrão interno tetrametilsilano tanto para ^1H , ^{13}C e ^{77}Se e os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal de casa solvente utilizado.

4.1.2.7. Determinação do valor de *band gap* ótico (E_g) do compósito **1**

Os valores da energia de *band gap* ótico (E_g) do compósito **1** no estado sólido, foram determinados a partir dos espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (Espectroscopia UV-Vis), na faixa de 200-800 nm. A análise foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis 1650-PC Shimadzu equipado com acessório de reflectância difusa, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

O *band gap* ótico do composto foi estimado a partir da conversão dos espectros de UV-Vis de reflectância difusa em dados de absorvância. O coeficiente de absorção do material (α) pode ser relacionado à reflectância difusa da amostra (r) através da função Kubelka-Munk (Equação 1, onde s é o coeficiente de dispersão do material) (TIRLONI, LANG, DE OLIVEIRA, 2014).

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

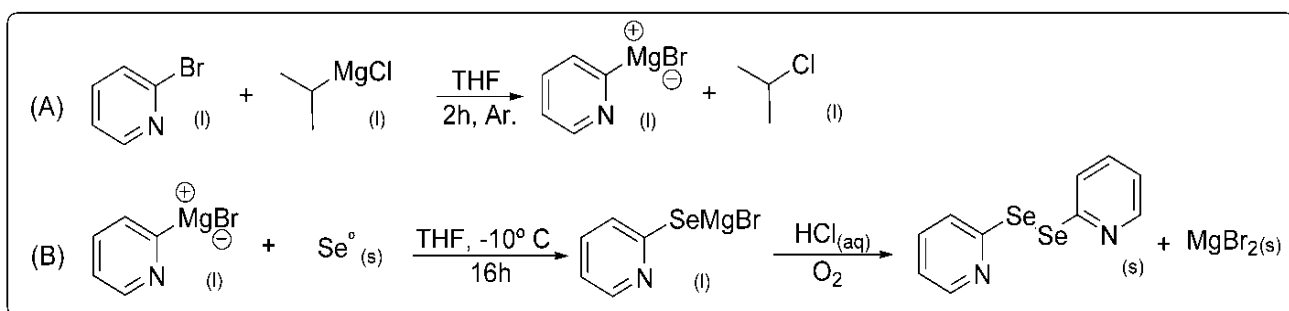
Os valores de E_g para o compósito **1** foi obtido a partir dos respectivos gráficos de $(\alpha/s)^2$ versus energia extrapolando-se a linha tangente sob o primeiro ponto de inflexão da curva até o eixo de energia. O ponto de interseção da linha tangente com o eixo das abscissas consiste no início da absorção da primeira transição ótica permitida e, é considerado como *band gap* ótico do compósito (TIRLONI, LANG, DE OLIVEIRA, 2014).

4.2. Síntese dos materiais de partida

4.2.1. Síntese do disseleneto de bis(2-piridina).

A síntese a seguir descrita foi realizada com base na literatura (BHASIN, SINGH, 2002).

Esquema 6: Síntese do disseleneto de bis(2-piridina). a) reação de Grignard; b) formação do produto através de reações de substituição e oxidação.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em balão de duas bocas, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio, adicionou-se 15 mL de THF anidro, cloreto de isopropil magnésio (11 mmol; 5,5 mL). Adicionou-se lentamente, via funil de adição de líquidos, a 2-bromopiridina (10 mmol; 0,95mL). A solução tornou-se gradualmente avermelhada, e após 2 horas, acoplou-se um banho de gelo com etanol, e aguardou-se até todo o sistema atingir a temperatura de -10 °C. Acrescentou-se cuidadosamente o selênio elementar (10mmol; Se⁰: 0,789 g). Manteve-se o sistema sob agitação por 16 h, ao final desta etapa, acrescentou-se

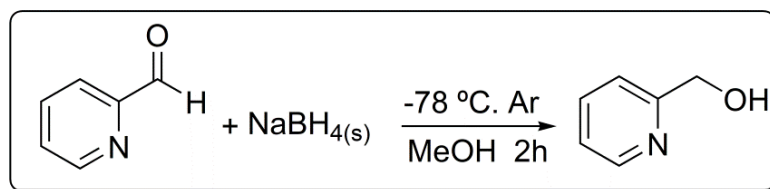
1 mL de solução ácida com pH 5 e deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera ambiente para hidrólise e posterior oxidação durante 2 h. Extraíu-se a fase orgânica com éter etílico (5 x10 mL) e removeu-se o solvente em rotaevaporador. O produto foi purificado por coluna contendo sílica gel em uma proporção 9:1 de hexano e acetato de etila. Recristalizou-se o produto com 2mL de hexano e manteve-se sob refrigeração por 24h.

Propriedades: sólido amarelo, estável ao ar, sensível a luz. $C_{10}H_8N_2Se_2$ (314,10 g mol⁻¹).

Rendimento: 78% baseado no Se elementar utilizado. P.F.: 46-48 °C.

4.2.2. Síntese da 2-(metanol)piridina

Esquema 7: Reação de formação da 2-(metanol)piridina através de uma reação de redução partindo do aldeído de 2-piridina.



Fonte: Elaborado pela autora.

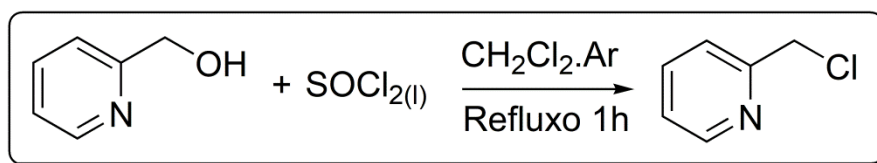
Em um balão de duas bocas, munido de um sistema de agitação magnética e um banho de gelo seco com etanol, sob atmosfera de argônio, é adicionado o aldeído de 2-piridina (17,89 mmol 1,7 mL). Posteriormente adiciona-se borohidreto de sódio (21,89 mmol 828,19 mg) e inclui-se cuidadosamente à reação com o aumento da purga de argônio, retira-se o banho de gelo após 5 minutos da adição, deixando a reação sob agitação magnética durante duas horas. Remove-se o solvente no rotaevaporador, em sequência acidifica-se o meio utilizando uma solução 2 M de HCl, até atingir a faixa de pH 5.

Observa-se nesta etapa a mudança de coloração de amarelo para transparente. A fase orgânica foi extraída com diclorometano (5 x 10mL) e solução saturada de cloreto de sódio. Remove-se o solvente em rotaevaporador, obtendo-se um óleo transparente, sendo este o produto final.

Propriedades: Óleo transparente, estável ao ar. C_6H_7NO ($109,13 \text{ g mol}^{-1}$).
Rendimento de 50,76% baseado no aldeído de 2-piridina.

4.2.3. Síntese de formação da 2-(clorometil)piridina

Esquema 8: Reação de formação da 2-(clorometil)piridina através de uma substituição nucleofílica alifática.



Fonte: Elaborado pela autora.

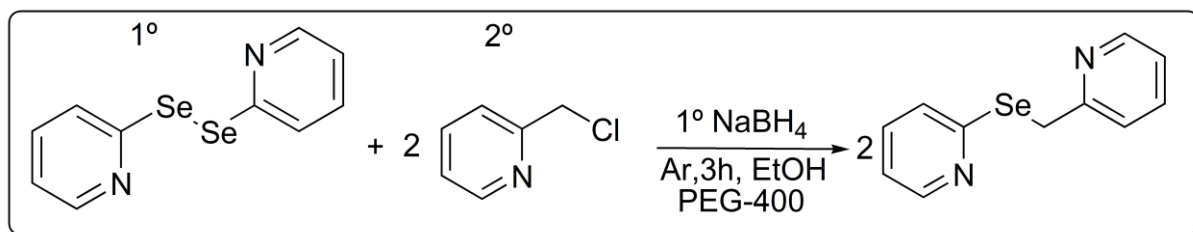
Em um balão de duas bocas, munido de um sistema de refluxo, adicionou-se a 2-(metanol)piridina (27,5 mmol 3g), diluindo-se em 25mL de diclorometano previamente tratado. A esse sistema acoplou-se um banho de gelo, aguarda-se 5 minutos e acrescenta-se gota a gota cloreto de tionila (68,9 mol 5mL). Retirou-se o banho de gelo e acoplou-se um banho de óleo, com temperatura de 60 °C. Manteve-se a reação sob refluxo por 1h. O sistema é posto sob alto vácuo para remoção do excesso de cloreto de tionila e do solvente remanescente da reação.

A 2-(clorometil)piridina caracteriza-se como um sólido esbranquiçado, muito hidróscópico, impedindo maiores análises como ponto de fusão, os demais dados de caracterização como RMN de ¹H, são coerentes com os fornecidos pela literatura.

Propriedades: Sólido esbranquiçado, instável ao ar. C_6H_6ClN . ($127,57 \text{ g mol}^{-1}$).
Rendimento de 93% baseado na 2-(metanol)piridina utilizada.

4.2.4. Síntese do ligante (L) 2-(2-piridilselanometil)piridina.

Esquema 9: Reação de formação do ligante (L) a partir de uma redução e subsequentemente uma substituição nucleofílica alifática.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em um balão de duas bocas, previamente seco e argonizado, adicionou-se 40 mL de solvente PEG-400, posteriormente acrescentou-se o disseleneto de bis(2-piririna) (4,763mmol 1,5g), para auxiliar na solubilização inclui-se um banho de óleo e aqueceu-se o sistema a 70 °C por 5 min. Aguardou-se o retorno da temperatura ambiente para o sistema, e acrescentou-se borohidreto de sódio(9,526mmol, 3,603g). Observa-se a mudança gradativa da coloração, e a formação de gás H₂ durante os 20 minutos subsequentes.

Após este período, adiciona-se 2(clorometil)piridina (9,526mmol, 2,373g). Para acelerar o processo reacional e auxiliar no processo de redução total do disseleneto incluiu-se 8 mL de etanol. Manteve-se o sistema sob agitação magnética por 3 horas, sendo acompanhada por placa de CCD. Após o término na reação, corrige-se o pH para 7 utilizando uma solução saturada de bicarbonato de sódio, extrai-se a reação com acetato de etila 4 vezes, em sequência para remover totalmente o PEG-400 é feita uma nova extração com solução saturada de cloreto de sódio 4 vezes, posteriormente removeu-se o solvente no rotaevaporador e para completa purificação realizou-se uma coluna contendo sílica, com uma polaridade 95/5 hexano/ acetato de etila. Ao final obtem-se um óleo pouco viscoso de coloração amarelada.

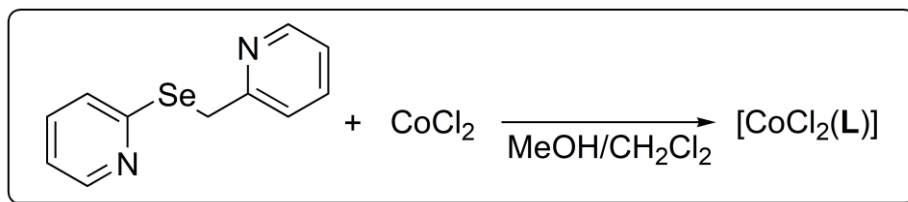
Propriedades: óleo amarelo, instável ao ar, sensível a luz. C₁₁H₁₀N₂Se₁ (249,171 g mol⁻¹).

Rendimento: 82,6% baseado no Se elementar utilizado. Análise Elementar: Teórico C: 53,02%; N: 11,24%; H: 4,05%. Experimental: 52,99%, N:11,20%, H: 4,01%. IV: $\nu(\text{C-N}=\text{C})$: 3403, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{aromático}}$: 3046, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$: 1573, $\nu(\text{CH}_2)$:1451, 1413, $\delta_{\text{p}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$: 1083, 1044, $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$: 755, $\delta_{\text{fp}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$:467. ¹H RMN(600 MHz,CDCl₃)(δ ppm): 8,42 - 8,39 (d, 2H); 7,48, 7,46, 7,45 (t, 1H); 7,32 (s, 2H); 7,24, 7,23, 7,21 (t, 1H); 7,01 (s, 1H); 4,49 (s, 2H). ¹³C RMN(151 MHz,CDCl₃)(δ ppm): 158,39; 153,98; 148,94; 148,13; 135,65; 135,04; 124,30; 122,32; 120,75; 119,48; 29,68. ⁷⁷Se RMN(114 MHz,CDCl₃)(δ ppm): 401,92. ESI⁺ MS (m/z); teórico: 251,0125 [(L)H]⁺, calculado: 251,0087, teórico: 272,9948 [(L1)Na]⁺, calculado: 272,9907.

4.3. Síntese dos compostos 1 – 5

4.3.1. Síntese do Composto 1 – [CoCl₂(L)]

Esquema 10: Reação de formação do composto 1.



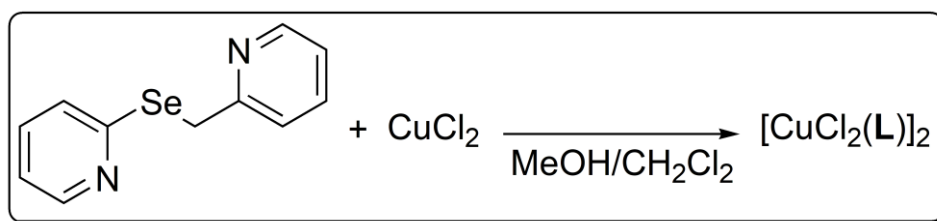
Fonte: Elaborado pela autora.

Em um tubo de ensaio dissolveu-se cloreto de cobalto (II) (0,1mmol 12,98 mg) em 3 mL de metanol e, em um segundo tubo de ensaio dissolveu-se o ligante (L) (0,2 mmol 49,6mg) em 3 mL de CH₂Cl₂. Em seguida em um terceiro tubo de ensaio uniu-se as misturas, separando-as por uma interface de 1mL de metanol. Após a difusão total dos solventes observa-se a formação de cristais azuis no decorrer de 3 dias.

Propriedades: Substância cristalina azul, estável ao ar. $C_{11}H_{10}Cl_2CoN_2Se$ ($379,01 \text{ g mol}^{-1}$). Rendimento de 92,3% baseado no $CoCl_2$ utilizado. P.F: $241 \text{ }^\circ\text{C}$. Análise Elementar: Teórico C: 34,86%; N:7,39%; H:2,66%. Experimental: 34,99%, N:7,33%, H: 2,60%. Infracermelho: $\nu(C-N=C)$ 3416, $\nu_s(C-H)_{\text{aromático}}$ 3066, $\nu_s(C=C)$ 1589, $\nu(CH_2)$ 1486, 1464, $\delta_p(C=C-H)$ 1087, 1053, $\delta_{fp}(C=C-H)$ 766, $\delta_{fp}(C=C-C)$ 466. ESI⁺ MS (m/z) teórico: 308,9329 $[(C_{11}H_{10}CoN_2Se)Co]^+$, calculado: 308,9341.

4.3.2. Síntese do composto 2 $[CuCl_2(L)]_2$

Esquema 11: Reação de formação do composto 2.



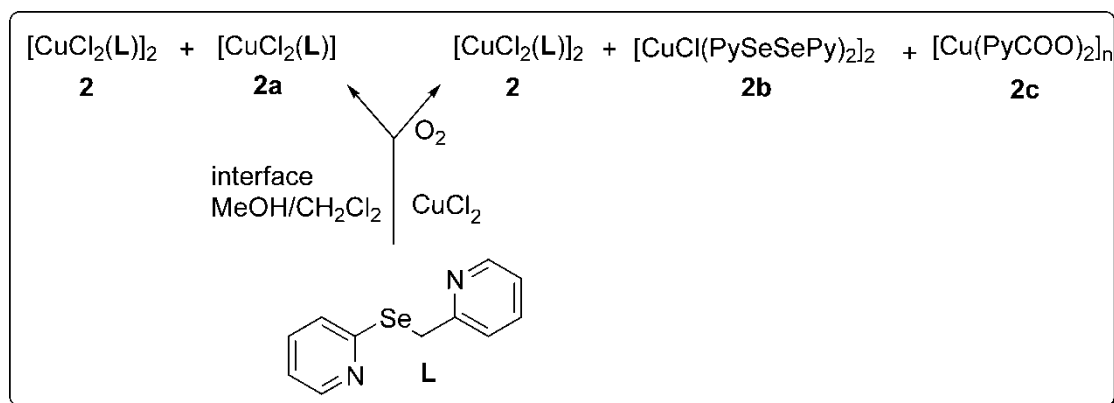
Fonte: Elaborado pela autora.

Em um tubo de ensaio dissolveu-se cloreto de cobre(II) (0,2 mmol 28,89 mg) de em 3mL de metanol e, em um segundo tubo de ensaio dissolve-se o ligante (L) (0,2mmol 49,6mg) em 3mL de diclorometano. Em seguida uniu-se as misturas em um tubo de ensaio separando-as por uma interface de 1mL de metanol. Após a difusão total dos solventes observa-se a formação de cristais verdes escuros em 2 dias.

Propriedades: Substância cristalina verde escura, estável ao ar. $C_{22}H_{20}Cl_4N_4Cu_2Se_2$ ($767,245 \text{ g mol}^{-1}$). Rendimento de 89,1% baseado no $CuCl_2$ utilizado. P.F: $141 \text{ }^\circ\text{C}$. Análise Elementar: Teórico C: 34,44%; N:7,30%; H:2,63%. Experimental: 33,12%, N: 6,92%, H: 2,26%. Infracermelho: $\nu(C-N=C)$ 3442, $\nu_s(C-H)_{\text{aromático}}$ 3081, $\nu_s(C=C)$ 1582, $\nu(CH_2)$ 1444, 1419, $\delta_p(C=C-H)$ 1086, 1049, $\delta_{fp}(C=C-H)$ 778, $\delta_{fp}(C=C-C)$ 477. ESI⁺ MS (m/z): 312,9319 $[C_{11}H_{10}CuN_2Se]^+$, calculado: 312,9305.

4.3.3. Síntese dos compostos **2a**, **2b** e **2c**

Esquema 12: Síntese dos compostos **2a**, **2b** e **2c**.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os compostos **2a**, **2b** e **2c** foram obtidos como subprodutos da reação de formação do composto **2**.

O composto **2a** foi obtido como subproduto da reação do composto **2**, sob as mesmas condições estequiométricas e no mesmo período de cristalização, sendo observado a formação de uma pequena porção de cristais amarelos no tubo de ensaio, comparado a quantidade obtida do produto principal, foram separados manualmente e analisados.

Propriedades **2a**: Substância cristalina amarela, instável ao ar $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{CuSe}$ ($383,623 \text{ g mol}^{-1}$). Rendimento de 8% baseado no CuCl_2 utilizado. P.F: $126\text{-}128^\circ\text{C}$. Infravermelho: $\nu(\text{C-N}=\text{C})$ 3417, $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ 3052, $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ 1582, $\nu(\text{CH}_2)$ 1446, 1418, $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ 1086, 1048, $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ 778, $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ 476.

Na formação dos complexos **2b** e **2c** a mesma metodologia de reação em interface foi utilizada, entretanto com excesso de ligante (**L**) (0,25mmol 62 mg) em 3mL de diclorometano em um tubo de ensaio e em um segundo tubo, cloreto de cobre(II) (0,2 mmol 28,89 mg) em 3mL de metanol, uniu-se as misturas em um terceiro tubo de ensaio separando-as por uma interface de 1mL de metanol.

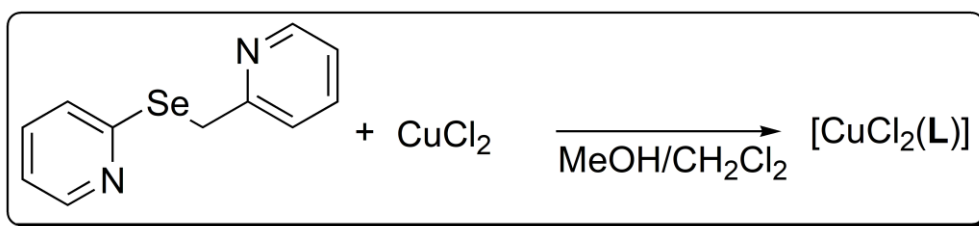
Nos primeiros dois dias houve a formação preponderante dos cristais do composto **2**, esses foram devidamente removidos por filtração, a solução mãe restante permaneceu sob atmosfera aberta para evaporação, após 2 dias cristais laranjas se formaram, composto **2b**, esses foram separados através de filtração e analisados. A solução mãe foi mantida sob as mesmas circunstâncias, no decorrer de mais 48 horas, houve a formação de cristais azuis escuros, composto **2c**, que também foi isolado e analisado.

Propriedades **2b**: Substância cristalina laranja, estável ao ar. $C_{20}H_{16}Cl_2N_4Se_4$ ($826,206 \text{ g mol}^{-1}$). Rendimento de 10% baseado no $CuCl_2$ utilizado. P.F: $170-172^\circ C$. Infracorvermelho: $\nu(C-N=C)$ 3417, $\nu_s(C-H)_{\text{aromático}}$ 3037, $\nu_s(C=C)$ 1572, $\delta_p(C=C-H)$ 1082, 1047, $\delta_{fp}(C=C-H)$ 763, $\delta_{fp}(C=C-C)$ $\delta_{fp}(C=C-C)$ 464.

Propriedades **2c**: Substância cristalina azul, instável ao ar. $C_{13}H_{11}N_2O_2Cu$ ($322,783 \text{ g mol}^{-1}$). Rendimento de 5% baseado no $CuCl_2$ utilizado. P.F: $290^\circ C$. Infracorvermelho: $\nu(C-N=C)$ 3406, $\nu_s(C-H)_{\text{aromático}}$ 3076, $\nu_s(C=C)$ 1570, $\nu(C-O)_{\text{ác. carboxílico}}$ 1354, $\delta_p(C=C-H)$ 1096, 1047, $\delta_{fp}(C=C-H)$ 775, $\delta_{fp}(C=C-C)$ $\delta_{fp}(C=C-C)$ 459.

4.3.4. Síntese do composto **3** – $[Cu(L)]_2$

Esquema 13: Reação de formação do composto **3**.



Fonte: Elaborado pela autora.

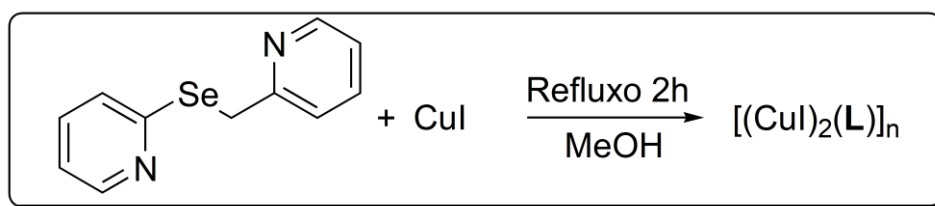
Em um tubo de ensaio dissolveu-se iodeto de cobre(I) (0,2 mmol 38,48mg) em 3 mL de metanol e, em um segundo tubo de ensaio dissolve-se o ligante (**L**) (0,2mmol 48,6mg) em 3 mL de diclorometano. Em seguida uniu-se as misturas em um tubo de ensaio, separando-as por uma interface de 1mL de metanol. Após a

difusão total dos solventes observa-se a formação de cristais amarelo claros após 2 dias.

Propriedades: Substância cristalina amarelo claro, estável ao ar. $C_{22}H_{20}Cu_2I_2N_4Se_2$ (879,24 $g\ mol^{-1}$). Rendimento de 89,1% baseado no CuI utilizado. P.F: 165 °C. Análise Elementar: Teórico: C: 30,05%, N: 6,37%, H: 2,29%, Experimental: C: 28,42 %, N: 5,93%, H: 2,17%. Infravermelho: $\nu(C-N=C)$ 3422, $\nu_s(C-H)_{aromático}$ 3048, $\nu(C-H)$ 2971, 2920, $\nu_s(C=C)$ 1577, $\nu(CH_2)$ 1443, 1410, $\delta_p(C=C-H)$ 1085, 1044, $\delta_{fp}(C=C-H)$ 777, $\delta_{fp}(C=C-C)$ $\delta_{fp}(C=C-C)$ 477. ESI⁺ MS (m/z): 312,9322 $[C_{11}H_{10}CuN_2Se]^+$, calculado: 312,9305.

4.3.5. Síntese do composto 4 – $[(CuI)_2(L)]_n$

Esquema 14: Reação de formação do composto 4.



Fonte: Elaborado pela autora.

