



Universidade Federal do ABC  
Programa de Pós-Graduação em Nanociências  
e Materiais Avançados



Dissertação de Mestrado

Andressa Vidal Müller

**Investigação sobre a cinética de formação de compostos  
*tris*-heterolépticos de Ru(II) com potencial aplicação em  
conversão de energia**

Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo

Santo André - SP

2017

Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Andressa Vidal Müller

Investigação sobre a cinética de formação de compostos *tris-*  
heterolépticos de Ru(II) com potencial aplicação em conversão  
de energia

Dissertação apresentada como requisito  
parcial para obtenção do título de Mestre  
em Nanociências e Materiais Avançados,  
sob orientação do Prof. Dr. André Sarto  
Polo.

Santo André - SP

2017

**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC**  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Vidal Müller, Andressa

Investigação sobre a cinética de formação de compostos tris-heterolépticos de Ru(II) com potencial aplicação em conversão de energia / Andressa Vidal Müller. — 2017.

150 fts. : il.

Orientador: André Sarto Polo

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André - SP, 2017.

1. Compostos tris-heterolépticos de rutênio(II). 2. Cinética de formação. 3. Células solares sensibilizadas por corante. I. Sarto Polo, André. II. Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2017. III. Título.



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**Fundação Universidade Federal do ABC**  
**Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados**  
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017  
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

### FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Andressa Vidal Müller, realizada em 20 de janeiro de 2017:

Prof.(a) Dr.(a) **André Sarto Polo** (UFABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Daniel Zanetti de Florio** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Koiti Araki** (USP) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Karina Passalacqua Morelli Frin** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Luiz Francisco Monteiro Leite Ciscato** (UFABC) – Membro Suplente



**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**Santo André, 27 de janeiro de 2017.**

**Assinatura do autor:** Andressa V. Müller

**Assinatura do orientador:** André Polo

## **Agradecimentos**

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. André Sarto Polo pela confiança, orientação, pelas excelentes discussões e oportunidades, por constantemente instigar a minha curiosidade e indicar caminhos, assim como pela amizade, paciência e pelo apoio e compreensão nos momentos de maior dificuldade.

Aos professores Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Aparecida da Silva Spinacé e Prof. Dr. Huder Paulo Moisés de Oliveira pela participação e pelas sugestões no exame de qualificação.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina Passalacqua Morelli Frin por todo o apoio e sugestões durante a execução do trabalho. Ao MSc. Luiz Duarte Ramos pela síntese do ligante  $cbz_2$ -phen. Ao Prof. Dr. Kleber Thiago de Oliveira pela colaboração. Ao Prof. Dr. Pablo Alejandro Fiorito pelas conversas, conselhos e pela ajuda com os experimentos eletroquímicos.

Aos colaboradores Prof. Dr. Gerald Meyer e Dr. Renato Neiva Sampaio pela execução dos experimentos de cinética resolvida no tempo e pelas discussões.

Ao programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados por todo o suporte fornecido a mim e ao meu orientador.

Aos meus pais Cibele Müller e José Müller pelo apoio incondicional e por sempre me escutarem nos momentos difíceis e comemorarem nos momentos de triunfo. Ao meu companheiro David Mansano por sempre me encorajar, independente do obstáculo que eu tinha pela frente.

Aos amigos Alexandre Lauredo, André Anderson, Bruno Gumieri, Elaine Veiga, Larissa Lago, Lucas Carvalho, Naomi Akiba e Rodrigo Mancini pela amizade, risadas e apoio mútuo. Em especial, agradeço à Aryane Vigato, ao Pedro Amaral e ao Rodrigo Papai por estarem constantemente ao meu lado me dando forças para alcançar os meus objetivos.

Aos colegas do laboratório L202 pela convivência, ajuda e momentos agradáveis.

Aos colegas do L203 por aceitarem o nosso grupo durante a reforma do L202 e por toda a paciência durante o período; Agradeço especialmente à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giselle Cerchiaro também pela ajuda com as questões burocráticas no início do mestrado.

À FAPESP (Processos 2015/00605-5 e 2013/25173-5), ao CNPq (454971/2014-1) e à CAPES pelo auxílio financeiro para realização deste trabalho.

*“A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale.”*

*Marie Curie*

## Resumo

Compostos polipiridínicos de rutênio(II) apresentam características favoráveis para serem utilizados em processos de conversão de energia solar, como a ampla e intensa absorção de luz na região visível. A engenharia molecular permite a sintonização dos níveis de energia destes complexos para que possam executar funções úteis com mais eficiência. Os compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) são muito interessantes neste sentido, pois permitem avaliar como a utilização de diferentes ligantes altera as suas propriedades globais e permite modular seus níveis de energia. O presente trabalho insere-se nesse contexto, avaliando como grupos doadores ou retiradores de elétrons influenciam a cinética de formação, as propriedades químicas e o desempenho fotoeletroquímico em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs - *Dye-Sensitized Solar Cells*) desse tipo de composto. É descrita a investigação da cinética de formação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], dcbH<sub>2</sub> = ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, avaliada de maneira a racionalizar o efeito do substituinte R nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina nas velocidades das reações e na distribuição dos isômeros de ligação. Também são descritas a síntese, purificação e caracterização dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] e *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e as mudanças observadas em suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas são discutidas em função dos diferentes substituintes da 1,10-fenantrolina. Os compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] também foram usados como corantes sensibilizadores em DSSCs e a partir de experimentos fotoeletroquímicos os resultados foram interpretados relacionando-se a natureza do ligante R-phen e os processos que ocorrem nas células solares. Observou-se que mesmo pequenas mudanças estruturais nos ligantes R-phen podem acarretar em grandes mudanças nas propriedades e na formação dos compostos que funcionalizam nanomateriais como o TiO<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** Compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II); cinética de formação; células solares sensibilizadas por corante.

## Abstract

Ruthenium(II) polypyridyl compounds have favorable characteristics for their use in solar energy conversion processes, such as their wide and intense light absorption in the visible region of the spectrum. Molecular engineering allows the tuning of the energy levels of these compounds in order to perform useful functions more efficiently. Ruthenium(II) *tris*-heteroleptic compounds are very interesting in this field since they can be employed to evaluate how changing the ligands modify their global properties and modulate their energy levels. This work aims to evaluate the influence of electron donating or withdrawing groups on the formation kinetics, chemical properties and photoelectrochemical performance of this type of compound in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). The investigation of the formation kinetics of *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] compounds, dcbH<sub>2</sub> = 4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine, is described and evaluated in order to rationalize the effect of the R substituent on 4 and 7 positions of 1,10-phenanthroline on reaction rates and linkage isomer distribution. The synthesis, purification and characterization of the compounds *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] and *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] are also described and changes observed in their spectroscopic and electrochemical properties are discussed in terms of the different substituents of 1,10-phenanthroline. The *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] compounds were also employed as dye-sensitizers in DSSCs and from photoelectrochemical experiments the results were interpreted correlating the R-phen ligand structure and processes which occur in solar cells. It was observed that even small structural changes in R-phen ligands can result in wide changes in properties and formation of the compounds that functionalize nanomaterials such as TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Ruthenium(II) *tris*-heteroleptic compounds; formation kinetics; dye-sensitized solar cells.

## Sumário

1. Introdução .....	28
2. Objetivos .....	38
3. Metodologia.....	40
3.1. Aparelhagens e técnicas experimentais.....	40
3.2. Síntese e purificação dos compostos.....	44
3.3. Cinética de formação de compostos <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ].....	47
3.4. Tratamento dos dados .....	53
4. Resultados e discussões.....	58
4.1. Parte I – Cinética de formação de compostos <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] .....	58
4.1.1. Etapa 1 – Cinética de formação do intermediário [Ru(R-phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> .....	58
4.1.2. Etapa 2 – Cinética de formação do <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ].....	67
4.1.3. Etapa 3 – Substituição dos ligantes Cl <sup>-</sup> por NCS <sup>-</sup> .....	77
4.1.4. Conclusões.....	86
4.2. Parte II – Caracterização e desempenho fotoeletroquímico dos compostos sintetizados.....	87
4.2.1. Espectros vibracionais.....	87
4.2.2. Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H.....	94
4.2.3. Voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial .....	96
4.2.4. Espectros eletrônicos .....	98
4.2.5. Espectros de emissão .....	102
4.2.6. Medidas fotoeletroquímicas .....	105
4.2.7. Experimentos resolvidos no tempo.....	110
4.2.8. Conclusões.....	114
5. Considerações finais.....	115
6. Referências .....	116
7. Apêndices .....	124

## Lista de símbolos e abreviaturas

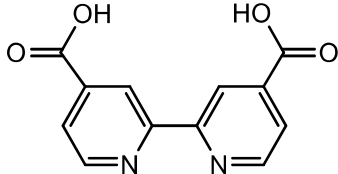
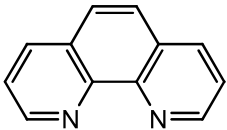
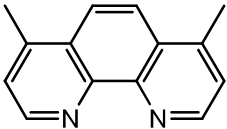
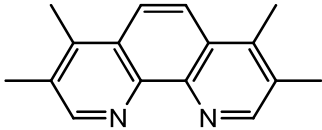
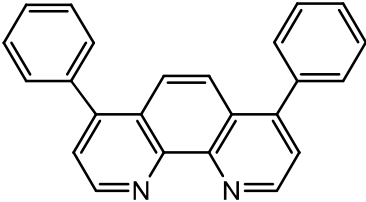
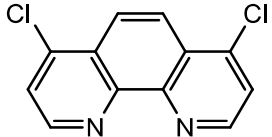
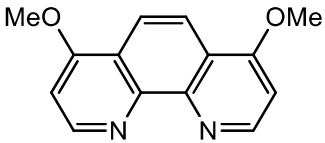
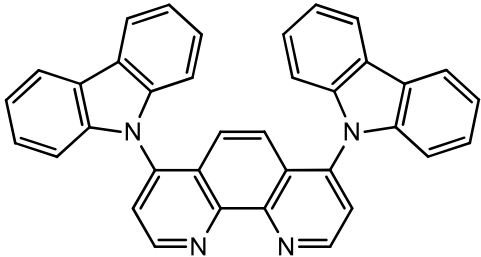
$\epsilon$	Absortividade molar
$^1\text{H RMN}$	Ressonância magnética nuclear de prótons
A	Absorbância
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> - Reflectância total atenuada
bpy	2,2-bipiridina
c	Velocidade da luz
COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$	Espectroscopia de correlação bidimensional de prótons
d	Dubleto
dd	Duplo dubleto
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMF-d <sub>7</sub>	N,N-Dimetilformamida heptadeuterada
DSSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cell</i> – Célula solar sensibilizada por corante
e	Carga elementar
$E(\text{S}^+/\text{S})$	Potencial redox do estado fundamental
$E(\text{S}^+/\text{S}^*)$	Potencial redox do estado excitado
$E_{0-0}$	<i>Gap</i> HOMO-LUMO
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
$E_{\text{act}}$	Energia de ativação
$E_{\text{CB}}$	Potencial da banda de condução
$E_{\text{PA}}$	Potencial de pico anódico
$E_{\text{PC}}$	Potencial de pico catódico
ESI-MS	Espectrometria de massa com ionização por <i>electrospray</i>
Fc/Fc <sup>+</sup>	Ferroceno / Ferrocínio
ff	<i>Fill factor</i> – Fator de preenchimento
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i> – Óxido de estanho dopado com flúor
h	Constante de Planck

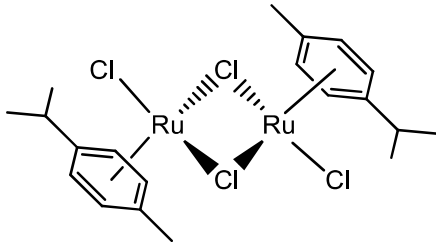


HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> – Orbital molecular ocupado de maior energia
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> - Cromatografia líquida de alto desempenho
IL	<i>IntraLigand</i> – Transição eletrônica intraligante
IPCE	<i>Incident Photon-to-Current Efficiency</i> – Eficiência de conversão de fóton incidente em corrente
J	Constante de acoplamento
J <sub>SC</sub>	<i>Short Circuit current density</i> - Densidade de corrente de curto circuito
k	Constante cinética da reação
k <sub>cr</sub>	Constante cinética de recombinação TiO <sub>2</sub> (e <sup>-</sup> ) - corante
k <sub>crm</sub>	Constante cinética de recombinação TiO <sub>2</sub> (e <sup>-</sup> ) - mediador
k <sub>obs</sub>	Constante cinética observada
k <sub>reg</sub>	Constante cinética de regeneração
LHE	<i>Light Harvesting Efficiency</i> – Eficiência de coleta de luz
LI	Líquido iônico
LUMO	<i>Lowest Unnoccupied Molecular Orbital</i> – Orbital molecular não-ocupado de menor energia
m	Multiplete
MLCT	<i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i> – Transferência de carga do metal para o ligante
NHE	Eletrodo normal de hidrogênio
P <sub>irr</sub>	Potência de irradiação luminosa
P <sub>max</sub>	Potência elétrica máxima
PTFE	Politetrafluoretileno
R	Constante universal dos gases
R-phen	Derivado da 1,10-fenantrolina
rpm	Rotações por minuto

s	Singleto
T	Temperatura
t	Tempo
TBAI	Iodeto de tetrabutilamônio
TBAOH	Hidróxido de tetrabutilamônio
TBAPF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
tctpy	Ácido 4,4'-4''-tricarboxílico-2,2'-2''-terpiridina
THF	Tetraidrofurano
$v$	Velocidade de varredura
V	Potencial elétrico
v	Volume
V <sub>OC</sub>	<i>Open Circuit potential</i> - Potencial elétrico de circuito aberto
$\delta$	Deslocamento químico
$\Delta G$	Varição de energia livre de Gibbs
$\eta$	Eficiência global
$\eta_{EC}$	Eficiência de coleta de elétrons pelo circuito externo
$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_{acomp}$	Comprimento de onda de acompanhamento
$\lambda_{exc}$	Comprimento de onda de excitação
$\lambda_{max}$	Comprimento de onda máximo
$\sigma$	Constante de Hammett
$\Phi_{inj}$	Rendimento quântico de injeção de elétrons
$\Phi_{reg}$	Rendimento quântico de regeneração

## Lista de compostos

Estrutura	Nome	Abreviatura
	Ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina	dcbH <sub>2</sub>
	1,10-fenantrolina	phen
	4,7-dimetil-1,10-fenantrolina	Me <sub>2</sub> -phen
	3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina	Me <sub>4</sub> -phen
	4,7-difenil-1,10-fenantrolina	Ph <sub>2</sub> -phen
	4,7-dicloro-1,10-fenantrolina	Cl <sub>2</sub> -phen
	4,7-dimetoxi-1,10-fenantrolina	(MeO) <sub>2</sub> -phen
	4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina	cbz <sub>2</sub> -phen

Estrutura	Nome	Abreviatura
	<p>Di-<math>\mu</math>-clorobis(<i>p</i>- cimeno)clororutênio(II)</p>	<p>[Ru(<i>p</i>- cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub></p>

## Lista de tabelas

Tabela 1. Concentrações empregadas para avaliação da cinética de formação do intermediário $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ .....	48
Tabela 2. Condições empregadas para avaliação da cinética da segunda etapa da formação dos compostos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ .....	50
Tabela 3. Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ . ....	91
Tabela 4. Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ .....	91
Tabela 5. Atribuições dos principais modos vibracionais dos grupos carboxílicos na região do infravermelho dos compostos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ em estado sólido ou adsorvidos a filmes de $\text{TiO}_2$ . ....	94
Tabela 6. Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de alguns prótons dos compostos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ em $\text{DMF-d}_7$ . 500 MHz, $T = 298 \text{ K}$ .....	96
Tabela 7. Propriedades eletroquímicas dos compostos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ em acetonitrila a 298 K referentes ao processo $\text{Ru}(\text{II/III})$ ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; $[\text{TBAPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). ....	97
Tabela 8. Máximos de absorção e absortividades molares dos compostos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ e $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ em DMF. Os valores em negrito correspondem às transições MLCT.....	100
Tabela 9. Comprimentos de onda de máximo de emissão ( $\lambda_{\text{max}}$ ), valores de energia de <i>gap</i> HOMO-LUMO estimados ( $E_{0-0}$ ), potenciais redox do estado fundamental ( $E(\text{S}^+/\text{S})$ ) e potenciais redox do estado excitado ( $E(\text{S}^+/\text{S}^*)$ ) dos compostos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ .....	103
Tabela 10. Parâmetros fotoeletroquímicos determinados para as DSSCs sensibilizadas pelos corantes $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ , utilizando o mediador-LI ou o mediador-TBAI. ....	108

Tabela 11. Propriedades termodinâmicas, constantes de velocidade de recombinação de carga ( $k_{cr}$ ) e regeneração ( $k_{reg}$ ) e rendimentos quânticos de regeneração ( $\phi_{reg}$ ) para os compostos <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]. .....	112
Tabela F-1. Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos ligantes 1,10-fenantrolina, 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina, 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina.....	135
Tabela H-1. Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K.....	139
Tabela H-2. Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do composto <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K.....	140
Tabela H-3. Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do composto <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K.....	141
Tabela H-4. Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do composto <i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K.....	142
Tabela H-5. Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do composto <i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K.....	143
Tabela J-1. Máximos de absorção e absortividades molares dos ligantes R-phen em DMF. ....	145

## Lista de figuras

Figura 1. Matriz energética brasileira em 2005 [5]. A energia solar é englobada na categoria “Outras fontes renováveis”, juntamente com a energia eólica e das marés. ....	29
Figura 2. Representação esquemática de uma DSSC.....	31
Figura 3. Representação esquemática de alguns processos de transferência eletrônica que podem ocorrer em DSSCs e indicação das respectivas escalas de tempo [33-35]. ....	32
Figura 4. Estruturas dos corantes N3, N719, <i>Black dye</i> , C101 e Z907. ....	34
Figura 5. Estrutura geral de corantes <i>tris</i> -heterolépticos <i>cis</i> -[Ru(dcbH <sub>2</sub> )(L)(NCS) <sub>2</sub> ]. .	35
Figura 6. Etapas da rota <i>one-pot</i> para síntese de compostos <i>tris</i> -heterolépticos polipiridínicos de Ru(II) [18]. ....	36
Figura 7. Estrutura geral dos compostos <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]. ....	38
Figura 8. Representação esquemática da metodologia utilizada para avaliação da cinética de formação do intermediário [Ru(R-phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> . ....	48
Figura 9. Representação esquemática do aparato experimental utilizado para avaliação da segunda etapa da formação dos compostos <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]. ....	50
Figura 10. Representação esquemática das frações separadas utilizando a técnica de cromatografia líquida para avaliação da terceira etapa da formação dos compostos <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]. ....	52
Figura 11. Representação de um voltamograma cíclico para um processo reversível.....	53
Figura 12. Esquematização da metodologia utilizada para determinação da energia de <i>gap</i> e do potencial redox do estado excitado. ....	54

Figura 13. Representação de uma curva de densidade de corrente <i>versus</i> potencial.....	54
Figura 14. Primeira etapa da síntese <i>one-pot</i> proposta para formação dos compostos do tipo <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]. .....	59
Figura 15. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru(phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> . <i>Inset</i> : Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acomp}} = 383 \text{ nm}$ ). Condições: [Ru( <i>p</i> -cimeno)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (0,25 mmol L <sup>-1</sup> ) e 1,10-fenantrolina (2,5 mmol L <sup>-1</sup> ) em DMF, T = 288 K. ....	60
Figura 16. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário a) [Ru((MeO) <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> , b) [Ru(Me <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> , c) [Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> e d) [Ru(Cl <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> . <i>Insets</i> : Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acomp}} = 383 \text{ nm}$ ou $410 \text{ nm}$ ). Condições: [Ru( <i>p</i> -cimeno)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (0,25 mmol L <sup>-1</sup> ) e R-phen (2,5 mmol L <sup>-1</sup> ) em DMF, T = 288 K.....	60
Figura 17. a) Espectro de massa do intermediário [Ru(phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> . <i>Inset</i> : Distribuição isotópica experimental (—) e calculada (—) do Ru(phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> . Condições: [Ru( <i>p</i> -cimeno)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (5 mmol L <sup>-1</sup> ) e 1,10-fenantrolina (10 mmol L <sup>-1</sup> ) em DMF, aquecidos a 80°C por 2 h sob atmosfera de argônio. b) Estrutura cristalina de um intermediário do tipo [Ru(R-bpy)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> [81].....	61
Figura 18. Dependência dos valores de $k_{\text{obs}}$ em função da concentração de ligante [R-phen], R = MeO (●) , Me (●), Ph (●), H (●) ou Cl (●), T = 298 K.....	63
Figura 19. Relação entre o logaritmo das constantes de velocidade $k_{\text{obs}}$ e o logaritmo das concentrações de a) R-phen e b) [Ru( <i>p</i> -cimeno)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . T = 298 K. ....	64
Figura 20. Distribuição isotópica experimental (—) e calculada (—) do intermediário [Ru( <i>p</i> -cimeno)(DMF)Cl] <sup>+</sup> formado a partir da clivagem do [Ru( <i>p</i> -cimeno)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ao solubilizá-lo em DMF, T = 298 K. ....	65
Figura 21. Relação entre os valores dos logaritmos naturais das constantes $k$ e o inverso da temperatura para determinação dos valores das energias de ativação da reação de formação do [Ru(R-phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> , R = MeO (●) , Me (●), Ph (●), H (●) ou Cl (●).....	65



Figura 22. Energias de ativação determinadas para a formação do intermediário $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ em função da constante de Hammett $\sigma_p^+$ dos substituintes R.....	66
Figura 23. Mecanismo proposto para a formação do intermediário $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ .....	67
Figura 24. Segunda etapa da síntese <i>one-pot</i> proposta na literatura para formação dos compostos do tipo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ [81]. .....	68
Figura 25. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ . <i>Inset</i> : Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acom}} = 570 \text{ nm}$ ). Condições: $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e $\text{dcbH}_2$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF, $T = 413 \text{ K}$ . .....	69
Figura 26. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário a) <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ , b) <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ e c) <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ . <i>Insets</i> : Variação de absorbância em função do tempo. Condições: $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e $\text{dcbH}_2$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF, $T = 413 \text{ K}$ . .....	69
Figura 27. Dependência dos valores de $k_{\text{obs}}$ em função da proporção relativa entre o precursor $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ e o ligante $\text{dcbH}_2$ , $T = 413 \text{ K}$ . .....	70
Figura 28. Dependência dos valores de $k_{\text{obs}}$ em função da temperatura $T$ na formação dos intermediários <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ , $\text{R} = \text{Me}$ (●), $\text{Ph}$ (●), $\text{H}$ (●) ou $\text{Cl}$ (●). Condições: $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e $\text{dcbH}_2$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF. ....	71
Figura 29. Relação entre os valores de $\ln(k_{\text{obs}})$ e o inverso da temperatura para determinação dos valores das energias de ativação da reação de formação do $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ , $\text{R} = \text{Me}$ (●), $\text{Ph}$ (●), $\text{H}$ (●) ou $\text{Cl}$ (●). Condições: $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e $\text{dcbH}_2$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF. ....	72
Figura 30. Energias de ativação determinadas para a formação do intermediário <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ em função da constante de Hammett $\sigma_p^+$ dos substituintes R.....	73

Figura 31. Variação dos espectros de absorção na conversão do $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ na presença (—) e na ausência (---) do ligante $\text{dcbH}_2$ . Condições: $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e $\text{dcbH}_2$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF, $T = 413 \text{ K}$ .	74
Figura 32. Distribuição isotópica experimental (—) e calculada (—) do intermediário $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{DMF})\text{Cl}_2]\text{H}^+$ .	74
Figura 33. Dependência dos valores de $k_{\text{obs}}$ em função da temperatura $T$ na conversão do $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ na presença (●) e na ausência (●) do ligante $\text{dcbH}_2$ . Condições: $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e $\text{dcbH}_2$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF.	75
Figura 34. Dependência dos valores de $k_{\text{obs}}$ em função da temperatura $T$ na conversão do $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ na ausência do ligante $\text{dcbH}_2$ . $\text{R} = \text{Me}$ (●), $\text{Ph}$ (●), $\text{H}$ (●) ou $\text{Cl}$ (●). Condições: $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF.	76
Figura 35. Mecanismos propostos para a formação do intermediário $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ .	77
Figura 36. Terceira etapa da síntese <i>one-pot</i> proposta para formação dos compostos do tipo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ .	78
Figura 37. Estruturas dos possíveis isômeros de ligação dos compostos <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ .	78
Figura 38. Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ , $T = 413 \text{ K}$ . $t = 0 \text{ min}$ , $5 \text{ min}$ , $30 \text{ min}$ e $4 \text{ h}$ .	79
Figura 39. Variação dos espectros de absorção durante a última etapa da formação dos compostos <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ , $T = 413 \text{ K}$ . $t = 0 \text{ min}$ , $5 \text{ min}$ , $30 \text{ min}$ e $4 \text{ h}$ .	80
Figura 40. Variação de absorbância em função do tempo na conversão do intermediário <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ ao produto <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ ( $\lambda_{\text{acomp}} = 580 \text{ nm}$ ), $T = 413 \text{ K}$ .	81

Figura 41. Espectros de absorção normalizados das principais frações separadas por cromatografia líquida, correspondentes à formação dos isômeros de ligação do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ].	82
Figura 42. Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em função de diferentes tempos de reação, T = 413 K.	82
Figura 43. Variação da distribuição relativa do isômero de ligação –SCN do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em função de diferentes tempos e temperaturas de reação.	83
Figura 44. Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação –NCS/–SCN do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em função de diferentes tempos e temperaturas de reação.	84
Figura 45. Variação da distribuição relativa do isômero de ligação –SCN dos compostos <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em função dos diferentes substituintes R e dos tempos de reação.	85
Figura 46. Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação –NCS/–SCN dos compostos <i>cis</i> -[Ru(R-phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em função dos diferentes substituintes R e dos tempos de reação.	85
Figura 47. Espectro vibracional do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] e indicação dos principais modos vibracionais.	88
Figura 48. Espectro vibracional do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] e indicação dos principais modos vibracionais.	88
Figura 49. Espectros vibracionais dos compostos <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (—), <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (—) e <i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (—).	89
Figura 50. Espectros vibracionais dos compostos <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] (—), <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] (—), <i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] (—) e <i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] (—).	90

Figura 51. Espectro vibracional do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] sólido (—) e adsorvido em filme de TiO <sub>2</sub> (---).....	92
Figura 52. Espectros vibracionais dos compostos a) <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ], b) <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ], c) <i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] e d) <i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] sólidos (—) e adsorvidos em filme de TiO <sub>2</sub> (---).....	93
Figura 53. Modos de ligação dos grupos ácido carboxílico à superfície do TiO <sub>2</sub> [86]. .....	93
Figura 54. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K.....	95
Figura 55. Espectro de COSY <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H do composto <i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K. ....	95
Figura 56. Voltamogramas cíclico (—) e de pulso diferencial (---) do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em acetonitrila a 298 K ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; [TBAPF <sub>6</sub> ] = 0,1 mol L <sup>-1</sup> ). .....	97
Figura 57. Espectros eletrônicos dos compostos <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (—), <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (—), <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (—) e <i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (—) em DMF.....	99
Figura 58. Espectros eletrônicos dos compostos <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] (—), <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] (—), <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] (—), <i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] (—) e <i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] (—) em DMF. ....	99
Figura 59. Espectros de absorção de filme de TiO <sub>2</sub> sendo sensibilizado pelo corante <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]. A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h. ....	101

Figura 60. Espectros de absorção de filmes de TiO<sub>2</sub> sendo sensibilizados pelos corantes a) *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], b) *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], c) *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e d) *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h. .... 102

Figura 61. Espectros de emissão normalizados dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) em acetonitrila. λ<sub>exc</sub> = 500 nm; ν = 30 nm min<sup>-1</sup>, T = 298 K. .... 103

Figura 62. Diagrama de energia proposto para os compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e representação esquemática de alguns processos de transferência eletrônica que ocorrem em DSSCs: injeção de um elétron na banda de condução do TiO<sub>2</sub>, passagem pelo circuito externo, regeneração do corante oxidado e regeneração do par redox do mediador. .... 105

Figura 63. Curvas de corrente *versus* potencial obtidas para células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—). Mediador-LI. P<sub>irr</sub> = 100 mW cm<sup>-2</sup>. .... 106

Figura 64. Curvas de corrente *versus* potencial obtidas para células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—). Mediador-TBAI. P<sub>irr</sub> = 100 mW cm<sup>-2</sup>. .... 106

Figura 65. Espectros de ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—). Mediador-LI. .... 107

Figura 66. Espectros de ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos corantes  $cis$ -[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—),  $cis$ -[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—),  $cis$ -[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—),  $cis$ -[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—) e  $cis$ -[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—). Mediador-TBAI. .... 107

Figura 67. Constantes de velocidade de regeneração ( $k_{reg}$ ) em função da soma das constantes de Hammett determinadas para os corantes  $cis$ -[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (○),  $cis$ -[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (○),  $cis$ -[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (○) e  $cis$ -[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (○). .... 113