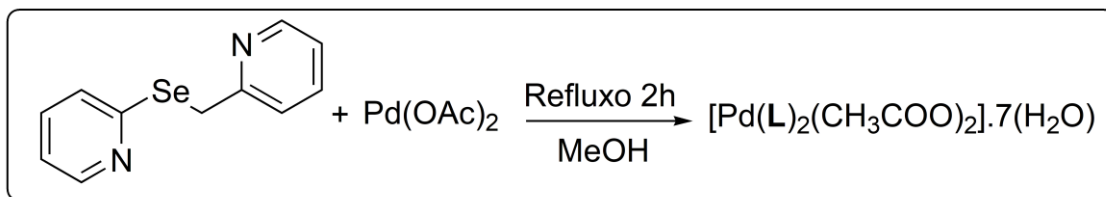
Em um balão duas bocas, munido de um sistema de refluxo previamente evacuado e argonizado, adicionou-se de iodeto de cobre(I) (0,2mmol 38,48mg) diluindo em 4mL de metanol previamente tratado. Posteriormente acrescentou-se o ligante (L) (0,2mmol 49,6mg) dissolvido em 2 mL de metanol seco. Mantém-se a reação sob refluxo de 40°C por 2h. Durante este período observou-se a formação de um precipitado amarelo. Ao final de reação filtrou-se a fim de separar o precipitado formado, verificando-se a solução mãe com coloração amarelada. Cristais amarelos começaram a formar-se na solução mãe após 4 dias.

Propriedades: Substância cristalina amarela, pouco estável. $C_{11}H_{10}Cu_2I_2N_2Se$ (630,07 $g\ mol^{-1}$). Rendimento de 94,4% baseado no CuI utilizado. P.F: 181 °C. Análise Elementar: Teórico: C: 20,97%, N: 4,45%, H: 1,60%. Experimental: C:

20,90%, N: 4,40% H: 1,60%. Infracermelho: $\nu(\text{C-N}=\text{C})$ 3415, $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ 3057, ν , ν_s (C=C) 1592, $\nu(\text{CH}_2)$ 1438, 1410, $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ 1086, 1052, $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ 757, $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ 467. ESI⁺ MS (m/z): 502,7662 [C₁₁H₁₀Cu₂IN₂Se]⁺, calculado: 502,7646.

4.3.6. Síntese do composto **5** – [Pd₂(L)₂(OAc)₂](H₂O)₇

Esquema 15: Reação de formação do composto **5**.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em um balão duas bocas, munido de um sistema de refluxo previamente evacuado e argonizado, foi adicionado de acetato de paládio(II) (0,1mmol 28,08mg) diluindo em 4mL de metanol previamente tratado. Posteriormente acrescentou-se o ligante (L) (0,1mmol 24,8mg) dissolvido em 2 mL de metanol. Mantem-se a reação sob refluxo de 40 °C por 2h. Durante este período observou-se a mudança de coloração, de alaranjado para avermelhado, juntamente com a mudança na faixa do pH da reação, partindo de um pH neutro, para ao fim da reação um pH 5, esta verificação foi feita com auxílio de papés de medição de pH. À solução mãe da reação foi acrescentado 2mL de diclorometano e posto sob sistema de refrigeração, com temperatura constante de 15 °C. Cristais vermelhos começaram a formar-se na solução mãe no após de 8 dias.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, pouco estável. C₂₆H₂₄N₄O₄Se₂Pd₂ (827,253 g mol⁻¹). Rendimento de 15,5% baseado no acetato de paládio utilizado. P.F: 230°C. Análise Elementar: Teórico: C: 34,04%, N: 6,10%, H: 3,74%. Experimental: C: 34,66%, N: 5,91% H: 3,095%. ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ (ppm) = 8.86-8.85 (dd, J = 5.72, 1.29 Hz, 1H), 8.47 (d, J = 4.09 Hz, 1H), 8.24-8.22 (m, 1H), 7.86-7.85 (m, J = 7.84 Hz, 1H), 7.80-7.79 (m, 1H), 7.70-7.67 (m, 1H), 7.52-7.45 (m, 5 H), 7.32-7.30 (m, 1H), 7.27-7.25 (m, 1H), 7.12-7.09 (m, 1H), 6.97-6.95 (m, 1H), 6.56-6.54 (m, 1H), 2.35 (s, 6 H), 1.88 (s, 2 H). ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz)

δ (ppm) = 194.0, 177.9, 172.3, 167.8, 154.9, 154.1, 150.9, 149.5, 149.2, 148.7, 138.4, 136.3, 136.2, 129.5, 128.9, 127.3, 123.7, 123.2, 122.7, 121.2, 119.5, 118.5, 36.6, 22.4. ^{77}Se NMR (CDCl_3 , 114 MHz) δ (ppm) = 540.26, 519,41. Infravermelho: $\nu(\text{C-N}=\text{C})$ 3405, $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ 3063, $\nu(\text{C-H})$ 2923, 2853, $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ 1581, $\nu(\text{CH}_2)$ 1449, 1413, $\delta_p(\text{C}=\text{C-H})$ 1156, 1130, $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-H})$ 756, $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-C})$ $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-C})$ 476. ESI⁺ MS (m/z): 769,8181 [$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2\text{Se}_2 + \text{H}^+$], calculado: 769,8137.

Tabela 1. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **1** e **2**.

| | 1 | 2 |
|---|--|---|
| Fórmula molecular | $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{Se}$ | $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_4\text{Se}_2$ |
| Massa molar | 379,00 | 767,22 |
| Temperatura (K) | 294(2) | 294(2) |
| Radiação; λ (Å) | Mo K α ; 0,71073 | Mo K α ; 0,71073 |
| Sistema cristalino, grupo espacial | Triclínico $P\bar{1}$ | Triclínico $P\bar{1}$ |
| Dimensões da cela unitária | | |
| a (Å) | 7,8194(3) | 7,7590(5) |
| b (Å) | 8,2508(3) | 8,3854(6) |
| c (Å) | 12,0455(5) | 11,2192(8) |
| α (°) | 94,298(2) | 90,009(2) |
| β (°) | 107,224(2) | 106,819(2) |
| γ (°) | 115,874(2) | 112,097(2) |
| Volume (Å ³) | 648,75(5) | 642,49(8) |
| Z; densidade calculada (g cm ⁻³) | 2; 1,940 | 2; 1,983 |
| Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹) | 4,516 | 4,924 |
| $F(000)$ | 370 | 374 |
| Tamanho do cristal (mm) | | 0,274 x 0,199 x 0,142 |
| Região de varredura angular ω (°) | 2,825 a 30,623 | 2,998 a 30,633 |
| Região de varredura dos índices | $-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ | $-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ |

| | | |
|--|-----------------|-------------------|
| | -17 ≤ l ≤ 17 | -16 ≤ l ≤ 26 |
| Número de reflexos coletados | 66615 | 54520 |
| Número de reflexos independentes [R(int)] | 4002[0,0731] | 3929 [0,0580] |
| Integralidade da medida | 100,0 % | 99,7 % |
| Correção de absorção | Gaussiana | Gaussiana |
| Transmissão mínima e máxima | 0,4545 e 0,9861 | 0,50367 e 0,87672 |
| Dados/restrições/parâmetros | 34002/23/167 | 3929/21/167 |
| Goodness-of-fit em F^2 | 1,194 | 1,170 |
| Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0,0346$ | $R_1 = 0,0329$ |
| | $wR_2 = 0,0822$ | $wR_2 = 0,0822$ |
| Índices R (todos os dados)* | $R_1 = 0,0638$ | $R_1 = 0,0485$ |
| | $wR_2 = 0,0694$ | $wR_2 = 0,0882$ |
| Densidade eletrônica residual (e \AA^{-3}) | 1,216e -0,874 | 0,370 e -0,531 |

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

Tabela 2. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **3** e **4**.

| | 3 | 4 |
|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Fórmula molecular | $C_{22}H_{20}I_2Cu_2N_4Se_2$ | $C_{11}H_{10}Cu_2I_2N_2Se$ |
| Massa molar | 879,22 | 630,05 |
| Temperatura (K) | 294(2) | 295(2) |
| Radiação; λ (\AA) | Mo $K\alpha$; 0,71073 | Mo $K\alpha$; 0,71073 |
| Sistema cristalino, grupo espacial | Triclínico $P\bar{1}$ | Monoclínico $P2_1$ |
| Dimensões da cela unitária | | |
| $a(\text{\AA})$ | 7,8651(4) | 9,5828(3) |
| $b(\text{\AA})$ | 9,3649(5) | 8,4187(3) |
| $c(\text{\AA})$ | 9,9211(5) | 9,7002(3) |
| α ($^\circ$) | 87,404(2) | 90 |
| β ($^\circ$) | 71,217(2) | 105,0880(10) |

| | | |
|--|--|--|
| $\gamma(^{\circ})$ | 71,497(2) | 90 |
| Volume (\AA^3) | 654,475(6) | 755,58(4) |
| Z; densidade calculada (g cm^{-3}) | 1; 2,230 | 2; 2,769 |
| Coefficiente de absorção linear (mm^{-1}) | 6,779 | 9,291 |
| $F(000)$ | 412 | 576 |
| Tamanho do cristal (mm) | 0,329 x 0,287 x 0,130 | 0,091 x 0,063 x 0,058 |
| Região de varredura angular $\theta(^{\circ})$ | 2,173 a 30,671 | 2,201 a 30,575 |
| Região de varredura dos índices | $-11 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$ | $-13 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-11 \leq l \leq 13$ |
| Número de reflexos coletados | 52788 | 32101 |
| Número de reflexos independentes [R(int)] | 4040 [0,0451] | 4626[0,0,0249] |
| Integralidade da medida | 100,0 % | 99,8 % |
| Correção de absorção | Gaussiana | Gaussiana |
| Transmissão mínima e máxima | 0,50367 e 0,87672 | 0,4545 e 0,9861 |
| Dados/restrições/parâmetros | 4040 /23/158 | 4626/1/164 |
| Goodness-of-fit em F^2 | 1,139 | 1,045 |
| Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0,0327$ $wR_2 = 0,0608$ | $R_1 = 0,0189$ $wR_2 = 0,0340$ |
| Índices R (todos os dados)* | $R_1 = 0,0491$ $wR_2 = 0,0677$ | $R_1 = 0,0239$ $wR_2 = 0,0352$ |
| Densidade eletrônica residual (e \AA^{-3}) | 1,254 e -1,201 | 0,738 e -0,818 |

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

Tabela 3. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **5** e **2a**.

| | 5 | 2a |
|-------------------|---|--|
| Fórmula molecular | $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Pd}_2\text{N}_4\text{Se}_2$ | $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{Se}$ |
| Massa molar | 953,32 | 383,61 |

| | | |
|--|---|--|
| Temperatura (K) | 120(2) | 100(2) |
| Radiação; λ (Å) | Mo K α ; 0,71073 | Mo K α ; 0,56086 |
| Sistema cristalino, grupo espacial | Monoclínico $P 2_1/c$ | Triclínico $P\bar{1}$ |
| Dimensões da cela unitária | | |
| a (Å) | 21,3785(11) | 6,9883(4) |
| b (Å) | 7,7887(4) | 7,3034(4) |
| c (Å) | 20,5657(10) | 14,1926(8) |
| α (°) | 90 | 77,7050(17) |
| β (°) | 100,832(2) | 81,6484(17) |
| γ (°) | 90 | 63,8415(15) |
| Volume (Å ³) | 3363,4(3) | 634,17(6) |
| Z; densidade calculada (g cm ⁻³) | 4; 1,883 | 2; 2,009 |
| Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹) | 3,294 | 2,625 |
| $F(000)$ | 1880 | 374 |
| Tamanho do cristal (mm) | 0,168 x 0,136 x 0,070 | 0,231 x 0,198 x 0,048 |
| Região de varredura angular θ (°) | 2,396 a 30,574 | 2,487 a 25,639 |
| Região de varredura dos índices | -30 $\leq h \leq$ 23 -8 $\leq k \leq$ 11 -29 $\leq l \leq$ 29 | -10 $\leq h \leq$ 10 -11 $\leq k \leq$ 11 -21 $\leq l \leq$ 21 |
| Número de reflexos coletados | 40389 | 8907 |
| Número de reflexos independentes [R(int)] | 10285 [0,0409] | 4843[0,0225] |
| Integralidade da medida | 99,8 % | 99,2% |
| Correção de absorção | Gaussiana/ | Gaussiana |
| Transmissão mínima e máxima | 0,50367 e 0,87672 | 0,4545 e 0,9861 |
| Dados/restrições/parâmetros | 10285/19/462 | 4843/5/161 |
| Goodness-of-fit em F^2 | 1,140 | 1,182 |
| Índices R finais [$>2\sigma(I)$] | $R_1 = 0,0400$ $wR_2 = 0,0808$ | $R_1 = 0,045$ $wR_2 = 0,0894$ |

| | | |
|--|-----------------|-----------------|
| Índices R (todos os dados)* | $R_1 = 0,0589$ | $R_1 = 0,0497$ |
| | $wR_2 = 0,0856$ | $wR_2 = 0,0916$ |
| Densidade eletrônica residual (e \AA^{-3}) | 1,018 e -1,536 | 0,912 e -0,776 |

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

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

| | 2b | 2c |
|---|--|--|
| Fórmula molecular | $C_{20}H_{16}N_4Cl_2Cu_2Se_4$ | $C_{12}H_{12}O_6CuN_2$ |
| Massa molar | 826,19 | 343,79 |
| Temperatura (K) | 100(2) | 100(2) |
| Radiação; λ (\AA) | Mo $K\alpha$; 0,56086 | Mo $K\alpha$; 0,56086 |
| Sistema cristalino, grupo espacial | Triclínico $P\bar{1}$ | Triclínico $P\bar{1}$ |
| Dimensões da cela unitária | | |
| a (\AA) | 8,0642(3) | 5,114(2) |
| b (\AA) | 8,6710(3) | 7,550(3) |
| c (\AA) | 9,5068(3) | 9,106(3) |
| α ($^\circ$) | 82,4090(10) | 75,934(15) |
| β ($^\circ$) | 73,8920(10) | 85,21(2) |
| γ ($^\circ$) | 67,8180(10) | 72,06(2) |
| Volume (\AA^3) | 591,11(4) | 324,4(2) |
| Z; densidade calculada (g cm^{-3}) | 1; 2,321 | 2; 1,760 |
| Coeficiente de absorção linear (mm^{-1}) | 4,329 | 0,906 |
| $F(000)$ | 392 | 175 |
| Tamanho do cristal (mm) | 0,136 x 0,131 x 0,099 | 0,198 x 0,106 x 0,098 |
| Região de varredura angular θ ($^\circ$) | 2,400 a 23,640 | 2,584 a 25,699 |
| Região de varredura dos índices | $-11 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 11$ | $-7 \leq h \leq 7$ $-10 \leq k \leq 10$ |

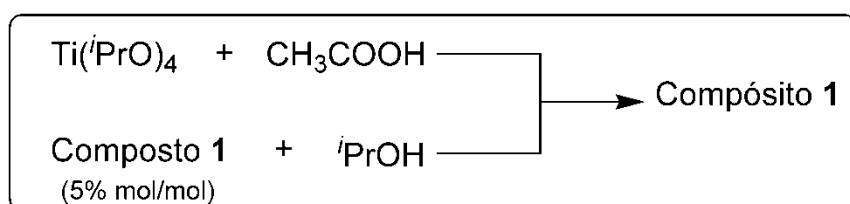
| | | |
|--|-------------------|-----------------|
| | -13 ≤ l ≤ 13 | -13 ≤ l ≤ 13 |
| Número de reflexos coletados | 29331 | 30413 |
| Número de reflexos independentes [R(int)] | 3624 [0,0305] | 1995[0,0424] |
| Integralidade da medida | 99,8 % | 99,7% |
| Correção de absorção | Gaussiana/ | Gaussiana |
| Transmissão mínima e máxima | 0,50367 e 0,87672 | 5,110 e 0,56111 |
| Dados/restrições/parâmetros | 3624/0/145 | 1995/3/105 |
| Goodness-of-fit em F^2 | 1,091 | 1,122 |
| Índices R finais [$l > 2\sigma(l)$] | $R_1 = 0,0373$ | $R_1 = 0,0242$ |
| | $wR_2 = 0,0866$ | $wR_2 = 0,0606$ |
| Índices R (todos os dados)* | $R_1 = 0,0415$ | $R_1 = 0,0269$ |
| | $wR_2 = 0,0884$ | $wR_2 = 0,0619$ |
| Densidade eletrônica residual (e \AA^{-3}) | 3,588 e -2,532 | 0,480 e -0,396 |

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

4.4. Preparo de um compósito a base de TiO_2 com o composto **1**.

Um compósito a base de TiO_2 com o composto **1** (compósito **1**) foi preparado no intuito de avaliar uma possível aplicação deste composto como fotosensibilizador para a geração de gás hidrogênio a partir da fotólise da água, utilizando um simulador de luz solar. O compósito **1** foi obtido conforme descrito no esquema **16**, uma adaptação do procedimento descrito por Wu e Chen (WU, CHEN, 2004).

Esquema 16: Obtenção do compósito **1**.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em um frasco de vidro com capacidade para 5 mL, misturou-se 1 mmol de $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ e 4 mmols de CH_3COOH , sob agitação magnética e atmosfera ambiente (solução 1). Em um segundo frasco, suspendeu-se 0,05 mmol do composto **1** em 4 mmols de iPrOH . Então se adicionou CHCl_3 até solubilização total do respectivo composto (solução 2). Neste ponto, acrescentou-se a solução 2 à solução 1 e manteve-se o sistema a aquecimento de 100 °C até a eliminação total dos solventes. O sólido final obtido foi então pulverizado mecanicamente.

4.4.1. Uso do compósito **1** como fotosensibilizador

Empregou-se o compósito **1** como fotosensibilizador na reação de fotodecomposição da água para a produção de gás hidrogênio (H_2) utilizando simulador de luz solar. Para a realização destes experimentos, utilizou-se um reator de PTFE com a parte frontal feita de quartzo, no qual se adicionou 1,8 mL de trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) e em seguida 18,2 mL de água deionizada até atingir-se a massa total de 20 mL; sendo esta a solução inicial. A essa solução, adicionou-se 0,015 g do compósito **1** na forma de pó, submeteu-se á agitação magnética, colocou-se no reator e em seguida fechou-se o sistema, manteve-se sob vácuo por 5 minutos, quando então purgou-se o reator com argônio para equalização da pressão interna. Após, coletou-se uma alíquota de 250 mL de gás interior do reator, com auxílio de uma seringa analítica, e procedeu-se a análise da amostra utilizando-se um equipamento de cromatografia gasosa (marca Shimadzu modelo GC-2014) para evidenciar a ausência de H_2 antes do início da fotocatalise. Então simultaneamente incidiu-se sob o reator um feixe de luz, gerado por um simulador solar constituído por uma lâmpada de xenônio com potência de 300 W e submeteu-se o sistema ao ultrassom, por um período de 3 horas, repetiu-se esse procedimento ao longo de 3 dias. A cada 30 minutos, coletou-se uma alíquota de 250 μL de gás do interior do reator e injetou-se no cromatógrafo para a quantificação de H_2 . A Figura **10** mostra o sistema utilizado nestes experimentos.

Figura 10. Sistema utilizado nos experimentos de fotocatalise: (a) reator de teflon com janela de quartzo; (b) simulador solar; (c) controlador de potência do simulador solar; (d) cromatógra.



(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: Elaborado pela autora.

5. Resultados e Discussões

5.1. Metodologia

Complexos envolvendo o ligante disseleneto de bis(2-piridina) de forma geral são obtidos através da reação direta do ligante com o derivado metálico planejado. Este ligante em questão pode apresentar diversas formas de coordenação frente a centros metálicos com diferentes ordens de dureza e maciez segundo a teoria de ácidos e bases de Pearson (KIENITZ, THONE, JONES, 1996), (XIE, JIANG, WANG, 2006).

Já foram verificadas diversas formas de coordenação, desde a convergência dos dois átomos de nitrogênio para o mesmo centro metálico formando quelatos, até a clivagem redutiva, observando-se um comportamento de ligante bidentado (Esquema 1, seção 2.1).

Tendo em vista a quantidade de produtos já descritos com o ligante disseleneto de bis(2-piridina) e sua versatilidade frente a modos de coordenação, procurou-se sintetizar, utilizando uma nova rota sintética um seleneto derivado deste organocalcogêneo, o ligante 2-(2-piridilselanometil)piridina (**L**). Embora já relatado na literatura (BHASIN, SINGH, SINGH, 2002), foi analisado primeiramente com baixo rendimento, e apenas o RMN de ^1H e ^{13}C foi realizado como método de caracterização deste composto sendo que nenhum complexo ou derivado de coordenação foi citado até hoje.

Desta forma, este trabalho visa apresentar e discutir 7 estruturas inéditas derivadas do uso deste ligante, bem como as formas de coordenação com centros metálicos encontradas até o presente momento.

Para o ligante (**L**) foram feitas análises complementares para melhor caracterização, tais como, espectroscopia de infravermelho, análise elementar e RMN ^1H , ^{13}C , ^{77}Se e espectrometria de massas de ionização por eletrospray .

Para um melhor desenvolvimento e discussão deste trabalho, será feita a divisão em três blocos principais, visando à discussão dos compostos de uma forma mais concisa.

Bloco I: Em um primeiro momento, investigou-se a complexação do ligante (**L**) com derivados de metais de transição diferenciados, obtendo-se compostos até então não publicados na literatura, são os exemplos dos compostos (**1, 2, 3, 4, 5**).

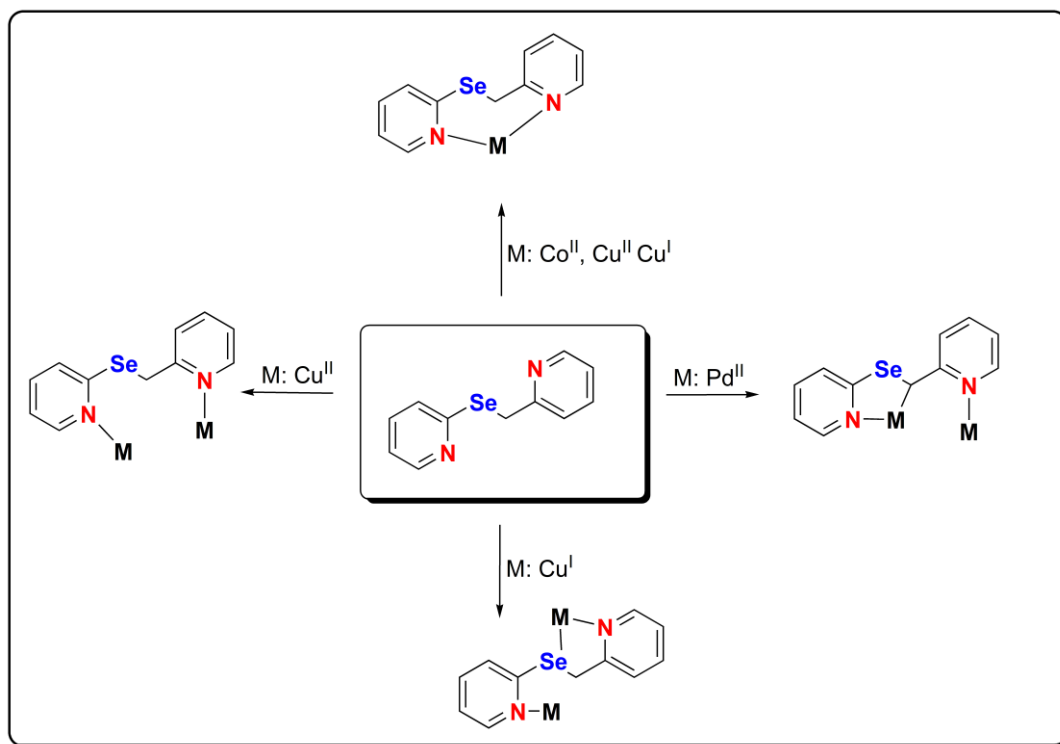
Bloco II: Em um segundo momento, verificou-se que em uma mesma reação (composto **2**) houve a formação de um complexo distinto o composto **2a**, já mudando a estequiometria, e aumentando a quantidade de ligante (**L**) em 0,05mmol em relação ao derivado metálico de Cu^{II} , observou-se dois diferentes compostos (**2b, 2c**), entre esses, dois complexos inéditos (**2a e 2b**).