Figura A-1. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru((MeO)<sub>2</sub>-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup>. *Inset*: Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{acomp}$  = 383 nm). Condições: [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) e (MeO)<sub>2</sub>-phen (2,5 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, T = 288 K. .... 125

Figura A-2. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup>. *Inset*: Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{acomp}$  = 383 nm). Condições: [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) e Me<sub>2</sub>-phen (2,5 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, T = 288 K. .... 125

Figura A-3. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup>. *Inset*: Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{acomp}$  = 410 nm). Condições: [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) e Ph<sub>2</sub>-phen (2,5 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, T = 288 K. .... 126

Figura A-4. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru(Cl<sub>2</sub>-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup>. *Inset*: Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{acomp}$  = 383 nm). Condições: [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) e Cl<sub>2</sub>-phen (2,5 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, T = 288 K. .... 126

Figura B-1. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]. *Inset*: Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{acomp}$  = 560 nm). Condições: [Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) e dcbH<sub>2</sub> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, T = 413 K. .... 127

Figura B-2. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]. <i>Inset</i> : Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acomp}} = 560 \text{ nm}$ ). Condições: [Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) e dcbH <sub>2</sub> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em DMF, T = 413 K. ....	127
Figura B-3. Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru(Cl <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]. <i>Inset</i> : Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acomp}} = 575 \text{ nm}$ ). Condições: [Ru(Cl <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) e dcbH <sub>2</sub> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em DMF, T = 413 K. ....	128
Figura C-1. Variação dos espectros de absorção na conversão do [Ru(Me <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> na presença (—) e na ausência (---) do ligante dcbH <sub>2</sub> . Condições: [Ru(Me <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) e dcbH <sub>2</sub> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em DMF, T = 413 K.....	129
Figura C-2. Variação dos espectros de absorção na conversão do [Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> na presença (—) e na ausência (---) do ligante dcbH <sub>2</sub> . Condições: [Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) e dcbH <sub>2</sub> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em DMF, T = 413 K.....	129
Figura C-3. Variação dos espectros de absorção na conversão do [Ru(Cl <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> na presença (—) e na ausência (---) do ligante dcbH <sub>2</sub> . Condições: [Ru(Cl <sub>2</sub> -phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) e dcbH <sub>2</sub> (1,0 mmol L <sup>-1</sup> ) em DMF, T = 413 K.....	130
Figura D-1. Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto <i>cis</i> -[Ru((MeO) <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h.....	131
Figura D-2. Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h. ....	131
Figura D-3. Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto <i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h. ....	132
Figura D-4. Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto <i>cis</i> -[Ru(Cl <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h. ....	132

Figura E-1. Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em função de diferentes tempos de reação, T = 393 K.....	133
Figura E-2. Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em função de diferentes tempos de reação, T = 403 K.....	133
Figura E-3. Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em função de diferentes tempos de reação, T = 423 K.....	134
Figura F-1. Espectro vibracional do ligante dcbH <sub>2</sub> . .....	135
Figura F-2. Espectros vibracionais dos ligantes 1,10-fenantrolina (→), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (→), 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (→), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (→) e 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina (→). .....	136
Figura G-1. Espectro vibracional do composto <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] sólido (→) e adsorvido em filme de TiO <sub>2</sub> (→). .....	137
Figura G-2. Espectro vibracional do composto <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] sólido (→) e adsorvido em filme de TiO <sub>2</sub> (→). .....	137
Figura G-3. Espectro vibracional do composto <i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] sólido (→) e adsorvido em filme de TiO <sub>2</sub> (→). .....	138
Figura G-4. Espectro vibracional do composto <i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] sólido (→) e adsorvido em filme de TiO <sub>2</sub> (→). .....	138
Figura H-1. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K. ....	139
Figura H-2. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K. ....	140
Figura H-3. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto <i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] em DMF-d <sub>7</sub> . 500 MHz, T = 298 K. ....	141



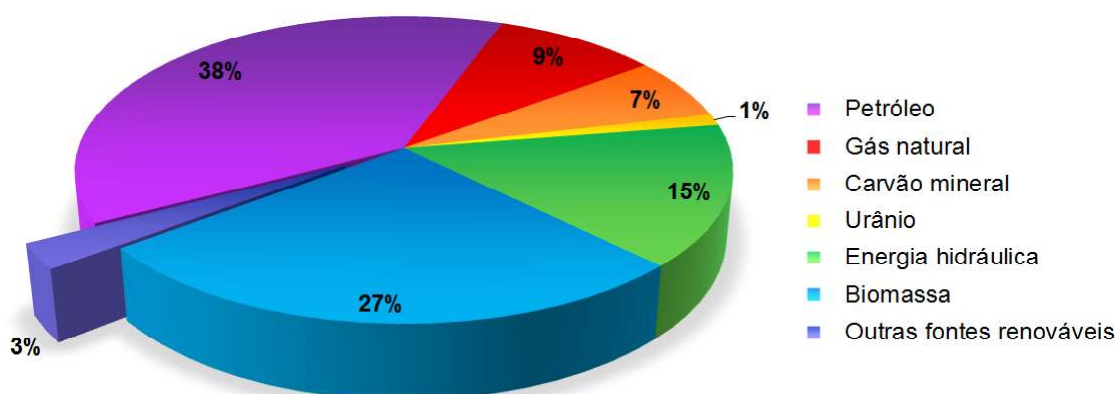
Figura H-4. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ em DMF- $\text{d}_7$ . 500 MHz, T = 298 K. ....	142
Figura H-5. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ em DMF- $\text{d}_7$ . 500 MHz, T = 298 K. ....	143
Figura I-1. Voltamogramas cíclicos dos compostos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (—), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_4\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (—), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (—) e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (—) em acetonitrila a 298 K. ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; $[\text{TBAPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). As linhas pontilhadas correspondem aos respectivos voltamogramas de pulso diferencial. Os sinais em +0.67 V correspondem ao par $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .....	144
Figura J-1. Espectros eletrônicos dos ligantes 1,10-fenantrolina (—), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (—), 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (—), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (—), 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina (—) e ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina (—) em DMF.....	145
Figura K-1. Espectros de absorção de filme de $\text{TiO}_2$ sendo sensibilizado pelo corante $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ . A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h. ....	146
Figura K-2. Espectros de absorção de filme de $\text{TiO}_2$ sendo sensibilizado pelo corante $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_4\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ . A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h. ....	146
Figura K-3. Espectros de absorção de filme de $\text{TiO}_2$ sendo sensibilizado pelo corante $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ . A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h. ....	147
Figura K-4. Espectros de absorção de filme de $\text{TiO}_2$ sendo sensibilizado pelo corante $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ . A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h. ....	147

# 1. Introdução

---

O consumo anual de energia no mundo atingiu  $5,5 \times 10^{20}$  J em 2010 [1] e é previsto que chegue a  $8,7 \times 10^{20}$  J até 2040 [2] como resultado do crescimento populacional e econômico. As principais fontes utilizadas para suprir as necessidades energéticas atuais da humanidade são combustíveis provenientes de fontes fósseis não-renováveis [3, 4], responsáveis por altas emissões de poluentes na atmosfera e diversos problemas ambientais associados. Assim, a busca por fontes de energia que sejam sustentáveis, limpas e seguras torna-se cada vez mais necessária para manter o estilo de vida atual e garantir o futuro das próximas gerações.

Em 2014, 19% de toda a energia consumida no mundo foi proveniente de fontes renováveis como biomassa, hidráulica, eólica, geotérmica e solar [4]. A energia solar corresponde a apenas 2% dessa fração [2]; entretanto, é a fonte renovável que apresenta maior crescimento, em média 8% por ano [4]. No Brasil, embora aproximadamente 45% da matriz energética seja composta por fontes renováveis, Figura 1, sendo o terceiro país no mundo com maior geração de energia renovável, o aproveitamento da energia solar ainda é inexpressivo [2, 4, 5].



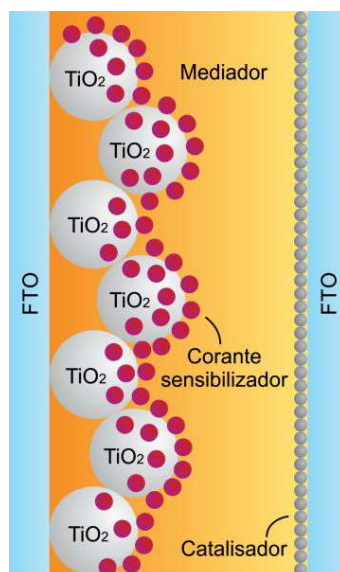
**Figura 1.** Matriz energética brasileira em 2005 [5]. A energia solar é englobada na categoria “Outras fontes renováveis”, juntamente com a energia eólica e das marés.

O aproveitamento de energia solar é extremamente atraente devido ao seu baixo impacto ambiental, grande oferta de energia (com um fluxo de  $4,3 \times 10^{20}$  J em apenas uma hora [1]) e possibilidade de geração e uso em áreas remotas, suprimindo milhares de vezes a necessidade apresentada pelo consumo atual de energia. Projeta-se que seja possível suprir as necessidades humanas de energia até 2050 cobrindo apenas 0,16% da superfície seca da Terra com dispositivos solares que tenham 10% de eficiência [6, 7].

A energia solar pode ser aproveitada por duas estratégias principais. A primeira consiste no seu armazenamento em ligações químicas, assim como ocorre nos organismos fotossintéticos [8-13]. A segunda estratégia é a conversão direta em eletricidade. Nessa abordagem, o uso de células fotovoltaicas para utilizar essa abundante fonte de energia é crescente. Atualmente, dispositivos fotovoltaicos de junção de estado sólido, geralmente construídos de silício cristalino ou amorfo, são os mais difundidos para conversão de energia solar, principalmente devido à experiência e disponibilidade de material gerada pela indústria de semicondutores [14]. Entretanto, o custo de produção desses dispositivos ainda é muito alto para ser competitivo com a energia fóssil [4]. Muitos outros sistemas e materiais foram desenvolvidos buscando reduzir os custos e aumentar a eficiência; dentre eles destacam-se as células solares sensibilizadas por corante (DSSCs – *Dye-Sensitized Solar Cells*) [15-21].

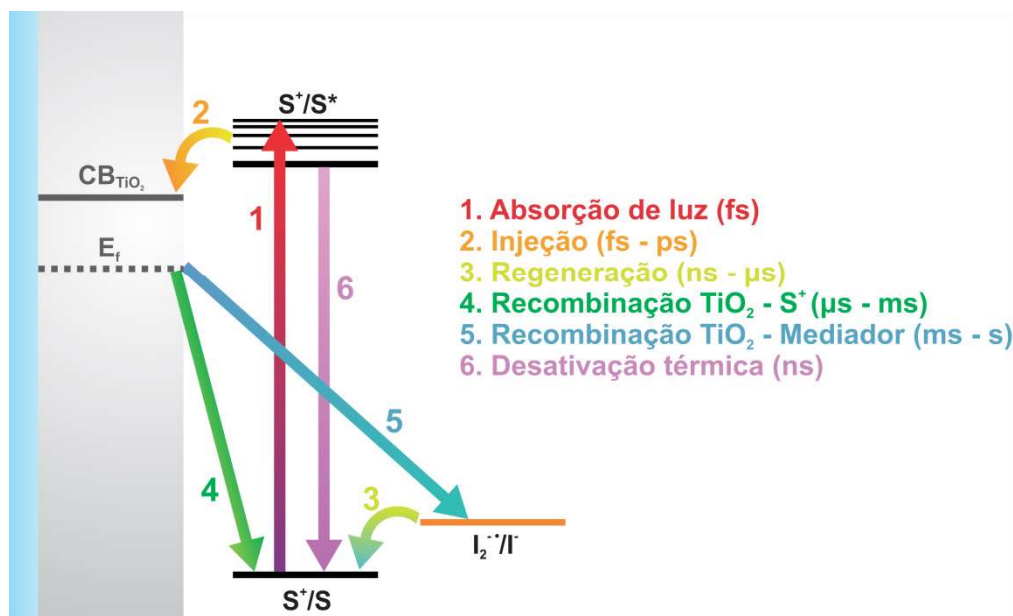
DSSCs são dispositivos capazes de converter a energia solar em energia elétrica a partir de processos químicos regenerativos. Elas são baseadas na funcionalização de um filme de óxido metálico mesoporoso e nanocristalino por uma monocamada de corante adsorvido à sua superfície, capaz de absorver luz visível e, a partir do seu estado excitado, injetar elétrons na banda de condução do óxido semiconductor, criando um estado de separação de cargas [17]. Os materiais empregados em sua construção são comuns e baratos e os procedimentos não exigem ambientes controlados, o que pode reduzir os custos de produção [7]. O uso de novos nanomateriais permite a fabricação de dispositivos com propriedades interessantes, como transparência, possibilidade de ter cores diferentes e de uso de substratos flexíveis. Além disso, o desempenho dos dispositivos não apresenta forte dependência com a temperatura ou com o ângulo de incidência de luz, o que torna as DSSCs uma tecnologia promissora [14, 22].

Os dispositivos são compostos por um fotoanodo sensibilizado por corante, um contra-eletrodo e um mediador que contém um par redox, Figura 2. O fotoanodo consiste em um vidro condutor (FTO) recoberto pelo filme mesoporoso nanocristalino de óxido metálico, usualmente dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). O  $\text{TiO}_2$ , por ser branco, não absorve luz visível, sendo necessária a sua funcionalização por uma monocamada de um corante sensibilizador que absorva intensamente a luz visível e, portanto, capte a luz solar. O processo de conversão de energia solar em elétrica inicia-se com a absorção de luz no fotoanodo pelo corante, que é levado ao seu estado excitado e injeta um elétron na banda de condução do óxido semiconductor. O elétron injetado na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  percola pelo filme até atingir a superfície do vidro condutor e ser levado ao circuito externo. Após a injeção, o corante encontra-se oxidado e sua regeneração ocorre pela doação de um elétron pela espécie reduzida do par redox do mediador, constituído geralmente por uma solução de  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  em nitrilas. Por sua vez, a espécie do par redox do mediador que foi oxidada difunde-se e é reduzida no contra-eletrodo com o auxílio de um catalisador, geralmente Pt, onde há o fechamento do circuito por meio do fluxo de elétrons em um circuito externo, voltando ao seu estado original [6, 23-25].



**Figura 2.** Representação esquemática de uma DSSC.

O desempenho das DSSCs pode ser compreendido em termos da competição cinética entre os vários processos redox envolvidos na conversão de luz em eletricidade [23, 24]. A injeção do elétron pelo corante excitado no  $\text{TiO}_2$  após a absorção de luz é ultrarrápida e ocorre na faixa de femtosegundos a picossegundos. A injeção compete com o decaimento do estado excitado do corante por desativação térmica ou eventualmente por luminescência ou supressão [23, 24]. A redução do corante oxidado pelo par redox do mediador é denominada regeneração e esse processo compete diretamente com a redução do corante oxidado pelo elétron que foi injetado no  $\text{TiO}_2$ . Durante a percolação, os elétrons injetados no  $\text{TiO}_2$  também podem ser transferidos de volta para as espécies oxidadas do mediador. Dessa maneira, a fotocorrente medida dos dispositivos é resultado do balanço entre os fluxos de elétrons. Em dispositivos eficientes, os processos de recombinação devem ser algumas ordens de magnitude mais lentos do que os processos de regeneração e transporte eletrônico no semicondutor. A dinâmica desses processos de transferência eletrônica é dependente de cada um dos componentes da DSSCs: a composição do mediador [26-28], a natureza do semicondutor [29] e a estrutura do corante [30-33].



**Figura 3.** Representação esquemática de alguns processos de transferência eletrônica que podem ocorrer em DSSCs e indicação das respectivas escalas de tempo [33-35].

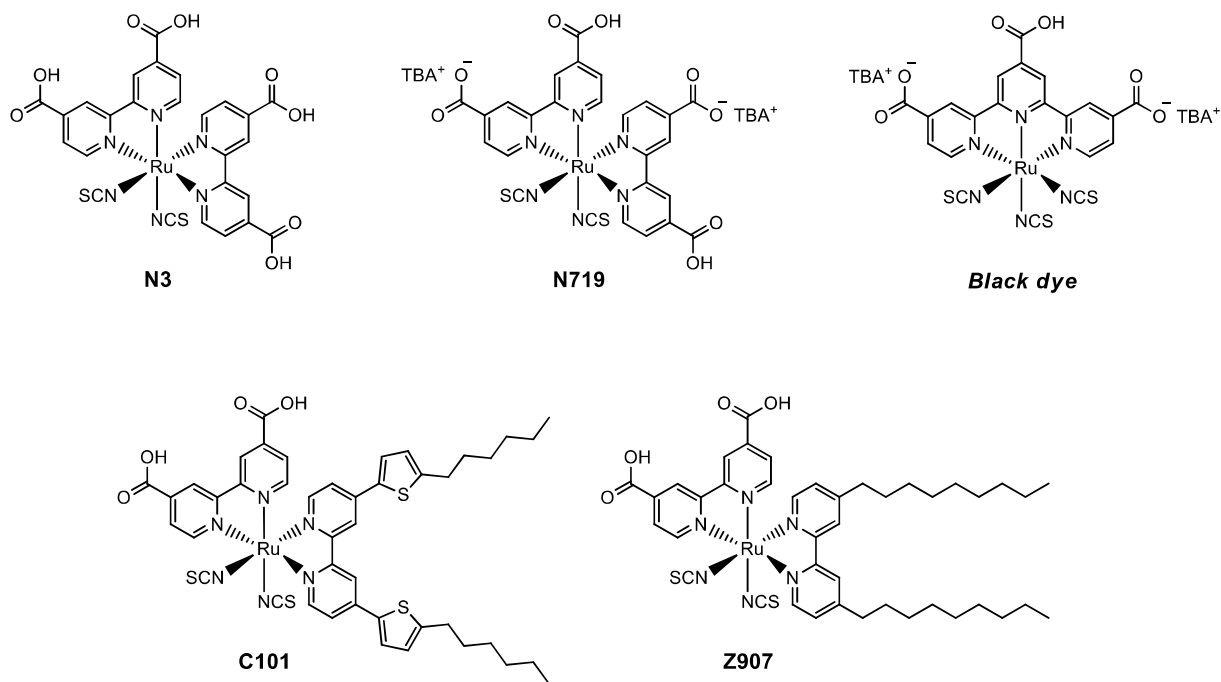
Além da influência nos processos cinéticos, a estrutura do corante sensibilizador deve atender a diversos requisitos para que seja útil em uma DSSC. O corante deve ser capaz de se adsorver fortemente ao semicondutor e apresentar intensa absorção de luz e em ampla faixa na região visível. O potencial redox do estado excitado deve ser negativo o suficiente para que haja a injeção de um elétron na banda de condução do semicondutor e o potencial redox do estado fundamental deve ser positivo o suficiente para que a regeneração do corante oxidado pelo par redox seja efetiva [36]. Por todas essas razões, o *design* do corante é focado para atender aos requisitos estruturais, fotofísicos e eletroquímicos para sua aplicação em DSSCs eficientes [1, 36].

Diversas classes de corantes vêm sendo investigadas buscando propriedades ótimas para o uso em DSSCs, como as porfirinas e ftalocianinas [37-39], corantes orgânicos [40-43], corantes naturais [44-46], perovskitas [47] e compostos de coordenação de Re(I) [48, 49], Os(II) [50], Pt(II) [51, 52] e Cu(I) [53]. Uma das classes de corantes de maior destaque é a de compostos de coordenação polipiridínicos de Ru(II) pois esses compostos possuem uma combinação de propriedades interessantes para conversão de energia: absorvem bem a radiação visível do espectro ou infravermelho próximo [24, 54, 55], possuem estados excitados com tempos de vida relativamente longos [56] e estão sujeitos a

processos redox reversíveis, tanto no estado fundamental quanto no estado excitado [16, 25].

A primeira DSSC que apresentou eficiência de conversão de luz em eletricidade superior a 10% empregou como sensibilizador o corante N3, *cis*-[Ru(dcbH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], dcbH<sub>2</sub> = ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, Figura 4, sendo que esse composto foi por muitos anos o que mostrou melhor desempenho nesta função [16, 57]. A estrutura molecular do N3 é bastante apropriada para ser utilizada em DSSCs. Nela, está presente o dcbH<sub>2</sub>, que é responsável pela adsorção química do corante à superfície do semicondutor e permite um bom acoplamento eletrônico entre o estado excitado do corante e a banda de condução do óxido [7, 58]. Os dois ligantes isotiocianato promovem a estabilização dos orbitais t<sub>2g</sub> do metal, resultando em um ajuste fino dos níveis de energia do composto. Eles também estabilizam o buraco gerado no metal após a injeção de um elétron na banda de condução [59, 60]. O tiocianato é um ligante ambidentado, podendo se ligar ao metal tanto pelo átomo de nitrogênio quanto pelo de enxofre. O isômero isotiocianato, coordenado ao metal pelo átomo de nitrogênio, é preferível e mostra os melhores resultados, pois a interação entre o par redox do mediador e o átomo de enxofre, considerado mole, no extremo do ligante, é mais eficiente, promovendo uma melhor transferência eletrônica no processo de regeneração do corante e conseqüentemente acarreta em melhores rendimentos para as DSSCs [59-62].

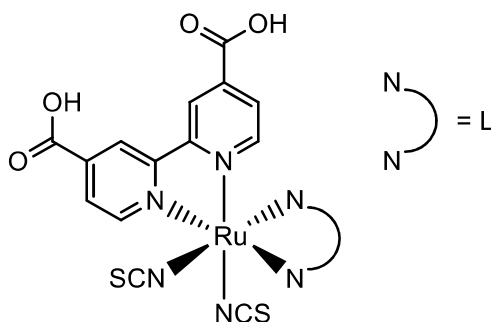
Outros complexos polipiridínicos de rutênio também se destacam. O N719, Figura 4, que é o análogo do N3 com um ácido carboxílico de cada dcbH<sub>2</sub> desprotonado, apresentou maior eficiência que o N3, mostrando que o grau de protonação dos ligantes possui influência direta nas absorvidades molares, espectro de absorção, rendimentos quânticos, tempos de vida dos estados excitados e propriedades redox dos complexos [63]. O N749, *mer*-[Ru(tctpy)(NCS)<sub>3</sub>], tctpy = ácido-4,4',4''-tricarboxílico-2,2',2''-terpiridina, conhecido como *black-dye*, apresentou eficiência de 11,1% [59]. O corante C101 apresenta intensa captação de luz devido à cadeia π-conjugada estendida e alta eficiência [64]. O substituinte hidrofóbico do corante Z907 levou a dispositivos de alta eficiência e estabilidade [18].



**Figura 4.** Estruturas dos corantes N3, N719, *Black dye*, C101 e Z907.

Devido aos seus desempenhos, esses compostos podem ser utilizados como modelos para o desenvolvimento de novos corantes, com a possibilidade de modular as propriedades dos compostos apenas pela substituição de um dos grupos  $\text{dcbH}_2$  do N3, por exemplo, por algum outro ligante polipiridínico (L), Figura 5 [7]. Corantes *tris*-heterolépticos de rutênio foram extensivamente desenvolvidos na última década, principalmente aqueles baseados em ligantes derivados da 2,2'-bipiridina, devido à sua alta eficiência, excelente estabilidade química e intensas absorções pela existência de transições eletrônicas de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT – *Metal-to-Ligand Charge Transfer*), que levam a estados excitados com energias favoráveis para injeção de cargas [24, 55]. Entretanto, perante o número de publicações nas quais novos corantes foram desenvolvidos, poucos corantes superaram a eficiência do N3 [64, 65].



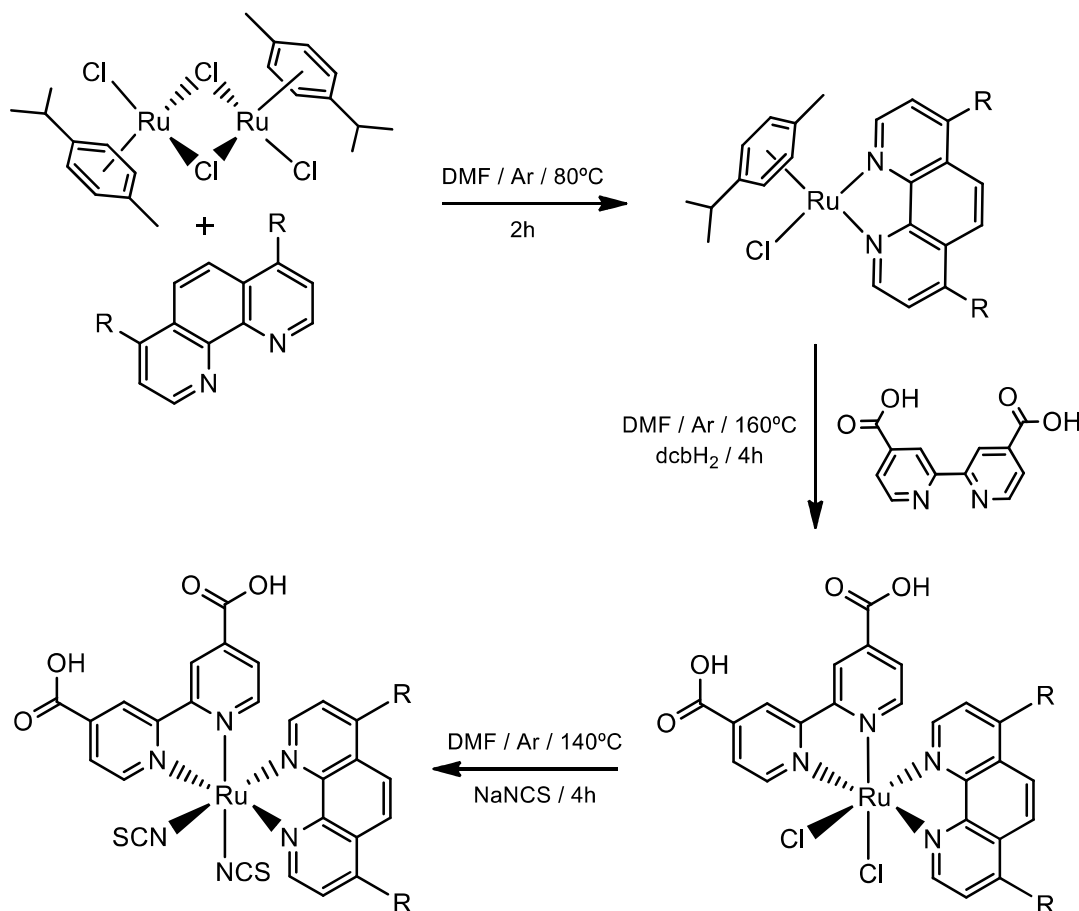


**Figura 5.** Estrutura geral de corantes *tris*-heterolépticos  $cis$ -[Ru(dcbH<sub>2</sub>)(L)(NCS)<sub>2</sub>].

Em contraste, o uso da 1,10-fenantrolina e seus derivados como ligantes auxiliares em compostos *tris*-heterolépticos de rutênio foi investigado mais recentemente [54, 65-72]. As similaridades desses ligantes com a 2,2'-bipiridina e a vantagem de possuírem uma estrutura  $\pi$ -conjugada mais extensa fornece a eles um grande potencial para serem utilizados como ligantes auxiliares [66]. O primeiro composto desenvolvido para DSSCs contendo a 1,10-fenantrolina como ligante auxiliar demonstrou o potencial dessa nova classe de sensibilizadores. Entretanto, os dispositivos não exibiram desempenho superior ao N3 [67]. A inserção de diferentes substituintes em algumas posições do anel da fenantrolina pode tanto aumentar quanto reduzir o desempenho dos dispositivos e isso pode ser atribuído à dinâmica de recombinação interfacial e ao alinhamento dos níveis de energia dos compostos [33, 54, 72]. Devido aos resultados promissores desses compostos quando aplicados em DSSCs, torna-se interessante uma maior investigação de novos corantes dessa classe e suas propriedades.

Compostos *tris*-heterolépticos polipiridínicos de rutênio, assim como compostos similares, apresentam alta estabilidade e flexibilidade sintética, com uma vasta gama de ligantes mono, bi, tri e tetradentados que podem ser trocados sequencialmente. Esses compostos foram alvo de desenvolvimento de várias metodologias sintéticas, baseadas na introdução sequencial dos ligantes desejados pela substituição dos ligantes iniciais [1]. A síntese desses compostos pode ser realizada de maneira relativamente simples por uma rota *one-pot* descrita na literatura pela primeira vez em 2003 [18]. Nesse tipo de síntese todas as etapas são realizadas no mesmo balão de reação e não há necessidade de etapas intermediárias de separação e purificação, resultando geralmente em altos rendimentos do produto de interesse

(superiores a 40%). Essa rota é baseada na coordenação sequencial dos ligantes ao precursor  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  em três etapas, Figura 6 [18, 67, 69, 71].



**Figura 6.** Etapas da rota *one-pot* para síntese de compostos *tris*-heterolépticos polipiridínicos de Ru(II) [18].

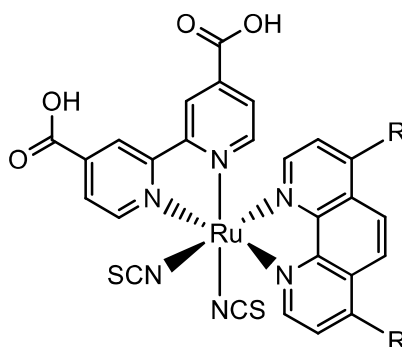
Contudo, por mais que essa rota sintética seja amplamente utilizada desde seu desenvolvimento e tenha trazido muitas melhorias em relação às rotas anteriormente utilizadas, como a redução de etapas e de subprodutos [1], a cinética de formação de compostos *tris*-heterolépticos de Ru(II) por essa metodologia ainda não foi relatada na literatura, o que leva a questionamentos sobre qual o efeito dos diferentes ligantes polipiridínicos nas constantes de velocidade das reações e no favorecimento da formação de cada um dos isômeros de ligação na última etapa. A determinação de tais informações é um passo importante para a otimização das condições sintéticas e compreensão das propriedades dos compostos formados [18].

O presente trabalho insere-se nesse contexto e investigou a cinética de formação de compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) baseados em ligantes derivados da 1,10-fenantrolina, correlacionando a influência do efeito doador ou aceptor de elétrons dos substituintes da fenantrolina com os parâmetros cinéticos observados e a distribuição de isômeros de ligação. Além disso, os compostos do tipo *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] e *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] foram sintetizados e suas propriedades químicas, espectroscópicas e eletroquímicas relacionadas com a natureza do substituinte R. Os compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] foram avaliados na conversão de energia solar em elétrica.

## 2. Objetivos

---

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a cinética de formação dos compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], R = H, Me<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>, MeO<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub> nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina, Figura 7, visando estabelecer relações entre o efeito doador ou aceptor de elétrons do grupo R com os parâmetros cinéticos determinados para cada etapa de formação dos compostos, de maneira a avaliar a influência da natureza do substituinte na velocidade das reações e no favorecimento da formação de cada um dos isômeros de ligação. Também foi objetivo do trabalho a investigação sobre aspectos mecanísticos de cada uma das etapas.



**Figura 7.** Estrutura geral dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

Outro objetivo deste trabalho foi a síntese, caracterização e avaliação do comportamento químico, eletroquímico e fotoeletroquímico dos compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], R = H, Me<sub>2</sub>, Me<sub>4</sub>, Ph<sub>2</sub> e cbz<sub>2</sub>, preparados para atuar como sensibilizadores em células solares sensibilizadas por corante.

## 3. Metodologia

---

### 3.1. Aparelhagens e técnicas experimentais

#### 3.1.1. Análise elementar

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos preparados foram obtidos em um analisador elementar Flash EA 1112 (Thermo Scientific) da Central Experimental Multiusuário da UFABC.

#### 3.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN), RMN  $^1\text{H}$  e COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  dos compostos preparados foram realizadas em um espectrômetro Bruker DRX-500 Avance (500,13 MHz) a 298 K utilizando N,N'-dimetilformamida- $\text{d}_7$  (DMF- $\text{d}_7$ ; Cambridge, 99,5%) como solvente, obtidas pela Central Analítica do Instituto de Química da USP / São Paulo. Os picos de DMF residuais foram utilizados como padrão interno.

### 3.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos compostos sintetizados e filmes de TiO<sub>2</sub> sensibilizados foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer Spectrum Two L160000A, empregando-se acessório de reflectância total atenuada (ATR - *Attenuated Total Reflectance*), com varredura de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

### 3.1.4. Espectrometria de massa

Os espectros de massa foram obtidos usando um espectrômetro de massas Agilent 6130 quadrupolo, que está acoplado a um sistema de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) Agilent 1260 Infinity, utilizando como solvente uma mistura de 90% acetonitrila (Merck, Lichrosolv) / 10% água (0,1% ácido trifluoracético; Vetec, 99,8% UV-HPLC).

### 3.1.5. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos em cubetas de quartzo fundido de 1,000 cm usando um espectrofotômetro modelo 8453 da Agilent. O equipamento realiza varreduras de 190 a 1100 nm utilizando um arranjo de diodos. Para os experimentos cinéticos, foi utilizado um peltier Agilent 89090A para termostatar e agitar magneticamente as amostras. Este peltier permite que a amostra seja termostatizada de 10°C abaixo da temperatura ambiente até 80°C.

### 3.1.6. Espectroscopia de emissão

Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos em uma cubeta de quartzo com 4 faces polidas e de 1,000 cm de caminho óptico no espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian que utiliza uma lâmpada de xenônio como fonte de radiação, realiza varreduras de 190 a 1100 nm tanto para a excitação como para a emissão e a velocidade de varredura pode ser ajustada entre 0,01 a 24000 nm min<sup>-1</sup>. As fendas desse espectrofluorímetro foram variadas para que a resolução obtida fosse de 20 nm. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente em acetonitrila após purgar as amostras com argônio por 5 minutos.

### 3.1.7. Voltametria cíclica e de pulso diferencial

As características eletroquímicas dos compostos preparados foram avaliadas por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, utilizando um potenciostato/galvanostato  $\mu$ autolab tipo III, usando um arranjo composto por um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (Metrohm), um eletrodo auxiliar de platina (Metrohm) e um fio de prata como eletrodo de pseudo-referência. Os compostos foram dissolvidos em acetonitrila ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e hexafluorofosfato de tetrabutílamônio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; TBAPF<sub>6</sub>; Fluka,  $\geq 99,0\%$ ) foi utilizado como eletrólito suporte. O par ferroceno/ferrocínio (Fc/Fc<sup>+</sup>; Aldrich, 98%) foi utilizado como padrão interno ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ). As soluções foram previamente purgadas com argônio por 10 minutos e durante a realização da medida o fluxo de argônio foi mantido sobre a solução em análise. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Todos os potenciais são reportados *versus* o eletrodo normal de hidrogênio (NHE), utilizando  $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0,67 \text{ vs. NHE}$  a 298 K [73, 74].

### 3.1.8. Perfilometria

As espessuras dos filmes de TiO<sub>2</sub> preparados foram avaliadas por um perfilômetro da KLA Tencor – modelo P7. Este equipamento é capaz de realizar medidas de espessura da ordem de nanômetros até décimos de milímetros.

### 3.1.9. Preparação de filmes de TiO<sub>2</sub>

Os filmes de TiO<sub>2</sub> para montagem das células solares e realização das medidas fotoeletroquímicas foram preparados seguindo um dos procedimentos descritos na literatura com pequenas modificações [75]. Placas de vidro condutor (FTO) de 3,2 mm de espessura (Aldrich,  $8 \Omega/\square$ ) foram lavadas e uma pasta transparente de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase (18NR-T, Dyesol) foi depositada em *spots* ( $0,196 \text{ cm}^2$ ) utilizando a técnica de *screen-printing* na superfície condutora do vidro e aquecida a 125°C por 6 minutos. Esse procedimento foi repetido três vezes. Após a deposição, a sinterização da partícula foi realizada aquecendo-se os filmes de TiO<sub>2</sub> por 5 minutos a 325°C, 5 minutos a 375°C, 15 minutos a 450°C e 15 minutos a 500°C. Foram obtidos filmes com  $10,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$  de espessura.



### 3.1.10. Células solares sensibilizadas por corante

As DSSCs foram preparadas baseadas nos procedimentos descritos na literatura [71, 75] em um arranjo tipo sanduíche, Figura 2. Os eletrodos de TiO<sub>2</sub> preparados foram sensibilizados a partir da imersão em soluções etanólicas (Merck, Lichrosolv) dos corantes (~0.3 mmol L<sup>-1</sup>) por 24 h. Os contra-eletrodos foram preparados pela deposição de uma camada de ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; Acros, 99,9%) em isopropanol (Synth, 99,5%) no lado condutor de um FTO, seguida pelo aquecimento a 450°C por 30 minutos. As células solares foram seladas utilizando um filme polimérico (Surlyn, 30 µm, Dyesol) entre os fotoanodos e os contra-eletrodos, aquecido a 110°C utilizando um equipamento de selagem desenvolvido no laboratório. O mediador, responsável pela regeneração do corante oxidado e também pelo fechamento do circuito elétrico, foi inserido entre os eletrodos por buracos furados nos contra-eletrodos com uma broca diamantada. Foram preparados dois mediadores para os experimentos. O primeiro, mediador-LI, é baseado em líquido iônico e foi preparado dissolvendo-se iodo (38 mg, 0,15 mmol; Sigma-Aldrich, ≥99,8%), tiocianato de guanidínio (59 mg, 0,50 mmol; Sigma-Aldrich, ≥97%), 4-*terc*-butilpiridina (0,38 mL, 2,5 mmol; Aldrich, 96%) e iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio (0,80 g, 3,0 mmol; Aldrich, 98%) em uma mistura 85:15 de acetonitrila:valeronitrila (Aldrich, 99,5%), sendo obtidos 5 mL de solução. O segundo, mediador-TBAI, é baseado em iodeto de tetrabutilamônio, TBAI, e foi preparado dissolvendo-se iodo (32 mg, 0,13 mmol) e TBAI (462 mg, 1,3 mmol; Aldrich, 98%) em 5 mL de acetonitrila.

### 3.1.11. Curvas de densidade de corrente versus potencial

O desempenho das DSSCs preparadas com os compostos obtidos para serem utilizados como sensibilizadores foi avaliado através de parâmetros fotoeletroquímicos como densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ , *Short-Circuit current density*), potencial de circuito aberto ( $V_{OC}$ , *Open-Circuit potential*) e eficiência global ( $\eta$ ), que foram determinados pelos gráficos de densidade de corrente versus potencial frente à irradiação solar simulada. Para a realização deste experimento foi utilizado um simulador solar da Newport modelo 96000 com um filtro adequado para simular a luz solar com espectro A.M. 1,5G. A intensidade de luz na amostra foi ajustada em torno de 100 mW cm<sup>-2</sup>, medida com um *powermeter* da Newport

modelo 842-PE acoplado a um detector de intensidade luminosa 818-P-001-12. As curvas de densidade de corrente *versus* potencial foram determinadas pela aplicação de potencial do zero até o de circuito aberto e leitura da corrente correspondente a cada potencial aplicado usando uma fonte de potência da Keithley, modelo 2410. Os valores apresentados para as medidas fotoeletroquímicas são a média de pelo menos 5 experimentos distintos.

### 3.1.12. Espectro de ação de fotocorrente

O desempenho de conversão de luz em eletricidade dos compostos preparados foi avaliado também pelo seu espectro de ação de fotocorrente. Os espectros de ação de fotocorrente foram determinados em um sistema que possui uma fonte de xenônio de 300 W que é direcionada a um monocromador Czerny-Turner da Newport modelo Cornerstone 260 equipado com um sistema de filtros para eliminar os efeitos de segunda-ordem do monocromador. O feixe *quasi*-monocromático obtido é então dividido em um *beamsplitter* de maneira que metade da intensidade luminosa incide na amostra e a outra metade em um detector 818-UV que é conectado a um medidor de potencia virtual modelo 841-p-USB. A fotocorrente da amostra foi registrada em uma fonte de potência da Keithley modelo 2410.

## 3.2. Síntese e purificação dos compostos

### 3.2.1. Síntese do ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina (dcbH<sub>2</sub>)

O composto dcbH<sub>2</sub> foi sintetizado com pequenas modificações no procedimento descrito na literatura [76]. Inicialmente, 3,23 g (17,55 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Aldrich, 99%) foram lentamente adicionados a uma solução de 11,80 g (39,6 mmol) de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Synth, 99,5%) em 45 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (Sigma-Aldrich, 97%) e a mistura foi agitada por 30 minutos em um banho de gelo. À solução resultante foram adicionados 410 mL de água deionizada gelada e o precipitado foi filtrado e lavado com água. O sólido resultante foi filtrado e dissolvido em água com adição de NaOH 10% (Sigma-Aldrich, >98%) até pH 10. O produto final foi precipitado pela adição de HCl (2,0 mol L<sup>-1</sup>; Synth, 36,5%) à solução até alcançar pH 2 e o sólido branco resultante foi coletado, lavado com água e seco em

dessecador. Rendimento = 93%. *Anal.* Calc. para  $C_{12}H_8N_2O_4$ : C, 59,02; H, 3,30; N, 11,47%. Obtido: C, 58,21; H, 3,45; N, 11,09%.

### 3.2.2. Síntese do 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina (cbz<sub>2</sub>-phen)

O composto foi preparado e cedido pelo aluno de doutorado Luiz Duarte Ramos, orientado pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karina Passalacqua Morelli Frin (UFABC), com algumas modificações no procedimento descrito na literatura [65, 77-80]. Em um balão de fundo redondo, carbazol (Aldrich, ≥95%) e *tert*-butóxido de potássio (Aldrich, ≥98%) foram adicionados (1:1) a tetraidrofurano (THF; Synth, 99,0%) seco, sob atmosfera de argônio, e a mistura foi aquecida até temperatura de refluxo. Após 1 h, foi adicionado 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina (Aldrich, 97%) e o refluxo foi mantido por 24 h. A reação foi finalizada com a adição de água e a fração de interesse foi extraída com tolueno (Synth, 99,5%). As fases orgânicas foram secas com sulfato de sódio anidro (Vetec, 99,0%) e o solvente foi rotaevaporado. A purificação foi realizada por cromatografia líquida, utilizando sílica (Sigma-Aldrich, ≥98%) como fase estacionária e uma mistura tolueno:acetato de etila (Synth, 99,5%) em um gradiente de 9:1 a 6:4 foi utilizada como eluente. A fração de interesse foi coletada, o solvente foi rotaevaporado e o sólido foi recristalizado com metanol (Synth, 99,8%). Rendimento = 55%. *Anal.* Calc. para  $C_{36}H_{24}N_4$ : C, 84,35; H, 4,75; N, 10,93%. Obtido: C, 84,55; H, 4,55; N, 10,76 %.

### 3.2.3. Síntese dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]

Os compostos *tris*-heterolépticos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] foram sintetizados com algumas modificações no procedimento descrito na literatura [71]. O dímero [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Strem, 98%) foi dissolvido em dimetilformamida (DMF; Synth, 99,8%) e dois equivalentes de R-phen, R = H, Me<sub>2</sub>, Me<sub>4</sub> ou Ph<sub>2</sub> (phen: Strem, 99%; Me<sub>2</sub>-phen: Alfa Aesar, 98%; Ph<sub>2</sub>-phen: Vetec, 99%; (MeO<sub>2</sub>)-phen: Aldrich, 97%; Cl<sub>2</sub>-phen: E-novation, 97%), foram adicionados. A mistura foi aquecida a 80°C por 2 h, sob atmosfera inerte. Após esse período, dois equivalentes de dcbH<sub>2</sub> foram adicionados e a temperatura foi aumentada para 160°C. A mistura foi mantida nessa temperatura por mais 4h para que a síntese se completasse. Após esse período, o solvente foi rotaevaporado, adicionou-se 50 mL de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> para precipitar um sólido e a mistura foi deixada sob agitação durante a noite. A mistura foi filtrada, o

sólido foi lavado com HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup>, água destilada, éter etílico (Synth, 98,0%) e seco em estufa a vácuo. Todas as reações foram monitoradas pelos espectros de absorção. Dessa maneira, foram preparados os compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (Rendimento = 68%. *Anal. Calc.* para C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Ru: C, 44,32; H, 3,41; N, 8,61%. Obtido: C, 44,10; H, 3,58; N, 8,73%), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (Rendimento = 74%. *Anal. Calc.* para C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Ru: C, 46,03; H, 3,86; N, 8,26%. Obtido: C, 45,31; H, 3,13; N, 8,24%), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (Rendimento = 70%. *Anal. Calc.* para C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Ru: C, 48,84; H, 4,10; N, 8,14%. Obtido: C, 49,82; H, 4,12; N, 8,37%) e *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (Rendimento = 95%. *Anal. Calc.* para C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Ru: C, 53,87; H, 3,77; N, 6,98%. Obtido: C, 53,42; H, 3,40; N, 7,19%).

### 3.2.4. Síntese dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]

Os compostos *tris*-heterolépticos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] foram sintetizados com algumas modificações no procedimento descrito na literatura [71, 72]. O dímero [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> foi dissolvido em DMF e dois equivalentes de R-phen (R = H, Me<sub>2</sub>, Me<sub>4</sub>, Ph<sub>2</sub> e cbz<sub>2</sub>) foram adicionados. A mistura foi mantida a 80°C por 2 h, sob atmosfera inerte. Em seguida, dois equivalentes de dcbH<sub>2</sub> foram adicionados e a temperatura foi aumentada para 160°C. A mistura foi mantida nessa temperatura por 4 h. Após esse período, NaNCS (10 vezes em excesso; Merck, 98,5%) foi adicionado à mistura, a temperatura foi reduzida para 140°C e mantida nessas condições por 4 h para que a síntese se completasse. Todas as reações foram monitoradas pelos espectros de absorção. Para obter compostos puros, o solvente foi rotaevaporado até eliminar quase todo o solvente e 50 mL de água foram adicionados. O sólido resultante foi filtrado, lavado com água e dissolvido em uma solução metanólica de hidróxido de tetrabutylamônio (Acros, 1 mol L<sup>-1</sup>). A mistura foi centrifugada para remover partículas residuais e aplicada em uma coluna de cromatografia líquida contendo Sephadex LH-20 (GE Healthcare) como fase estacionária e metanol foi utilizado como fase móvel. A fração pura foi concentrada, precipitada pela adição de HNO<sub>3</sub> (0,25 mol L<sup>-1</sup>; Sigma-Aldrich, 65%) e filtrada. O sólido foi lavado com água destilada, éter etílico e seco em estufa a vácuo. Dessa maneira, foram preparados os compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (Rendimento = 44%. *Anal. Calc.* para C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>RuS<sub>2</sub>: C, 44,89; H, 3,19; N, 12,08%; Obtido: C, 44,14; H, 3,08; N, 11,47%), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (Rendimento = 65%.

*Anal.* Calc. para  $C_{28}H_{26}N_6O_7RuS_2$ : C, 48,71; H, 4,04; N, 11,47%. Obtido: C, 46,47; H, 3,62; N, 11,61%), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (Rendimento = 51%. *Anal.* Calc. para  $C_{30}H_{30}N_6O_7RuS_2$ : C, 47,93; H, 4,02; N, 11,18. Obtido: C, 48,71; H, 4,04; N, 11,47%), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (Rendimento = 67%. *Anal.* Calc. para  $C_{38}H_{24}N_6O_4RuS_2$ : C, 57,49, H, 3,05; N, 10,59%. Obtido: C, 58,34; H, 4,14; N, 9,78%) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (Rendimento = 39%. *Anal.* Calc. para  $C_{50}H_{36}N_8O_7RuS_2$ : C, 58,53; H, 3,54; N, 10,92%. Obtido: C, 58,87; H, 3,37; N, 10,44%).

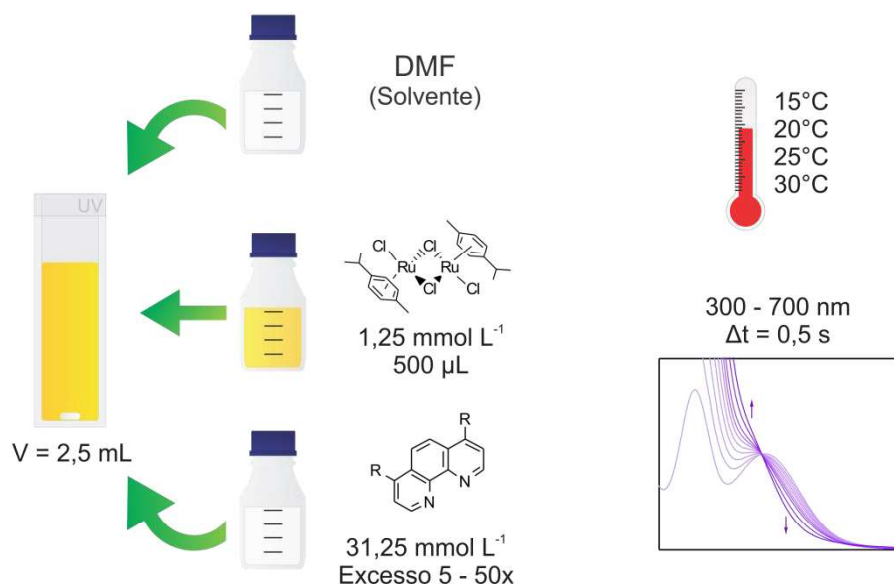
### 3.3. Cinética de formação de compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]

A cinética de formação de compostos *tris*-heterolépticos de Ru(II) foi avaliada a partir da investigação de cada etapa da rota *one-pot* separadamente, de modo a racionalizar sobre o efeito do substituinte R da 1,10-fenantrolina na velocidade das reações e na distribuição de isômeros de ligação, assim como compreender os mecanismos envolvidos na formação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

#### 3.3.1. Etapa 1 – Cinética de formação do intermediário [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup>

Para avaliação da cinética de formação do primeiro intermediário da síntese dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup>, foram realizados experimentos usando grande excesso de ligante R-phen, R = H, Me<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>, (MeO)<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>, em relação ao precursor [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. A uma cubeta de quartzo contendo um agitador magnético, termostalizada de 15°C até 30°C em intervalos de 5°C, foram adicionados 500 µL de uma solução 1,25 mmol L<sup>-1</sup> de [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> em DMF e um volume adicional de DMF de maneira que o volume final na cubeta fosse sempre 2,5 mL, Figura 8. Iniciou-se a aquisição dos espectros eletrônicos de 190-1100 nm, com um intervalo de 0,5 s entre cada espectro. Adicionou-se então diferentes excessos dos ligantes R-phen (de 5x a 50x) a partir de soluções estoque em DMF (31,25 mmol L<sup>-1</sup>), Tabela 1. Alternativamente, a concentração de R-phen foi mantida constante e as concentrações de [Ru(*p*-

cimeno) $\text{Cl}_2$  foram variadas. As mudanças nos espectros de absorção foram monitoradas por até 20 minutos. Cada condição experimental foi realizada em triplicata. Todas as soluções foram purgadas com argônio antes da realização de cada experimento.



**Figura 8.** Representação esquemática da metodologia utilizada para avaliação da cinética de formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ .

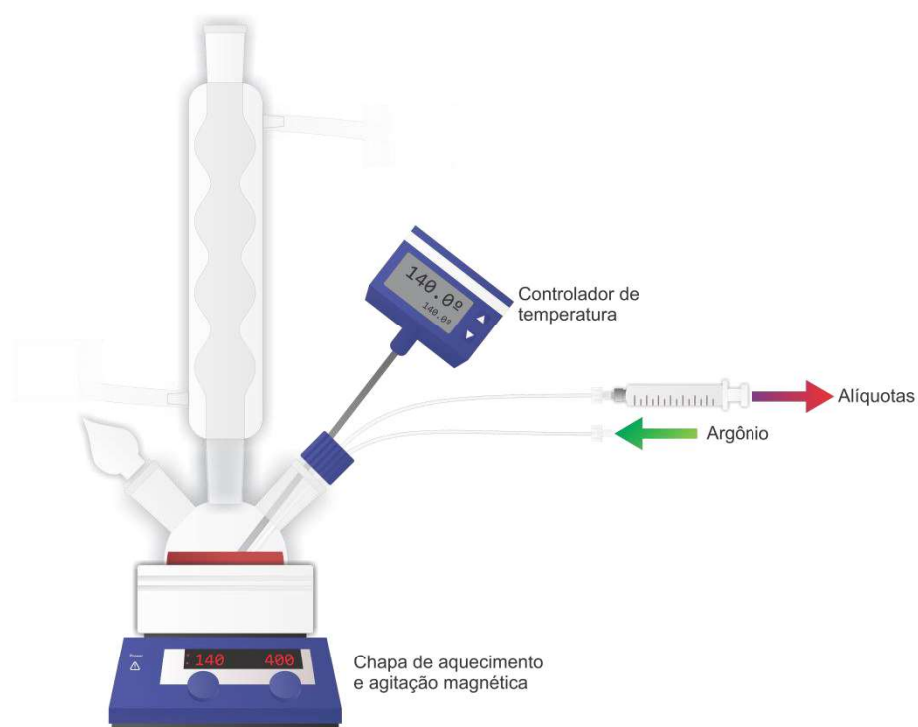
**Tabela 1.** Concentrações empregadas para avaliação da cinética de formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ .

Condição	$[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2 / \text{mmol L}^{-1}$	$[\text{R-phen}] / \text{mmol L}^{-1}$
1	0,25	1,25
2	0,25	2,50
3	0,25	5,00
4	0,25	7,50
5	0,25	10,0
6	0,25	12,5
7	0,20	12,5
8	0,15	12,5
9	0,10	12,5
10	0,050	12,5
11	0,025	12,5

### 3.3.2. Etapa 2 – Cinética de formação do *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]

Para avaliação da cinética da segunda etapa de formação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], primeiramente foram preparadas soluções estoque 10 mmol L<sup>-1</sup> do intermediário [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup>, R = H, Me<sub>2</sub> e Ph<sub>2</sub>, adicionando-se 0,5 mmol de [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> a 100 mL de DMF e em seguida 1,0 mmol de R-phen. As misturas foram mantidas a 80°C por 2 h sob atmosfera de argônio e as soluções resultantes foram armazenadas na geladeira.

A um balão de fundo redondo de três bocas de 250 mL, Figura 9, foram adicionados dcbH<sub>2</sub> (0,10 a 0,15 mmol) e DMF e a mistura foi aquecida (120°C a 150°C, em intervalos de 10°C) sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Em seguida, foi adicionado um volume da solução estoque de [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> de modo que o volume final no balão fosse sempre 50 mL, Tabela 2. Alíquotas da mistura reacional foram retiradas em diferentes intervalos de tempo utilizando uma seringa de vidro e um capilar de PTFE, resfriadas em banho de gelo e 100 µL da alíquota foram diluídos em 1,9 mL de DMF. Os espectros eletrônicos das soluções resultantes foram imediatamente medidos de 190-1100 nm. As reações foram acompanhadas por até 10 h. Cada condição experimental foi realizada em duplicata.



**Figura 9.** Representação esquemática do aparato experimental utilizado para avaliação da segunda etapa da formação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

**Tabela 2.** Condições empregadas para avaliação da cinética da segunda etapa da formação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

R	[[Ru(R-phen)( <i>p</i> -cimeno)Cl] <sup>+</sup> ] / mmol L <sup>-1</sup>	[dcbH <sub>2</sub> ] / mmol L <sup>-1</sup>	Temperatura / °C			
			120	130	140	150
H	1,0	1,00	●	●	●	●
H	1,0	1,13	–	–	●	–
H	1,0	1,25	–	–	●	–
H	1,0	1,38	–	–	●	–
H	1,0	1,50	–	–	●	–
H	0,88	1,00	–	–	●	–
H	0,75	1,00	–	–	●	–
H	0,63	1,00	–	–	●	–
H	0,50	1,00	–	–	●	–
H	1,0	0	●	●	●	●
Me	1,0	1,00	●	●	●	●
Me	1,0	0	●	●	●	●
Ph	1,0	1,00	●	●	●	●
Ph	1,0	0	●	●	●	●
Cl	1,0	1,00	●	●	●	●
Cl	1,0	0	●	●	●	●



Como a solução estoque do intermediário  $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  não mostrou-se estável durante o armazenamento em geladeira, ele foi preparado imediatamente antes de cada experimento. Neste caso, foram adicionados 31 mg de  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  (0,05 mmol) e 10 mL de DMF em um balão de fundo redondo de três bocas de 50 mL. Em seguida, adicionou-se 25 mg de  $\text{Cl}_2\text{-phen}$  (0,1 mmol) e a mistura foi mantida a  $80^\circ\text{C}$  por 30 minutos sob atmosfera inerte. Simultaneamente, a um balão de fundo redondo de três bocas de 250 mL foram adicionados  $\text{dcbH}_2$  (1,0 mmol) e 45 mL de DMF e a mistura foi aquecida ( $120^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$ , em intervalos de  $10^\circ\text{C}$ ) sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Após os 30 minutos da reação entre o  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  e o  $\text{Cl}_2\text{-phen}$ , 5 mL da solução resultante foram transferidos para o balão contendo  $\text{dcbH}_2$  em DMF. O acompanhamento das reações foi realizado da mesma maneira realizada quando utilizaram-se as soluções estoque de  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ ,  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}_2$  e  $\text{Ph}_2$ .