Bloco III: Após realizadas as sínteses e as caracterizações dos compostos, decidiu-se averiguar a aplicação do composto **1** como fotosensibilizador na fotólise da água, a escolha deste composto foi feita principalmente pelo rendimento obtido por este composto, bem como seu centro metálico de cobalto(II), uma vez que os estudos com esse metal para este tipo de aplicação estão em crescente foco. (SADANANDAM et al, 2013)

A utilização do ligante (**L**) para as reações de coordenação neste trabalho, visou principalmente averiguar a flexibilidade do carbono alifático da sua estrutura. Uma vez que sua presença facilitaria as interações Se-M, ou mesmo expandir os modos de coordenação frente a átomos metálicos, o Esquema **17** mostra as possíveis formas de coordenação deste ligante.

Assim como esperado, o ligante (**L**) apresentou diversos modos de coordenação com centros metálicos, e ainda um comportamento inesperado formando um complexo organometálico com o metal de transição Pd^{II} (composto **5**), através da coordenação do carbono alifático da sua estrutura.

Esquema 17 : Possibilidades de coordenação do ligante (L).



Fonte: Elaborado pela autora.

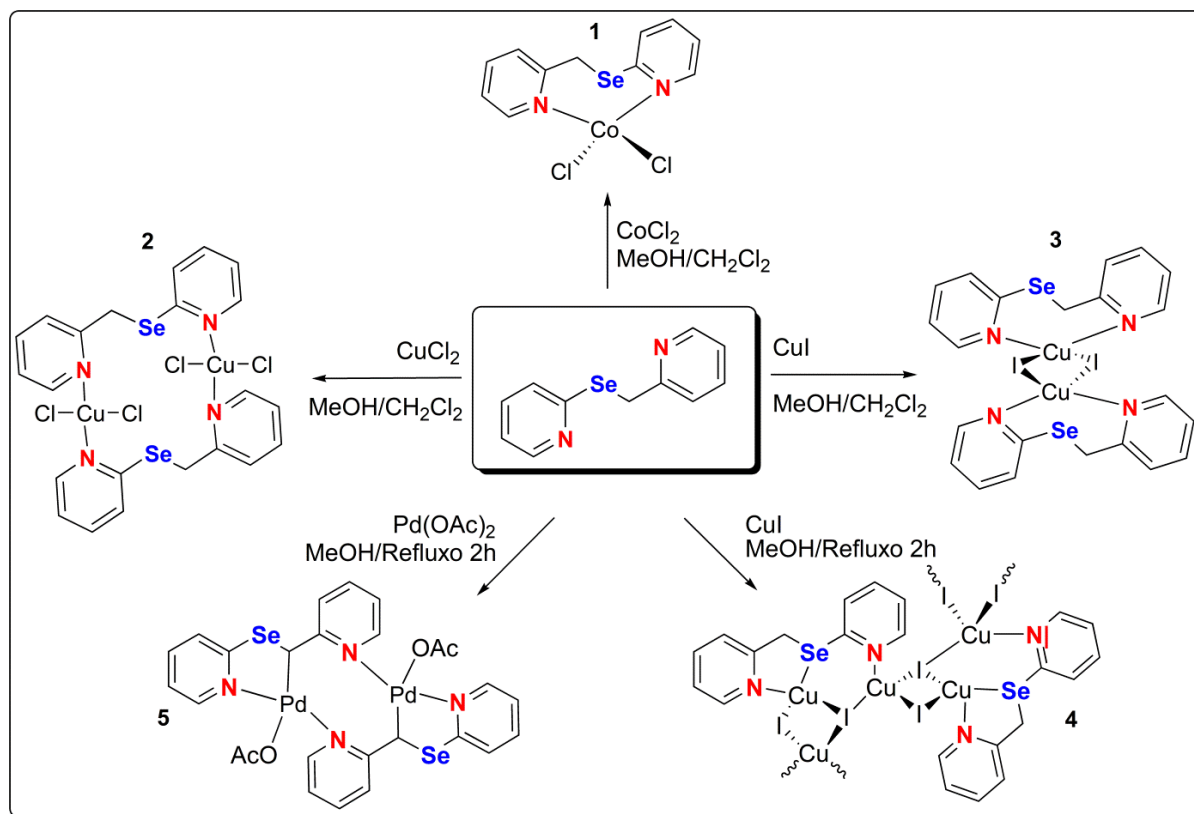
Esse carbono em questão será de grande interesse na discussão dos resultados deste trabalho, uma vez que, atribuiu maior flexibilidade a estrutura, possibilitando em alguns casos geometrias pouco usuais frente aos átomos metálicos em estudo.

5.2 Blocos de discussões dos resultados

5.2.1 Bloco I: Compostos **1**, **2**, **3**, **4** e **5**.

Os compostos **1**, **2**, **3**, **4** e **5** foram sintetizados pela reação do ligante (L) com três diferentes derivados metálicos, utilizando condições reacionais variadas. No esquema **18** estão representados resumidamente os produtos obtidos, bem como os materiais de partida utilizados.

Esquema 18: Compostos obtidos pela reação do ligante (L) com diferentes derivados metálicos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em um primeiro momento do estudo deste ligante, o intuito foi averiguar o comportamento de coordenação com sais metálicos distintos, bem como a otimização dos rendimentos e racionalização das reações. Os compostos **1-3** foram obtidos através de reações de interface entre o ligante (L) e o centro metálico desejado.

Já os compostos **4** e **5** foram sintetizados através de reações de refluxo, e nesses dois exemplos foi verificado modos de coordenação mais interessantes, uma vez que o composto **4** se apresentou como uma rede polimérica com interações Se-Cu, de grande interesse neste trabalho, mostrando que além da preferência do Se por estados de oxidação mais baixos do cobre, houve a influência da flexibilidade do carbono alifático para a aproximação do selênio com o centro metálico.

Já o composto **5** apresentou uma ligação C-Pd, formando assim um complexo organometálico com metal de transição da família 10 da tabela periódica. Este modo

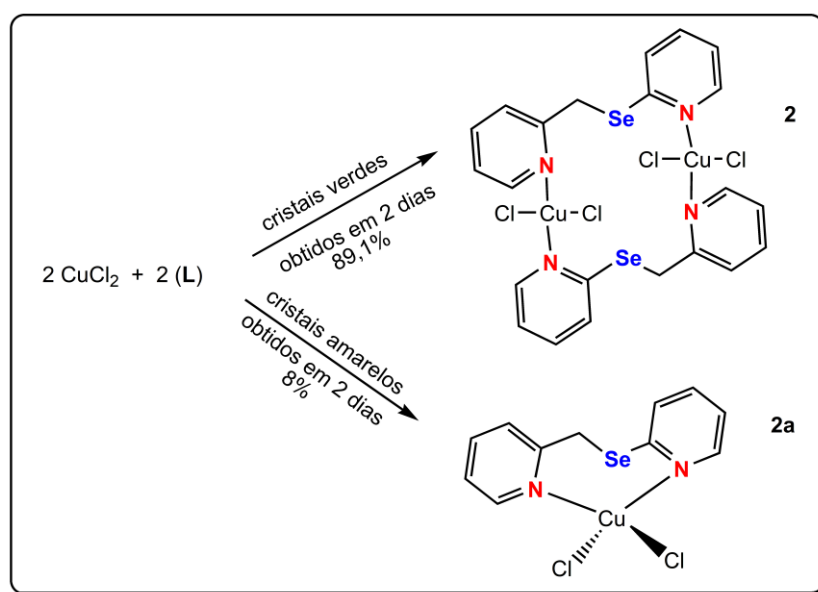
de coordenação e também as propostas de mecanismos de formação estão melhor descritas no decorrer deste trabalho.

5.2.2 Bloco II: Compostos **2a-2c**.

Os compostos **2a-2c** foram sintetizados e cristalizados a partir de uma mesma proposta reacional, que parte do ligante (**L**) com cloreto de cobre(II) em um sistema de interface. As condições de cristalização em um sistema aberto e passível de oxidação ocasionou em processos de oxidação do ligante, como foi o caso do composto **2b** e **2c**. Já no caso do composto **2a** há um rearranjo no modo de coordenação do ligante (**L**) com o centro metálico, entretanto não há mudanças estruturais do ligante envolvidas. Nos Esquemas **19** e **20** estão representados resumidamente os produtos obtidos bem como os materiais de partida utilizados.

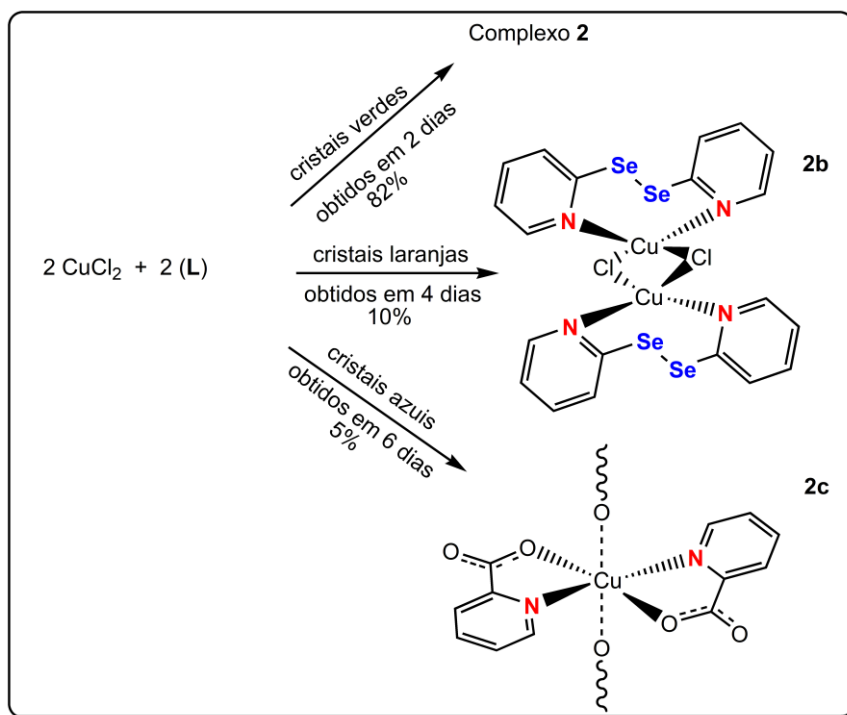
Durante a formação dos compostos **2b** e **2c** ocorreram processos de oxiredução, o ligante (**L**) no composto **2b** sofreu um processo de oxidação passando de seleneto para disseleneto, em contrapartida o centro metálico reduziu de Cu^{II} para Cu^{I} . Já no composto **2c** teve a sua formação advinda de um segundo processo de oxidação do ligante (**L**) onde o fragmento com o carbono alifático restante oxidou-se formando um acetato de 2-piridina.

Esquema 19: Compostos obtidos pela reação partindo do ligante (**L**) com CuCl_2 .



Fonte: Elaborado pela autora.

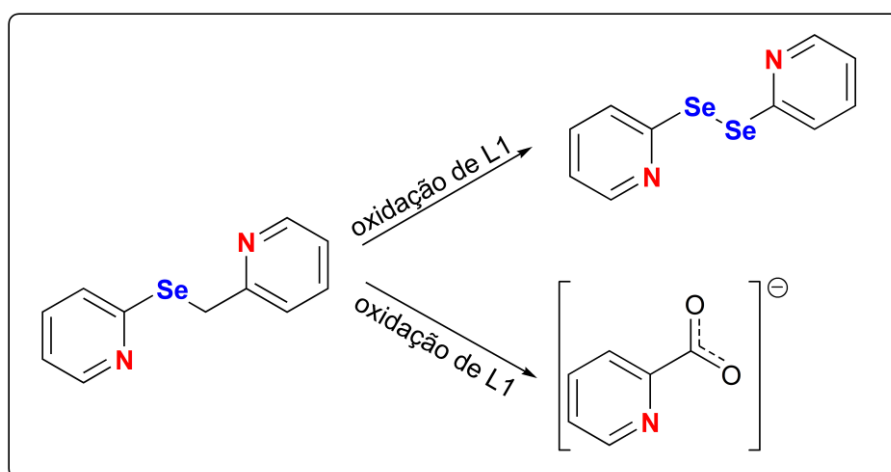
Esquema 20: Compostos obtidos pela reação parindo do ligante (L) com CuCl_2 .



Fonte: Elaborado pela autora.

O esquema 21 representa estas transformações no ligante (L).

Esquema 21: Decomposição do ligante (L) para a formação dos compostos 2b e 2c.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os compostos sintetizados, caracterizados e discutidos neste trabalho estão citados na Tabela 5.

Tabela 5. Síntese dos compostos descritos nesse trabalho a partir da reação do ligante (L) com diferentes derivados metálicos.

| Comp | Ligante | Derivado Metálico | Solvente | Produto |
|------|-------------------------|----------------------|------------------------|---|
| 1 | L | CoCl ₂ | MeOH/CHCl ₂ | [CoCl ₂ (L)] |
| 2 | L | CuCl ₂ | MeOH/CHCl ₂ | [CuCl ₂ (L1)] ₂ |
| 2a | L | CuCl ₂ | MeOH/CHCl ₂ | [CuCl ₂ (L)] |
| 2b | (PySeSePy) ₂ | CuCl ₂ | MeOH/CHCl ₂ | [CuCl(PySeSePy) ₂] ₂ |
| 2c | (PyCOO) | CuCl ₂ | MeOH/CHCl ₂ | [Cu(PyCOO) ₂] |
| 3 | L | CuI | MeOH/CHCl ₂ | [CuI(L)] ₂ |
| 4 | L | CuI | MeOH | [(CuI) ₂ (L)] _n |
| 5 | L | Pd(OAc) ₂ | MeOH/DMF | [Pd(L) ₂ (OAc) ₂](H ₂ O) ₇ |

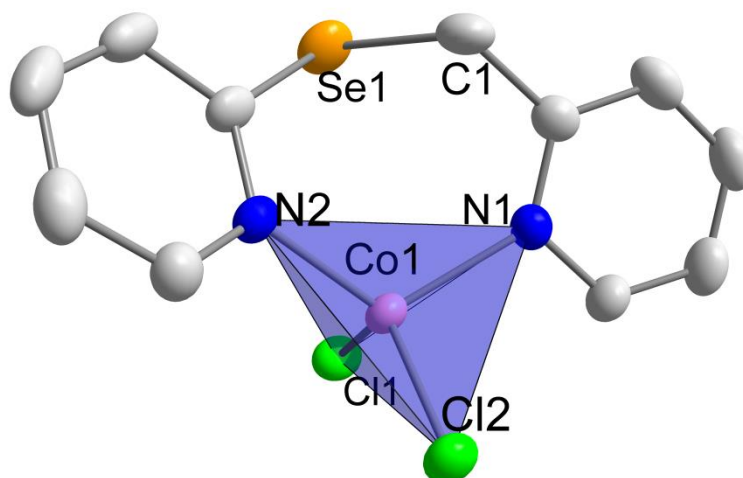
5.2.3. Análise estrutural dos compostos 1-5

5.2.3.1. Discussão do composto 1 [CoCl₂(L)]

O composto 1 foi obtido através da reação entre o ligante (L) e cloreto de cobalto (II) em um sistema de interface entre MeOH e CH₂Cl₂. A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o ligante (L) comportou-se como um quelato, utilizando como átomos de coordenação os nitrogênios de sua estrutura convergindo para o centro metálico de Co^{II} com uma distância de ligação Co-N1= 2,05(1) Å e Co-N2= 2,02(1) Å Figura 11. Também foi caracterizado por espectrometria de massas no modo IES⁺, o qual mostra um sinal em *m/z* 308,9329 representando o íon molecular [(C₁₁H₁₀CoN₂Se)Co]⁺.

A geometria tetraédrica é comum para o cobalto(II), inclusive o comportamento da convergência dos átomos de nitrogênio da piridina para este centro metálico já foi reportado em uma estrutura semelhante, como é o caso da [Co(SePyPySe)₂(Cl)₂] Figura 1 (THONE, VANCEA, JONES, 2010), utilizando neste caso o disseleneto de bis(2-piridina) como ligante.

Figura 11. Projeção da estrutura molecular do complexo **1** [CoCl₂(L)] juntamente com a representação da geometria tetraédrica distorcida do Co^{II}. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Verifica-se a preferência de coordenação de átomos de dureza intermediária ao íon de Co^{II} e um rendimento excelente de 93%, que sugere praticamente uma tendência única de formação deste composto.

Tabela 6. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [CoCl₂(L)]. O desvio padrão está representado entre parênteses.

| Comprimento de ligação (Å) | | Ângulo de ligação (°) | |
|----------------------------|------------|-----------------------|-------------|
| Co1-N1 | 2,0591 (1) | N2-Co1-N1 | 115,503 (2) |
| Co1-N2 | 2,0217 (1) | N2-Co1-Cl2 | 104,077 (2) |
| Co1-Cl1 | 2,2319 (1) | N1-Co1-Cl1 | 102,234 (2) |
| Co1-Cl2 | 2,2462 (1) | N1-Co1-Cl2 | 101,806(2) |

O composto **1** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO 2B**). Esta técnica demonstrou a complexação do ligante (L) ao metal Co^{II} a partir do deslocamento da banda de estiramento C-N=C, quando comparada ao ligante livre de 3403 cm⁻¹ para 3416 cm⁻¹. As principais bandas de absorção obtidas para o composto **1** são demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **1**.

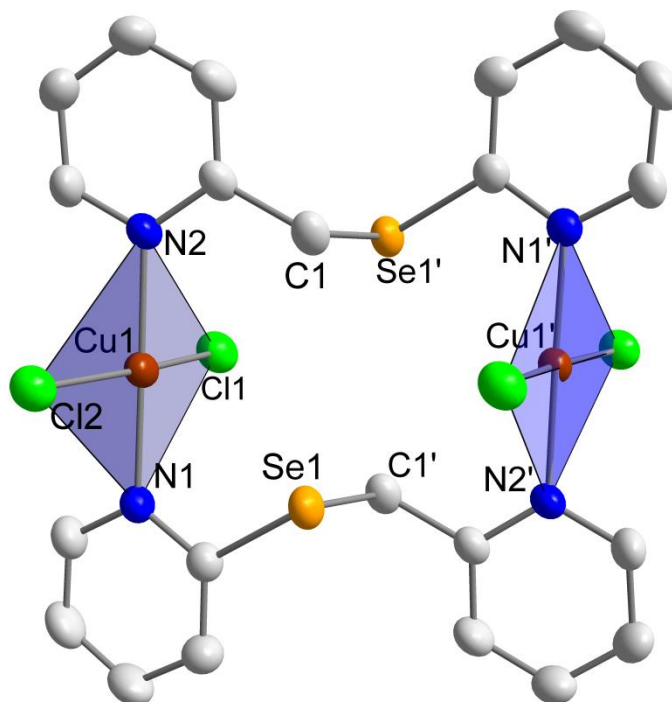
| [CoCl ₂ (L)] | Bandas de absorção (cm^{-1}) |
|--|---|
| $\nu(\text{C-N}=\text{C})$ | 3416 |
| $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ | 3066 |
| $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ | 1589 |
| $\nu(\text{CH}_2)$ | 1486 |
| | 1464 |
| $\delta_p(\text{C}=\text{C-H})$ | 1087 |
| | 1053 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-H})$ | 766 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-C})$ | 466 |

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

5.2.3.2. Discussão do Composto **2** [CuCl₂(L)]₂.

O composto **2** foi obtido através da reação entre o ligante (L) e cloreto de cobre(II) em um sistema de interface entre MeOH e CH₂Cl₂. A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que (L) comportou-se como um ligante bidentado em ponte, utilizando como átomos de coordenação os nitrogênios de sua estrutura coordenando-se separadamente a cada centro metálico de Cu^{II}, com distância de ligação de Cu1-N1= 1,9964(1) Å e Cu1-N2= 2,0025(1) Å Figura **12** e **13**. O composto **2** foi caracterizado por espectrometria de massas no modo IES⁺, o qual mostra um sinal em m/z 312,9319 representando o íon molecular [C₁₁H₁₀CuN₂Se]⁺.

Figura 12. Projeção da estrutura molecular do composto **2** $[\text{CuCl}_2(\text{L})_2]$. Os átomos representados por (') foram gerados por operação de simetria (1-x,1-y,1-z). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade.



A preferência de coordenação de átomos de natureza intermediária ao íon de Cu^{II} e um bom rendimento de 82%, que sugere que embora incomum, a geometria quadrática é a preferência na formação deste composto.

A geometria quadrática distorcida não é comum para átomos de cobre(II). De forma geral a geometria preferencial do cobre é a tetraédrica, como é o caso citado por Kienitze colaboradores, $[\text{Cu}(\text{SePyPySe})_2(\text{Cl})_2]$ Figura 1 (KIENITZ, THONE, JONES, 2000), onde utiliza-se neste caso o disseleneto de bis(2-piridina) como ligante. Porém em alguns casos por fatores estéricos, há a formação de complexos de Cu^{II} quadráticos, como é o caso relatado por Miao Du e colaboradores (DU et al, 2002) em 2002, onde através da estabilização por interações O–Cu no arranjo cristalino verifica-se um comportamento quadrático para o centro metálico de cobre do complexo $[\text{Cu}(\text{PyCOO})_2]$. Tabela 8 apresenta as principais distâncias e ângulos de ligação para este composto.

Figura 13. Representação sistemática do conteúdo de cela unitária do composto **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

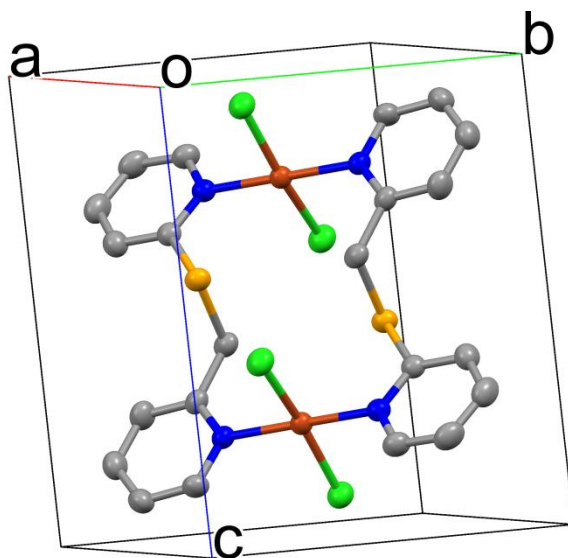


Tabela 8. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto $[\text{CuCl}_2(\text{L})]_2$. O desvio padrão está representado entre parênteses.

| Comprimento de ligação (Å) | | Ângulo de ligação (°) | |
|----------------------------|------------|-----------------------|------------|
| Cu1-N1 | 1,9964 (1) | N1-Cu1-Cl1 | 89,666 (2) |
| Cu1-N2 | 2,0025 (1) | N1-Cu1-Cl2 | 90,084 (2) |
| Cu1-Cl1 | 2,2559 (1) | N2-Cu1-Cl1 | 89,254 (2) |
| Cu1-Cl2 | 2,2688 (1) | N2-Cu1-Cl2 | 90,797 (2) |

O composto **2** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO 3B**), esta técnica demonstrou a complexação do ligante (**L**) ao metal Cu^{II} a partir do deslocamento da banda de estiramento C-N=C, quando comparada ao ligante livre de 3403 cm^{-1} para 3442 cm^{-1} do complexo formado. As principais bandas de absorção obtidas para o composto **2** são demonstrados na Tabela **9**.

Tabela 9. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **2**.

| $[\text{CuCl}_2(\text{L})]_2$ | Bandas de absorção (cm^{-1}) |
|---|---|
| $\nu(\text{C-N=C})$ | 3442 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ | 3081 |

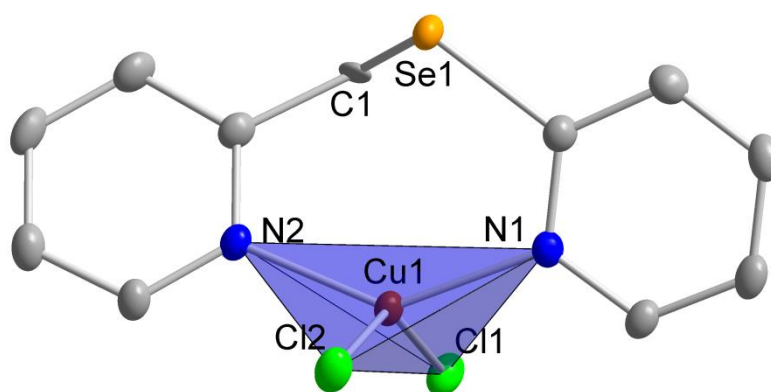
| | |
|---|------|
| $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ | 1582 |
| $\nu(\text{CH}_2)$ | 1444 |
| | 1419 |
| $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ | 1086 |
| | 1049 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ | 778 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ | 477 |

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

5.2.3.3. Discussão do Composto **2a** [$\text{CuCl}_2(\text{L})$]

O composto **2a** foi obtido através da reação entre o ligante (**L**) e cloreto de cobre(II) em um sistema de interface entre MeOH e CH_2Cl_2 . A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que (**L**) comportou-se como um quelato, utilizando como átomos de coordenação os nitrogênios de sua estrutura convergindo para o centro metálico de Cu^{II} como mostra na Figura 14 com distâncias de ligação de $\text{N1}-\text{Cu1} = 2,0006(1)$ Å $\text{N2}-\text{Cu1} = 1,9922(1)$ Å.

Figura 14. Projeção da estrutura molecular do composto **2a** [$\text{CuCl}_2(\text{L})$] juntamente com a representação da geometria tetraédrica distorcida do átomo de Cu^{II} . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



Embora apresente-se na geometria mais comum para o Cu^{II} , a formação deste composto foi observada como um subproduto do produto principal, composto **2**, tendo um baixo rendimento de 8%, o que sugere que mesmo incomum, nesta reação a geometria preferencial é a quadrática distorcida. Entretanto, em ambos os

casos, há preferência do centro metálico de Cu^{II} se coordenar a átomos de natureza intermediária e não houveram mudanças nos números de oxidação dos íons metálicos, uma vez que os átomos de N advindos da piridina são neutros.

O comportamento da convergência dos átomos de nitrogênio da piridina para este centro metálico de Cu^{II} em forma de quelato já foi reportado em uma estrutura semelhante por Cargnelutti e colaboradores, como é o caso da [Cu(SePyPySe)₂(Cl)₂] Figura 3 (CARGNELUTTI et al, 2015), utilizando neste caso o disseleneto de bis(2-piridina) como ligante.

A Tabela 10 apresenta as principais distâncias e ângulos de ligação para este composto.

Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2a** [CuCl₂(L)]. O desvio padrão está representado entre parênteses.

| Comprimento de ligação (Å) | | Ângulo de ligação (°) | |
|----------------------------|------------|-----------------------|-------------|
| Cu1-N1 | 2,0006 (1) | N1-Cu1-Cl1 | 93,479 (2) |
| Cu1-N2 | 1,9922 (1) | N2-Cu1-Cl2 | 96,962 (2) |
| Cu1-Cl1 | 2,2323 (1) | N1-Cu1-N2 | 120,754 (3) |
| Cu1-Cl2 | 2,2229 (1) | N2-C3-Se1 | 137,760 (2) |

O composto **2a** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO 4B**). Esta técnica demonstrou a complexação do ligante (L) ao metal Cu^{II} a partir do deslocamento da banda de estiramento C-N=C, quando comparada ao ligante livre de 3403 cm⁻¹ para 3417 cm⁻¹. As principais bandas de absorção obtidas para o composto **2a** são demonstradas na Tabela 11.

Tabela 11. Principais bandas de absorção (cm⁻¹) observadas no espectro de infravermelho do composto **2a** [CuCl₂(L)].

| [CuCl ₂ (L)] | Bandas de absorção (cm ⁻¹) |
|---|--|
| v(C-N=C) | 3417 |
| v _s (C-H) _{aromático} | 3052 |
| v _s (C=C) | 1582 |
| v(CH ₂) | 1446 |
| | 1418 |

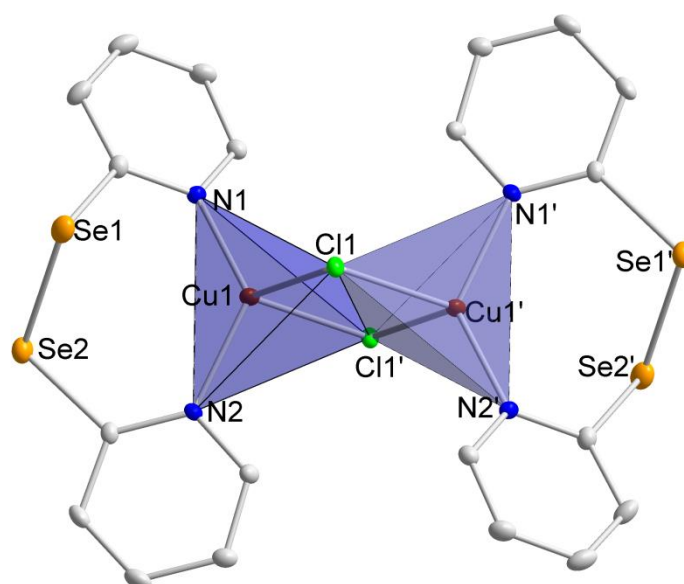
| | |
|---|------|
| $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ | 1086 |
| | 1048 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ | 778 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ | 476 |

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

5.2.3.4. Discussão do composto **2b** $[\text{CuCl}(\text{PySeSePy})_2]_2$

O composto **2b** foi obtido através da reação entre o ligante (**L**) e cloreto de cobre(II) em um sistema de interface entre MeOH e CH_2Cl_2 , como um subproduto da reação principal do composto **2**. A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o ligante disseleneto de bis(2-piridina) comportou-se como um quelato, utilizando como átomos de coordenação os nitrogênios de sua estrutura convergindo para o centro metálico de Cu^{I} formando um dímero com átomos de cloro em ponte com os centros metálicos com distância de ligação de $\text{Cu1-N1} = 1,9823(1)$ Å e $\text{Cu1-N2} = 2,0192(1)$ Å, Figura 15.

Figura 15. Projeção da estrutura dimérica do composto **2b** $[\text{CuCl}(\text{PySeSePy})_2]_2$ juntamente com sua representação de geometria tetraédrica distorcida do Cu^{I} . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



Este composto foi um dos derivados de reações paralelas que ocorreram na solução mãe após a filtração dos cristais verde escuros da formação do composto **2**. Tendo em vista que este composto é um subproduto, seu rendimento foi apenas de 10%; o composto **2b** originou-se através do processo de oxidação do ligante (**L**) existente em excesso no meio reacional, passando de 2-(2-piridilselanometil)piridina para disseleneto de bis(2-piridina), em contrapartida houve a redução do número de oxidação do centro metálico de Cu^{II} para Cu^I.

A geometria tetraédrica é bem relatada na literatura para o Cu^I, inclusive o comportamento da convergência dos átomos de nitrogênio da piridina para este centro metálico já foi reportado em uma estrutura semelhante, como é o caso relatado por Kienitze colaboradores, onde foi reportado a estrutura [Cu(SePyPySe)₂(Br)₂]₂ Figura 2, (KIENITZ, THONE, JONES, 2000). A Tabela 12 traz os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **2b**.

Tabela 12. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2b** [CuCl(PySeSePy)₂]₂. O desvio padrão está representado entre parênteses.

| Comprimento de ligação (Å) | | Ângulo de ligação (°) | |
|----------------------------|------------|-----------------------|-------------|
| Cu1-N1 | 1,9823 (1) | N1-Cu1-Cl1 | 115,323 (1) |
| Cu1-N2 | 2,0192 (1) | N2-Cu1-Cl1' | 101,894 (1) |
| Cu1-Cl1 | 2,3836 (1) | N1-Cu1-Cl1' | 104,394 (1) |
| Cu1-Cl1' | 2,4867 (1) | N2-Cu1-N1 | 127,426 (1) |

O composto **2b** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B5**). O espectro gerado apresenta as principais bandas de absorção dos grupamentos orgânicos do ligante (SePyPySe) quando complexado ao Cu^I, como pode ser visto na Tabela 13.

Tabela 13. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **2b** $[\text{CuCl}(\text{PySeSePy})_2]_2$.

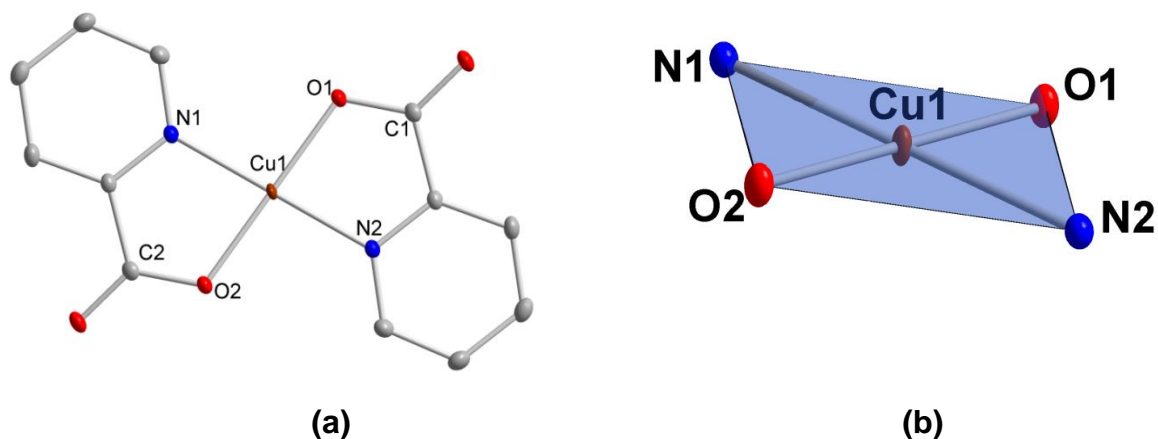
| $[\text{CuCl}(\text{PySeSePy})_2]_2$ | Bandas de absorção (cm^{-1}) |
|---|---|
| $\nu(\text{C-N}=\text{C})$ | 3417 |
| $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ | 3037 |
| $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ | 1572 |
| $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ | 1082 |
| | 1047 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ | 763 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ | 464 |

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

5.2.3.5. Discussão do composto **2c** $[\text{Cu}(\text{PyCOO})_2]$.

O composto **2c** foi obtido através da reação entre o ligante (**L**) e cloreto de cobre(II) em um sistema de interface entre MeOH e CH_2Cl_2 , como um subproduto da reação principal do composto **2**. A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o ligante (PyCOO) comportou-se como um composto bidentado, utilizando como átomos de coordenação o nitrogênio e o oxigênio de sua estrutura convergindo para o centro metálico de Cu^{II} em posição *trans* com distâncias de ligação $\text{Cu1-N1} = 1,9624(7) \text{ \AA}$ $\text{Cu1-N2} = 1,9624(7) \text{ \AA}$ $\text{Cu1-O1} = 1,9523(7) \text{ \AA}$ e $\text{Cu1-O2} = 1,9523(7) \text{ \AA}$, conforme demonstrado pela Figura **16**. Embora esta estrutura já tenha sido reportada na literatura por diversas vias sintéticas e por razões de aplicabilidades diferentes (DU et al,2002), foi a primeira vez que foi observada como uma decomposição por oxiredução de um complexo.

Figura 16. (a) Projeção da estrutura molecular do composto **2c** [Cu(PyCOO)]₂. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. (b) Representação da geometria quadrática distorcida do átomo de Cu1 do complexo. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

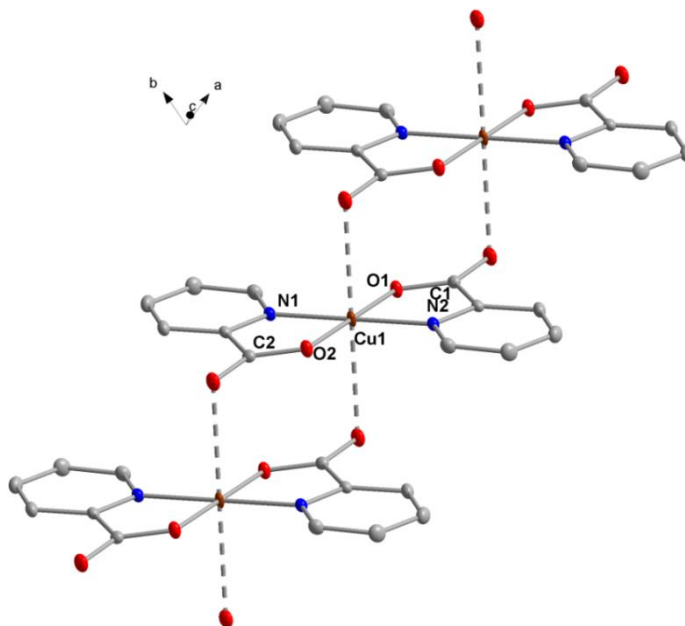


Este composto foi o segundo obtido através de reações paralelas com excesso de ligante, que ocorreram na solução mãe após a filtração dos cristais verde escuros da reação principal **2**. O composto **2c** originou-se através do processo de oxidação do excesso do ligante (**L**) existente no meio reacional. Uma vez que tenha ocorrido no composto **2b**, a oxidação do ligante e a união de duas partes simétricas para formar o disseleneto de bis(2-piridina), ainda manteve-se no meio a parte assimétrica, essa por sua vez, oxidou-se formando seu íon acetato (PyCOO).

Pelo fato deste composto ser resultado do subproduto seu rendimento foi muito baixo 5%, entretanto, a elucidação dos compostos **2b** e **2c** são de suma importância para o melhor entendimento tanto da avaliação questões estequiométricas da reação do composto **2**, quanto para sua otimização e racionalização.

Assim como nas demais estruturas referenciadas, este complexo possui interações O...Cu com distância de 2,7006(7) Å, que auxiliam na estabilidade deste complexo, e na geometria pouco usual do centro metálico de Cu^{II} como é demonstrado na Figura **18**.

Figura 17. Representação das interações O...Cu contidas no empacotamento cristalino do composto **2c** [Cu(PyCOO)]₂. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



A Tabela **14** mostra os principais comprimentos de ligações e ângulos de ligação do composto **2c**.

Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2c** [Cu(PyCOO)]₂. O desvio padrão está representado entre parênteses.

| Comprimento de ligação (Å) | | Ângulo de ligação (°) | |
|----------------------------|------------|-----------------------|-------------|
| Cu1-N1 | 1,9624 (7) | N1-Cu1-O1 | 96,190 (14) |
| Cu1-N2 | 1,9624 (7) | N2-Cu1-O2 | 96,190 (14) |
| Cu1-O1 | 1,9523 (7) | N1-Cu1-O2 | 83,810 (14) |
| Cu1-O2 | 1,9523 (7) | N2-Cu1-O1 | 83,810 (14) |
| | | N1-Cu1-N2 | 180,000 |
| | | O2-Cu1-O1 | 180,000 |

O composto **2c** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO B6**). O espectro gerado apresenta as principais bandas de absorção dos grupamentos orgânicos do ligante (PyCOO) complexado ao centro metálico de Cu^{II}.

Tabela 15. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto **2c** $[\text{Cu}(\text{PyCOO})_2]$.

| $[\text{Cu}(\text{PyCOO})_2]$ | Bandas de absorção (cm^{-1}) |
|--|---|
| $\nu(\text{C-N}=\text{C})$ | 3406 |
| $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ | 3076 |
| $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ | 1642 |
| $\nu(\text{C-O})_{\text{ác. carboxílico}}$ | 1354 |
| $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ | 1096 |
| | 1047 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ | 775 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ | 459 |

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

5.2.3.6. Discussão do composto **3** $[\text{Cu}(\text{L})]_2$

O composto **3** foi obtido através da reação entre o ligante (**L**) e iodeto de cobre(I), em um sistema de interface entre MeOH e CH_2Cl_2 . A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o ligante (**L**) comportou-se como um quelato, utilizando como átomos de coordenação os nitrogênios de sua estrutura convergindo para o centro metálico de Cu^{I} formando uma estrutura dimérica com átomos de iodo em ponte entre os centros metálicos com distância de ligação de $\text{Cu1-N1} = 2,0671(1) \text{ \AA}$ e $\text{Cu1-N2} = 2,0248(1) \text{ \AA}$, representado na Figura **18**; na Figura **19** por sua vez, é possível verificar o conteúdo de cela unitária do composto, além disso, foi caracterizado por espectrometria de massas no modo IES^+ , o qual mostra um sinal em m/z 312,9322 representando o íon molecular $[\text{Cu}(\text{L})]^+$.

Figura 18. Representação da estrutura molecular do composto **3** $[\text{Cu}(\text{L})]_2$ juntamente com a representação da geometria tetraédrica distorcida do Cu^I . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

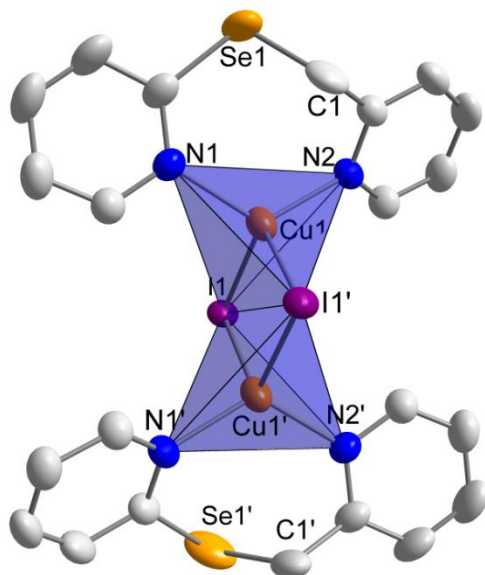
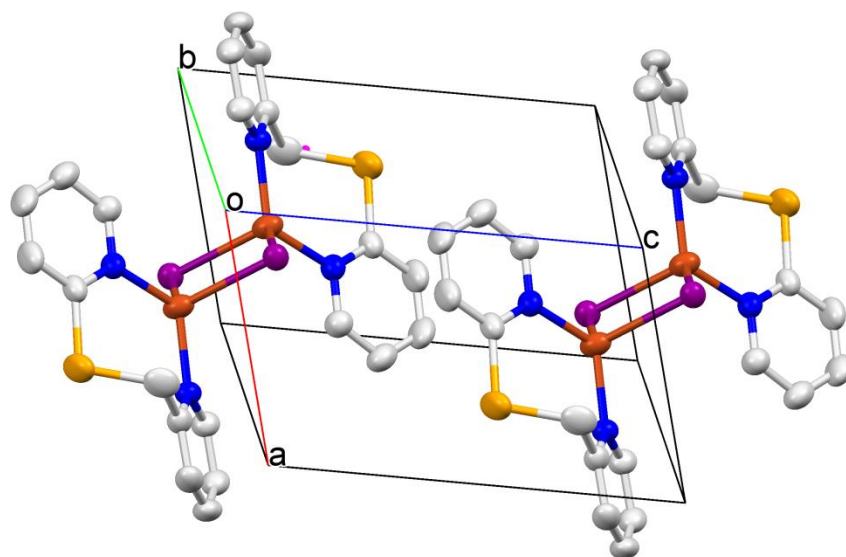


Figura 19. Representação sistemática do conteúdo de célula unitária do composto **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



Esse mesmo comportamento de ligação e geometria já foi relatado em ligantes semelhantes, como é o caso relatado por Kienitz colaboradores que reportaram o composto $[\text{Cu}(\text{SePyPySe})_2(\text{Br})_2]_2$ Figura 2 (KIENITZ, THONE, JONES, 2000), utilizando neste caso o disseleneto de bis(2-piridina) como ligante. O bom rendimento de 89,2% que sugere que há preferência pela formação deste complexo dimérico com geometria tetraédrica destorcida, verifica-se também que neste

complexo não há mudança no número de oxidação do centro metálico, uma vez que os átomos de nitrogênio derivados da piridina são neutros, e os iodios em ponte compartilham os elétrons de forma igual entre os centros metálicos.

A Tabela 16 apresenta as principais distâncias e ângulos de ligação para este composto.

Tabela 16. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [Cu(L)]₂. O desvio padrão está representado entre parênteses.

| Comprimento de Ligação (Å) | | Ângulo de ligação (°) | |
|----------------------------|------------|-----------------------|-------------|
| N1-Cu1 | 2,0671 (1) | N1-Cu1-N2 | 120,686 (2) |
| N2-Cu1 | 2,0248 (1) | N1-Cu1-I1 | 107,610 (2) |
| Cu1-I1 | 2,6419 (1) | N2-Cu1-I1 | 109,070 (2) |
| Cu1-Cu1' | 3,1653 (1) | N2-Cu1-I1' | 108,042 (2) |
| | | I1-Cu1-I1' | 107,806 (2) |

O composto 3 foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO 7B**), esta técnica demonstrou a complexação do ligante (L) ao metal Cu^I a partir do deslocamento da banda de estiramento C-N=C, quando comparada ao ligante livre de 3403 cm⁻¹ para 3422 cm⁻¹. As principais bandas de absorção obtidas para o composto 3 são demonstrados na Tabela 17.

Tabela 17. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [Cu(L)]₂. O desvio padrão está representado entre parênteses.

| [Cu(L)] ₂ | Bandas de absorção (cm ⁻¹) |
|---|--|
| v(C-N=C) | 3422 |
| v _s (C-H) _{aromático} | 3048 |
| v (C-H) | 2971 |
| | 2920 |
| v _s (C=C) | 1577 |
| v(CH ₂) | 1443 |
| | 1410 |
| δ _p (C=C-H) | 1085 |

$\delta_{fp}(C=C-H)$

777

 $\delta_{fp}(C=C-C)$

477

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

5.2.3.7. Discussão do composto **4** $[(CuI)_2(L)]_n$

O composto **4** foi obtido através da reação entre o ligante (**L**) e iodeto de cobre(I), em um sistema de refluxo em MeOH por 2h. A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que (**L**) comportou-se simultaneamente como um ligante em ponte e um quelato, utilizando seus átomos de nitrogênio coordenados a diferentes centros metálicos de Cu^I (ponte), e um desses nitrogênios e o selênio convergindo ao mesmo íon metálico (quelato), formando uma estrutura polimérica com átomos de iodo em ponte entre os centros metálicos com distâncias de ligação de $Cu1-N1= 2,0364(0)$ Å, $Cu1-Se1= 2,5696(0)$ Å e $Cu2-N2= 2,0455(0)$ Å, representado nas Figuras **20** e **21**. Também foi caracterizado por espectrometria de massas no modo IES^+ , o qual mostra um sinal em m/z 502,7662 referente ao íon molecular $[(L)Cu_2I]^+$.

Figura 20. Projeção da estrutura polimérica do composto **4** $[(CuI)_2(L)]_n$ juntamente com a projeção da geometria tetraédrica distorcida do Cu^I . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

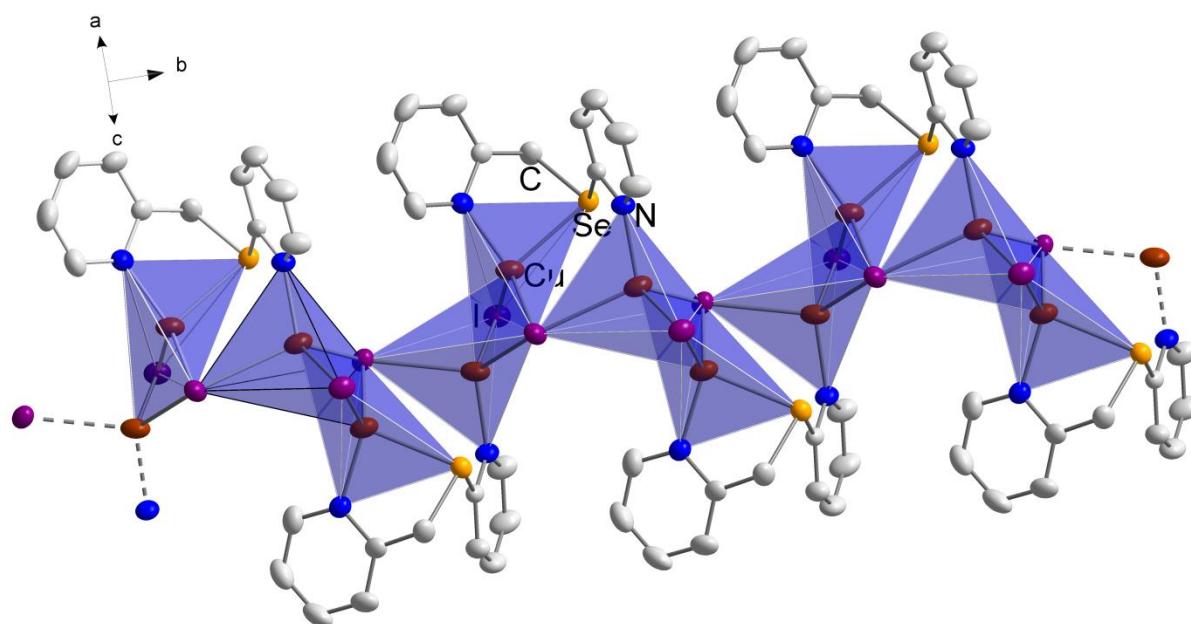
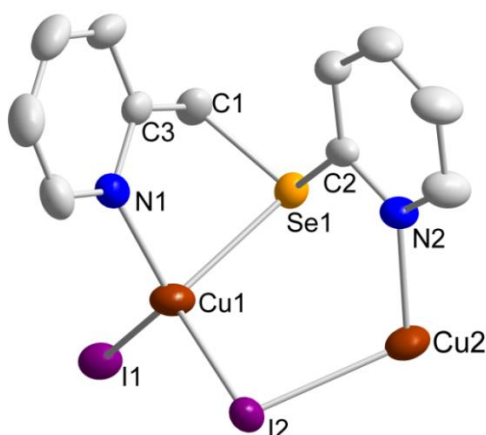


Figura 21. Projeção da estrutura molecular do composto **4** $[(CuI)_2(L)]_n$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional



Um dos fatores de estabilização deste complexo polimérico é a disposição dos átomos coordenados ao centro metálico, formando um anel de 5 membros entre os átomos de Cu1-N1-C3-C1-Se1, conferindo a este complexo um diferencial estrutural, pois proporciona maior estabilidade ao composto formado.