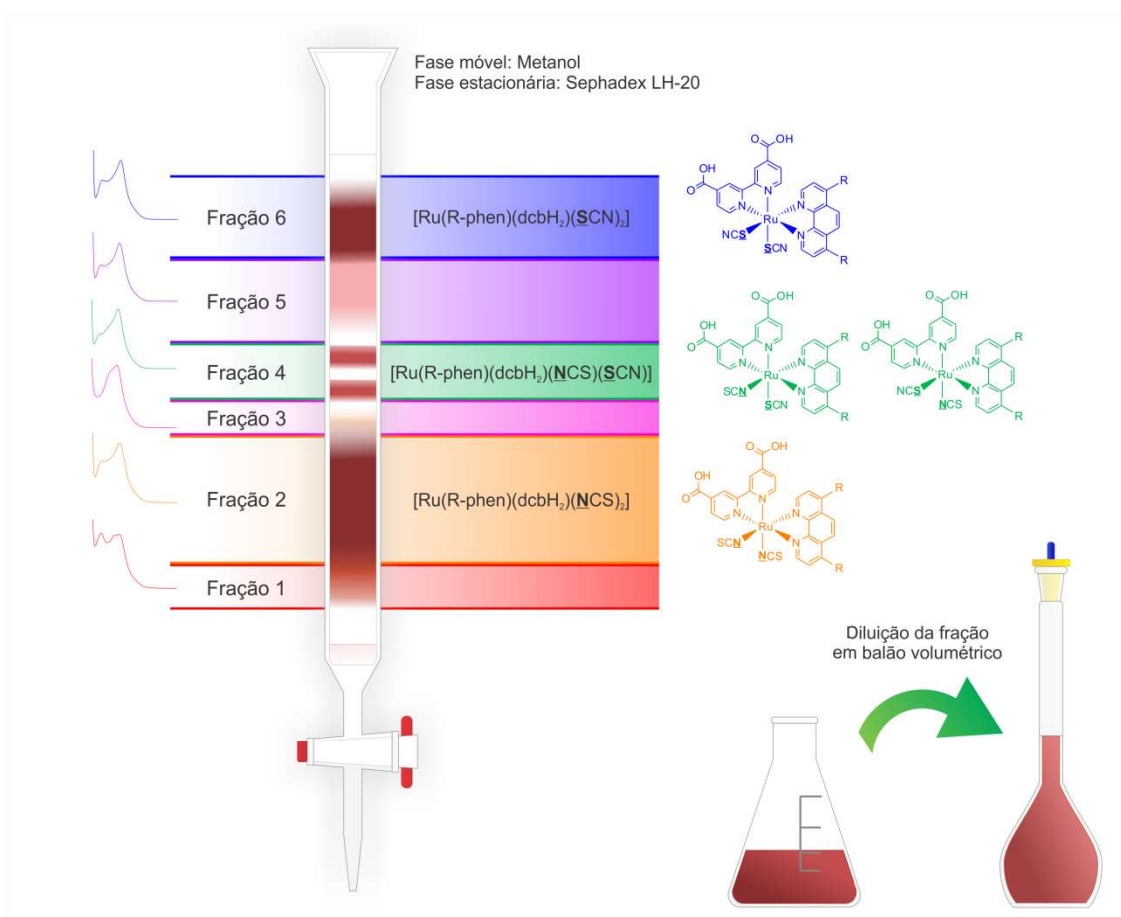
Também foram realizados experimentos sem a adição do  $\text{dcbH}_2$  sólido, com procedimentos idênticos aos anteriores.

### 3.3.3. Etapa 3 – Substituição dos ligantes $\text{Cl}^-$ por $\text{NCS}^-$

Para avaliação da última etapa de formação dos compostos *cis*- $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ , inicialmente as duas primeiras etapas foram realizadas *in situ* adicionando-se a um balão de fundo redondo de três bocas, Figura 9, 306 mg de  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  (0,5 mmol) em 90 mL de DMF, seguindo-se pela adição de 1 mmol do ligante  $\text{R-phen}$ ,  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}_2, \text{Ph}_2, (\text{MeO})_2$  e  $\text{Cl}_2$ . A mistura foi mantida a  $80^\circ\text{C}$  por 30 min sob atmosfera de argônio. Em seguida, 244 mg de  $\text{dcbH}_2$  (1,0 mmol) foram adicionados, a temperatura foi aumentada para  $150^\circ\text{C}$  e mantida por 4h. Em seguida, a temperatura foi ajustada para  $120^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$  ou mantida em  $150^\circ\text{C}$ . Adicionou-se 10 mL de uma solução estoque  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaNCS}$  em DMF. Alíquotas da mistura reacional foram retiradas em diferentes intervalos de tempo utilizando uma seringa de vidro, resfriadas em banho de gelo e 20  $\mu\text{L}$  da alíquota foram diluídos em 1,98 mL de DMF. Os espectros eletrônicos das soluções resultantes foram imediatamente medidos de 190-1100 nm. As reações foram acompanhadas por 4 h.

Em alguns intervalos de tempo, a distribuição dos produtos de reação também foi avaliada. Para isso, 10 mL da alíquota resfriada foram rotaevaporados até reduzir

o volume para 2,5 mL. A mistura foi transferida para um tubo plástico tipo Falcon® e 10 mL de água gelada foram adicionados para precipitar um sólido, que foi separado por centrifugação por 10 minutos a 3900 rpm. Ao precipitado, foram adicionados 10 mL de uma solução metanólica de TBAOH 25 mmol L<sup>-1</sup>. A mistura foi centrifugada por 5 minutos para remover partículas residuais e 2 mL foram aplicados em uma coluna de cromatografia líquida contendo Sephadex LH-20 como fase estacionária e metanol foi utilizado como fase móvel. Foram coletadas 6 frações distintas, as quais foram transferidas para balões volumétricos e os respectivos volumes completados, Figura 10. O procedimento de separação foi realizado em duplicata. O espectro eletrônico de cada fração foi medido de 190-1100 nm.

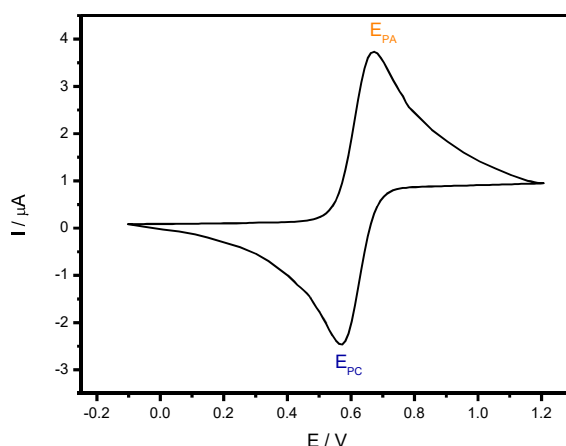


**Figura 10.** Representação esquemática das frações separadas utilizando a técnica de cromatografia líquida para avaliação da terceira etapa da formação dos compostos *cis*- $[Ru(R\text{-phen})(dcbH_2)(NCS)_2]$ .

### 3.4. Tratamento dos dados

#### 3.4.1. Voltametria cíclica

Pela análise direta dos voltamogramas obtidos, os valores de potencial de pico anódico ( $E_{PA}$ ) e potencial de pico catódico ( $E_{PC}$ ) foram obtidos, Figura 11. O potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) foi calculado utilizando a Equação (1).



**Figura 11.** Representação de um voltamograma cíclico para um processo reversível.

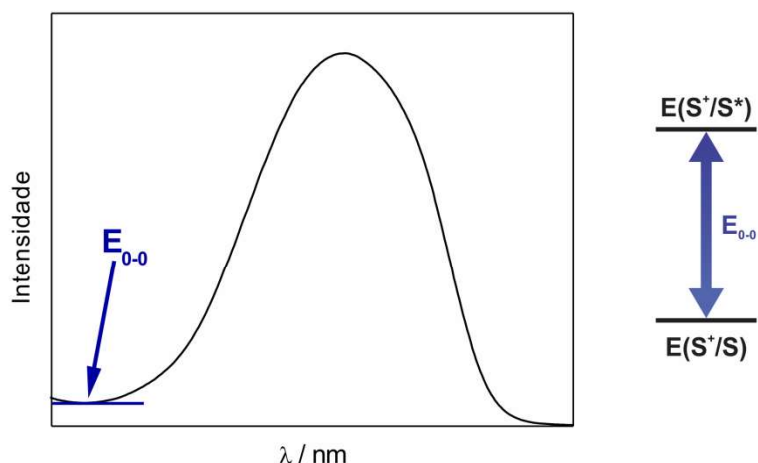
$$E_{1/2} = \frac{E_{PA} + E_{PC}}{2} \quad (1)$$

O potencial de meia onda também foi determinado por meio dos voltamogramas de pulso diferencial. Os valores obtidos para todos os compostos avaliados foram iguais aos valores determinados utilizando a metodologia anterior.

#### 3.4.2. Determinação do potencial do estado excitado

O potencial redox do estado excitado,  $E(S^+/S^*)$ , foi calculado de acordo com a Equação (2), na qual  $E(S^+/S)$  é o potencial redox do estado fundamental e  $E_{0-0}$  é o valor da energia de *gap*, que foi determinada através dos *onsets* dos espectros de emissão, Figura 12 [69].

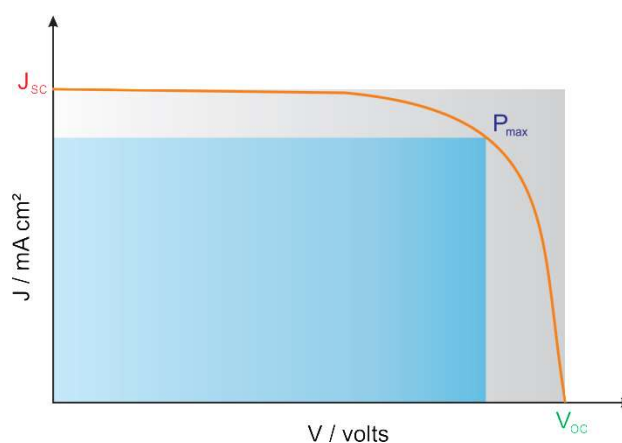
$$E(S^+/S^*) = E(S^+/S) - E_{0-0} \quad (2)$$



**Figura 12.** Esquemática da metodologia utilizada para determinação da energia de *gap* e do potencial redox do estado excitado.

### 3.4.3. Curvas de densidade de corrente versus potencial

Pela análise dos perfis de densidade de corrente *versus* potencial, os valores de  $J_{SC}$  e  $V_{OC}$  foram determinados nos pontos nos quais a curva intercepta os eixos de corrente e potencial, respectivamente, Figura 13. A  $J_{SC}$  é a maior densidade de corrente que pode ser gerada pela DSSC, e aumenta com a intensidade de luz incidente. O  $V_{OC}$  é o maior potencial de uma DSSC a uma dada intensidade de luz. O valor da potência elétrica é obtido pela multiplicação dos valores de corrente e potencial para cada ponto da curva, e o valor máximo dessa multiplicação, a potência máxima ( $P_{max}$ ), também foi determinado.



**Figura 13.** Representação de uma curva de densidade de corrente *versus* potencial.

O fator de preenchimento (*ff*, *fill factor*) foi determinado pela Equação (3), sendo a razão da potência máxima gerada pelo sistema  $P_{max}$  e a potência máxima

teórica da DSSC. O ff descreve a idealidade da célula solar e pode ser representado como a razão entre as áreas do retângulo menor (azul) e do maior (cinza) na Figura 13.

$$ff = \frac{P_{\max}}{J_{SC} V_{OC}} \quad (3)$$

A eficiência global das células foi determinada através da Equação (4), em que  $P_{irr}$  é a potência irradiada nas células solares durante os experimentos.

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} ff}{P_{irr}} \quad (4)$$

#### 3.4.4. Espectros de ação de fotocorrente

O espectro de ação de fotocorrente exhibe o comportamento fotoeletroquímico de células solares em função do comprimento de onda de luz incidente. Para cada comprimento de onda  $\lambda$ , a eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (IPCE – *Incident Photon to Current Efficiency*) foi determinada pela Equação (5), em que  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz e  $e$  é a carga elementar:

$$IPCE(\lambda) = \frac{h c J_{SC}}{e \lambda P_{irr}} \quad (5)$$

#### 3.4.5. Dados cinéticos

##### 3.4.5.1. Etapa 1

As constantes de velocidade observadas ( $k_{obs}$ ) para cada condição avaliada na cinética de formação do primeiro intermediário,  $[Ru(R\text{-phen})(p\text{-cimeno})Cl]^+$ , foram determinadas utilizando a Equação (6), em que  $A_{\infty}$  é a absorvância da mistura reacional em um tempo suficientemente grande para que a reação alcance um estado de equilíbrio e  $A_t$  é absorvância no instante  $t$ , ambas em 383 nm, e  $y$  é uma constante.

$$-\ln(A_{\infty} - A_t) = k_{obs} t + y \quad (6)$$

As relações entre  $k_{\text{obs}}$  e a concentração do ligante R-phen foram usadas para determinar as constantes cinéticas ( $k$ ) da lei de velocidade, utilizando a Equação (6). A partir dessas relações, foi possível verificar o caráter associativo ou dissociativo da reação.

Por sua vez, a relação entre os logaritmos naturais das constantes  $k$  e a razão  $1/T$  foram usados para a determinação das energias de ativação ( $E_{\text{act}}$ ) para a reação de formação do  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  utilizando a Equação (7). O efeito dos grupos R foi avaliado pela relação dos valores de  $E_{\text{act}}$  em função das constantes de Hammett ( $\sigma_p^+$ ) associadas a cada grupo R.

$$\ln k = \frac{-E_{\text{act}}}{RT} \quad (7)$$

#### 3.4.5.2. Etapa 2

As constantes  $k_{\text{obs}}$  para cada condição avaliada na segunda etapa da formação dos compostos *cis*- $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  foram determinadas a partir do ajuste exponencial dos valores de absorvância  $A_t$  em função do tempo utilizando o software OriginPro<sup>®</sup> 8.5, Equação (8).

$$A_t = A_0 + e^{-k_{\text{obs}}t} \quad (8)$$

As energias de ativação para formação do intermediário *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$  foram determinadas utilizando a Equação (7) e avaliadas em função das constantes de Hammett ( $\sigma_p^+$ ) associadas a cada grupo R.

#### 3.4.5.3. Etapa 3

A última etapa da formação dos compostos *cis*- $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  foi avaliada a partir das mudanças na distribuição relativa das frações coletadas após separação por cromatografia líquida, Figura 10. Foram coletadas 6 frações distintas, as quais foram transferidas para balões volumétricos e os respectivos volumes completados. Os espectros eletrônicos foram medidos e os valores de absorvância  $A_{\text{max}}$  no comprimento de onda de máximo de menor energia foram determinados. Os

valores de  $A_{\max}$  foram multiplicados pelo volume  $v$  de solução para determinar-se um fator  $\mathcal{F}$  proporcional ao número de mols  $n$  da fração e à sua absorvidade molar  $\varepsilon$ , Equação (9).

$$\mathcal{F} = A_{\max} v = \varepsilon n \quad (9)$$

Os valores de  $\mathcal{F}$  de cada fração foram normalizados em relação à fração 2, correspondente à fração com absorção de luz mais intensa, de modo a determinar a abundância relativa de cada fração.

## 4. Resultados e discussões

---

Para facilitar a compreensão, os resultados e discussões foram separados em duas partes. A primeira parte aborda a investigação sobre a cinética de formação de compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e a segunda aborda a caracterização e a avaliação do desempenho fotoeletroquímico dos compostos sintetizados.

### 4.1. Parte I – Cinética de formação de compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]

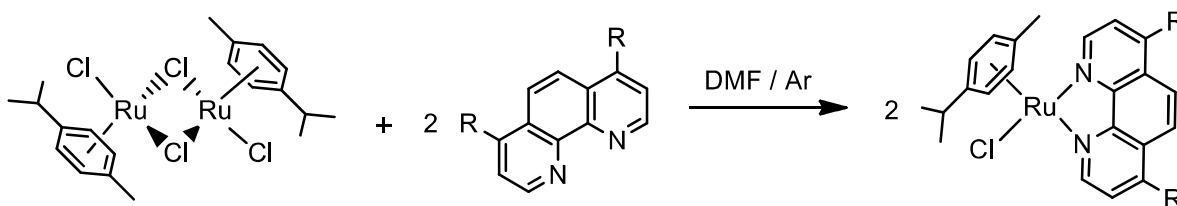
#### 4.1.1. Etapa 1 – Cinética de formação do intermediário [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup>

A síntese dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] pode ser realizada via procedimento *one-pot*, partindo do dímero [Ru(*p*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> como precursor e adicionando-se sequencialmente o ligante R-phen, o dcbH<sub>2</sub> e o NCS<sup>-</sup> em DMF, Figura 6 [18]. Essa rota leva a altos rendimentos do produto de interesse e é



atualmente utilizada para síntese de vários compostos polipiridínicos *tris*-heteroléticos de Ru(II) [54, 65, 67, 69-72].

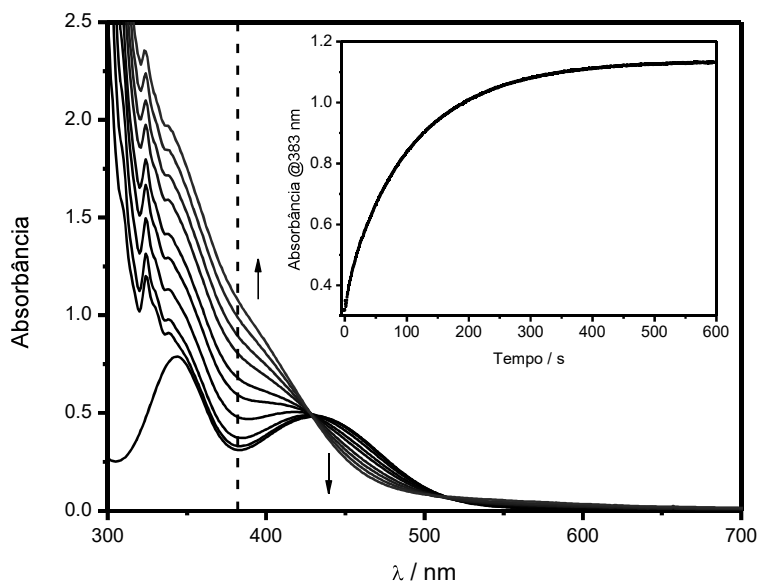
É proposto que a primeira etapa da síntese envolva a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ , Figura 14 [18, 69]. Essa etapa é realizada em condições mais brandas de temperatura ( $70 - 80^\circ\text{C}$ ) em relação às duas etapas posteriores e tempos menores são necessários para conclusão da complexação (geralmente, 2 h sob atmosfera de argônio).



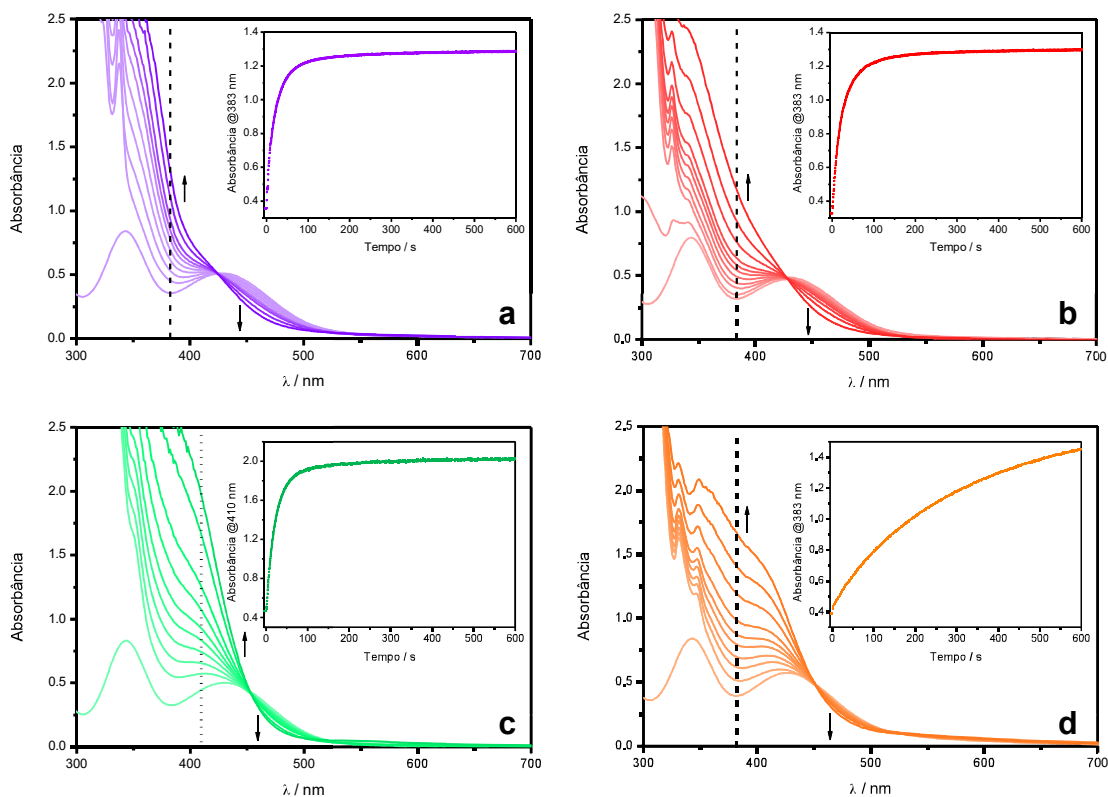
**Figura 14.** Primeira etapa da síntese *one-pot* proposta para formação dos compostos do tipo *cis*- $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ .

Para avaliar o efeito do caráter doador ou aceptor de elétrons do substituinte  $\text{R} = \text{MeO}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{H}$  ou  $\text{Cl}$  nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina, a cinética de formação do primeiro intermediário foi investigada utilizando a técnica de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis. As velocidades de formação do intermediário e energias de ativação foram determinadas.

Os experimentos foram realizados em condições nas quais a variação da concentração de ligante durante as reações não fosse significativa e as mudanças nos espectros de absorção foram monitoradas com temperaturas ajustadas de  $15^\circ\text{C}$  até  $30^\circ\text{C}$ . As mudanças nos espectros de absorção durante a formação dos intermediários  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  são mostradas nas Figuras 15 e 16. As variações de absorbância em 383 nm em função do tempo, correspondente ao comprimento de onda no qual há maior variação espectral, Figura 15 – *inset*, foram usadas para determinar as constantes cinéticas  $k_{\text{obs}}$  de cada experimento, nos quais diferentes excessos do ligante R-phen (de 5x a 50x em relação à concentração de  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ ) foram adicionados.



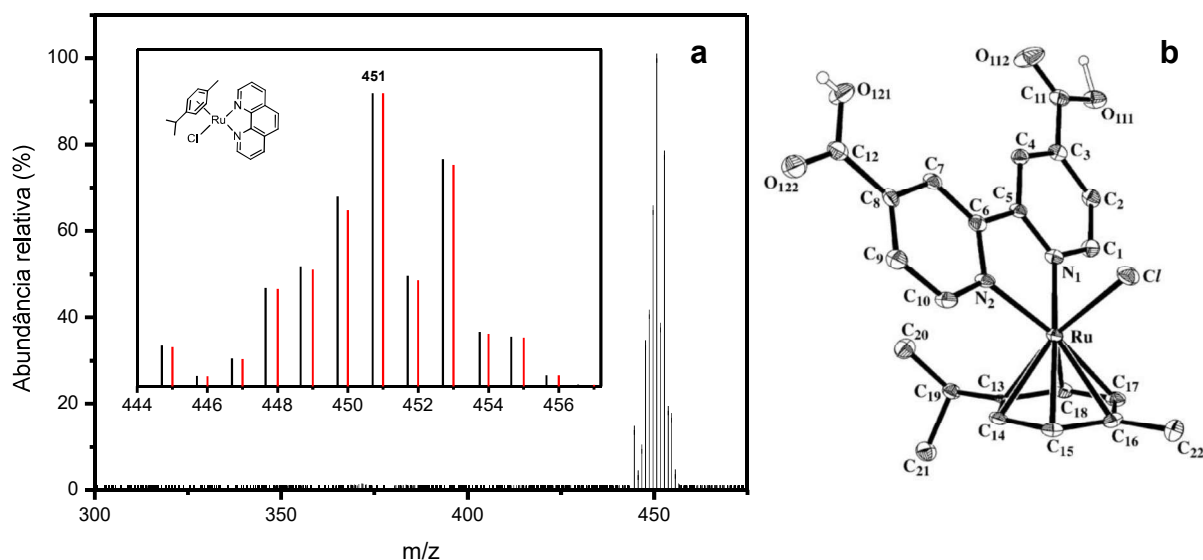
**Figura 15.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ . *Inset*: Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acomp}} = 383 \text{ nm}$ ). Condições:  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e 1,10-fenantrolina ( $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 288 \text{ K}$ .



**Figura 16.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário a)  $[\text{Ru}((\text{MeO})_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ , b)  $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ , c)  $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  e d)  $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ . *Insets*: Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acomp}} = 383 \text{ nm}$  ou  $410 \text{ nm}$ ). Condições:  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e R-phen ( $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 288 \text{ K}$ .

Foram observados dois pontos isobécticos claros e bem definidos em 428 nm e 517 nm durante a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ , indicando a presença de apenas duas espécies no meio e que absorvem luz com mesma absorvidade molar nestes comprimentos de onda. No caso do  $[\text{Ru}((\text{MeO})_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  foi observado um ponto isobéctico em 424 nm, no do  $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  em 428 nm e nos casos do  $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  e do  $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  em 454 nm.

Além da presença de pontos isobécticos, a formação de  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  como único produto foi verificada utilizando a técnica de espectrometria de massa com ionização por *electrospray* (ESI-MS), na qual um único conjunto de sinais foi observado com pico de maior intensidade em  $m/z = 451$ . Sua distribuição isotópica também é condizente com a calculada para a estrutura proposta utilizando o *software* ChemDraw<sup>®</sup> Ultra 12.0, Figura 17-a. Um íon cloreto adicional, proveniente do  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ , encontra-se na fora da esfera de coordenação do composto [81]. Na literatura é reportada a formação de um produto similar após a reação entre o  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  e uma 2,2'-bipiridina substituída, Figura 17-b [81].



**Figura 17.** a) Espectro de massa do intermediário  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ . *Inset*: Distribuição isotópica experimental (—) e calculada (—) do  $\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}^+$ . Condições:  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  (5 mmol L<sup>-1</sup>) e 1,10-fenantrolina (10 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, aquecidos a 80°C por 2 h sob atmosfera de argônio. b) Estrutura cristalina de um intermediário do tipo  $[\text{Ru}(\text{R-bpy})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  [81].

Em reações de substituição em compostos de coordenação, dois principais mecanismos podem atuar: o mecanismo dissociativo, no qual há a participação majoritária apenas do complexo inicial na etapa lenta da reação, ou o mecanismo associativo, no qual a etapa lenta da substituição envolve tanto o ligante de entrada quanto o complexo metálico inicial [82]. Considerando-se que ambos os mecanismos associativo e dissociativo podem ocorrer na cinética avaliada para estes compostos, a lei de velocidade pode ser escrita como dependente da concentração de uma espécie precursora de Ru(II) e dois termos: o primeiro,  $k_1$ , referente a um mecanismo dissociativo e o segundo, dependente da concentração de R-phen e de  $k_2$ , a um mecanismo associativo, Equação (10).

$$v = k_1[\text{precursor}] + k_2[\text{precursor}][\text{R-phen}] \quad (10)$$

Os termos da equação podem ser rearranjados de maneira que:

$$v = (k_1 + k_2[\text{R-phen}])[\text{precursor}] \quad (11)$$

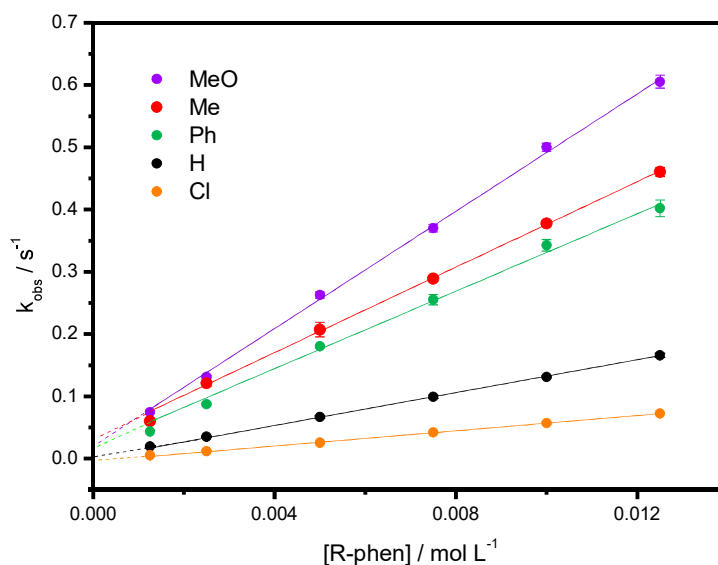
Como os experimentos foram realizados em condições em que a concentração do ligante  $[\text{R-phen}]_t$  é praticamente inalterada ao longo do experimento, ela pode ser considerada constante e igual à sua concentração inicial,  $[\text{R-phen}]_0$ .

$$[\text{R-phen}]_t \approx [\text{R-phen}]_0 \quad (12)$$

$$(k_1 + k_2[\text{R-phen}]) \approx \text{constante} \quad (13)$$

$$(k_1 + k_2[\text{R-phen}]) = k_{\text{obs}} \quad (14)$$

A variação de  $k_{\text{obs}}$  em função da concentração do ligante R-phen, Figura 18, foi utilizada para determinar as constantes cinéticas  $k$  das reações através dos coeficientes angulares das retas.



**Figura 18.** Dependência dos valores de  $k_{\text{obs}}$  em função da concentração de ligante [R-phen], R = MeO (●), Me (●), Ph (●), H (●) ou Cl (●), T = 298 K.

Como  $k_1 \ll k_2$  (Figura 18,  $k_1 \approx 10^{-3}$ - $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_2 \approx 10^0$ - $10^1 \text{ s}^{-1}$ ), a contribuição do mecanismo dissociativo é mínima e há predominância do mecanismo com caráter associativo na etapa lenta da reação [82]. Desta maneira, o valor de  $k$  pode ser aproximado como igual a  $k_2$ .

$$k_{\text{obs}} \approx k_2[\text{R-phen}] \quad (15)$$

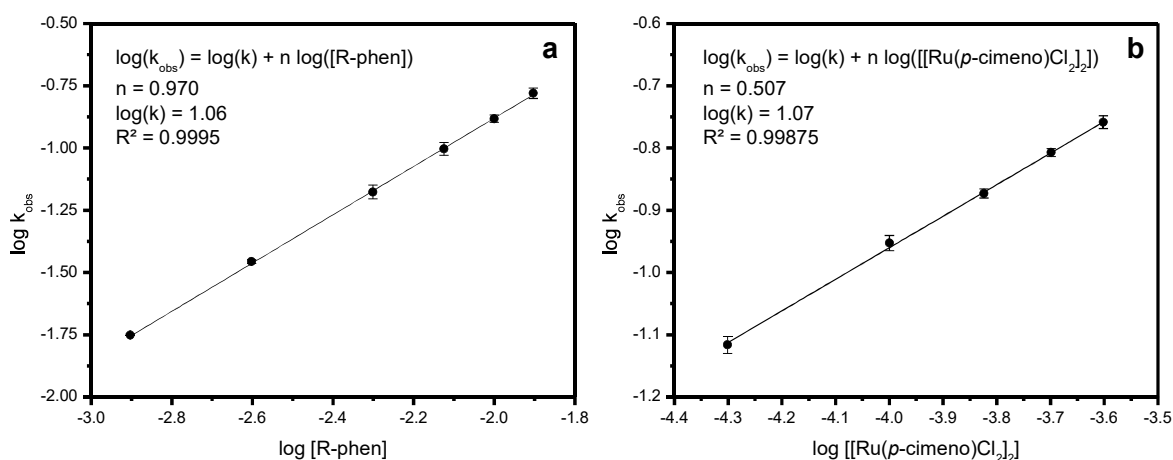
$$k_2 \approx k \quad (16)$$

A ordem de reação em função de [R-phen] foi avaliada utilizando a correlação entre os valores de  $\log(k_{\text{obs}})$  e  $\log([\text{R-phen}])$ , Figura 19-a, a qual é linear e o coeficiente angular  $n$  da reta é unitário, indicando que na etapa lenta da substituição apenas uma molécula de R-phen esteja envolvida, Equações (17) e (18) [83].

$$k_{\text{obs}} = k[\text{R-phen}]^n \quad (17)$$

$$\log(k_{\text{obs}}) = \log(k) + n \log([\text{R-phen}]) \quad (18)$$

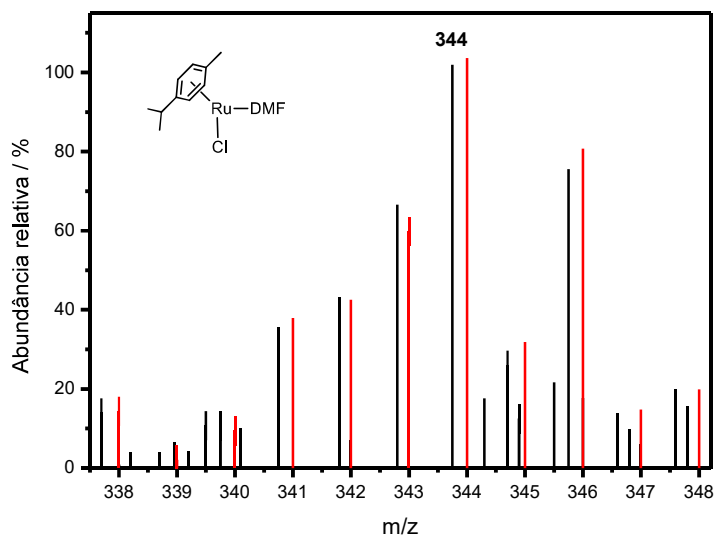
Por sua vez, para verificar a ordem de reação em função da concentração do  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ , foram realizadas reações mantendo um excesso constante do ligante phen e variou-se a concentração da espécie dinuclear. Foram observadas diferentes velocidades em função das concentrações de dímero utilizadas. A correlação entre os valores de  $\log k_{\text{obs}}$  e  $\log [[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2]$ , Figura 19-b, é linear e o coeficiente angular da reta é 0,5, indicando que a etapa lenta envolve uma espécie mononuclear formada após clivagem do dímero em uma etapa rápida, Equação (19).



**Figura 19.** Relação entre o logaritmo das constantes de velocidade  $k_{\text{obs}}$  e o logaritmo das concentrações de a) R-phen e b)  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ . T = 298 K.

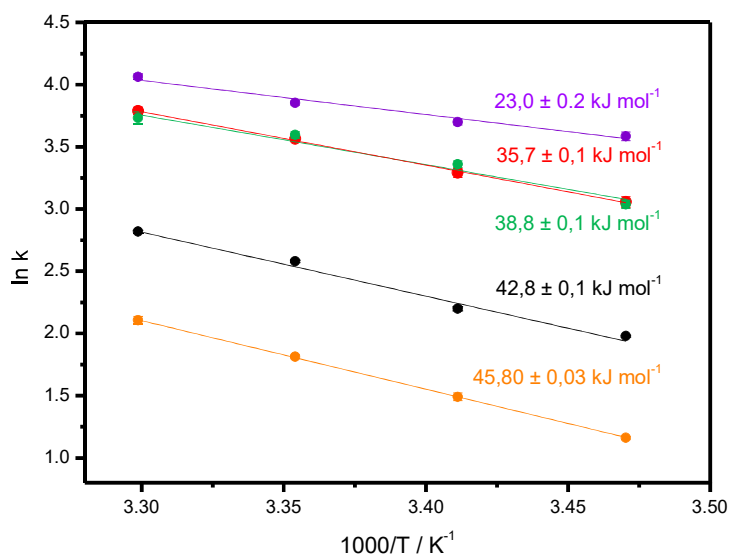
$$v = k [\text{R-phen}][[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2]^{0.5} \quad (19)$$

De modo a avaliar a clivagem do  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  em espécies mononucleares, uma solução de  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  recém-preparada em DMF foi analisada por ESI-MS. O conjunto de sinais com maior intensidade foi observado em  $m/z = 344$ , correspondendo à formação da espécie  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})(\text{DMF})\text{Cl}]^+$ , Figura 20. Também foram observados minoritariamente sinais correspondentes à formação da espécie  $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ , com pico de maior intensidade em  $m/z = 271$ .



**Figura 20.** Distribuição isotópica experimental (—) e calculada (—) do intermediário  $[\text{Ru}(\text{p-cimeno})(\text{DMF})\text{Cl}]^+$  formado a partir da clivagem do  $[\text{Ru}(\text{p-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  ao solubilizá-lo em DMF,  $T = 298 \text{ K}$ .

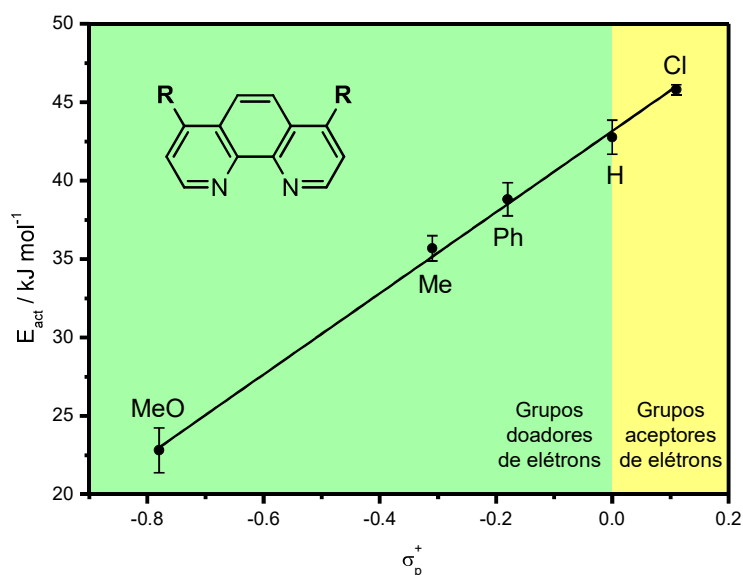
Para a determinação das energias de ativação ( $E_{\text{act}}$ ) da reação de formação do  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{p-cimeno})\text{Cl}]^+$ , os logaritmos naturais das constantes  $k$  foram avaliados em função do inverso da temperatura absoluta, Figura 21.



**Figura 21.** Relação entre os valores dos logaritmos naturais das constantes  $k$  e o inverso da temperatura para determinação dos valores das energias de ativação da reação de formação do  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{p-cimeno})\text{Cl}]^+$ ,  $\text{R} = \text{MeO}$  (●),  $\text{Me}$  (●),  $\text{Ph}$  (●),  $\text{H}$  (●) ou  $\text{Cl}$  (●).

O efeito dos grupos R na reação de substituição foi avaliado a partir das relações dos valores de  $E_{\text{act}}$  com as constantes de Hammett ( $\sigma_p^+$ ) associadas a cada grupo R, Figura 22. As constantes de Hammett medem a influência eletrônica de um dado grupo substituinte, independentemente da reação que ocorre ou da molécula a que ele esteja ligado. O valor dessas constantes reflete a magnitude dos efeitos indutivo e de ressonância que são exercidos pelo grupo substituinte no centro reacional [84]. Foram utilizadas as constantes  $\sigma_p^+$  pois as posições 4 e 7 da fenantrolina estão na posição *para* em relação ao nitrogênio no qual ocorre a coordenação [85].

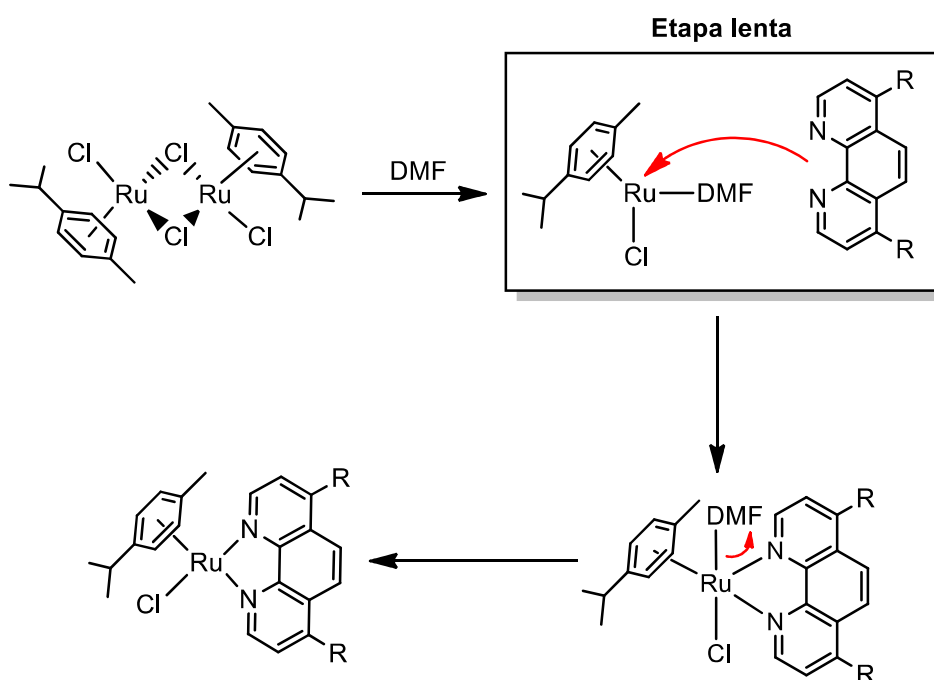
Foi observado um aumento nas energias de ativação proporcional ao aumento no valor da constante  $\sigma_p^+$ . O caráter doador de elétrons dos substituintes nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina, associado a menores valores de  $\sigma_p^+$ , é responsável por aumentar a basicidade dos átomos de nitrogênio do anel, favorecendo a coordenação do ligante ao centro metálico de Ru(II) e consequentemente aumentando a velocidade da reação de substituição. A dependência da natureza do ligante R-phen na etapa lenta da reação é uma evidência condizente com o mecanismo de caráter associativo [82].



**Figura 22.** Energias de ativação determinadas para a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  em função da constante de Hammett  $\sigma_p^+$  dos substituintes R.



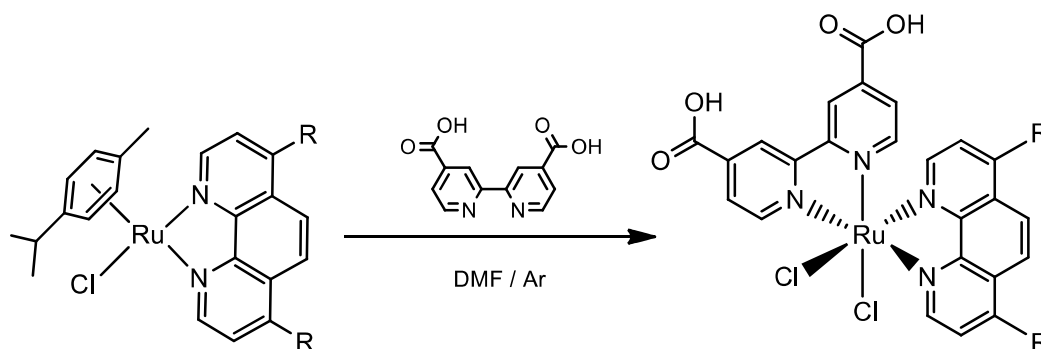
Propõe-se com base nos dados apresentados o seguinte mecanismo para a formação do  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  a partir do  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ : inicialmente, na presença do solvente DMF, a espécie dinuclear  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  sofre uma clivagem rápida, dando origem principalmente à espécie mononuclear  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})(\text{DMF})\text{Cl}]^+$ , Figura 23. A etapa lenta é a associação da fenantrolina ao  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})(\text{DMF})\text{Cl}]^+$ . Posteriormente, ocorre rapidamente a liberação do DMF, levando à formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ .



**Figura 23.** Mecanismo proposto para a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ .

#### 4.1.2. Etapa 2 – Cinética de formação do *cis*- $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$

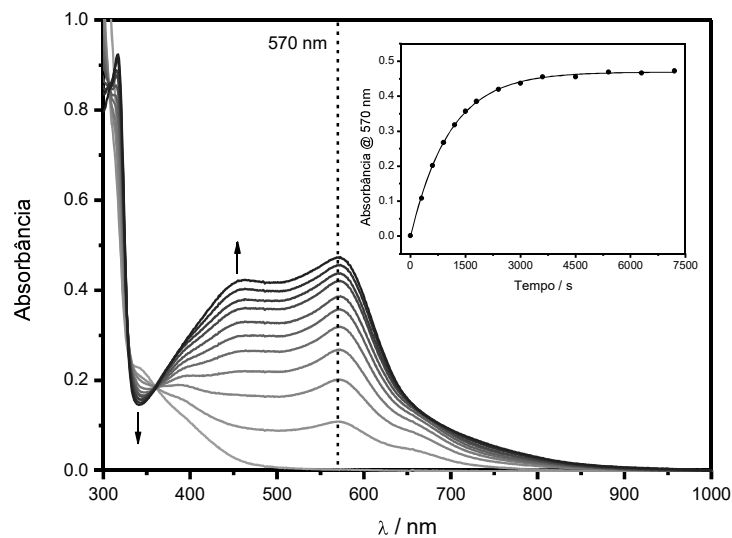
A segunda etapa da síntese *one-pot* dos compostos *cis*- $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  envolve a conversão do intermediário  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  ao composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$  [81], Figura 24. Isso é realizado a partir da adição do ligante *dcbH*<sub>2</sub> ao balão de reação em uma proporção 1:1 em relação ao intermediário após a primeira etapa ter sido completada, seguida pelo aumento da temperatura. A formação desse produto já foi verificada em trabalhos anteriores na literatura por RMN <sup>1</sup>H e pelos espectros UV-vis [81, 86].



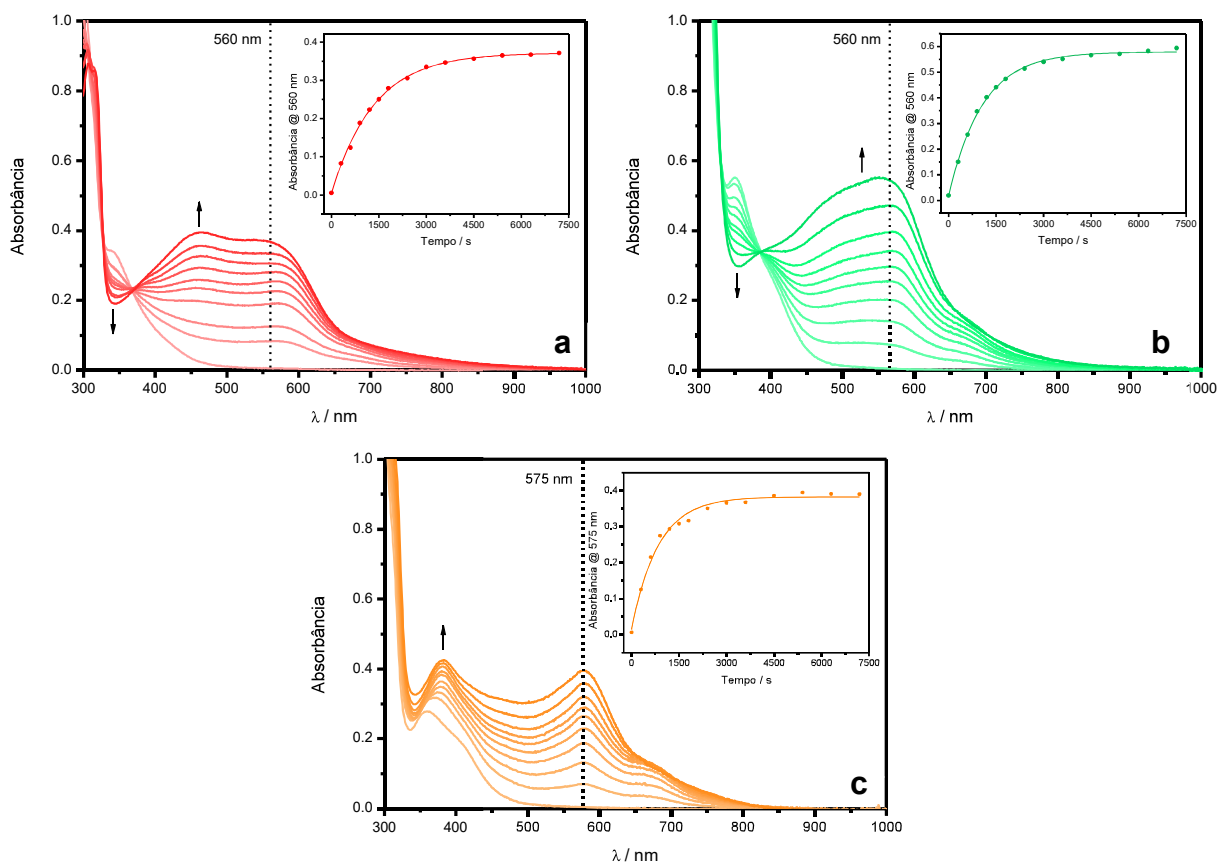
**Figura 24.** Segunda etapa da síntese *one-pot* proposta na literatura para formação dos compostos do tipo  $cis$ -[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] [81].

Para avaliação da cinética desta etapa de formação dos compostos  $cis$ -[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], primeiramente foram preparadas soluções estoque do intermediário [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> (previamente preparadas e armazenadas em geladeira ou preparadas imediatamente antes da execução do experimento). Volumes dessas soluções foram adicionados a um balão contendo diferentes concentrações de dcbH<sub>2</sub> em DMF, a temperaturas entre 120°C-150°C, em proporções próximas a 1:1 pois proporções muito diferentes podem levar à formação de subprodutos. Alíquotas da mistura reacional foram retiradas em diferentes intervalos de tempo e os respectivos espectros de absorção foram medidos. As reações foram acompanhadas até atingirem o equilíbrio (2 h – 10 h). As velocidades de formação do intermediário e energias de ativação foram determinadas.

A conversão do composto [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> ao composto  $cis$ -[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] foi acompanhada por mudanças no espectro de absorção da mistura reacional, Figuras 25 e 26. As variações de absorbância no máximo localizado entre 550-570 nm, correspondente ao comprimento de onda no qual há a maior variação espectral e ao máximo de absorção do produto formado, foram usadas para determinar as constantes cinéticas  $k_{obs}$  de cada experimento a partir do ajuste exponencial das curvas, Equação (17).



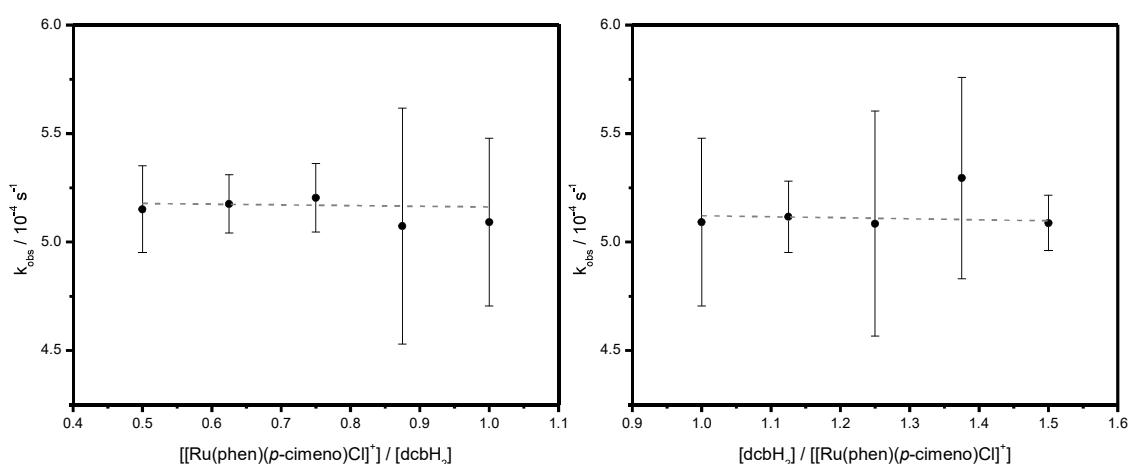
**Figura 25.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ . *Inset:* Variação de absorvância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acom}} = 570 \text{ nm}$ ). Condições:  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimen})\text{Cl}]^+$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{dcbH}_2$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 413 \text{ K}$ .



**Figura 26.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário a)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ , b)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$  e c)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ . *Insets:* Variação de absorvância em função do tempo. Condições:  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimen})\text{Cl}]^+$  ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{dcbH}_2$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 413 \text{ K}$ .

Observou-se a formação de pontos isobésticos em 365, 328 e 313 nm durante a formação do intermediário *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], indicando a presença de apenas duas espécies no meio que absorvem luz com mesma absorvidade molar nestes comprimentos de onda. No caso do *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] foram observados pontos isobésticos em 375, 326 e 311 nm, no do *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] em 387, 329 e 310 nm e no do *cis*-[Ru(Cl<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] apenas em 303 nm. No caso do *cis*-[Ru((MeO)<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] houve a formação de um produto insolúvel durante a reação, o que impossibilitou a determinação de pontos isobésticos, assim como a determinação precisa das velocidades de reação. Os espectros eletrônicos dos produtos são similares aos dos compostos isolados *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], R = Me, Ph e H (apresentados na Parte II deste trabalho).

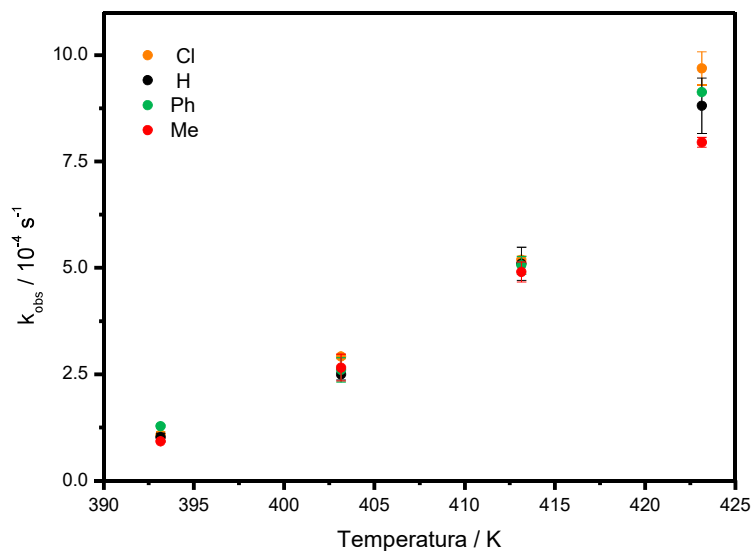
A proporção relativa entre o precursor [Ru(phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> e o ligante de entrada dcbH<sub>2</sub> foi alterada de modo a avaliar o efeito de cada reagente nas velocidades das reações, Figura 27. Para a faixa de concentrações utilizada, não foi observada nenhuma mudança nos valores de *k*<sub>obs</sub> em função da concentração dos reagentes, indicando que a reação ocorra em ordem zero em relação a cada um desses compostos nas condições experimentais adotadas.



**Figura 27.** Dependência dos valores de *k*<sub>obs</sub> em função da proporção relativa entre o precursor [Ru(phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> e o ligante dcbH<sub>2</sub>, T = 413 K.

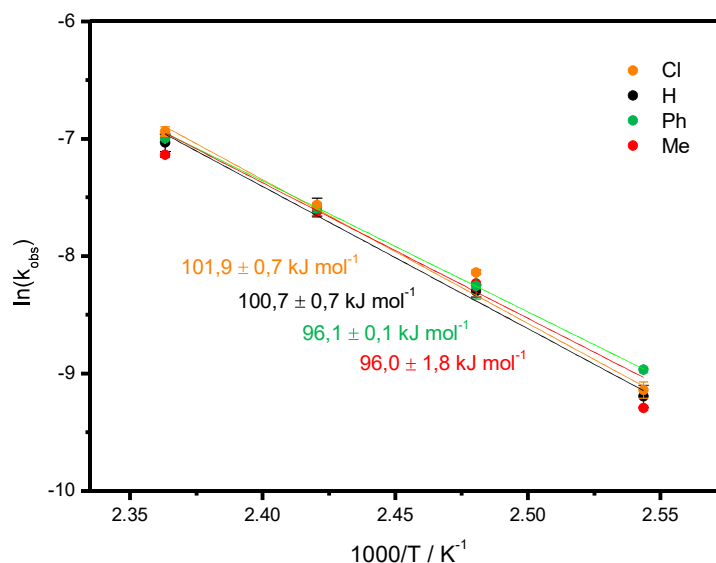
O efeito do ligante auxiliar R-phen também foi avaliado nas velocidades desta etapa de formação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], Figura 28. O substituinte R tem pouca influência nos valores de *k*<sub>obs</sub> e a sua variação não foi

expressiva como na etapa 1, de maneira que os valores são iguais dentro do erro experimental.



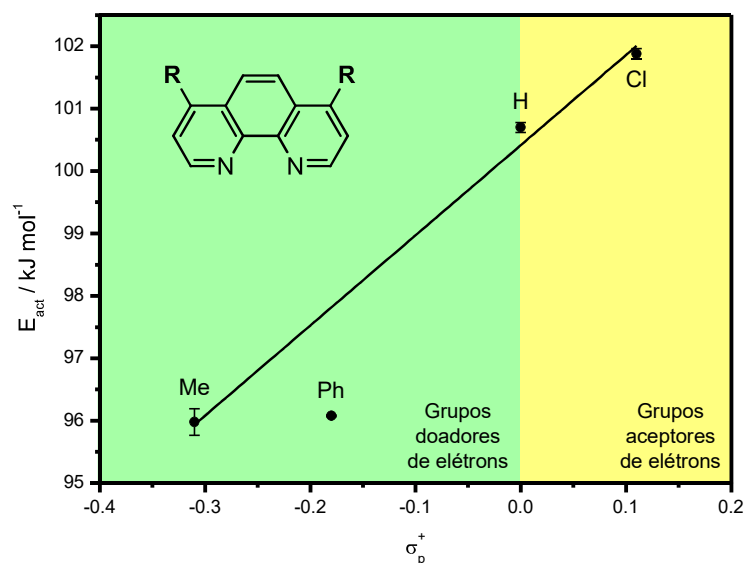
**Figura 28.** Dependência dos valores de  $k_{\text{obs}}$  em função da temperatura  $T$  na formação dos intermediários *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], R = Me (●), Ph (●), H (●) ou Cl (●). Condições: [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) e dcbH<sub>2</sub> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF.