Neste composto observa-se a coordenação do átomo de selênio ao centro metálico de Cu^I demonstrando que no caso desse íon, estados de oxidação mais baixos favorecem a interação com átomos de natureza macia, o rendimento excelente deste composto 94,4% sugere que há preferência pela formação deste polímero e, que para induzir a coordenação do Se-Cu^I, o aquecimento sob refluxo durante a reação se faz necessário.

A geometria tetraédrica é comum para o Cu^I e, inclusive o comportamento de coordenação quelato e em ponte simultaneamente já foi reportado em estruturas semelhantes, como é o caso do composto relatado por Cargnelutti e colaboradores, $[Cu_4I_4\{(2-PySe)_2CH_2\}_2]$ Figura 3 (CARGNELUTTI et al, 2015), utilizando neste caso o disseleneto $\{(2-PySe)_2CH_2\}$ como ligante, onde a distância de ligação Cu-Cu foi descrita como 3,0441(3).

Já no complexo $[Cu_4I_4(PySCH_2Py)_2]$ Figura 4 realizado por Xie e colaboradores (XIE, MA, WANG, 2006) além da interação semelhante dos heteroátomos com os centros metálicos, houve maior atenção sobre a interação

Cu---Cu, onde foram realizados estudos teóricos para enfatizar a existência e a distância desta ligação, sendo de 3,0501(11) Å. Tendo estes comparativos, pode-se sugerir que o composto **3** possui interação entre seus átomos de cobre com distância de Cu1-Cu2= 3,7360(1) Å, entretanto para realmente afirmar esta possível interação, estudos teóricos devem ser realizados. A Tabela **18** apresenta as principais distâncias e ângulos de ligação para este composto.

Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4** [(CuI)₂(L)]_n. O desvio padrão está representado entre parênteses.

| Comprimento de Ligação (Å) | | Ângulo de ligação (°) | |
|----------------------------|------------|-----------------------|-------------|
| N1-Cu1 | 2,0364 (0) | N1-Cu1-Se1 | 85,099 (1) |
| Se1-Cu1 | 2,5696 (0) | I2-Cu1-I1 | 116,465 (1) |
| Cu1-I1 | 2,5864 (1) | I2-Cu1-Se1 | 107,681 (1) |
| Cu1-I2 | 2,5861 (1) | I1-Cu1-N1 | 114,626 (1) |
| Cu2-I2 | 2,7650 (1) | I2-Cu2-N2 | 104,584 (2) |
| N2-Cu2 | 2,0455 (0) | Cu1-I2-Cu2 | 88,495 (1) |
| Cu1-Cu2 | 3,7360 (1) | | |

O composto **4** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**ANEXO 8B**), esta técnica demonstrou a complexação do ligante (L) ao metal Cu^I a partir do deslocamento da banda de estiramento C-N=C, quando comparada ao ligante livre de 3403 cm⁻¹ para 3415 cm⁻¹. As principais bandas de absorção obtidas para o composto **4** são demonstrados na Tabela **19**.

Tabela 19. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto [(CuI)₂(L)]_n

| [(CuI) ₂ (L)] _n | Bandas de absorção (cm ⁻¹) |
|---|--|
| v(C-N=C) | 3415 |
| v _s (C-H) _{aromático} | 3057 |
| v _s (C=C) | 1592 |
| v(CH ₂) | 1438 |
| | 1410 |
| δ _p (C=C-H) | 1086 |
| | 1052 |

$\delta_{fp}(C=C-H)$

757

 $\delta_{fp}(C=C-C)$

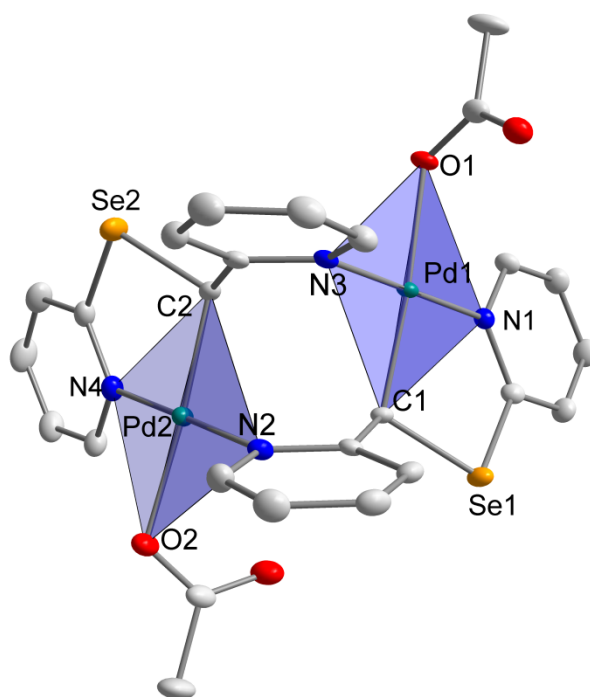
467

v = estiramento; v_s = estiramento simétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

5.2.3.8. Discussão do composto **5** $[Pd_2(L)_2(OAc)_2] \cdot 7(H_2O)$

O composto **5** foi obtido através da reação entre o ligante (**L**) e acetato de paládio(II), em um sistema de refluxo em MeOH por 2h. A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o (**L**) comportou-se como um ligante quelato e em ponte simultaneamente, utilizando como átomos de coordenação os nitrogênios de sua estrutura para centros metálicos Pd^{II} distintos e, um desses nitrogênios e o carbono alifático coordenando-se a um dos íons metálicos, formando uma estrutura organometálica dimérica, com distâncias de ligação de N1-Pd1= 2,0408(1), N3-Pd1= 2,0498(1) Å, C1-Pd1= 2,0271(1) Å, N2-Pd2= 2,0470(1) Å, N4-Pd2= 2,0294(1) Å e C2-Pd2= 2,0357(1) Å, conforme representado na Figura 22.

Figura 22. Projeção da estrutura molecular do composto **5** $[Pd_2(L)_2(OAc)_2] \cdot 7(H_2O)$ juntamente com a representação da geometria quadrática distorcida do Pd^{II}. Os átomos de hidrogênio e os solvatos de água foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



A

geometria quadrática distorcida é comum para o Pd^{II}, inclusive a coordenação formando um organometálico a partir de um derivado de organocalogênio já foi reportado em uma estrutura semelhante, como é o caso da [Pd₂(μ-Cl)₂{MesSeC₆H₂(Me₂)CH₂}₂] Figura 8 (KOLAY et al, 2013), utilizando o composto {MesSeC₆H₂(Me₂)CH₂} como ligante. É possível comparar as distâncias Pd-C dos complexos, Pd-C_(ref)= 2,0242(72) Å, Pd1-C1_(complexo 5)= 2,0271(1) Å e Pd2-C2_(complexo 5)= 2,0357(1) Å.

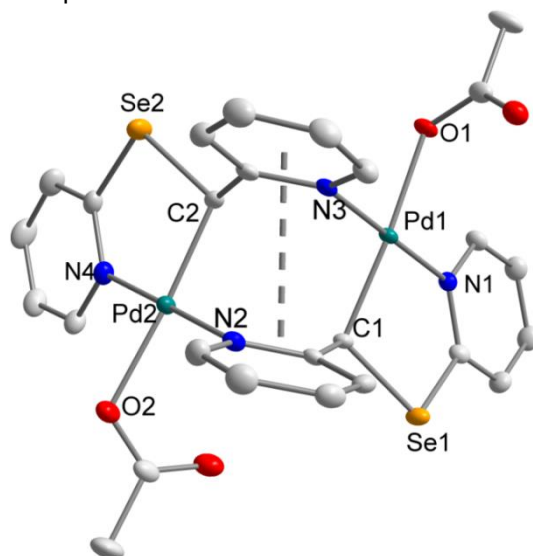
A Tabela 20 traz os principais ângulos e distâncias das ligações do composto 5.

Tabela 20. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5 [Pd₂(L)₂(OAc)₂].7(H₂O). O desvio padrão está representado entre parênteses.

| Comprimento de Ligação (Å) | | Ângulo de ligação (°) | |
|----------------------------|------------|-----------------------|------------|
| Pd1-N1 | 2,0408 (1) | N1-Pd1-C1 | 87,265 (2) |
| Pd1-N3 | 2,0498 (1) | N3-Pd1-O1 | 89,666 (2) |
| Pd1-O1 | 2,1122 (1) | N3-Pd1-C1 | 92,108 (2) |
| Pd1-C1 | 2,0271 (1) | N1-Pd1-O1 | 91,267 (2) |
| Pd2-N2 | 2,0470 (1) | N2-Pd2-C2 | 93,553 (2) |
| Pd2-N4 | 2,0294 (1) | N2-Pd2-O2 | 87,428 (2) |
| Pd2-O2 | 2,1109 (1) | N4-Pd2-O2 | 91,923 (2) |
| Pd2-C2 | 2,0357 (1) | N4-Pd2-C2 | 87,044 (2) |

Nesse complexo, um anel aromático de cada ligante estão paralelos entre si com distância de 3,4690(2) Å, que pode ser atribuído ao emparelhamento π, de acordo com a literatura (KOLAY et al, 2013), como pode ser visto na Figura 23.

Figura 23. Representação da dos anéis em paralelo do composto **5** $[\text{Pd}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2](\text{H}_2\text{O})_7$, os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor entendimento. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



Outro fator que agrega para a formação deste complexo, é a geração de um anel de 5 membros entre os átomos de Pd-N-Se-C-C, que conferem juntamente com planaridade dos anéis aromáticos um diferencial de estabilização. principais bandas de absorção obtidas para o composto **5** são demonstrados na Tabela **21**.

Tabela 21. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto $[\text{Pd}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2]7.(\text{H}_2\text{O})$. O desvio padrão está representado entre parênteses.

| $[\text{Pd}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2](\text{H}_2\text{O})_8$. | Bandas de absorção (cm^{-1}) |
|---|---|
| $\nu(\text{C-N}=\text{C})$ | 3405 |
| $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ | 3063 |
| $\nu(\text{C-H})$ | 2923 |
| | 2853 |
| $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ | 1581 |
| $\nu(\text{CH}_2)$ | 1449 |
| | 1413 |
| $\delta_p(\text{C}=\text{C-H})$ | 1156 |
| | 1130 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-H})$ | 756 |
| $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C-C})$ | 476 |

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; δ_p = deformação no plano; δ_{fp} = deformação fora do plano.

5.2.3.8.1. Proposta de mecanismo de formação da ligação C-Pd do complexo.

Em 2013 Siddhartha Kolay e colaboradores (KOLAY et al, 2013) fizeram um estudo sobre o comportamento estrutural e a reatividade na formação de estruturas cíclicas com paládio a partir do uso do seleneto de dimesetila, como foi citado na revisão da literatura neste trabalho. Entretanto durante os testes, isolou-se um complexo organometálico, e a partir disso foram feitos estudos computacionais para propor um mecanismo racional de formação da ligação C-Pd. Durante o trabalho duas rotas de mecanismo foram propostas e avaliadas por cálculos de energia livre de Gibbs demonstrando a entalpia da reação, onde ambos convergiam para o mesmo produto, o complexo organometálico $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{MesSeC}_6\text{H}_2(\text{Me}_2)\text{CH}_2\}_2]$ Figura 8.

A diferença entre as rotas sintéticas propostas está na forma de remoção do átomo de hidrogênio do carbono que irá se coordenar ao centro metálico. Pela primeira via, isso ocorre por reações intermoleculares, onde o próprio cloro da estrutura remove o hidrogênio, formando HCl e saindo para o meio reacional, acidificando a solução. Na segunda via, eles descrevem a importância de realizar esta reação utilizando solventes polares próticos, no caso o etanol, onde o oxigênio do solvente se aproxima do hidrogênio do carbono e simultaneamente o cloro da estrutura, se aproxima do hidrogênio do solvente, liberando para o meio reacional HCl e etanol.

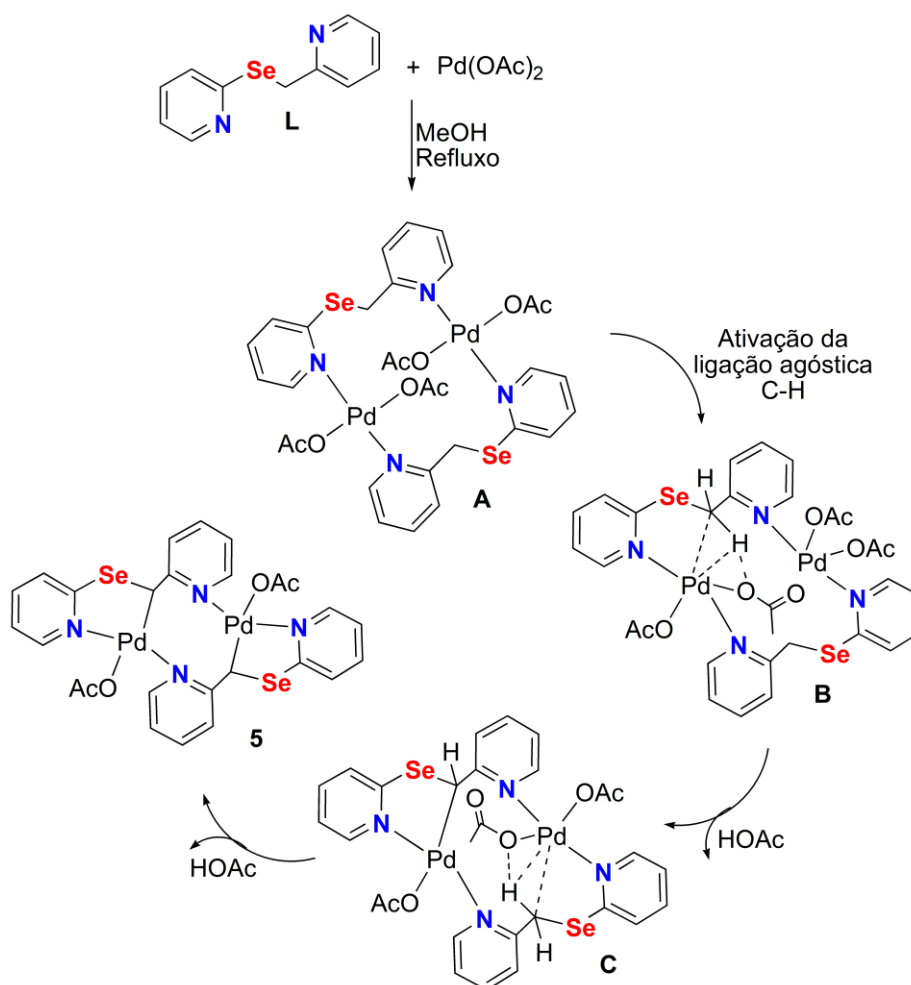
Segundo os autores do trabalho, em qualquer uma dessas rotas, os estudos computacionais demonstram que a energia livre de Gibbs é negativa, sendo exoenergética, ou seja, espontânea. Tendo em vista os estudos realizados e as avaliações feitas por este grupo, este trabalho propõe em função destas vias de mecanismos da literatura, propor uma rota possível de formação da ligação Pd-C do complexo organometálico 5.

O Esquema 22 representa a via proposta para este trabalho. Em contrapartida Roderick C. Jones e colaboradores em 2010 realizaram sínteses e caracterização

de diversos complexos de cloreto de paládio(II) com ligantes contendo os átomos de nitrogênio e selênio como doadores (JONES et al, 2010). Foi observado a formação do complexo $[\text{PdCl}_2(\text{PyCH}_2\text{SePh})]$, conforme descrito na revisão da literatura deste trabalho Figura 9. Entretanto, embora se trate de uma estrutura bastante semelhante a encontrada no complexo **5** não é observada a formação da ligação do carbono alifático da estrutura com o centro metálico de Pd^{II} .

Esse fato pode ser explicado pela via sintética utilizada, uma vez que para produzir o complexo $[\text{PdCl}_2(\text{pyCH}_2\text{SePh})]$, não se utilizou de solvente polar prótico, e nem refluxo durante a metodologia, isto quando comparado a metodologia do composto **5** demonstra ser importante para os mecanismos de formação da ligação C-Pd, tanto o refluxo para aumentar a energia do sistema, quanto o solvente polar prótico para fornecer um próton ao meio durante o mecanismo sugerido.

Esquema 22: Proposta de mecanismo para a formação da ligação Pd-C do complexo **5** $[\text{Pd}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_2] \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$.



Assim como no ciclo de referência, a rota sintética proposta visa a remoção do átomo de hidrogênio do carbono alifático, que irá se coordenar ao centro metálico, isso ocorre por reações intermoleculares, onde o átomo de oxigênio do acetato coordenado ao centro metálico aproxima-se do hidrogênio mais ácido do carbono alifático, formando ácido acético (**B-C**). O mesmo processo ocorre novamente para que os carbonos dos dois ligantes coordenem-se ao centro metálico(**C-Produto**), o que de fato é coerente, tendo em vista a mudança de pH, tornando-se mais ácido com a liberação de ácido acético para o sistema, observada durante a reação e a cristalização deste complexo.

A comparação das distâncias Pd-C, com a referência e o complexo **5** foram satisfatórias, $\text{Pd-C}_{(\text{ref})} = 2,0242(72) \text{ \AA}$, $\text{Pd1-C1}_{(\text{complexo } 5)} = 2,0271(1) \text{ \AA}$ e $\text{Pd2-C2}_{(\text{complexo } 5)} = 2,0357(1) \text{ \AA}$.

Embora essa proposta de mecanismo seja coerente tanto com dados comparativos, quanto com propriedades físicas observadas durante a reação e formação dos cristais, estudos teóricos devem ser realizados para esclarecer todos os pontos e possíveis rotas secundárias e a dependência de solventes polares próticos.

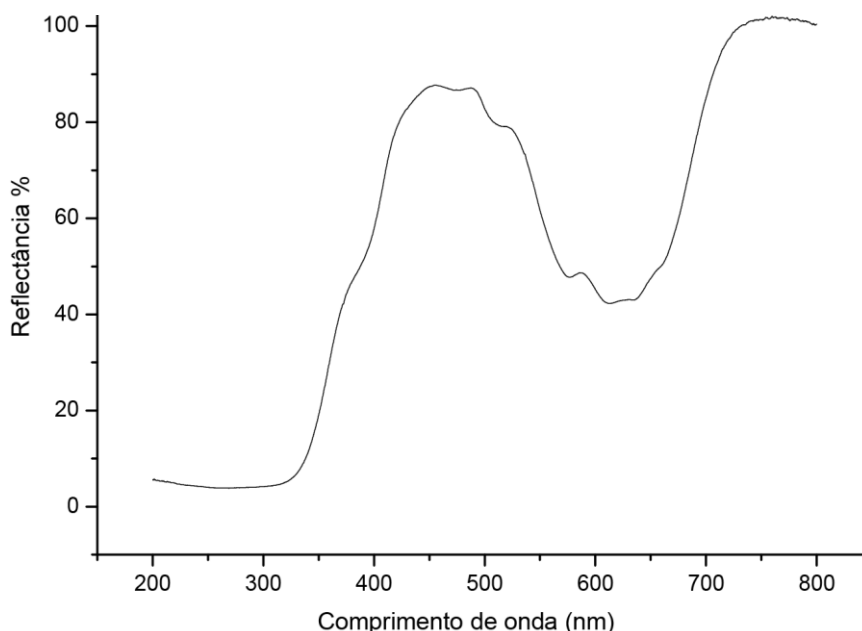
5.3. Bloco III: Utilização do composto 1 como fotosensibilizador para a produção de hidrogênio a partir da fotólise da água.

Com intuito de somar no desenvolvimento de novas matérias que possuam potenciais aplicações na química de fotocatalise e, na crescente pesquisa de produtos com esse valor agregado, buscou-se como base em metodologias previamente descritas (MELLO, 2015) o teste do composto **1** no desenvolvimento de um novo fotocatalisador na produção de hidrogênio a partir da decomposição fotolítica da água utilizando luz visível. A partir do procedimento previamente descrito na sessão 4.4 utilizou-se o composto **1** como fotosensibilizador do TiO_2 preparando-se o compósito partindo do *iso*-propóxido de titânio(IV) e 5% (mol/mol) do sensibilizador (composto **1**). Os experimentos para avaliar o desempenho

deste compósito na produção de hidrogênio a partir da fotólise da água foram conduzidos utilizando-se uma lâmpada de xenônio como simulador solar. A escolha deste composto para o teste teve como embasamento seu rendimento acima de 90% e sua estabilidade como cristal frente à luz e atmosfera aberta por longos períodos.

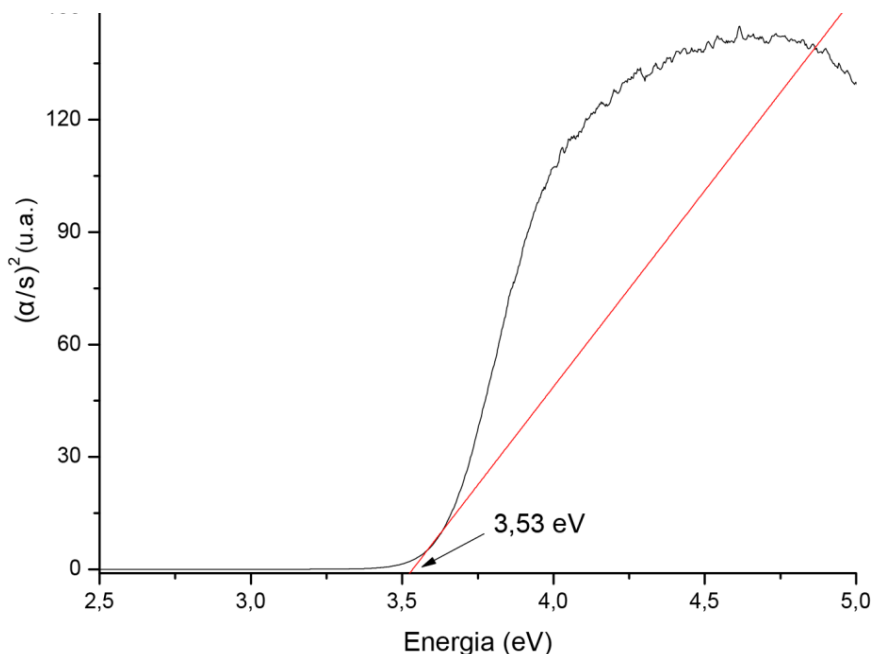
Os dados do espectro de reflectância difusa do compósito **1** foram convertidos em dados de absorção através da função de Kubelka-Munk, o valor de E_g foi estimado em 3,53 eV, um valor de *band gap* elevado quando comparado a dados de compósitos semelhantes utilizados para avaliação na produção de hidrogênio, como são os casos descritos por Sadanandam e colaboradores em 2013 onde foram avaliados diferentes concentrações de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ na dopagem do TiO_2 , (0,5%Co/ TiO_2 = 3,05 eV), (1%Co/ TiO_2 =2,90 eV) e (5%Co/ TiO_2 =2,70 eV) (SADANANDAM et al, 2013). A Figura **24** traz o espectro da reflectância difusa obtido para o compósito **1** e a Figura **25** traz o espectro de absorção do compósito **1** juntamente com seu valor de *band gap* ótico.

Figura 24. Espectro de reflectância difusa do compósito 1 na região do UV-Vis.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 25. Espectro de absorção do compósito 1 na região do UV-Vis.