Para a determinação das energias de ativação da reação de formação do *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], os logaritmos naturais das constantes  $k_{\text{obs}}$  foram avaliados em função de  $1/T$ , Figura 29. Os valores de  $E_{\text{act}}$  para esta etapa são maiores do que para a etapa 1, justificando a necessidade de temperaturas mais elevadas para que a reação ocorra. Enquanto que a etapa 1 ocorre rapidamente a temperatura ambiente, a etapa 2 apenas ocorreu em temperaturas superiores a 100°C.



**Figura 29.** Relação entre os valores de  $\ln(k_{obs})$  e o inverso da temperatura para determinação dos valores das energias de ativação da reação de formação do  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ , R = Me (●), Ph (●), H (●) ou Cl (●). Condições:  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{dcbH}_2$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF.

O efeito dos grupos R na reação de substituição também foi avaliado a partir das relações dos valores de  $E_{act}$  com as constantes de Hammett  $\sigma_p^+$  associadas a cada grupo R, Figura 30. Observa-se uma redução no valor das energias de ativação quando substituintes com maior caráter doador de elétrons são utilizados, de maneira análoga ao que ocorreu na etapa 1, porém a variação é pouco significativa. A energia de ativação quando R = Cl é apenas 6% maior do que quando R = Me. Essa variação na etapa 1 foi de 28%. O mesmo comportamento foi observado para os valores de  $k_{obs}$ , que não se alteraram significativamente como ocorreu na etapa 1.



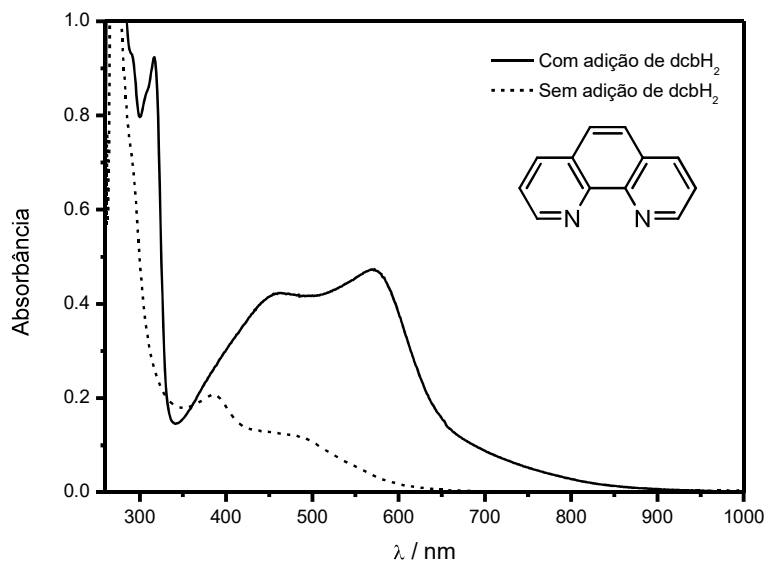
**Figura 30.** Energias de ativação determinadas para a formação do intermediário *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] em função da constante de Hammett  $\sigma_p^+$  dos substituintes R.

O aumento nas energias de ativação quando R possui caráter acceptor de elétrons pode ser racionalizado em termos de uma redução na densidade eletrônica no centro metálico, tornando a clivagem da ligação com o grupo *p*-cimeno energeticamente menos favorável.

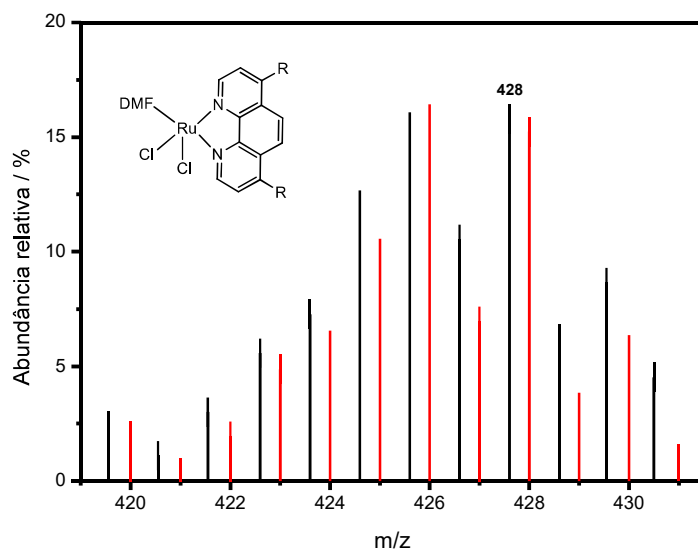
Embora a ordem de reação determinada em relação ao intermediário [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> seja zero, indicando que a sua concentração não influencie na velocidade da reação, a dependência da energia de ativação em relação ao substituinte R da 1,10-fenantrolina indica que o [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> participe na etapa lenta da reação.

De modo a compreender o mecanismo atuante nesta etapa, também foram realizados experimentos sem a adição do dcbH<sub>2</sub>. Um volume da solução estoque de [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> a temperatura ambiente foi adicionado a um balão contendo DMF de 120-150°C e a variação dos espectros de absorção foi avaliada, Figura 31 e Figuras C-1 a C-3. Observou-se mudanças nos espectros ao manter-se o [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> em altas temperaturas. O espectro eletrônico do produto formado é significativamente diferente do espectro do *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], com um deslocamento hipsocrômico das bandas de menor energia, além de uma menor absorção de luz. O espectro de massa da mistura

reacional sem a adição de  $\text{dcbH}_2$  apresentou o conjunto de sinais com maior intensidade em  $m/z = 428$ , correspondendo à formação da espécie  $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{DMF})\text{Cl}_2]$ , Figura 32.



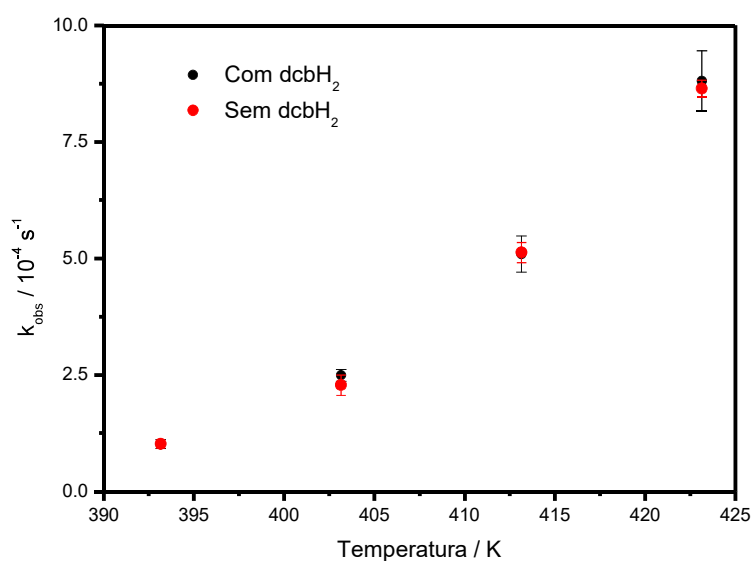
**Figura 31.** Variação dos espectros de absorção na conversão do  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  na presença (—) e na ausência (---) do ligante  $\text{dcbH}_2$ . Condições:  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{dcbH}_2$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 413 \text{ K}$ .



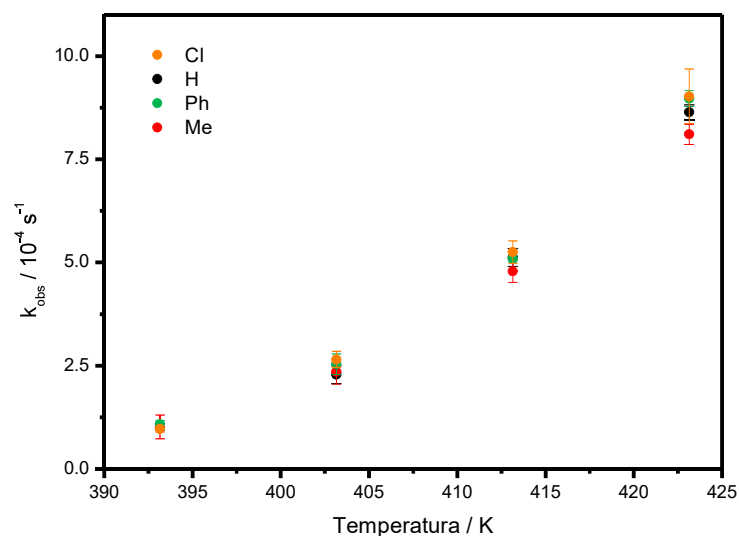
**Figura 32.** Distribuição isotópica experimental (—) e calculada (—) do intermediário  $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{DMF})\text{Cl}_2]\text{H}^+$ .



Os valores de  $k_{\text{obs}}$  determinados para as reações na ausência do  $\text{dcbH}_2$  foram idênticos aos determinados na presença do ligante, Figura 33 e não mostraram variação significativa em relação ao substituinte R da 1,10-fenantrolina, Figura 34. Esse fato indica que o ligante  $\text{dcbH}_2$  não esteja envolvido na etapa lenta da reação, assim como suportado pela ordem zero em relação a esse reagente na velocidade das reações. Além disso, é um indício de que a etapa lenta da reação ocorra anteriormente à entrada do  $\text{dcbH}_2$  e seja a mesma tanto na presença como na ausência do ligante.



**Figura 33.** Dependência dos valores de  $k_{\text{obs}}$  em função da temperatura T na conversão do  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  na presença (●) e na ausência (●) do ligante  $\text{dcbH}_2$ . Condições:  $[\text{Ru}(\text{phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{dcbH}_2$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF.

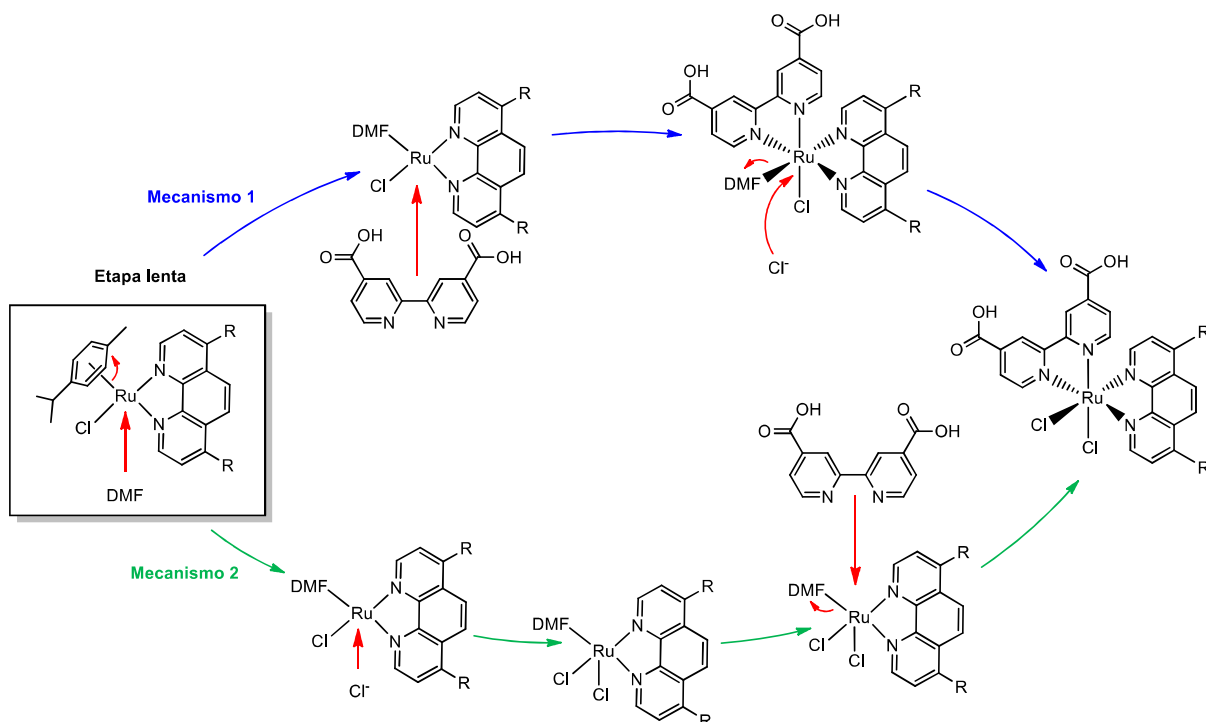


**Figura 34.** Dependência dos valores de  $k_{\text{obs}}$  em função da temperatura  $T$  na conversão do  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  na ausência do ligante  $\text{dcbH}_2$ .  $\text{R} = \text{Me}$  (●),  $\text{Ph}$  (●),  $\text{H}$  (●) ou  $\text{Cl}$  (●). Condições:  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF.

Com base nos dados experimentais apresentados, propõe-se que o solvente DMF participe da etapa determinante de velocidade da reação, uma vez que ao variar-se a concentração do  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  e do  $\text{dcbH}_2$  com a concentração de solvente mantida constante e muito maior do que as concentrações dos outros reagentes, as velocidades das reações para uma mesma temperatura foram idênticas dentro do erro experimental, mesmo na ausência do ligante. Isso também embasa o não-envolvimento do  $\text{dcbH}_2$  na etapa determinante de velocidade. A dependência de  $k_{\text{obs}}$  e  $E_{\text{act}}$  em função ao substituinte  $\text{R}$ , embora sutil, demonstra o envolvimento do  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  na etapa lenta da reação.

Com base nas evidências apresentadas, dois possíveis mecanismos para a formação do  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$  a partir do  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  são propostos, Figura 35. Em ambos os mecanismos, propõe-se que a etapa lenta da reação é a substituição do  $p\text{-cimeno}$  por uma molécula do solvente DMF. Esta substituição ocorre apenas em temperaturas acima de  $100^\circ\text{C}$ . Na proposta de mecanismo 1, após a etapa lenta ocorre rapidamente a coordenação do ligante  $\text{dcbH}_2$ , seguida pela substituição do solvente coordenado pelo  $\text{Cl}^-$  presente fora da esfera de coordenação do complexo, levando à formação do produto  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ . Na proposta de mecanismo 2, após a etapa lenta, ocorre a

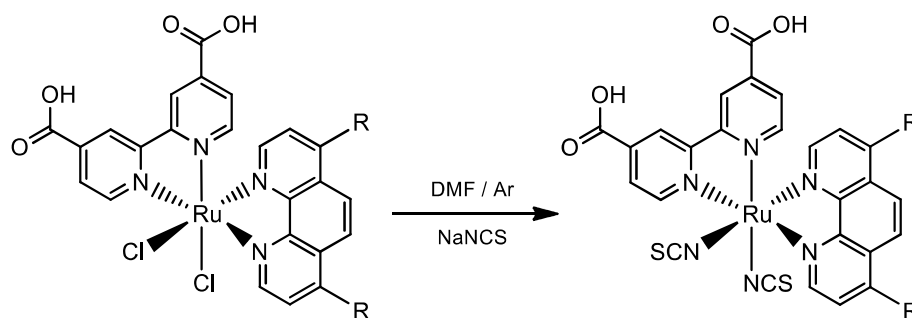
coordenação do  $\text{Cl}^-$ . Esta espécie foi identificada por espectrometria de massa quando a reação foi realizada na ausência do ligante  $\text{dcbH}_2$ . Em seguida, ocorre a substituição do solvente coordenado pelo  $\text{dcbH}_2$ , levando ao produto *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ .



**Figura 35.** Mecanismos propostos para a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ .

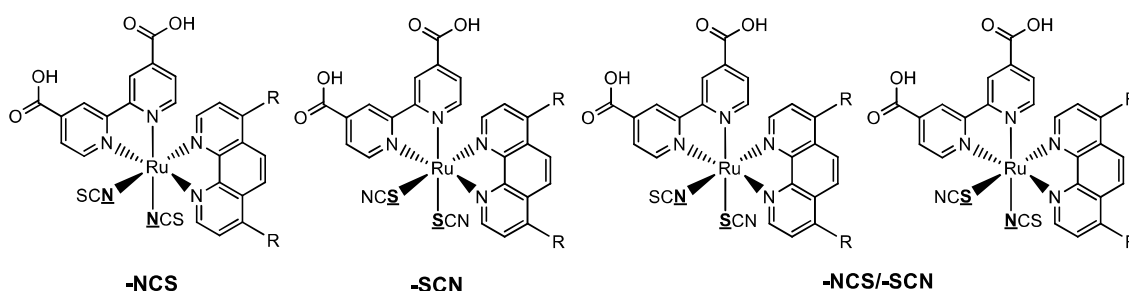
#### 4.1.3. Etapa 3 – Substituição dos ligantes $\text{Cl}^-$ por $\text{NCS}^-$

A última etapa da síntese *one-pot* dos compostos *cis*- $[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  envolve a substituição dos dois ligantes  $\text{Cl}^-$  por ligantes  $\text{NCS}^-$ , Figura 36. Essa etapa é realizada adicionando-se um grande excesso (10-30x) de um sal de  $\text{NCS}^-$  ao balão de reação após a finalização da reação da etapa 2 para prevenir a formação de espécies de  $\text{Ru}(\text{II})$  coordenadas com o solvente e com o  $\text{NCS}^-$  dissociado [61] e mantendo-se a temperatura por volta de  $140^\circ\text{C}$  [81, 86].



**Figura 36.** Terceira etapa da síntese *one-pot* proposta para formação dos compostos do tipo *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

O NCS<sup>-</sup> é um ligante ambidentado, podendo coordenar-se ao Ru(II) tanto pelo átomo de nitrogênio (formando o isômero isotiocianato) quanto pelo átomo de enxofre (formando o isômero tiocianato), de modo que quatro isômeros de ligação são possíveis, Figura 37. Ligantes auxiliares dos compostos de coordenação impactam no modo de ligação do NCS<sup>-</sup> e em complexos contendo dois NCS<sup>-</sup> coordenados, fatores eletrônicos e estéricos dos outros ligantes tendem a ditar o modo de ligação do NCS<sup>-</sup> [87]. O isômero -NCS, coordenado ao metal pelo átomo de nitrogênio, é o produto preferível da síntese avaliada, pois exhibe os melhores desempenhos quando utilizado em DSSCs [59-62]. Devido à diferença nas eficiências das células solares, é fundamental conhecer e controlar o modo de ligação do tiocianato nesses compostos polipiridínicos de Ru(II).

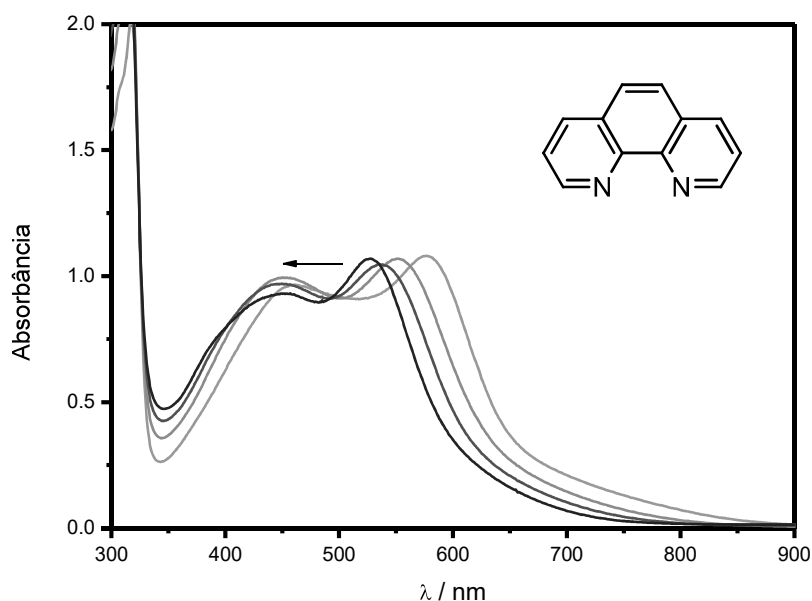


**Figura 37.** Estruturas dos possíveis isômeros de ligação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

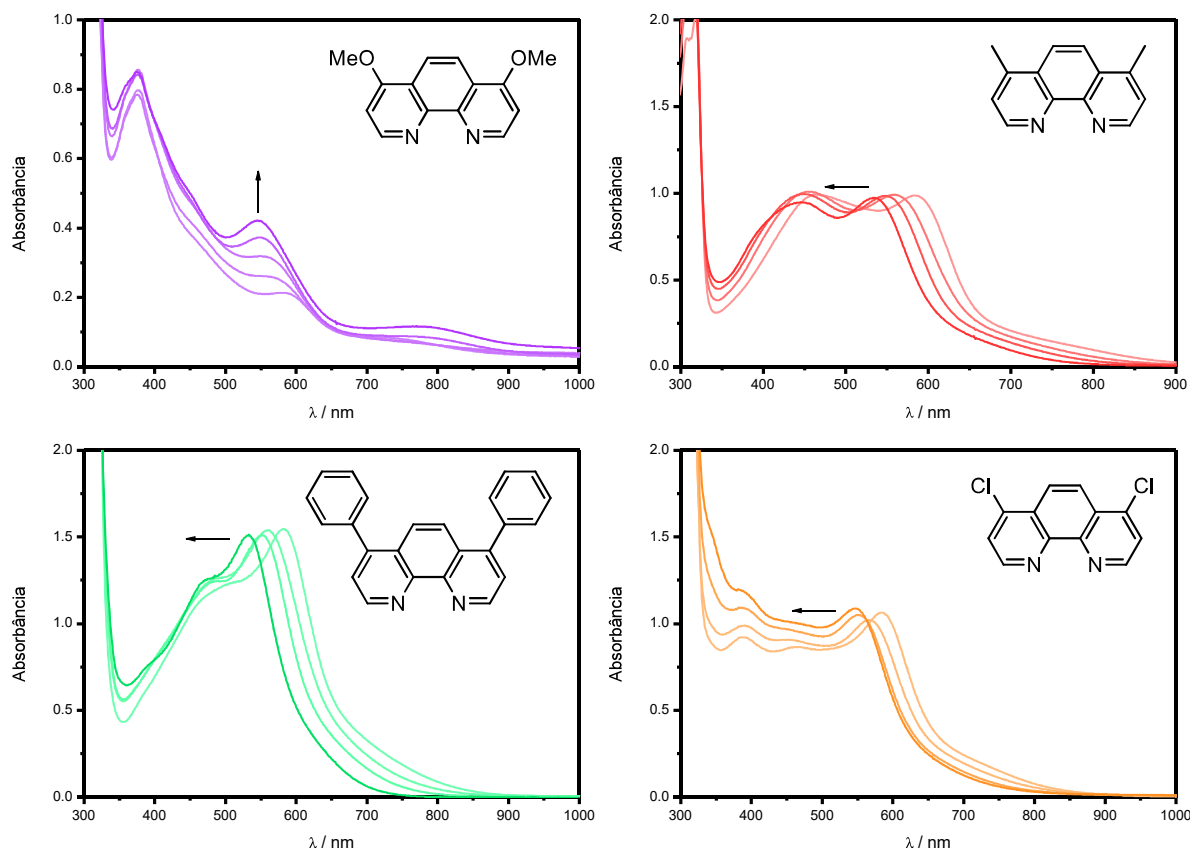
Para avaliar o efeito do substituinte R = MeO, Me, Ph, H ou Cl na terceira etapa da síntese *one-pot* dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], as reações foram acompanhadas pela técnica de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis e alíquotas retiradas do meio reacional em diferentes intervalos de tempo foram separadas utilizando a técnica de cromatografia líquida de modo a avaliar a

distribuição relativa dos isômeros de ligação em função do tempo de reação, temperatura e identidade do substituinte R.

Durante a conversão dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] aos produtos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], observou-se mudanças na banda MLCT de menor energia devido à formação do produto com  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção de menor energia que apresenta um deslocamento hipsocrômico em relação ao reagente, que é consumido, Figuras 38 e 39. A banda MLCT de maior energia não sofreu mudanças expressivas. No caso R = MeO, o perfil de mudança dos espectros de absorção é distinto dos demais, com aumento na absorbância da banda de menor energia e formação de um produto insolúvel.

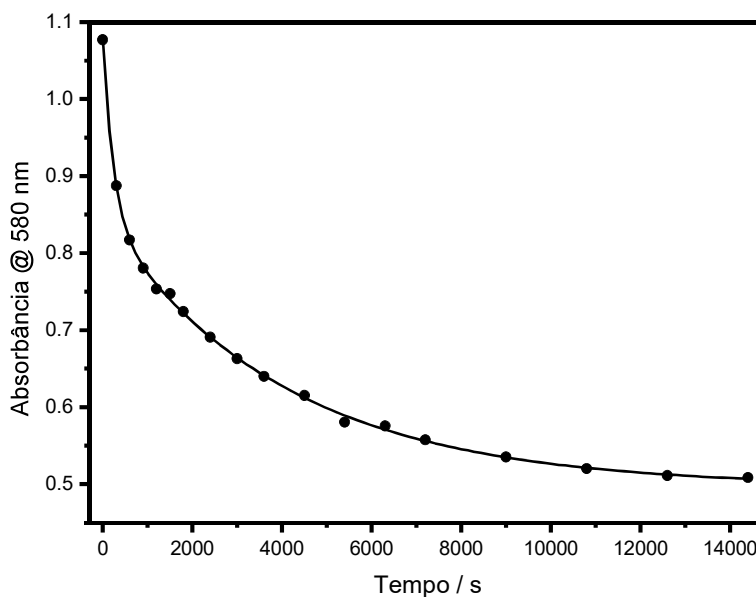


**Figura 38.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h.



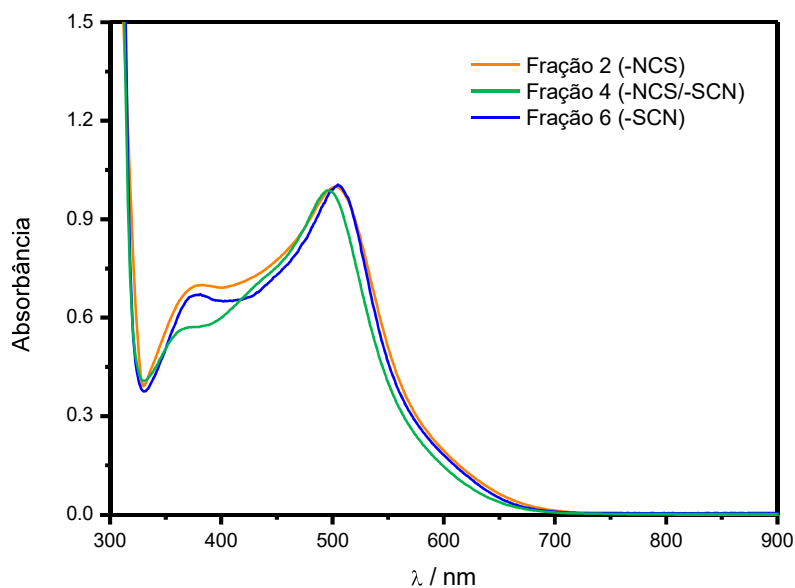
**Figura 39.** Variação dos espectros de absorção durante a última etapa da formação dos compostos  $cis$ -[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h.

Vários processos podem estar envolvidos durante esta etapa da formação dos compostos  $cis$ -[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. Além da substituição dos dois ligantes Cl<sup>-</sup> pelos ligantes NCS<sup>-</sup> em pontos de coordenação distintos, a interconversão entre os isômeros de ligação também pode ocorrer concomitantemente [60-62, 87, 88]. A relação da variação da absorbância em função do tempo de reação em 580 nm no caso R = H, Figura 40, pôde ser ajustada por uma soma de múltiplas funções exponenciais (com  $k_{obs}$  da ordem de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>), indicando que vários processos diferentes ocorrem no sistema ao mesmo tempo, tornando a análise da cinética mais complexa do que nas etapas anteriores.



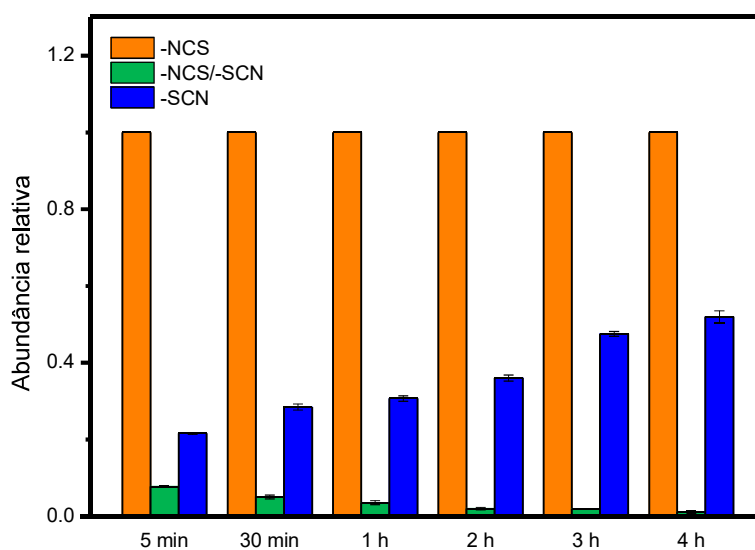
**Figura 40.** Variação de absorvância em função do tempo na conversão do intermediário *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] ao produto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] ( $\lambda_{\text{acom}} = 580 \text{ nm}$ ),  $T = 413 \text{ K}$ .