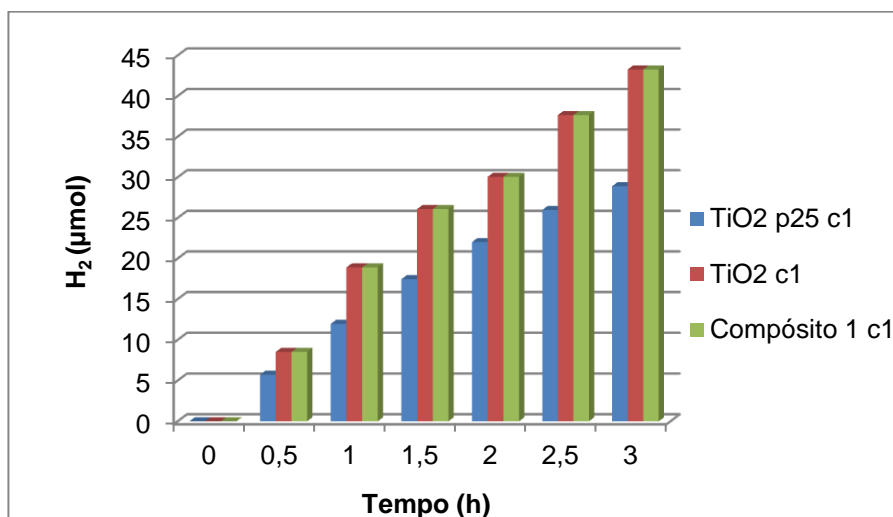
Fonte: Elaborado pela autora

Conduziu-se então o experimento de fotocatalise com três diferentes fotocatalisadores a fim de haver comparativos sob a mesma calibração e metodologia. Utilizou-se além do compósito de interesse, o DEGUSSA P25 (TiO_2 21nm Sigma-Aldrich) 0,010 g e TiO_2 gerado da mesma forma que o compósito 1. Os gráficos a seguir discutidos são comparativos de medidas feitas no decorrer de cinco ciclos de 3h cada. Para cada ciclo o sistema era evacuado e argonizado com finalidade de assegurar que não haveria nenhuma concentração de gás H_2 no início do ciclo seguinte. Esses testes também tiveram como principal objetivo verificar a durabilidade do processo e se com a interrupção da irradiação luminosa e posterior retorno, os compósitos iram seguir produzindo H_2 a partir da fotólise da água.

A Figura 26 mostra o gráfico comparativo com os primeiros ciclos de 3h de cada fotocatalisador analisado em termos de produção de H_2 (mmol/mg) a cada 30 minutos. Através do gráfico plotado é possível averiguar que o compósito 1 e o TiO_2 preparado nos mesmos moldes do compósito, produzem a mesma quantidade de H_2 nas primeiras três horas. Quando comparado o compósito 1 com

o composto DEGUSSA P25, há a produção de 37% a mais de H_2 no primeiro ciclo.

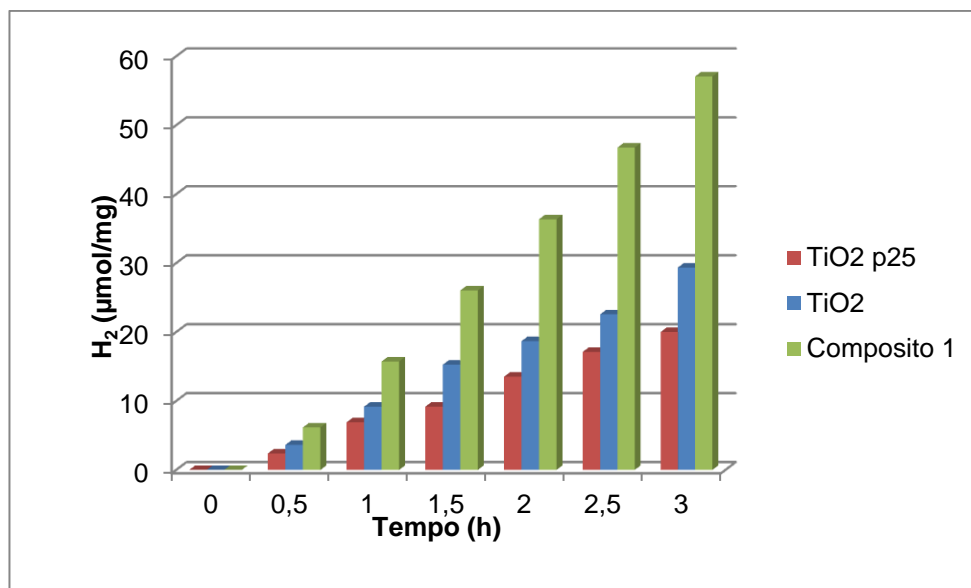
Figura 26. Evolução de produção de H_2 no decorrer do primeiro ciclo para os três compósitos durante 3 horas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Já a Figura 27 mostra o gráfico com a evolução na produção de gás H_2 no decorrer do quinto ciclo de 3h dos fotocatalisadores em estudo, é visível a diminuição da produção de gás H_2 comparado ao primeiro ciclo para todos os fotocatalisadores avaliados, entretanto a quantidade de H_2 produzido pelo compósito 1 frente aos outros dois permanece superior, na última meia hora do quinto ciclo o compósito 1 produziu 51% mais gás H_2 do que o TiO_2 e 67% a mais do que o compósito preparado a partir do DEGUSSA P25.

Figura 27. Evolução de produção de H₂ no decorrer do quinto ciclo para os três compósitos durante 3 horas.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos resultados obtidos com os experimentos de fotocatalise, é possível verificar evidências de um desempenho promissor do uso do compósito **1** como fotocatalisador, considerando que a produção de H_{2(g)} foi bastante expressiva quando comparada com a relatada para outros fotocatalisadores, mesmo que em condições distintas (SADANANDAM et al, 2013), (OLIVEIRA, ALMEIDA, 2010), (MELLO, 2015).

As comparações realizadas durante os experimentos demonstram que a sensibilização do TiO₂ com o composto **1** foi efetiva, pois as taxas de evolução de H₂ mantém-se superiores durante os ciclos realizados, o que se torna um bom indicativo do aproveitamento da luz visível no decorrer do processo. Portanto esta continua sendo uma maneira eficiente de impulsionar os estudos na produção de H₂ a partir da fotólise da água utilizando radiação solar.

6. Conclusões e Perspectivas

Visando os objetivos propostos para este trabalho e tendo em disposição os resultados obtidos, pode-se concluir que:

1. Sintetizou-se com uma nova metodologia o ligante 2-(2-piridilselanometil)piridina bem como sua caracterização foi realizada. Avaliaram-se as possibilidades de coordenação do referido ligante frente a centros metálicos diferentes e averiguou-se a flexibilidade do carbono alifático de sua estrutura.
2. Sintetizaram-se sete complexos não relatados na literatura envolvendo o ligante 2-(2-piridilselanometil)piridina em metais de transição diversos, em especial abordou-se o comportamento do ligante frente diferentes estados de oxidação dos derivados cobre utilizados;
3. Caracterizaram-se estruturalmente os compostos obtidos por difração de raios X em monocristal, além de outros métodos de análise como: análise elementar (AE), espectroscopia de infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o organometálico composto **5** e espectrometria de massa de ionização por eletrospray (IES-EM), quando possível.
4. Foi averiguado e proposto um mecanismo para elucidar a formação do complexo organometálico derivado de Pd^{II} tendo como referência dados já apresentados pela literatura.
5. Realizou-se estudos da aplicação do composto **1** como fotosensibilizador de TiO₂ na produção de gás H₂ a partir da fotólise da água utilizando luz visível, obtendo-se resultados promissores, incluindo valor agregado a compostos de coordenação nesse trabalho.

Perspectivas:

6. Ainda é preciso realizar as análises complementares dos complexos **2a** e **2b**.
7. Realizar testes com os complexos, **2**, **3**, **4** e **5** para verificar a eficácia como fotosensibilizadores na produção de hidrogênio a partir da fotólise da água.
8. Expandir a variedade de metais de transição nos testes de coordenação com esse ligante.

7. Referências Bibliográficas

BACK, T.G. Organoselenium Chemistry a Practical Approach, **Oxford University Press**, Oxford, New York, 1999.

BAILEY, W. J.; ECONOMY, J.; HERMES, M. E. Polymers. IV. Polymeric Diels-Alder Reactions. **Journal of Organic Chemistry**, v. 27, n. 9, p. 3295–3299, 1962.

BHASIN, K. K.; SINGH, J.; SINGH, K. N. Preparation and characterization of 2,2'-dipicolyl diselenide and their derivatives. **Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements**, v. 177, n. 3, p. 597–603, 2002.

BISARIA, V.; SMITH, R. J. B. Hydrogen production by onboard gasoline processing - Process simulation and optimization. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 746–752, 2013.

CARGNELUTTI, R. et al. Metal complexes with bis(2-pyridyl)diselenoethers: Structural chemistry and catalysis. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 10, p. 7948–7953, 2015.

CARGNELUTTI, R. et al. Synthesis and structure of Au(I), Cu(I) and Cu(II) complexes with bis(2-pyridyl)diselenide: The copper complexes and its oxidation products. **Polyhedron**, v. 96, p. 33–37, 2015.

DA SILVA, P. M. **Nanotubos de TiO₂ aplicados a geração de H₂ a partir da fotólise da água: desenvolvimento de novas metodologias de deposição de cocatalisadores metálicos**. 2013.

DAHL, M.; LIU, Y.; YIN, Y. Composite titanium dioxide nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9853–9889, 2014.

DU, M. et al. Metal assisted rearrangement of 2,2'-bipyridil with $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Co(II), Ni(II)$ and $Cu(II)$): syntheses, characterization and crystal structures. **Journal**, v. 607, p. 155–161, 2002.

ELLIS, A. B.; GESELBRACHT, M. J.; JOHNSON, B. J.; LINSKY, G. C.; ROBINSON, W. R.; Teaching General Chemistry, A Materials Science Companion, **American Chemical Society**: Washington DC, 1993.

FAN, D. et al. Using coordination chemistry to develop new routes to semiconductor and other materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 13–14 SPEC. ISS., p. 1878–1888, 2007.

FLOHE, L.; GÜNZLER, W. A.; SCHOCK, H. H. Glutathione peroxidase: a selenoenzyme. **FEBS letters**, v. 32, p. 132–134, 1973.

FUJISHIMA, A., & HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, 238(5358), 37–38. 1972

JONES, R. C. et al. Inorganica Chimica Acta Structural chemistry of dihalogenopalladium (II) and platinum (II) complexes of heteroleptic N , S - and N , Se -donor ligands based on the 2-organochalcogenomethylpyridine motif. **Inorganica Chimica Acta**, v. 376, n. 1, p. 290–295, 2011.

JONES, R. C. et al. Synthesis and structure of dichloropalladium(II) complexes of heteroleptic N,S- and N,Se-donor ligands based on the 2-organochalcogenomethylpyridine motif, and Mizoroki-Heck catalysis mediated by complexes of N,S-donor ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, n. 1, p. 77–87, 2010.

KEDARNATH, G.; JAIN, V. K. Pyridyl and pyrimidyl chalcogen (Se and Te) compounds: A family of multi utility molecules. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 7–8, p. 1409–1435, 2013.

KIENITZ, C. O.; THÖNE, C.; JONES, P. G. Coordination Chemistry of 2,2'-Dipyridyl Diselenide: X-ray Crystal Structures of PySeSePy, [Zn(PySeSePy)Cl₂], [(PySeSePy)Hg(C₆F₅)₂], [Mo(SePy)₂(CO)₃], [W(SePy)₂(CO). **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 13, p. 3990–3997, 1996.

KIENITZ, C.O. THÖNE, C. JONES, P.G. Zur Koordinationschemie des 2,2'-Dipyridyldiselenids (PySeSePy), Teil 2[1]. Komplexe mit Mangan, Kupfer und Zink. **Verlag der Zeitschrift für Naturforschung**. p. 2–11, 2000.

KOLAY, S. et al. Cyclopalladation of dimesityl selenide: Synthesis, reactivity, structural characterization, isolation of an intermediate complex with C-H...Pd intra-molecular interaction and computational studies. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 30, p. 10828–10837, 2013.

KUMAR, A. et al. Organoselenium ligands in catalysis. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 39, p. 11949–11977, 2012.

LEVASON, W.; ORCHARD, S. D.; REID, G. Recent developments in the chemistry of selenoethers and telluroethers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 225, n. 1–2, p. 159–199, 2002.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

MA, Y. et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9987–10043, 2014.

MALIK, M. A.; AFZAAL, M.; O'BRIEN, P. Precursor chemistry for main group elements in semiconducting materials. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 7, p. 4417–4446, 2010..

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. **Quimica Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017.

MELLO, M. D. A. Síntese e caracterização de novos compostos envolvendo índio e calcogênios. 2015.

MOLTER, A.; MOHR, F. Gold complexes containing organoselenium and organotellurium ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 1–2, p. 19–45, 2010.

MUGESH, G.; DU MONT, W. W.; SIES, H. Chemistry of biologically important synthetic organoselenium compounds. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 2125–2179, 2001.

MUKHERJEE, A. J. et al. Organoselenium chemistry: Role of intramolecular interactions. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 7, p. 4357–4416, 2010.

NI, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401–425, 2007.

OLIVEIRA, M. DE; PG, M.; ALMEIDA, L. Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol**. p. 40170, 2010.

PERRIN, D. D.; ARMAREGO W. L. P. *Buchhesprechung*. v. 15, p. 1989, 1989.

PRAKASH, O. et al. Efficient Catalysis of Transfer Hydrogenation of Ketones and Oxidation of Alcohols with Newly Designed Half-Sandwich Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes of Half-Pincer Chalcogenated Pyridines. n. lii, 2012.

PRAKASH, O. et al. Half sandwich complexes of chalcogenated pyridine based bi-(N, S/Se) and terdentate (N, S/Se, N) ligands with (η^6 -benzene)ruthenium(ii): Synthesis, structure and catalysis of transfer hydrogenation of ketones and oxidation of alcohols. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 24, p. 8736–8747, 2013.

RAPER, E. S. Complexes of heterocyclic thionates Part 2: complexes of bridging ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 165, p. 475–567, 1997.

RAPER, E. S. Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 153, p. 199–255, 1996.

RAWSON, J. M.; WINPENNY, R. E. P. The coordination chemistry of 2-pyridone and its derivatives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 139, n. C, p. 313–374, 1995.

ROTRUCK, J.T., POPE, A.L., GANTHER, H.E., SWANSON, A.B., HAFEMAN, D.G., HOEKSTRA, W. G. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase. **Science**, v. 179, p. 588–590, 1973.

SADANANDAM, G. et al. Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 23, p. 9655–9664, 2013.

SHELDRICK, G.M. *Acta Crystallographica Section A Found. Crystallographica*. V. 3, p.7, 2015.

THONE, C. F. VANCEA, P. JONES, G. Universität Braunschweig, Germany. Private Communication, 2010.

THONE, C. NARRO, N. JONES, P, G. **Private communication**. 2010.

TIRLONI, B. LANG, E. 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 Journal of Chemistry**. p. 2394–2399. v. 38. 2014.

WEBER, S. JMap3D - VRML isosurface generator. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 5, p. 1028, 1999.

WIRTH, T. et al. Organoselenium Chemistry schnell und portofrei erhältlich bei. 2011.

WU, J. C. S.; CHEN, C. H. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, n. 3, p. 509–515, 2004.

XIE, Y. B.; MA, Z. C.; WANG, D. A novel tetranuclear Cu complex with a flexible monothioether ligand. **Journal of Molecular Structure**, v. 784, n. 1–3, p. 93–97, 2006.

XIE, Y.; JIANG, L.; WANG, D. metal-organic papers. v. 2, n. 3, p. 2479–2481, 2006.

Anexo A: Espectros de RMN do ligante L

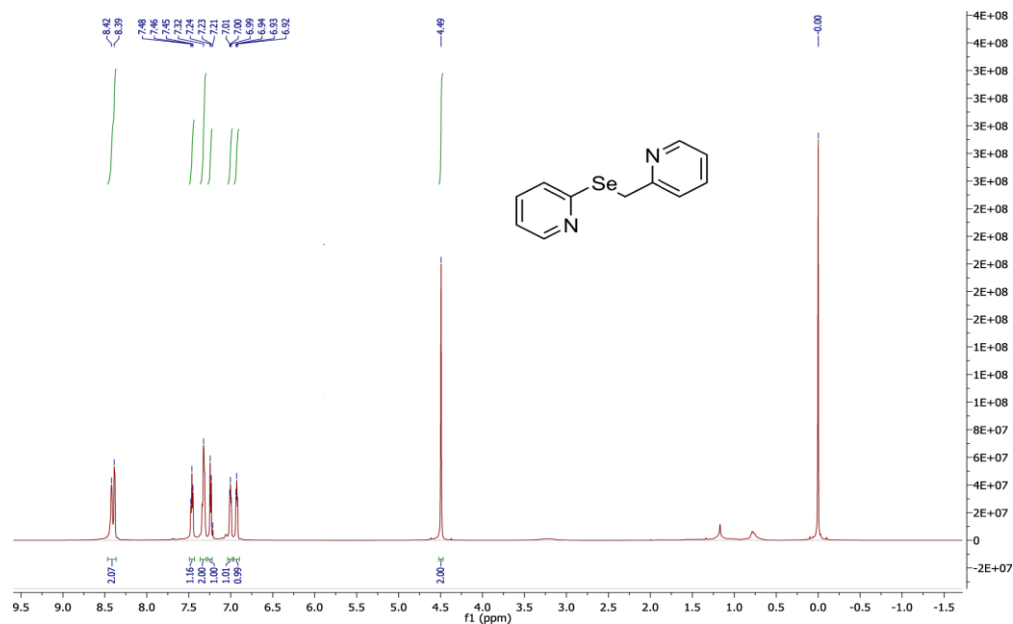


Figura 1A. Espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) obtido para o ligante L.

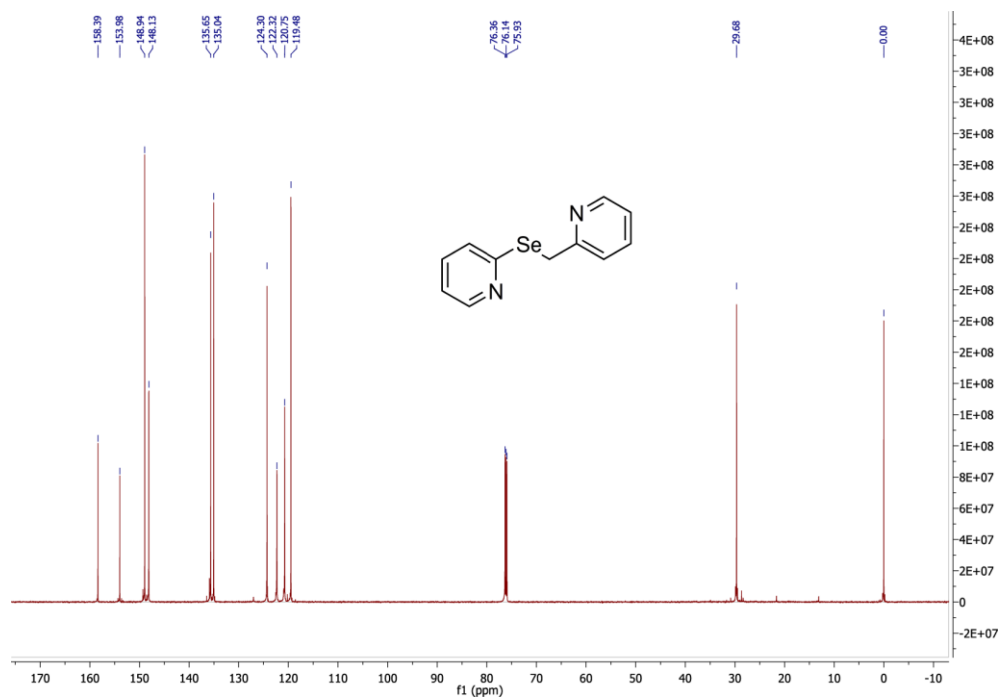


Figura 2A. Espectro de RMN de ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) obtido para o ligante L.

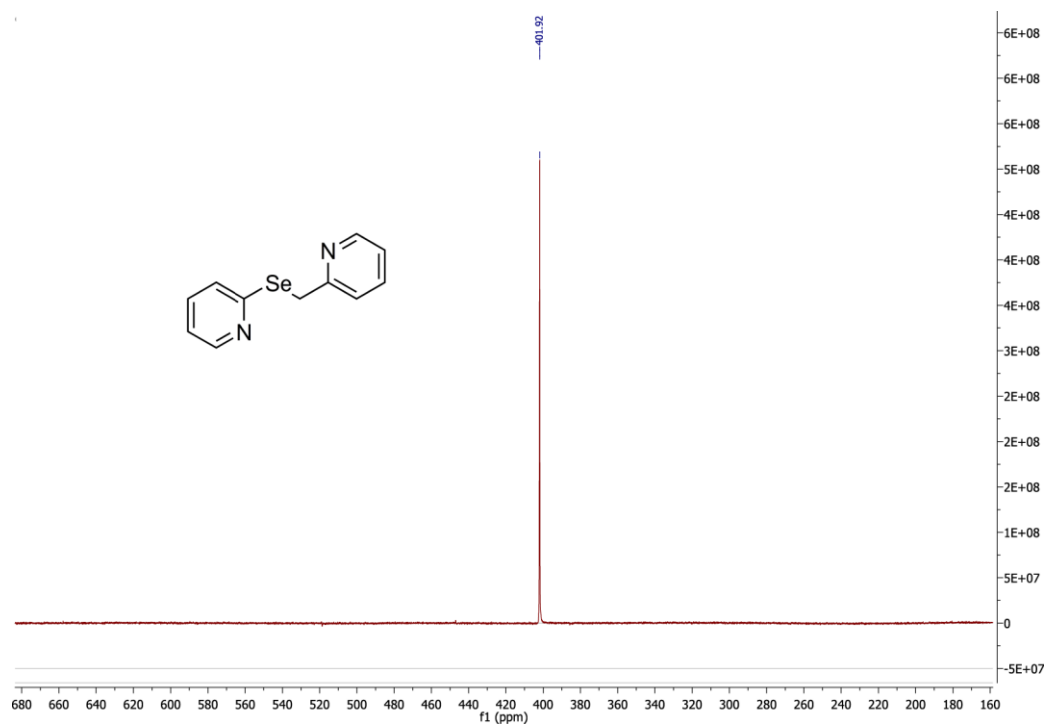


Figura 3A. Espectro de RMN de ^{77}Se (114 MHz, CDCl_3) obtido para o ligante L.

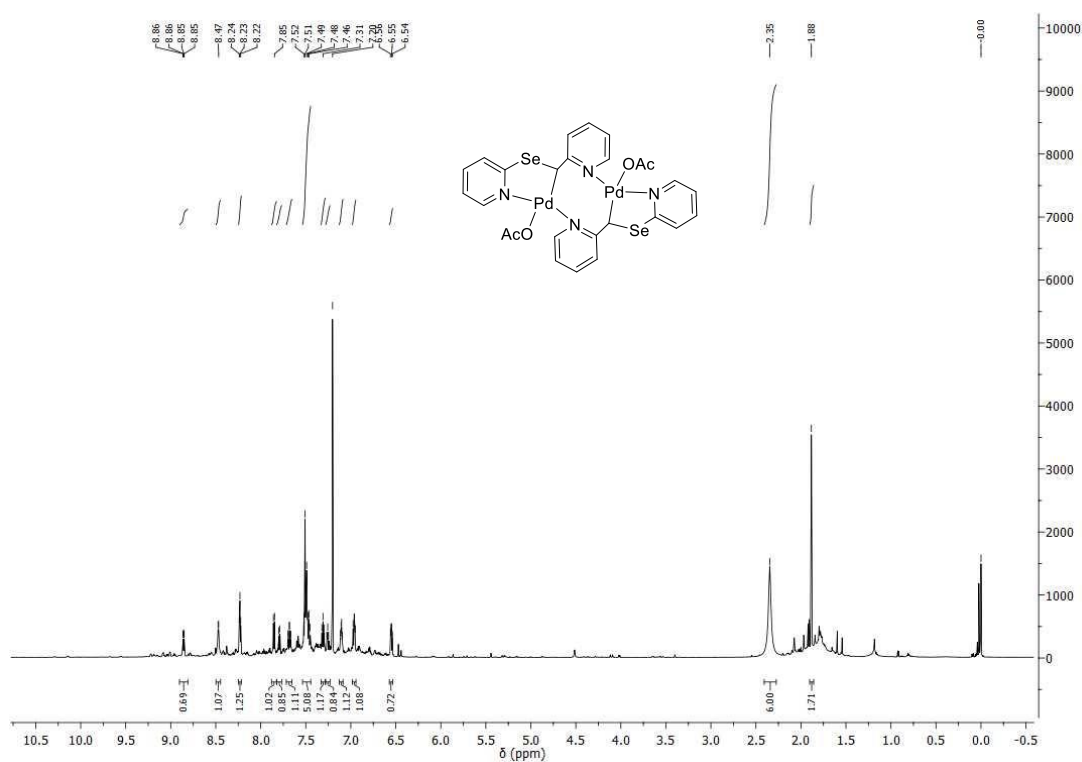


Figura 4A. Espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) obtido para o $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.

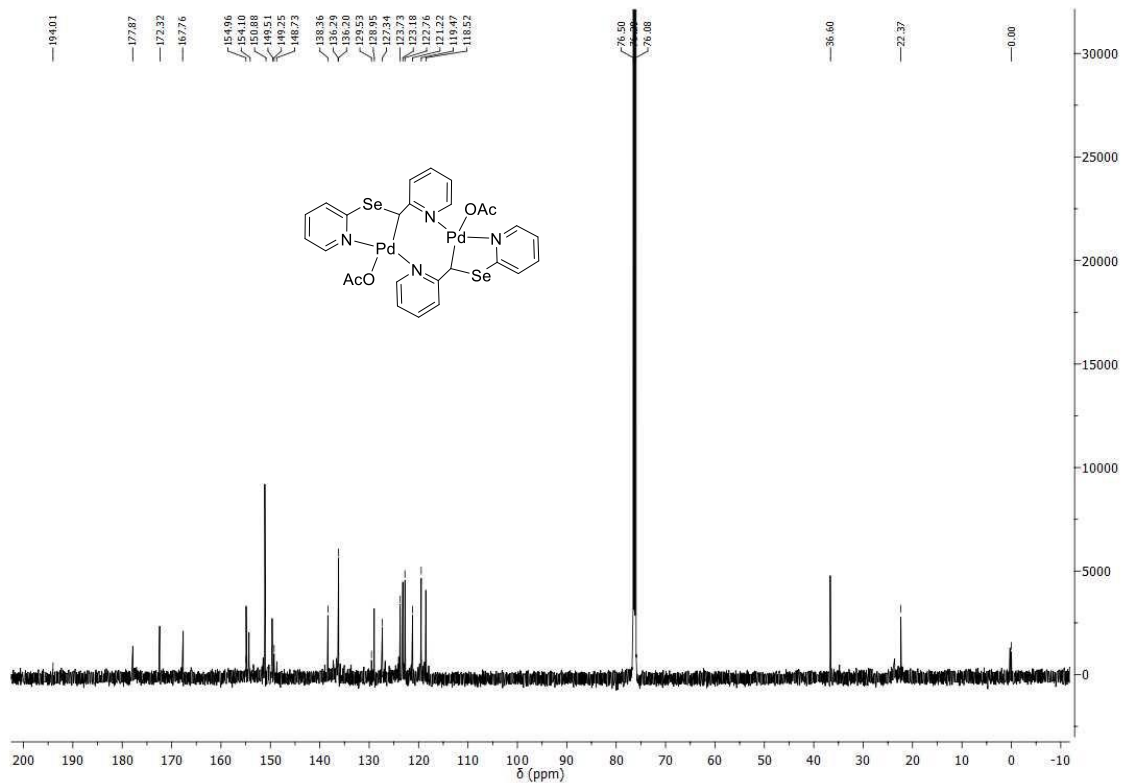


Figura 5A. Espectro de RMN de ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) obtido para o $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.

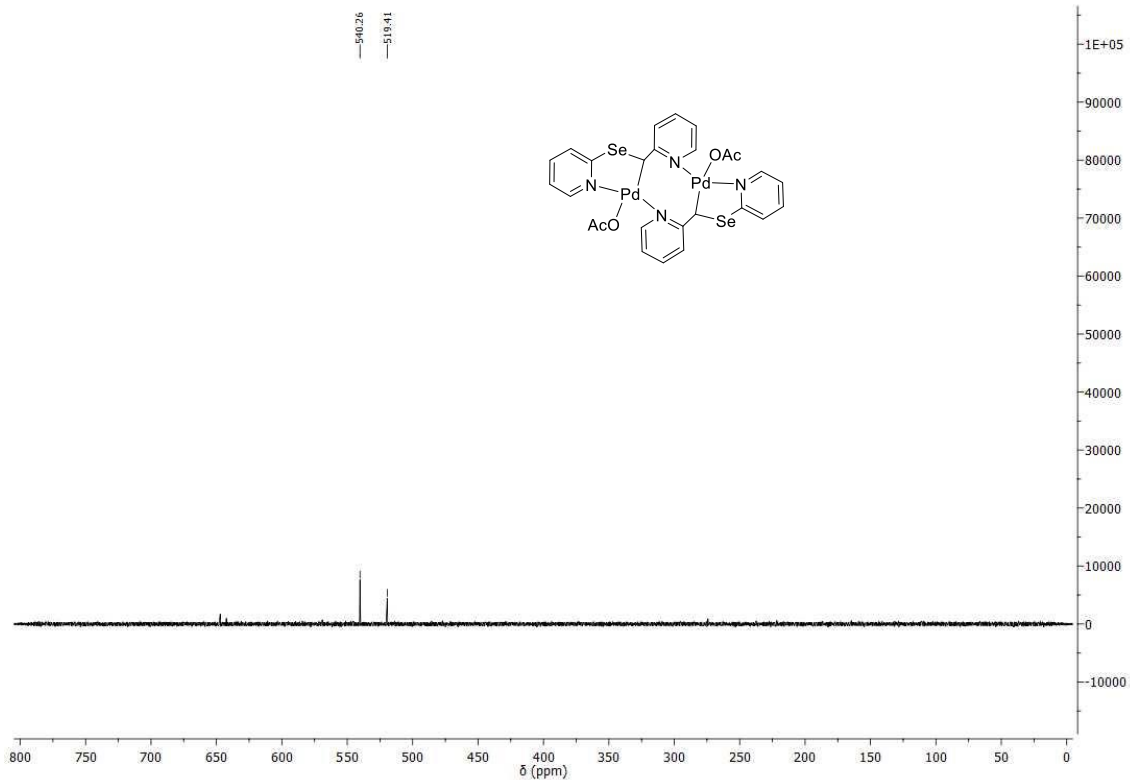


Figura 5A. Espectro de RMN de ^{77}Se (114 MHz, CDCl_3) obtido para o $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{L})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.

Anexo B: Espectro de Infravermelho dos compostos 1-5

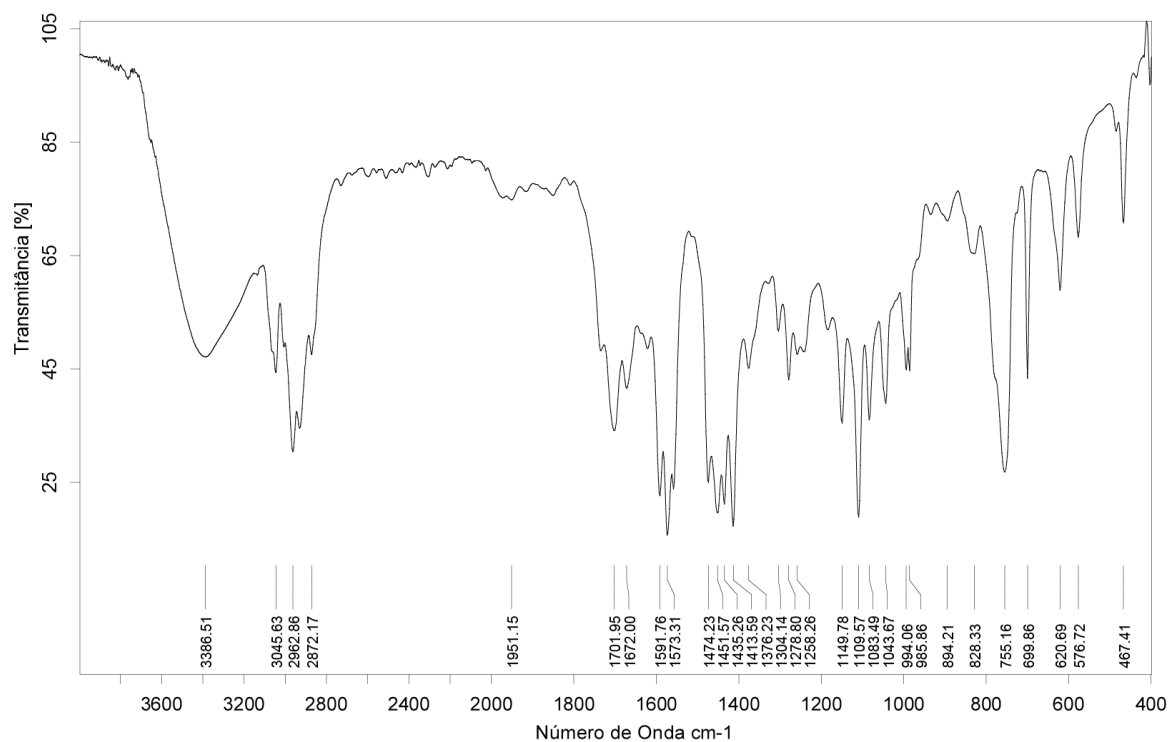


Figura 1B. Espectro de infravermelho do Ligante L.

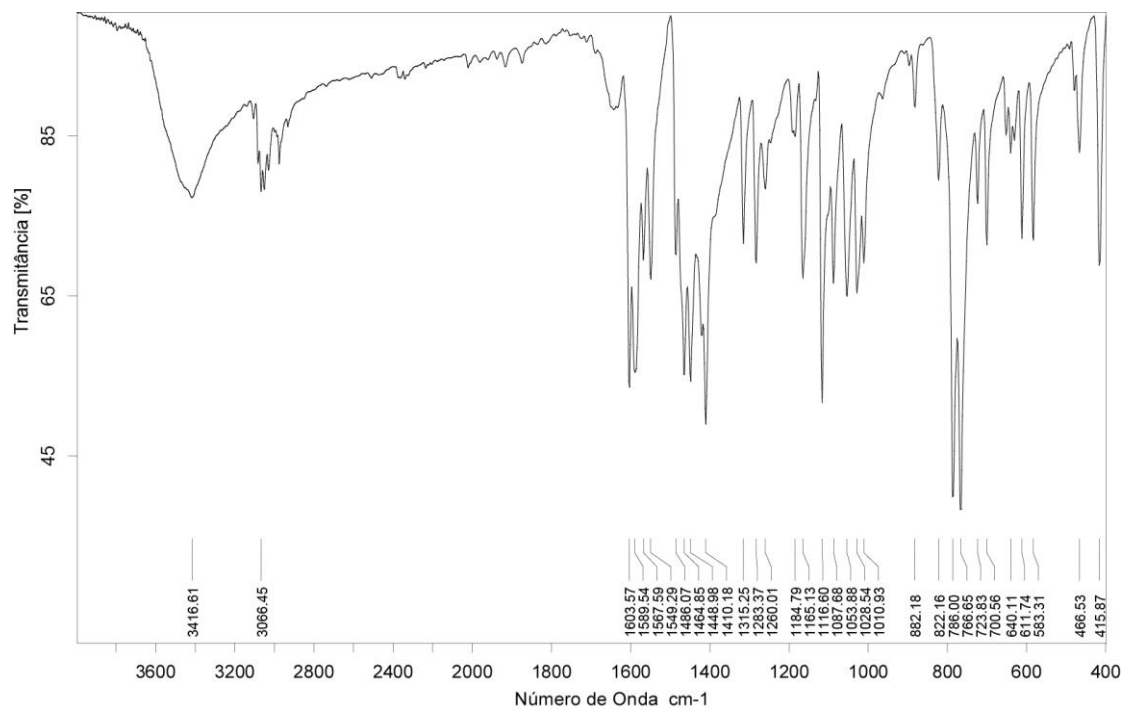


Figura 2B. Espectro de infravermelho do composto 1 [(L)CoCl₂].

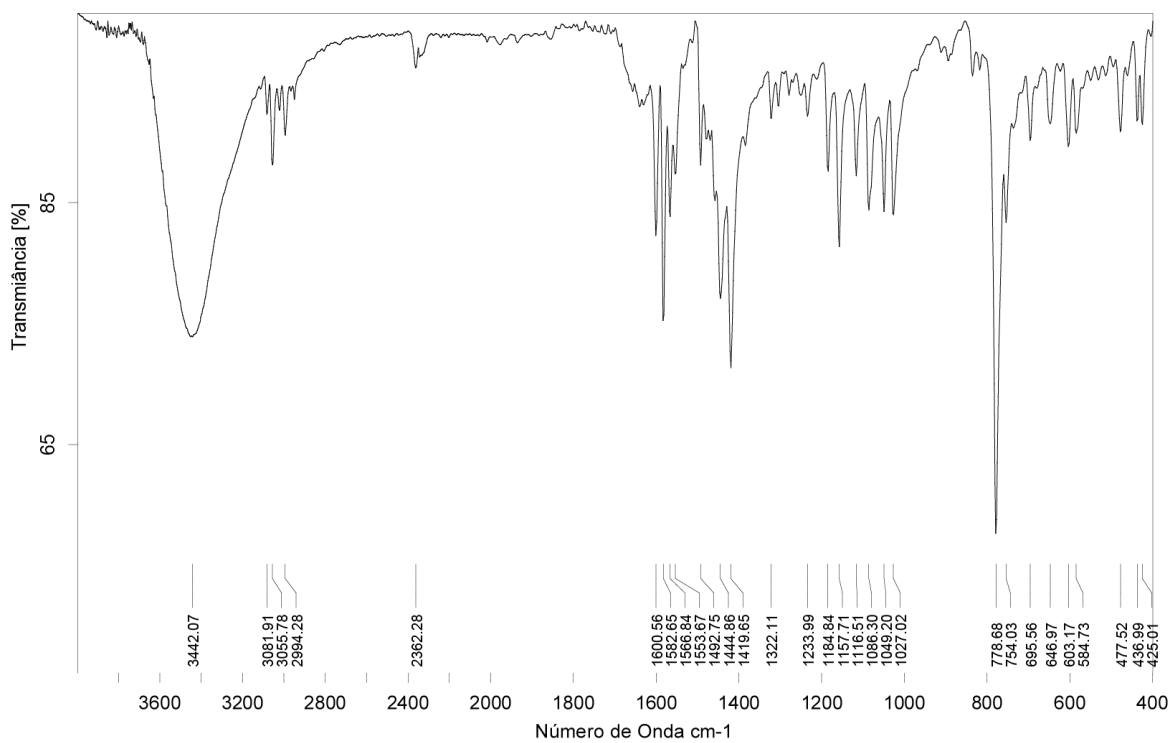


Figura 3B. Espectro de infravermelho do composto 2 [(L)CuCl₂]₂.

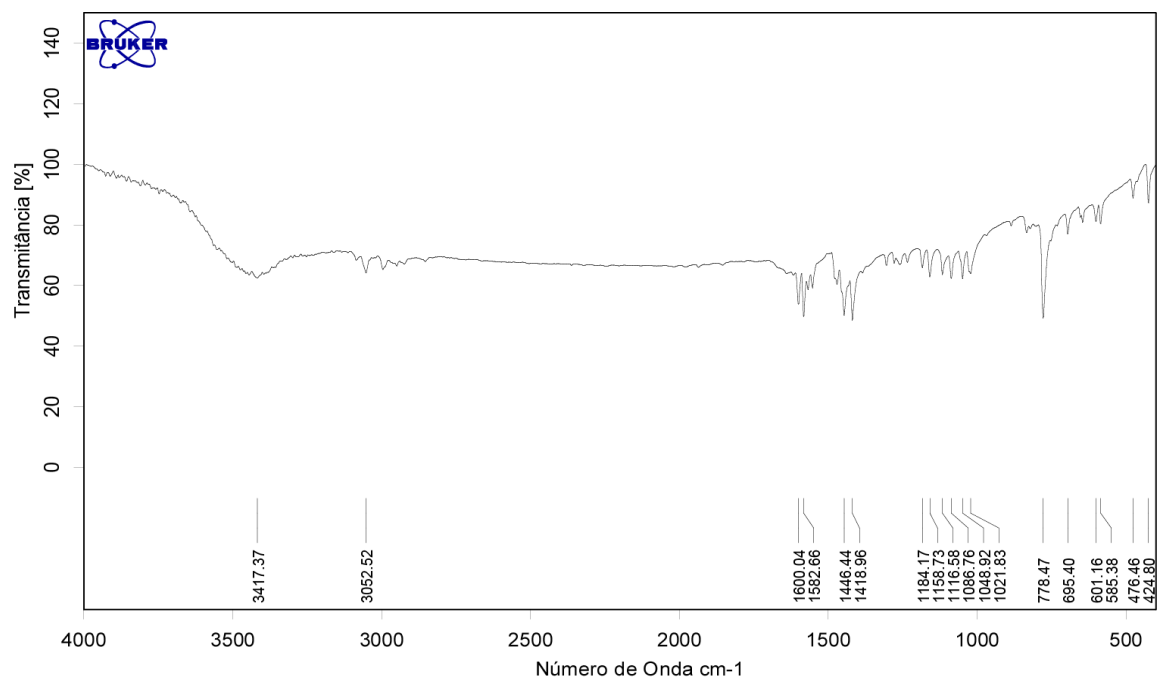


Figura 4B. Espectro de infravermelho do composto 2a [(L)CuCl₂].

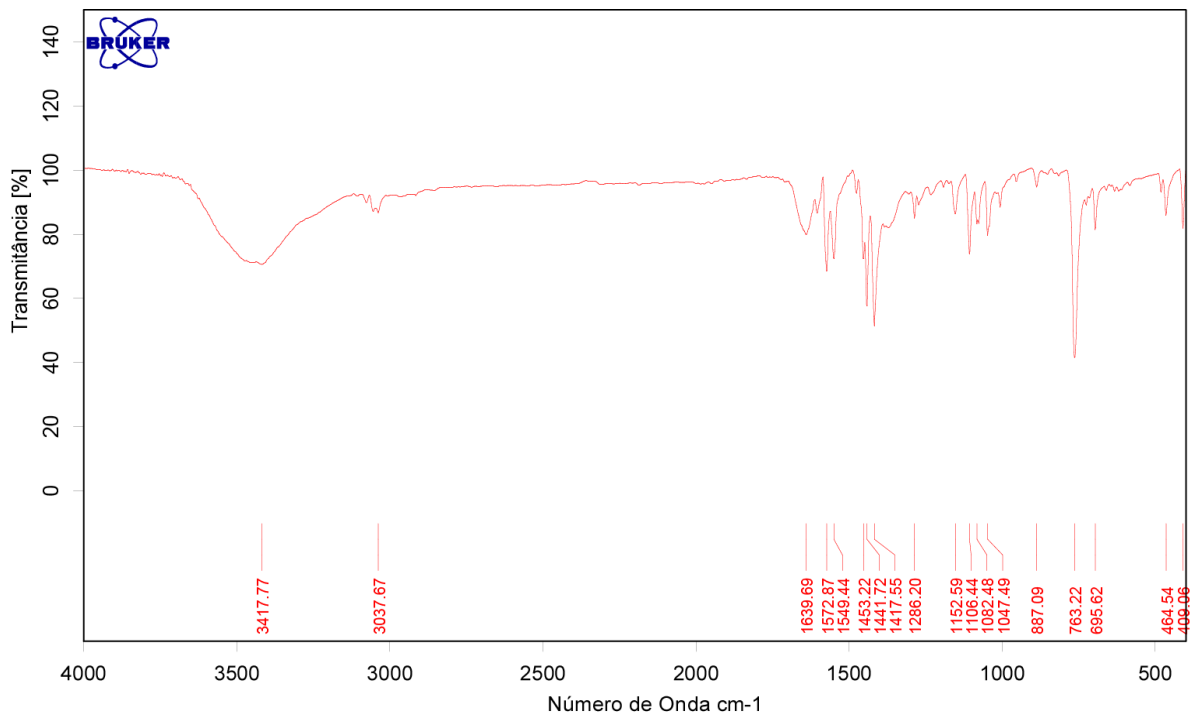


Figura 5B. Espectro de infravermelho do composto **2b** $[\text{CuCl}(\text{PySeSePy})_2]_2$.

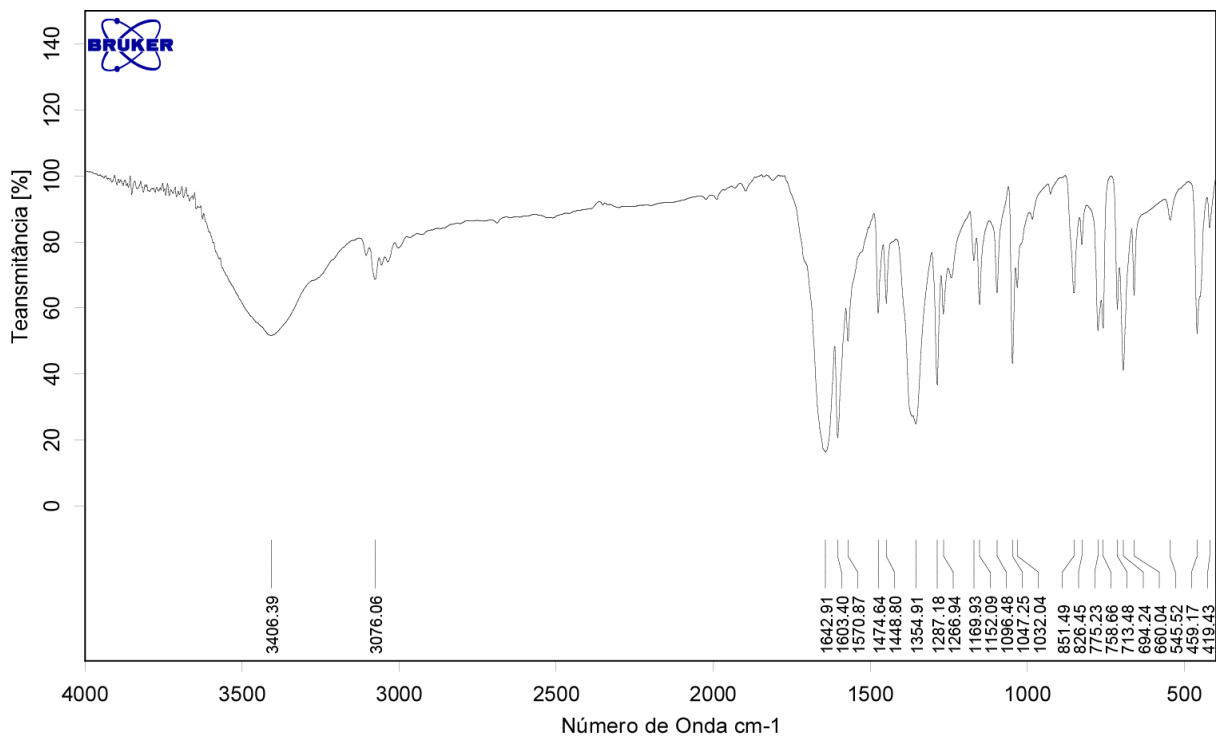


Figura 6B. Espectro de infravermelho do composto **2c** $[\text{Cu}(\text{PyCOO})_2]$.