Para avaliar a distribuição relativa dos isômeros de ligação, as alíquotas retiradas do meio reacional em diferentes intervalos de tempo foram preparadas e os componentes das misturas foram separados utilizando a técnica de cromatografia líquida. Em todos os experimentos foram coletadas seis frações distintas, as quais foram transferidas para balões volumétricos e os respectivos volumes completados. Os espectros eletrônicos de cada fração separada foram medidos, Figura 41, e utilizando os valores de absorvância  $A_{\text{max}}$  no comprimento de onda do máximo de menor energia e o volume de solução, determinou-se um fator  $\mathcal{F}$  proporcional ao número de mols  $n$  da fração e à sua absorvância molar  $\epsilon$ . Os valores de  $\mathcal{F}$  de cada fração foram normalizados em relação à segunda fração, a solução com absorção de luz mais intensa e correspondente ao isômero  $-\text{NCS}$ , de modo que a abundância relativa dessa fração fosse fixada em 1. Para diversos compostos similares, o valor de absorvância molar no comprimento de onda do máximo de menor energia é similar para os isômeros  $-\text{NCS}$  e  $-\text{SCN}$ , de modo que a relação entre os fatores  $\mathcal{F}$  (denominada abundância relativa) pode ser considerada uma boa aproximação para a razão entre as concentrações dessas espécies [61, 87]. Para o isômero misto  $-\text{NCS}/-\text{SCN}$ , sua absorvância molar chega a ser cerca de 30% menor [61].



**Figura 41.** Espectros de absorção normalizados das principais frações separadas por cromatografia líquida, correspondentes à formação dos isômeros de ligação do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

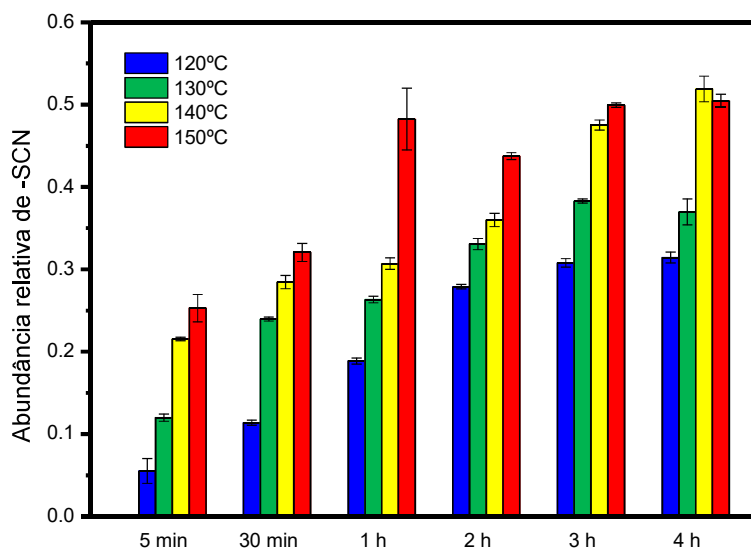
Durante o acompanhamento das reações, para todos os substituintes R e temperaturas avaliados observou-se o aumento na abundância relativa do isômero –SCN em relação ao isômero –NCS para maiores tempos de reação, Figura 42 e Figuras E-1 a E-3. Além disso, houve a redução na abundância relativa do isômero –NCS/–SCN até aproximar-se de zero ao final das reações.



**Figura 42.** Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em função de diferentes tempos de reação, T = 413 K.

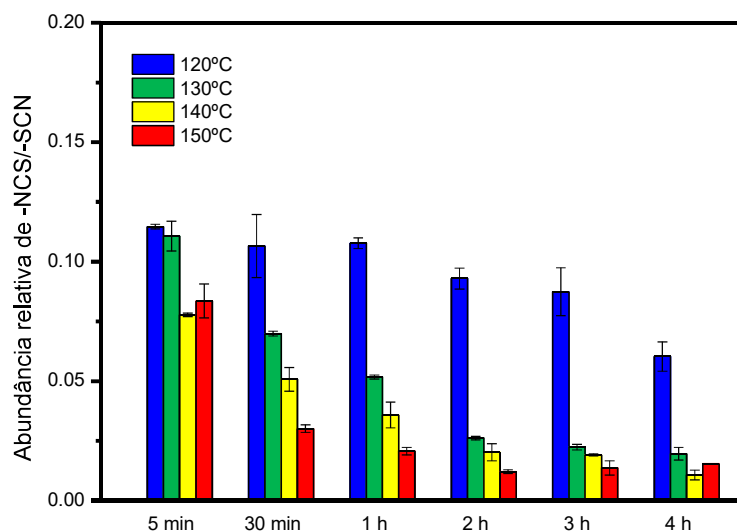


Além do aumento da abundância do isômero –SCN em relação ao isômero –NCS em função do tempo, a sua abundância relativa também aumentou para maiores temperaturas, Figura 43. Isso indica que o isômero –SCN é o produto termodinâmico da reação. O produto termodinâmico de uma reação é favorecido em maiores tempos de reação, pois garante-se que o equilíbrio favoreça a formação do produto mais estável [89]. Por sua vez, o isômero –NCS, sempre o produto majoritário nas reações avaliadas, provém de um controle cinético da reação. O átomo de enxofre do ligante  $\text{NCS}^-$  é mole, assim como o centro metálico de  $\text{Ru(II)}$ , o que pode ser uma das razões de o isômero –SCN ser o produto termodinamicamente mais estável [90]. Na literatura, o isômero –NCS de compostos polipiridínicos de  $\text{Ru(II)}$  pode ser tanto o produto cinético quanto termodinâmico da reação, dependendo do sistema avaliado [60-62, 88].



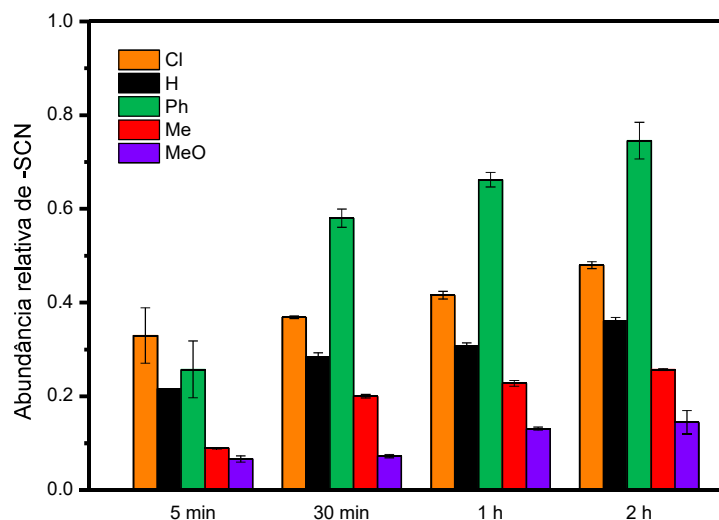
**Figura 43.** Variação da distribuição relativa do isômero de ligação –SCN do composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  em função de diferentes tempos e temperaturas de reação.

Por sua vez, a abundância do isômero misto –NCS/–SCN é reduzida em maiores tempos de reação e em maiores temperaturas, Figura 44, indicando que a formação desse produto surge de um controle cinético da reação, mas é termodinamicamente mais instável do que os outros isômeros de ligação.



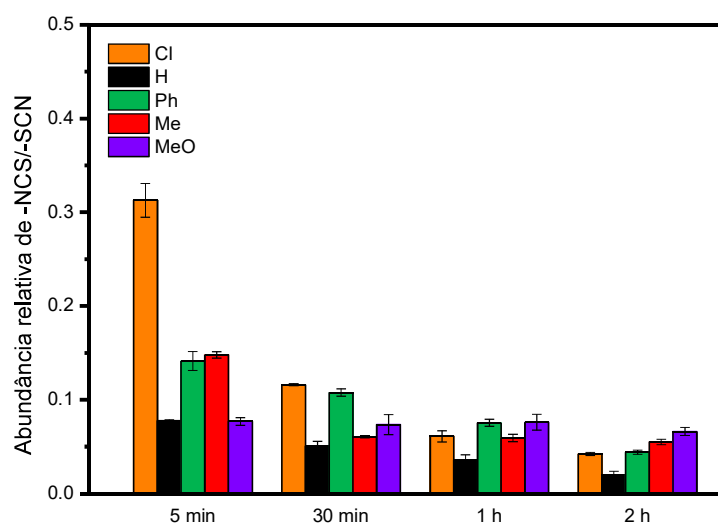
**Figura 44.** Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação –NCS/–SCN do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em função de diferentes tempos e temperaturas de reação.

A natureza do substituinte R da 1,10-fenantrolina também influencia na distribuição relativa dos isômeros de ligação, Figura 45. De maneira geral, substituintes com maior caráter acceptor de elétrons, como o Cl, favorecem mais a formação do isômero –SCN do que os substituintes com caráter doador de elétrons, como a Me ou MeO, que acarretam em uma menor abundância relativa desse isômero, possivelmente devido a efeitos eletrônicos do substituinte, pois a abundância relativa desse isômero segue a ordem de  $\sigma_p^+$  MeO < Me < H < Cl. No caso R = Ph, entretanto, a distribuição do isômero –SCN é significativamente maior do que para os outros substituintes. A fenila é o único substituinte aromático e possui uma estrutura mais volumosa do que os substituintes R = MeO, Me, H ou Cl e isso pode estar relacionado ao maior favorecimento da formação do isômero –SCN.



**Figura 45.** Variação da distribuição relativa do isômero de ligação  $-SCN$  dos compostos  $cis-[Ru(R-phen)(dcbH_2)(NCS)_2]$  em função dos diferentes substituintes R e dos tempos de reação.

A abundância do isômero misto  $-NCS/-SCN$  não apresentou dependência clara com a natureza do substituinte R da 1,10-fenantrolina, Figura 46, exceto nos minutos iniciais quando utilizou-se o substituinte Cl, nos quais a abundância relativa dos isômeros  $-NCS/-SCN$  foi o dobro do observado ao usar outros substituintes.



**Figura 46.** Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação  $-NCS/-SCN$  dos compostos  $cis-[Ru(R-phen)(dcbH_2)(NCS)_2]$  em função dos diferentes substituintes R e dos tempos de reação.

Dessa forma, diversos fatores afetam na distribuição relativa dos isômeros de ligação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]: a temperatura de reação, o tempo de reação e a identidade do substituinte do ligante auxiliar R-phen. Tais fatores podem ser ajustados durante o procedimento de síntese para favorecer a formação do isômero de interesse.

#### 4.1.4. Conclusões

A partir da avaliação da cinética de formação do intermediário [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> da síntese dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], foi possível observar uma correlação direta entre o caráter doador ou aceptor de elétrons dos substituintes da 1,10-fenantrolina, contabilizado pelas constantes de Hammett  $\sigma_p^+$ , as velocidades da reação e respectivas energias de ativação. Essa tendência pode ser racionalizada em termos de uma maior densidade eletrônica nos átomos de nitrogênio do ligante R-phen quando R possui um maior caráter doador de elétrons, que favorece a coordenação ao centro metálico de Ru(II). A relação entre [R-phen] e os valores de  $k_{obs}$  demonstram satisfatoriamente a dependência das constantes de velocidade de reação com a natureza do substituinte R e estão de acordo com um mecanismo de caráter associativo. Também foi possível, baseando-se nos resultados experimentais, propor as etapas envolvidas no mecanismo de formação do [Ru(R-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup>.

Na segunda etapa da formação dos compostos, observou-se que a velocidade das reações não depende da concentração do precursor metálico ou do ligante de entrada dcbH<sub>2</sub>, mas depende sutilmente da natureza do substituinte R da 1,10-fenantrolina. Com base nas evidências experimentais, foi proposto que a etapa determinante de velocidade da reação envolve a substituição do grupo *p*-cimeno por uma molécula de solvente em altas temperaturas e ocorre com mesma velocidade tanto na presença quanto na ausência do ligante dcbH<sub>2</sub>.

Na última etapa da rota para síntese dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], que envolve a substituição dos dois ligantes Cl<sup>-</sup> dos intermediários *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] por NCS<sup>-</sup>, observou-se que vários processos diferentes ocorrem no sistema simultaneamente. O isômero -NCS é o produto majoritário da reação, proveniente de um controle cinético, e o isômero

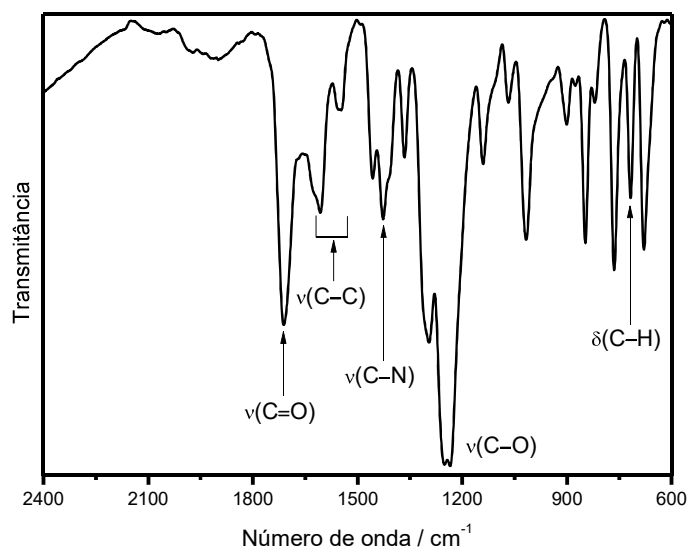
–SCN é o produto termodinâmico. O isômero misto –NCS/–SCN é formado rapidamente, mas sua abundância relativa se aproxima de zero ao final da reação. Diversos fatores afetam na distribuição relativa dos isômeros de ligação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], como a temperatura de reação, o tempo de reação e a identidade do substituinte do ligante auxiliar R-phen.

A investigação de cada uma das três etapas forneceu informações úteis para compreender as propriedades dos compostos formados e que podem ser utilizadas para otimizar a rota sintética dos compostos *tris*-heterolépticos do tipo *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. A primeira etapa pode ser realizada em tempos de reação inferiores ao indicado na literatura pois as reações são rápidas e ocorrem mesmo em temperatura ambiente. Ao manter-se temperaturas elevadas na segunda etapa, esta pode ser realizada em até 2 h, independentemente do substituinte do ligante auxiliar. A temperatura e o tempo da última etapa podem ser ajustados para que o isômero de ligação desejado possa ser favorecido sobre os outros. Desta maneira, é possível direcionar a síntese para os produtos de interesse, além de torná-la mais rápida.

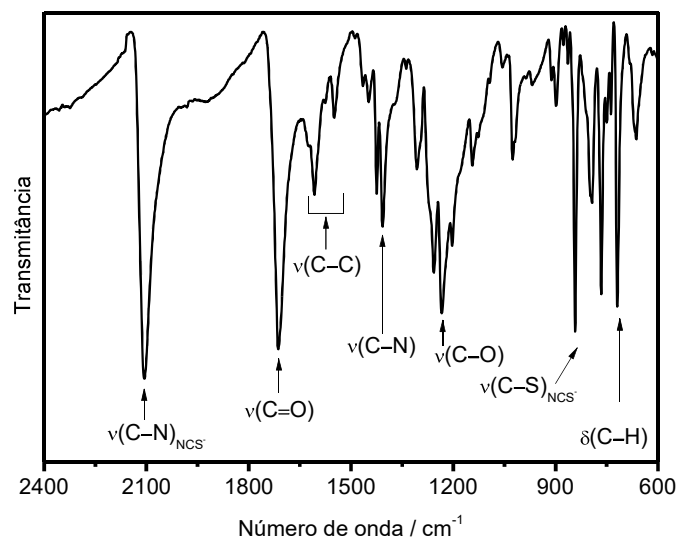
## 4.2. Parte II – Caracterização e desempenho fotoeletroquímico dos compostos sintetizados

### 4.2.1. Espectros vibracionais

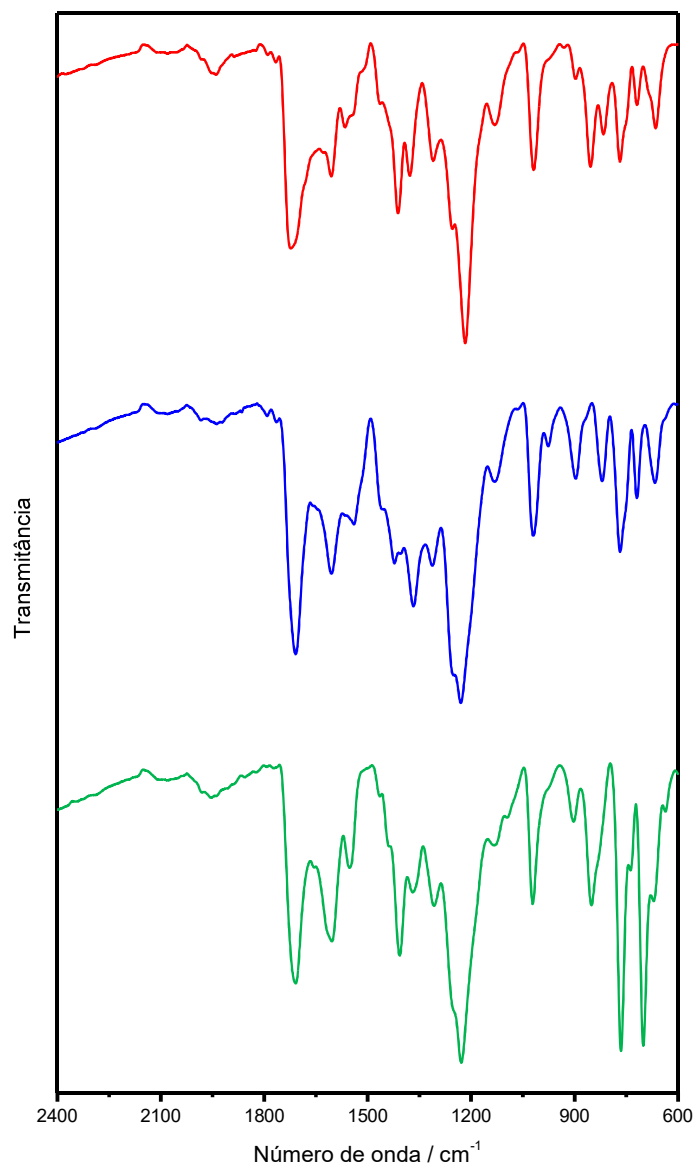
Os espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], Figuras 47 e 49, e *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], Figuras 48 e 50, apresentam bandas características  $\nu(\text{C}=\text{O})$  na região de  $1715\text{ cm}^{-1}$ , referentes às carbonilas dos ligantes dcbH<sub>2</sub>. As bandas referentes aos modos  $\nu(\text{C}-\text{C})$  (entre  $1620$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C}-\text{N})$  (em torno de  $1410\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\delta(\text{C}-\text{H})$  (em torno de  $720\text{ cm}^{-1}$ ) dos ligantes dcbH<sub>2</sub> e R-phen estão presentes nos espectros vibracionais de todos os compostos, indicando a coordenação destes ligantes [67, 91, 92]. Entretanto, como estas bandas estão localizadas na mesma região para os dois ligantes polipiridínicos coordenados, a distinção e atribuição de cada uma são dificultadas. O deslocamento das bandas em relação aos ligantes livres, Figuras F-1 e F-2, não é muito pronunciado, mas indicam que ocorreu a coordenação dos ligantes [93].



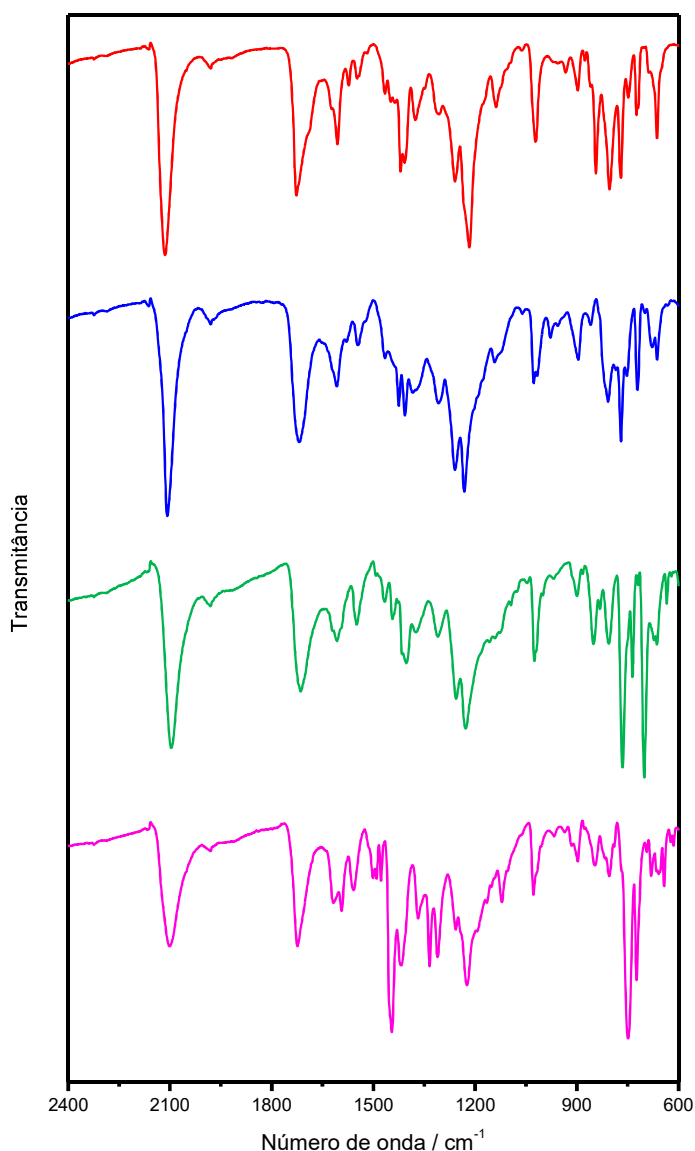
**Figura 47.** Espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] e indicação dos principais modos vibracionais.



**Figura 48.** Espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e indicação dos principais modos vibracionais.



**Figura 49.** Espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (—).



**Figura 50.** Espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—).

Nos espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], adicionalmente, observam-se bandas  $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{NCS}^-}$  e  $\nu(\text{C}-\text{S})_{\text{NCS}^-}$  nas regiões de 2105 cm<sup>-1</sup> e 765 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, características dos ligantes NCS<sup>-</sup> coordenados pelo átomo de nitrogênio [93-95]. A presença dessas bandas e ausência de bandas nas regiões de 2050 cm<sup>-1</sup> e 700 cm<sup>-1</sup>, relacionadas à coordenação do ligante NCS<sup>-</sup> pelo átomo do enxofre, indicam a presença de um único isômero após a purificação dos compostos [57, 96].



As atribuições dos principais modos vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] e *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] estão listadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

**Tabela 3.** Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>].

Modo vibracional	$\nu / \text{cm}^{-1}$ R-phen			
	phen	Me <sub>2</sub> -phen	Me <sub>4</sub> -phen	Ph <sub>2</sub> -phen
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1712	1723	1709	1709
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1607 – 1547	1606 – 1545	1605 – 1540	1604 – 1552
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1427	1412	1423	1408
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1235	1227	1230	1229
$\delta(\text{C}-\text{H})$	718	719	719	701

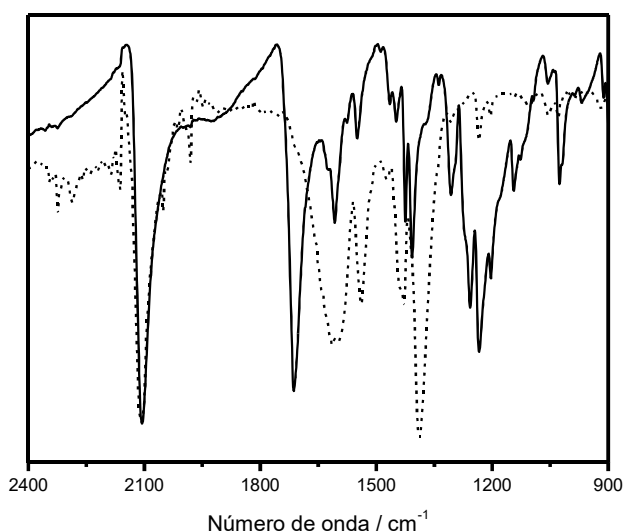
**Tabela 4.** Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

Modo vibracional	$\nu / \text{cm}^{-1}$ R-phen				
	phen	Me <sub>2</sub> -phen	Me <sub>4</sub> -phen	Ph <sub>2</sub> -phen	cbz <sub>2</sub> -phen
$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{NCS}^-}$	2105	2115	2106	2096	2101
$\nu(\text{C}-\text{S})_{\text{NCS}^-}$	766	771	771	765	749
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1709	1722	1712	1714	1724
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1609 – 1547	1609 - 1547	1614 - 1545	1607 - 1549	1618 - 1558
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1406	1413	1409	1403	1405
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1224	1220	1232	1228	1224
$\delta(\text{C}-\text{H})$	718	721	721	720	724

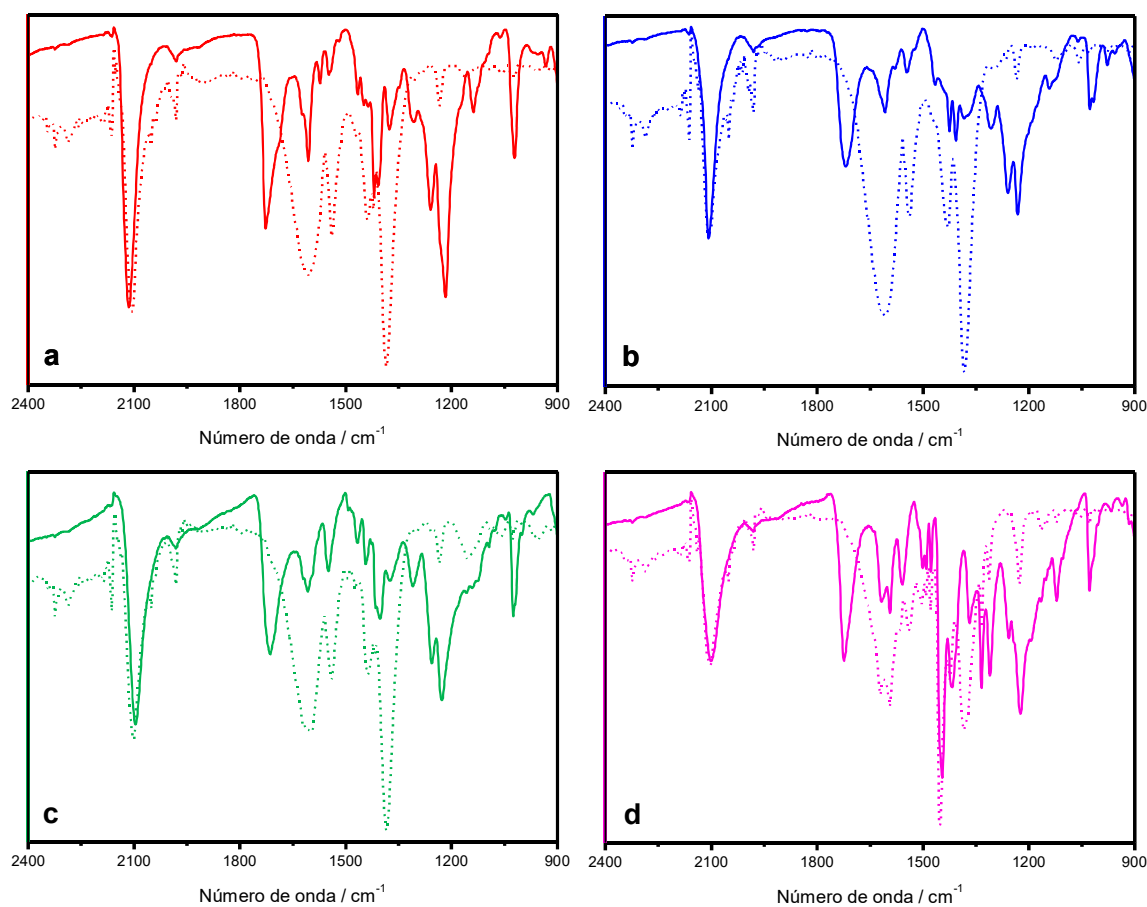
A presença de substituintes nas posições 3, 4, 7 e 8 da 1,10-fenantrolina afeta ligeiramente as energias de alguns modos vibracionais dos compostos. Substituintes com caráter doador de elétrons, como o grupo CH<sub>3</sub>, deslocam o modo de estiramento  $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{NCS}^-}$  para regiões de maior energia em relação ao composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. Estes substituintes são responsáveis por um aumento na densidade eletrônica do centro metálico, conseqüentemente fortalecendo a ligação entre o rutênio(II) e o nitrogênio do ligante NCS<sup>-</sup>. Analogamente, substituintes com caráter  $\pi$ -extendido, como o grupo cbz, podem reduzir a densidade eletrônica no

centro metálico, enfraquecendo a ligação Ru(II)—NCS e, conseqüentemente, deslocando o estiramento  $\nu(\text{C—N})_{\text{NCS}^-}$  para regiões de menor energia.