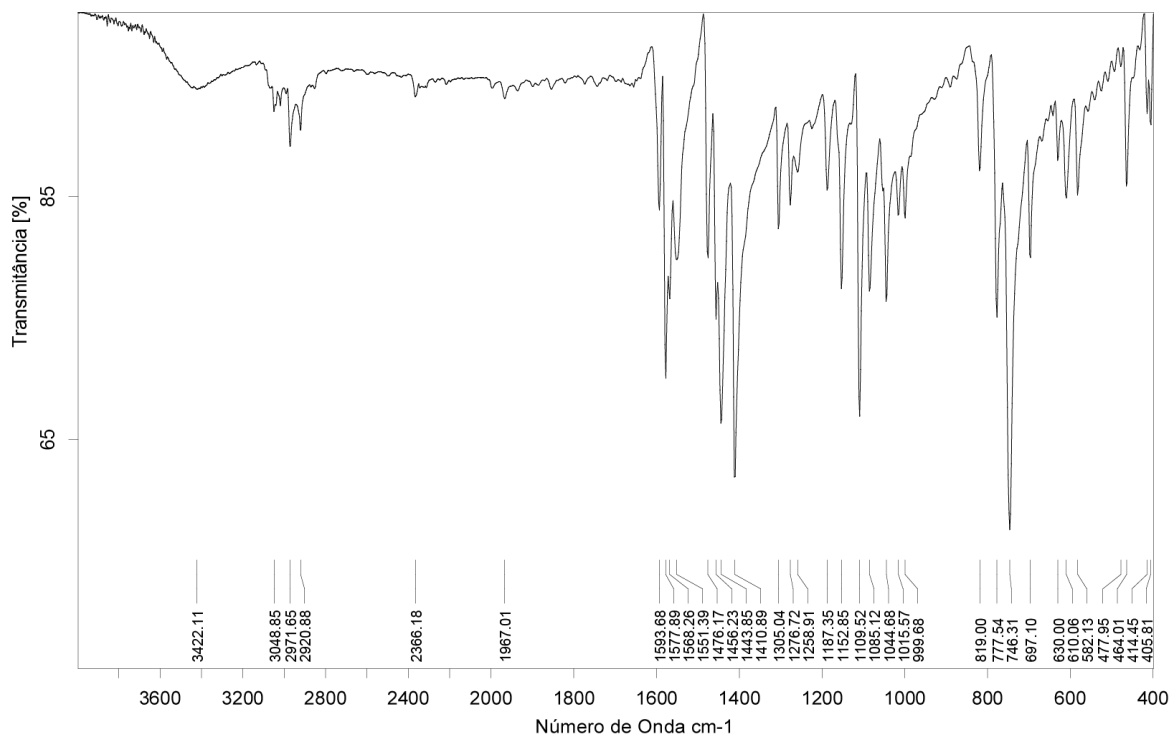


Figura 7B. Espectro de infravermelho do composto **3** $[\text{Cu}(\text{L1})]_2$.

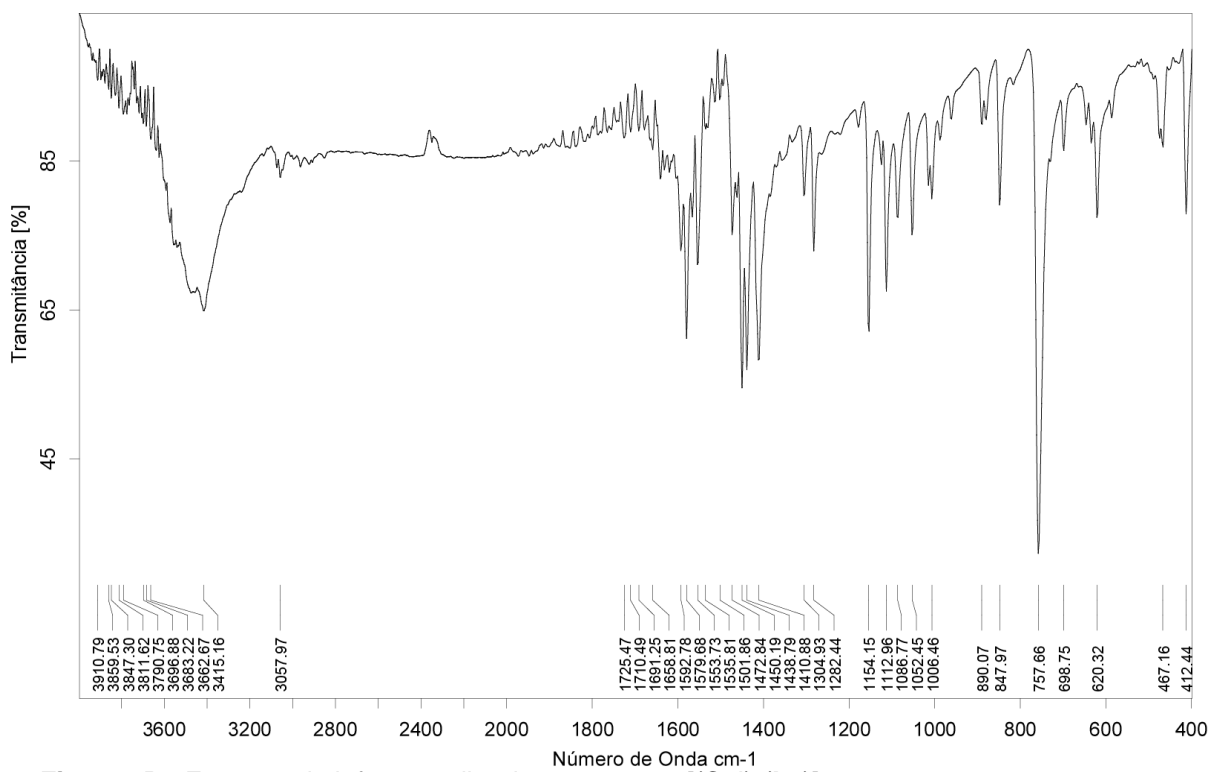


Figura 8B. Espectro de infravermelho do composto **4** $[(\text{Cu})_2(\text{L1})]_n$.

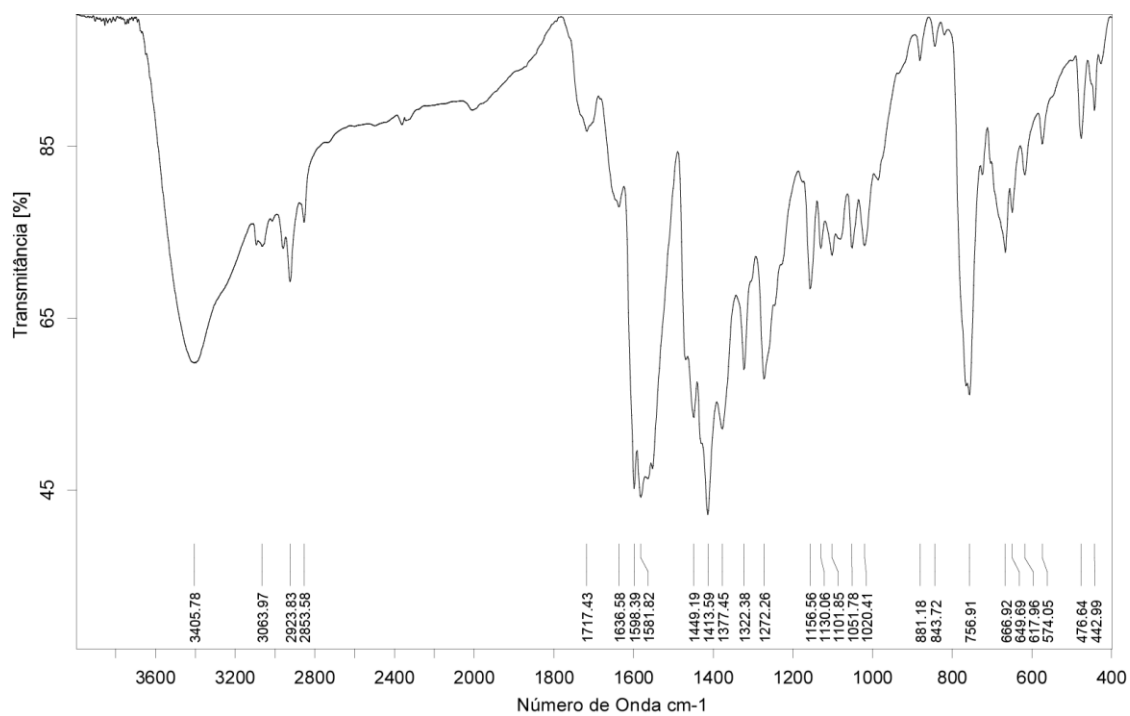


Figura 9B. Espectro de infravermelho do composto **5** [Pd₂(L1)₂(OAc)₂(H₂O)₇].

Anexo C: Espectros de massas dos compostos 1-5

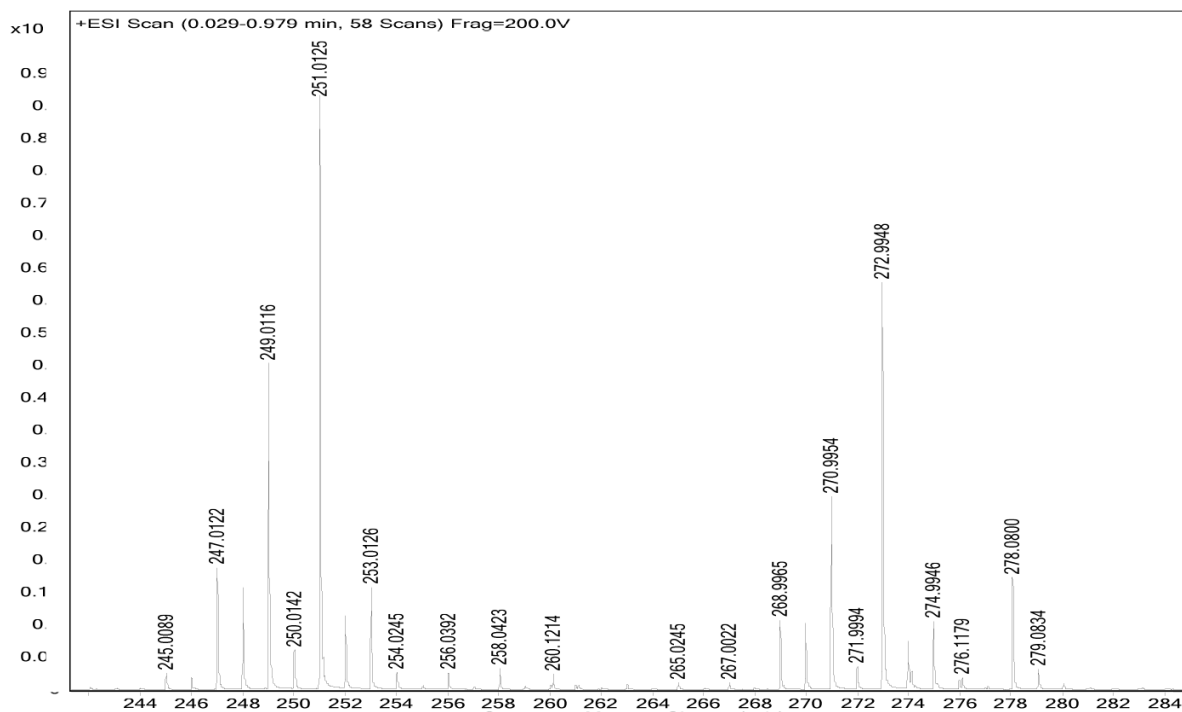


Figura 1C. Espectro de massas do Ligante L.

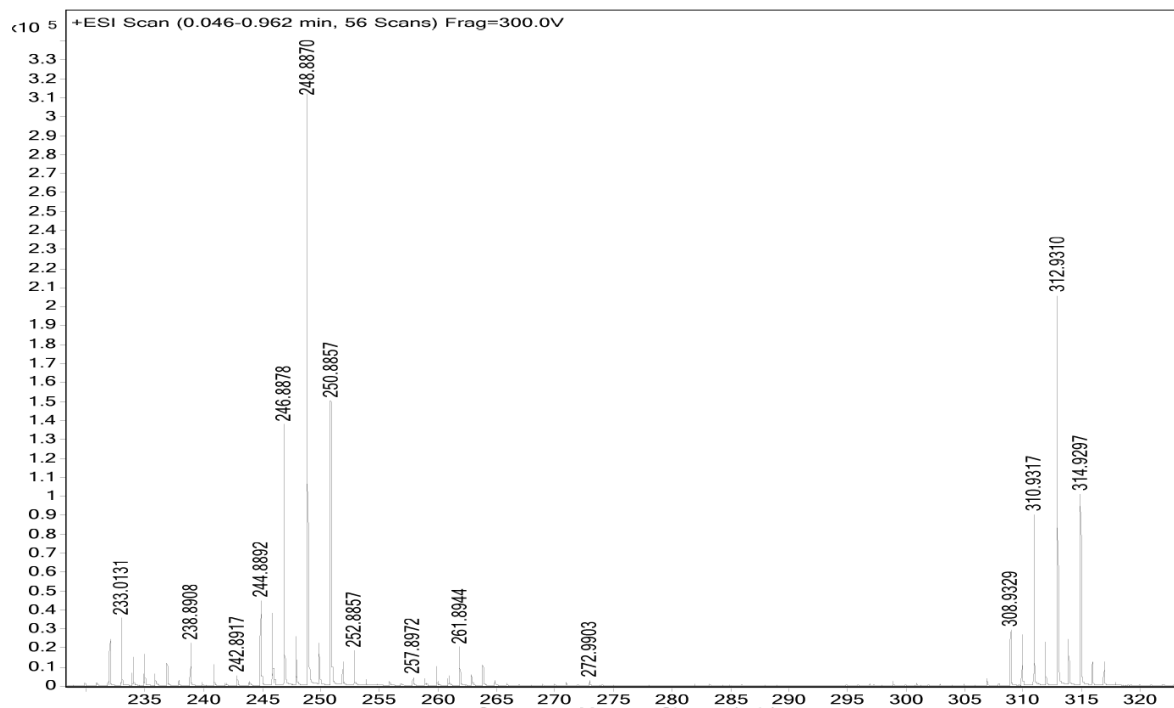


Figura 2C. Espectro de massas do composto 1 [(L)CoCl₂].

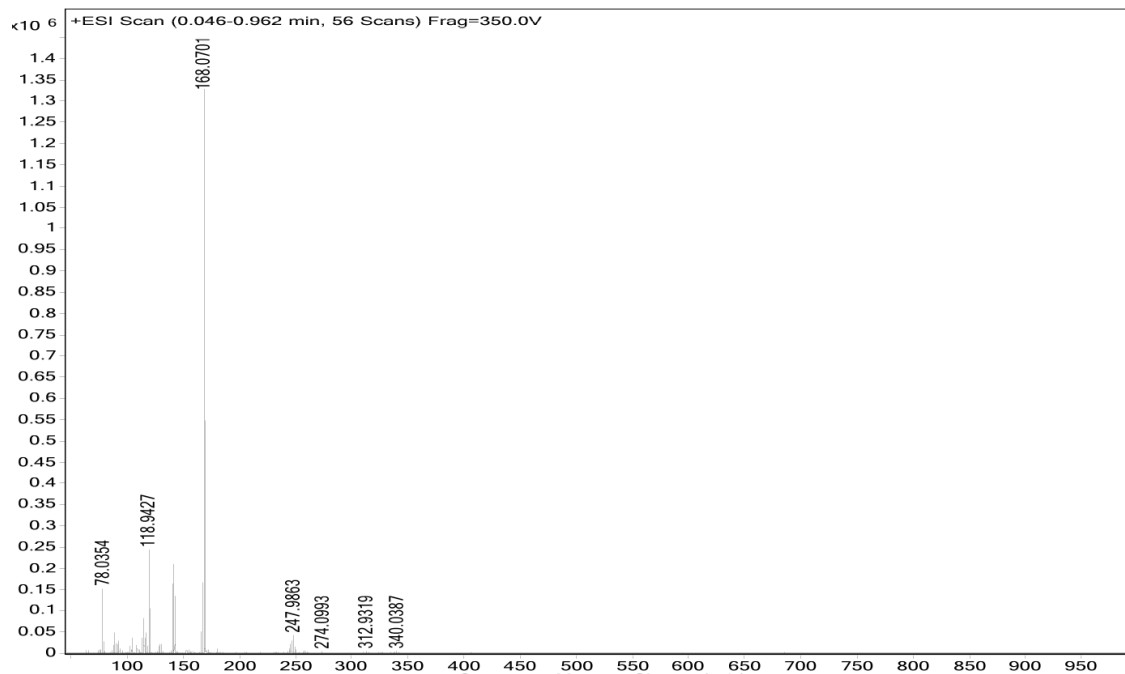


Figura 3C. Espectro de massas do composto 2 [(L)CuCl₂]₂.

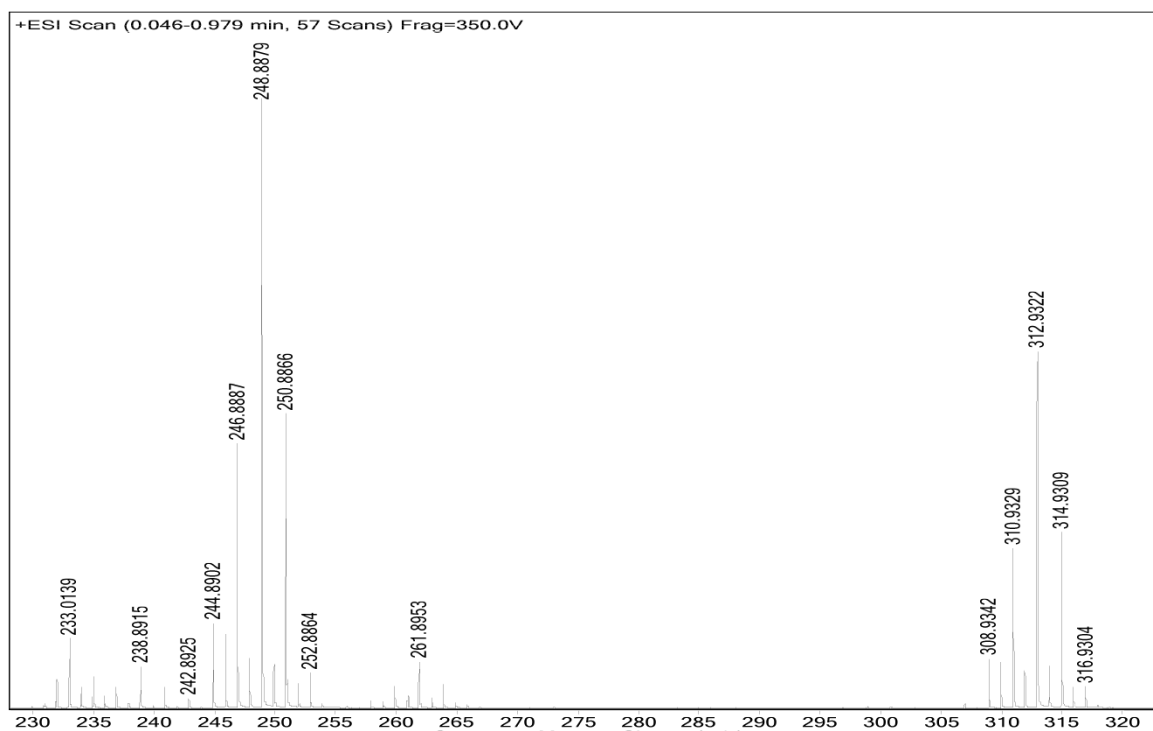


Figura 4C. Espectro de massas do composto 3 $[\text{Cu}(\text{L1})_2]$.

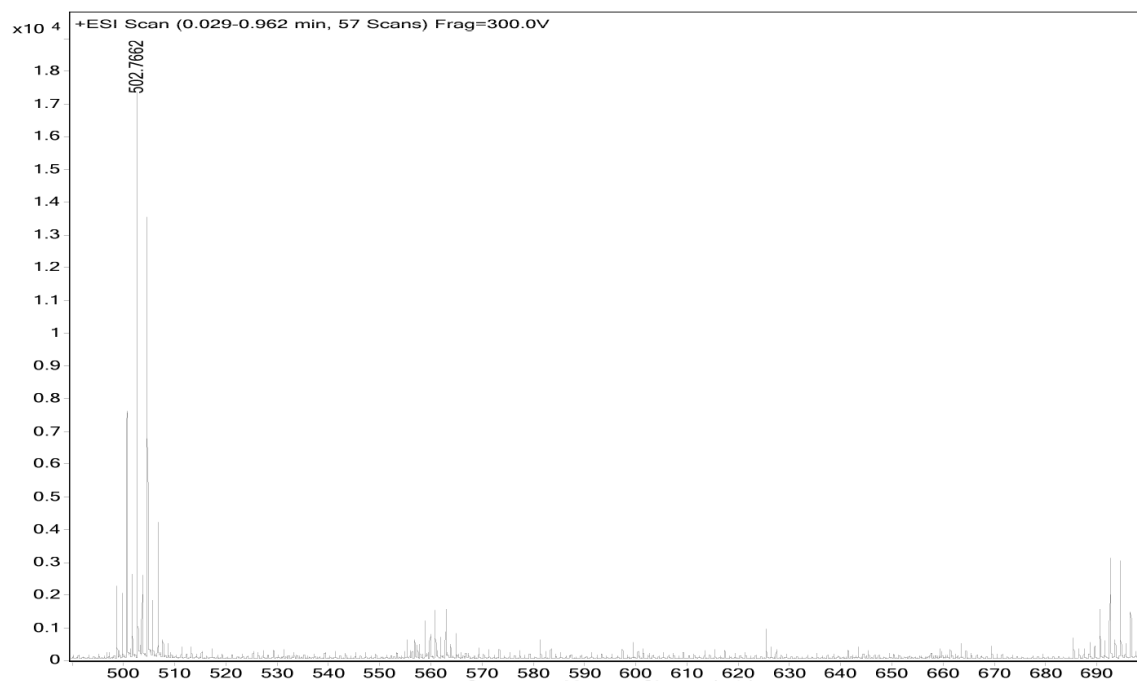


Figura 5C. Espectro de massas do composto 4 $[(\text{Cu})_2(\text{L1})]_n$.

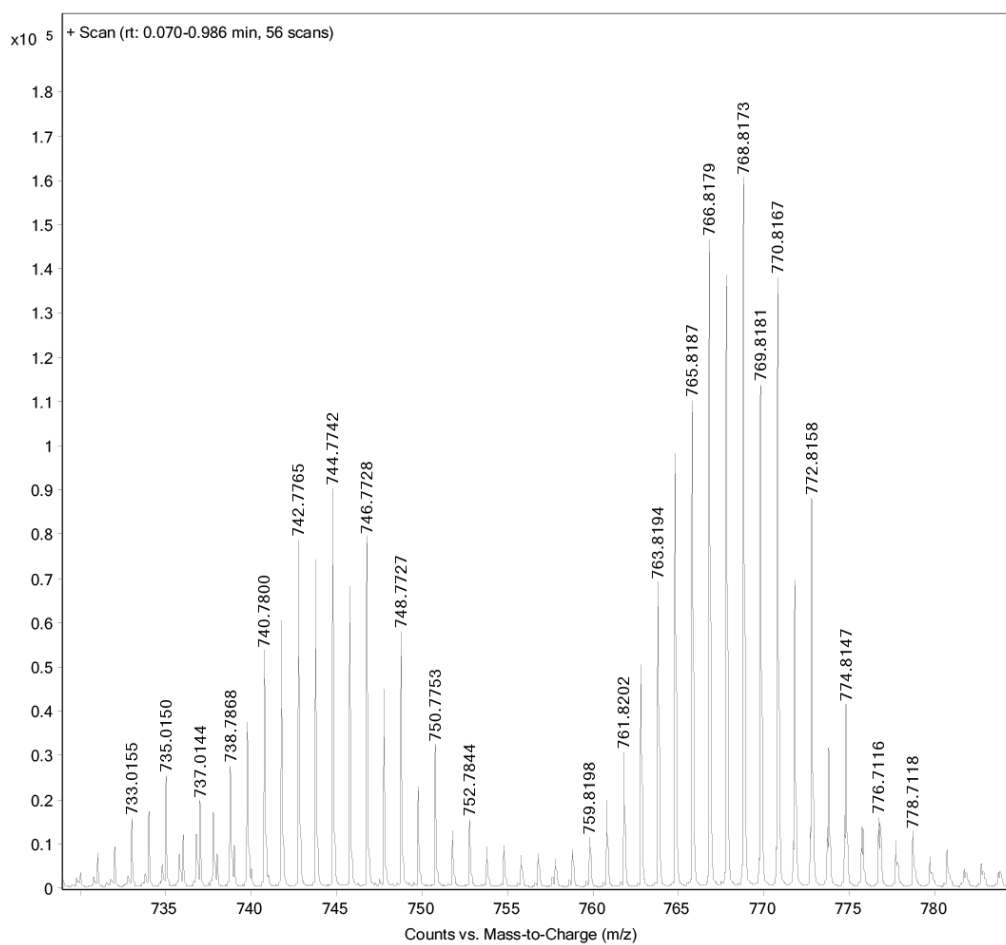


Figura 6C. Espectro de massas do composto **5** $[\text{Pd}_2(\text{L1})_2(\text{OAc})_2](\text{H}_2\text{O})_7$.

Anexo D: Artigo Publicado em 2018