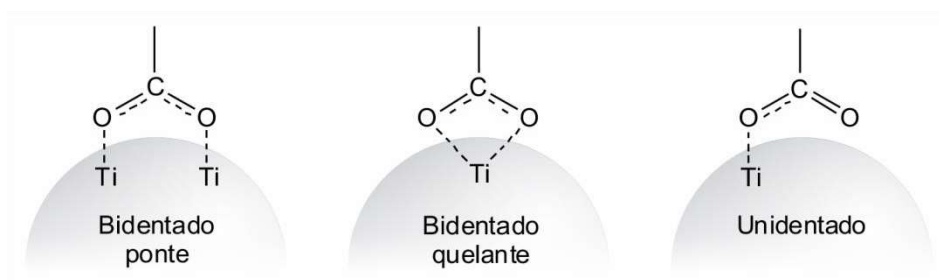
Os modos de vibração dos grupos carboxílicos dos ligantes dcbH<sub>2</sub> foram utilizados para avaliar a adsorção dos corantes *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em filmes de TiO<sub>2</sub>, Figuras 51 e 52. Na região abaixo de 850 cm<sup>-1</sup> há absorção de radiação pelo TiO<sub>2</sub>. Os corantes adsorvidos exibem espectros vibracionais similares aos dos sólidos, exceto pela ausência do pico  $\nu(\text{C=O})$  próximo a 1715 cm<sup>-1</sup> e do  $\nu(\text{C—O})$  próximo a 1230 cm<sup>-1</sup>. Isso é devido à formação de uma ligação do tipo éster e indica que os dois grupos ácido carboxílicos estão completamente ancorados à superfície do TiO<sub>2</sub> por uma adsorção química, em um modo bidentado pelo carboxilato (ponte ou quelante) [86, 97], Figura 53. As bandas nas regiões de 1605 cm<sup>-1</sup> e 1385 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações assimétrica e simétrica dos grupos carboxilato, respectivamente, Tabela 5 [98].



**Figura 51.** Espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] sólido (---) e adsorvido em filme de TiO<sub>2</sub> (—).



**Figura 52.** Espectros vibracionais dos compostos a) *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], b) *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], c) *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e d) *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] sólidos (—) e adsorvidos em filme de TiO<sub>2</sub> (---).



**Figura 53.** Modos de ligação dos grupos ácido carboxílico à superfície do TiO<sub>2</sub> [86].

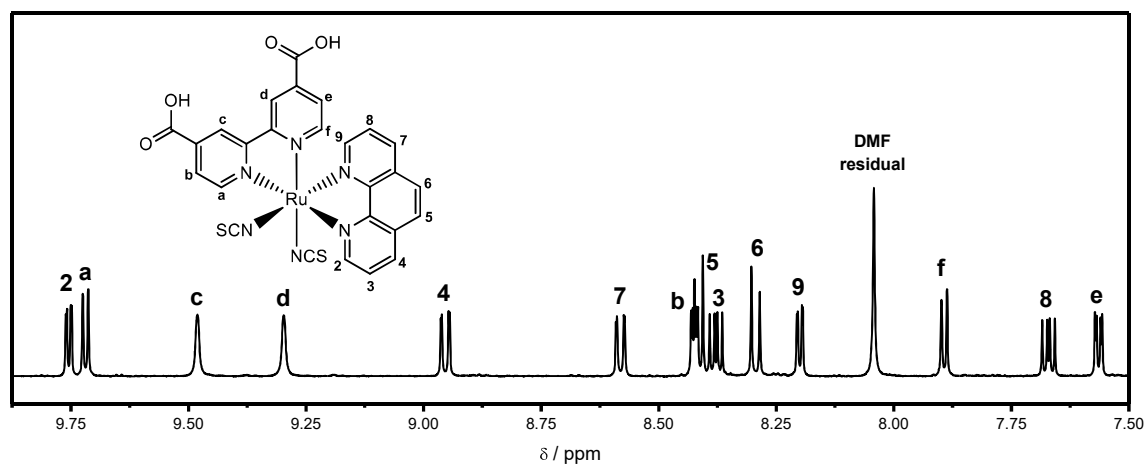
**Tabela 5.** Atribuições dos principais modos vibracionais dos grupos carboxílicos na região do infravermelho dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em estado sólido ou adsorvidos a filmes de TiO<sub>2</sub>.

Composto	Meio	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{assimétrico}}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{simétrico}}$
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	Sólido	1709 cm <sup>-1</sup>	1607 cm <sup>-1</sup>	1407 cm <sup>-1</sup>
	Filme	—	1605 cm <sup>-1</sup>	1388 cm <sup>-1</sup>
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	Sólido	1722 cm <sup>-1</sup>	1606 cm <sup>-1</sup>	1408 cm <sup>-1</sup>
	Filme	—	1606 cm <sup>-1</sup>	1385 cm <sup>-1</sup>
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	Sólido	1712 cm <sup>-1</sup>	1608 cm <sup>-1</sup>	1407 cm <sup>-1</sup>
	Filme	—	1611 cm <sup>-1</sup>	1384 cm <sup>-1</sup>
<i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	Sólido	1714 cm <sup>-1</sup>	1607 cm <sup>-1</sup>	1403 cm <sup>-1</sup>
	Filme	—	1609 cm <sup>-1</sup>	1384 cm <sup>-1</sup>
<i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	Sólido	1724 cm <sup>-1</sup>	1608 cm <sup>-1</sup>	1417 cm <sup>-1</sup>
	Filme	—	1609 cm <sup>-1</sup>	1380 cm <sup>-1</sup>

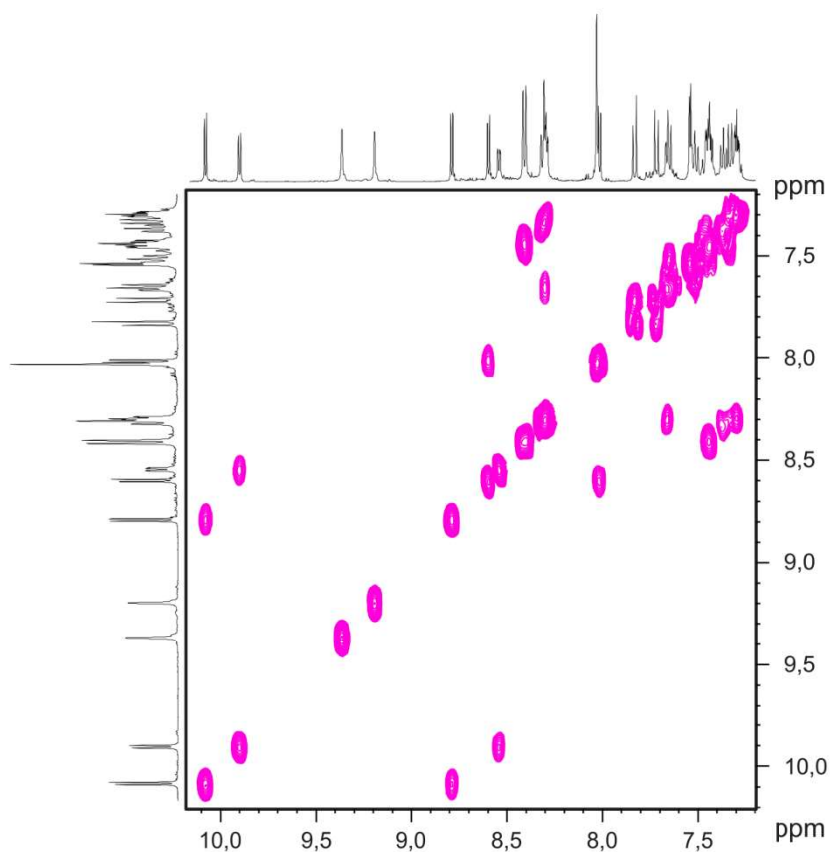
#### 4.2.2. Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H

A técnica de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H foi utilizada para identificar os prótons dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. Devido à assimetria das moléculas, cada próton se encontra em um ambiente químico distinto e diferentes sinais são observados para cada próton no espectro de RMN <sup>1</sup>H [99].

O espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] é apresentado na Figura 54. Para facilitar a interpretação dos sinais de RMN <sup>1</sup>H utilizou-se como ferramenta o espectro de correlação bidimensional COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H do composto *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], Figura 55. Por analogia, atribuíram-se os sinais de RMN <sup>1</sup>H dos demais compostos. Os deslocamentos químicos de alguns prótons dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] estão listados na Tabela 6. As atribuições dos sinais, os demais valores de deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento são apresentados nas Figuras H-1 a H-5 e nas Tabelas H-1 a H-5.



**Figura 54.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  em  $\text{DMF-d}_7$ . 500 MHz,  $T = 298 \text{ K}$ .



**Figura 55.** Espectro de COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  do composto  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  em  $\text{DMF-d}_7$ . 500 MHz,  $T = 298 \text{ K}$ .

**Tabela 6.** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de alguns prótons dos compostos  $cis$ -[Ru(R<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em DMF-d<sub>7</sub>. 500 MHz, T = 298 K.

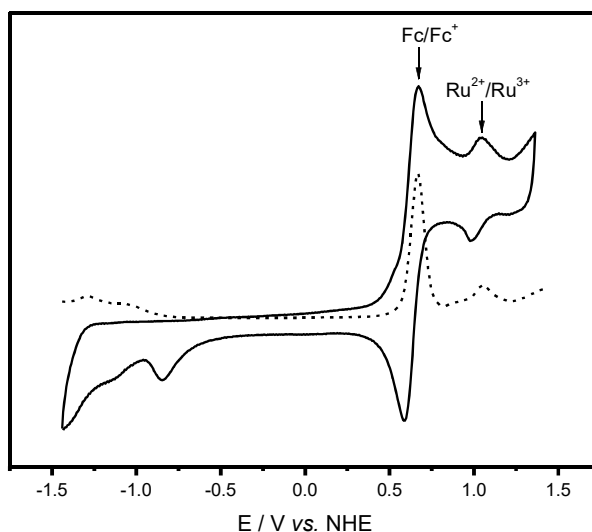
Composto	$\delta$ (H <sub>2</sub> ) / ppm	$\delta$ (H <sub>8</sub> ) / ppm	$\delta$ (H <sub>9</sub> ) / ppm
$cis$ -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	9,74	7,66	8,19
$cis$ -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	9,58	8,37	8,50
$cis$ -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	9,45	—	7,96
$cis$ -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	9,85	8,20	8,32
$cis$ -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	10,08	8,01	8,60

A natureza do substituinte da 1,10-fenantrolina acarreta em deslocamentos nos sinais dos prótons. O sinal próton H<sub>2</sub> é deslocado para a região de campo alto quando grupos doadores de densidade eletrônica, como os grupos CH<sub>3</sub>, estão presentes no ligante R-phen, pois estes grupos aumentam a densidade eletrônica no anel, blindando o próton H<sub>2</sub>. A presença de substituintes  $\pi$ -delocalizados, como os grupos Ph e cbz, por sua vez, desblindam o próton H<sub>2</sub>, deslocando o sinal para a região de campo mais baixo.

Na região entre os prótons H<sub>8</sub> e H<sub>9</sub>, há a atuação do efeito anisotrópico. Este efeito induz um campo magnético oposto ao campo aplicado sobre o anel aromático durante a medida de RMN, deslocando o sinal dos prótons do anel para campo mais alto. Ao comparar os valores dos deslocamentos químicos dos prótons H<sub>8</sub> e H<sub>9</sub> para os compostos  $cis$ -[Ru(R<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], observa-se que os sinais para o composto contendo a fenantrolina não-substituída são deslocados para a região de campo mais alto em relação aos compostos contendo fenantrolinas substituídas. Isto indica que a presença dos substituintes reduz o efeito anisotrópico naquela região [69, 71, 100].

#### 4.2.3. Voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial

O comportamento eletroquímico dos compostos  $cis$ -[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] foi avaliado utilizando as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, Figuras 56 e I-1. Os voltamogramas cíclicos exibem um processo eletroquímico *quasi*-reversível na região de +1,0 V vs. NHE, referentes à oxidação Ru(II/III). O processo é *quasi*-reversível uma vez que a equação de Nernst está muito próxima de ser satisfeita [101, 102]. Os valores de E<sub>1/2</sub> são próximos aos reportados na literatura para compostos similares [67, 69].



**Figura 56.** Voltamogramas cíclico (—) e de pulso diferencial (---) do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em acetonitrila a 298 K ( $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; [TBAPF<sub>6</sub>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>).

Picos de redução adicionais são observados nas regiões de -1,0 e -1,5 V vs. NHE, atribuídos a processos eletroquímicos nos ligantes. Os potenciais de redução mais positivos são atribuídos ao ligante dcbH<sub>2</sub> devido ao seu LUMO menos energético em comparação aos ligantes R-phen [69].

Ao comparar os potenciais de meia onda determinados para o processo Ru(II/III) nos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], Tabela 7, observa-se que a natureza do substituinte do ligante R-phen altera as propriedades redox dos complexos.

**Tabela 7.** Propriedades eletroquímicas dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em acetonitrila a 298 K referentes ao processo Ru(II/III) ( $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; [TBAPF<sub>6</sub>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>).

Composto	$E_{PA} /$ V vs. NHE	$E_{PC} /$ V vs. NHE	$\Delta E /$ V vs. NHE	$E_{1/2} /$ V vs. NHE
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	1,08	1,03	0,05	+ 1,05
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	1,04	0,98	0,06	+ 1,01
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	1,03	0,95	0,08	+ 0,98
<i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	1,09	1,01	0,08	+ 1,05
<i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	1,10	1,05	0,05	+ 1,07

A incorporação de grupos doadores de elétrons aumenta densidade eletrônica no centro metálico, tornando o potencial de oxidação menos positivo. Com o

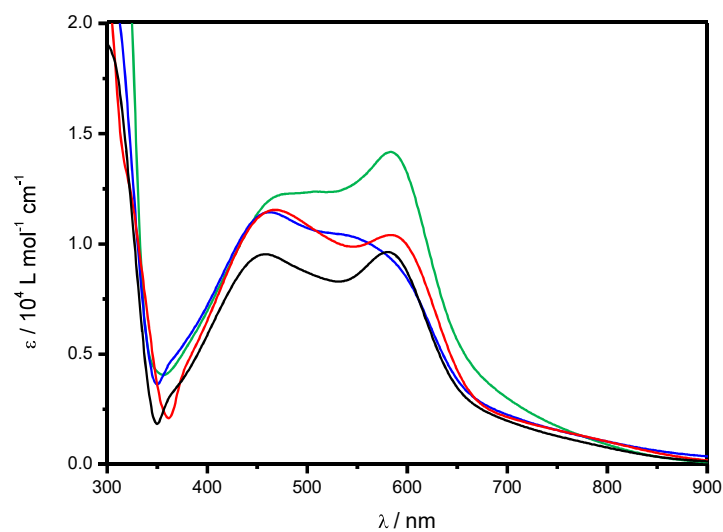
aumento do número de metilas no ligante R-phen, o deslocamento no valor de  $E_{1/2}$  tornou-se mais pronunciado. Por outro lado, o deslocamento do potencial para um valor mais positivo com a incorporação do grupo carbazol nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina sugere que a presença desse substituinte reduz a densidade eletrônica no centro metálico. Mudanças nos valores de  $E_{1/2}$  Ru(II/III) como função do substituinte do ligante polipiridínico são descritas para vários compostos de rutênio [10, 103, 104]. Desta maneira, é possível observar que a utilização de diferentes substituintes no ligante 1,10-fenantrolina permite a modulação do HOMO dos compostos.

#### 4.2.4. Espectros eletrônicos

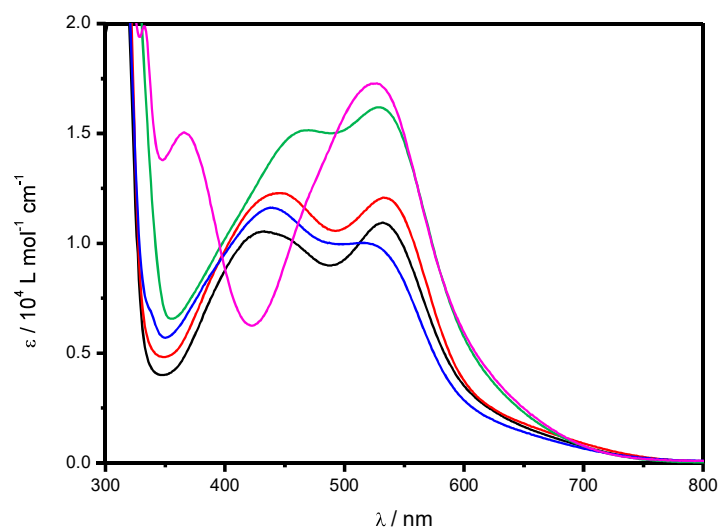
##### 4.2.4.1. Espectros eletrônicos dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] e *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]

Os espectros eletrônicos em DMF dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], Figura 57, e *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], Figura 58, apresentam na região visível duas bandas de elevada absorvidade molar ( $\approx 10^4$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) que se sobrepõem ao espectro solar e são atribuídas a transições MLCT  $d\pi_{Ru} \rightarrow \pi^*_{ligantes}$ , Tabela 8. Essas bandas são as principais responsáveis pela captação de luz solar por esses compostos. Na região do ultravioleta, os espectros também apresentam bandas atribuídas às transições intraligante (IL, *IntraLigand*)  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi$  dos ligantes dcbH<sub>2</sub> e R-phen. Essas bandas são típicas de compostos polipiridínicos de rutênio(II) [67, 69, 71].





**Figura 57.** Espectros eletrônicos dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (—) em DMF.



**Figura 58.** Espectros eletrônicos dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) em DMF.

**Tabela 8.** Máximos de absorção e absorvidades molares dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] e *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em DMF. Os valores em negrito correspondem às transições **MLCT**.

Composto	$\lambda_{\max}$ / nm ( $\epsilon$ / 10 <sup>4</sup> L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	270 (3,1); 317 (2,0); <b>458 (1,0); 578 (1,0)</b>
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	269 (4,5); 317 (2,1); <b>464 (1,2); 586 (1,0)</b>
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	275 (4,8); 317 (2,2); <b>462 (1,2); 581 (0,9)</b>
<i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	282 (5,0); 316 (2,8); <b>468 (1,3); 582 (1,4)</b>
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	270 (4,2); 316 (2,5); <b>432 (1,1); 532 (1,1)</b>
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	269 (5,0); 308 (2,5); <b>442 (1,2); 536 (1,1)</b>
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	274 (5,4); 302 (2,7); <b>435 (1,2); 523 (1,0)</b>
<i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	283 (6,2); 313 (4,2); <b>465 (1,6); 530 (1,6)</b>
<i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	277 (7,0); 307 (3,7); 333 (2,0); <b>366 (1,5); 527 (1,7)</b>

Os máximos de absorção de mais baixa energia dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], na região de 580 nm, e *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], na região de 530 nm, não apresentaram grande influência dos diferentes substituintes R da 1,10-fenantrolina pois estas bandas são relacionadas a transferências de carga dos orbitais HOMO  $d\pi(t_{2g})_{Ru}$  para os orbitais LUMO  $\pi^*$  dos ligantes dcbH<sub>2</sub>, não estando diretamente relacionadas aos ligantes R-phen [57]. Os máximos de absorção das bandas MLCT de maior energia, por sua vez, sofrem maior influência da natureza do substituinte da 1,10-fenantrolina pois estão relacionados à transição HOMO  $d\pi(t_{2g})_{Ru} \rightarrow$  LUMO  $\pi^*_{R-phen}$ .

Os valores de absorvidade molar dos compostos aumentam ao empregar-se substituintes com cadeias  $\pi$ -conjugadas mais extensas. A conjugação do ligante aumenta na ordem phen < Me<sub>2</sub>-phen < Me<sub>4</sub>-phen < Ph<sub>2</sub>-phen < cbz<sub>2</sub>-phen, o que é refletido nos valores dos coeficientes de extinção molar gradativamente maiores nas bandas nas regiões UV e visível do espectro eletromagnético.

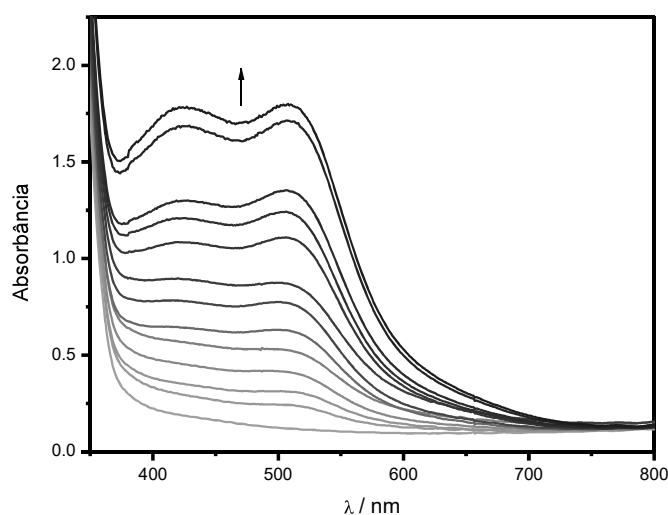
A substituição dos ligantes Cl<sup>-</sup> pelos ligantes NCS<sup>-</sup> acarreta em profundas transformações nos espectros eletrônicos. Nos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], os máximos de absorção das transições MLCT são deslocados hipsocromicamente em relação aos dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]. O ligante Cl<sup>-</sup> possui maior caráter  $\pi$  doador de elétrons em relação ao ligante NCS<sup>-</sup>, que é um  $\pi$  acceptor, acarretando em uma menor separação entre os orbitais  $d\pi_{Ru}$  e os orbitais  $\pi^*_{ligantes}$ , e, conseqüentemente, as transições MLCT ocorrem em regiões de menor energia em relação às transições

nos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] [105]. Nos compostos contendo o ligante NCS<sup>-</sup>, por sua vez, a separação entre os orbitais  $d\pi_{Ru}$  e os orbitais  $\pi^*$ <sub>ligantes</sub> é maior, e as transições MLCT são deslocadas para o azul.

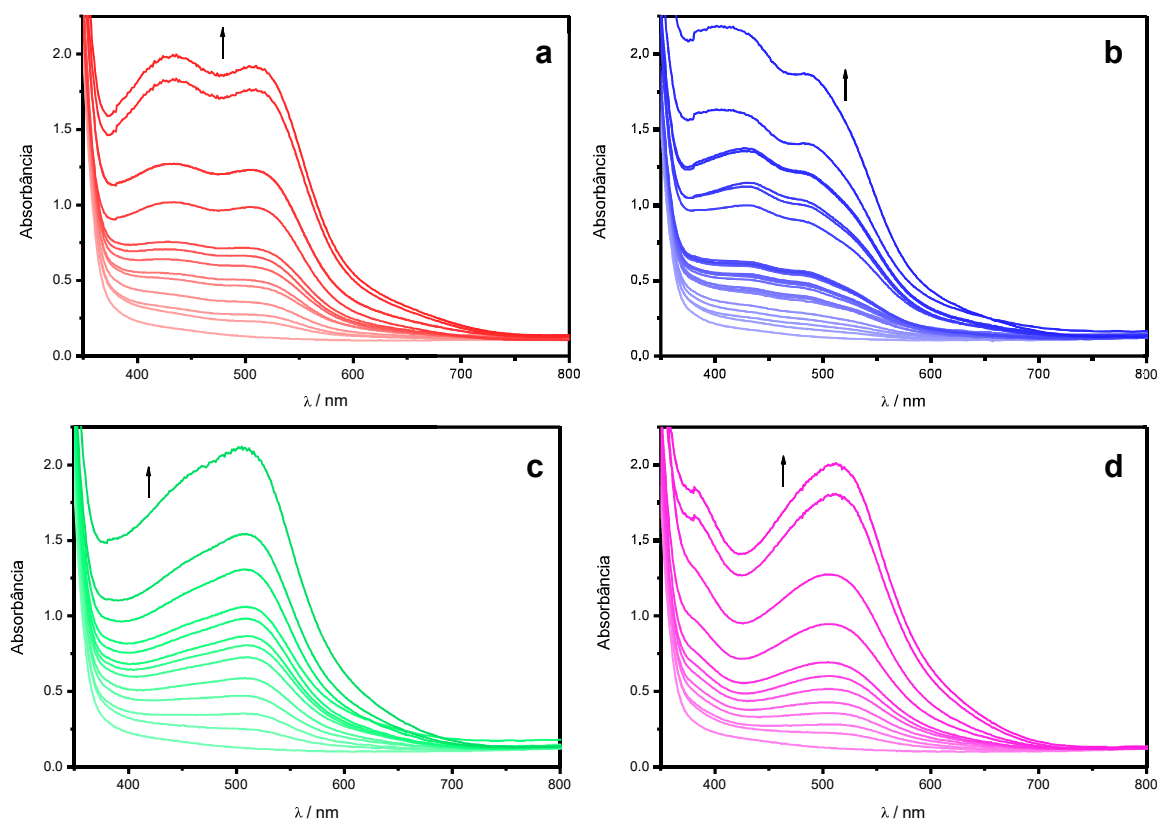
O espectro eletrônico do *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] é significativamente diferente dos demais pois a banda MLCT de maior energia está deslocada hipsocromicamente mais de 60 nm em relação à do *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. Isso ocorre pois esta transição MLCT também possui uma contribuição de uma transição IL, Figura J-1.

#### 4.2.4.2. Adsorção dos corantes em filmes de TiO<sub>2</sub>

O processo de adsorção dos corantes *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] aos filmes de TiO<sub>2</sub> foi monitorado por 30 h e foi avaliado por meio das mudanças nos espectros de absorção dos fotoanodos, Figura 59 e 60. As mudanças na absorbância ocorrem devido ao aumento na quantidade de corante adsorvido em função do tempo, que é responsável pela sensibilização dos filmes. A ausência de deslocamentos nos valores de máximo de absorção com o decorrer do tempo indicam que apenas uma monocamada de corante foi adsorvida ao TiO<sub>2</sub>, sem a formação de agregados [106].



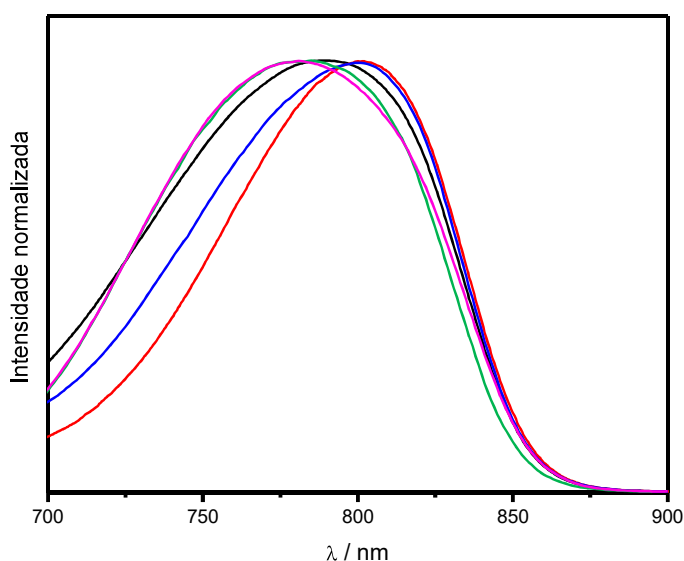
**Figura 59.** Espectros de absorção de filme de TiO<sub>2</sub> sendo sensibilizado pelo corante *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h.



**Figura 60.** Espectros de absorção de filmes de  $\text{TiO}_2$  sendo sensibilizados pelos corantes a)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ , b)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_4\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ , c)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  e d)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ . A seta indica a variação espectral em função do tempo,  $t = 30$  h.

#### 4.2.5. Espectros de emissão

Os espectros de emissão dos compostos  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{R-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  em acetonitrila, Figura 61, apresentam bandas largas e não estruturadas, típicas do estado excitado de mais baixa energia  $^3\text{MLCT}$  de compostos polipiridínicos de rutênio [94], com máximos localizados em torno de 790 nm. A emissão a partir do estado tripleto é observada para estes compostos devido ao efeito do átomo pesado: a maior quantidade de elétrons facilita a alteração da multiplicidade de *spin* devido à existência de uma maior quantidade de níveis vibrônicos, favorecendo o cruzamento intersistema [107].



**Figura 61.** Espectros de emissão normalizados dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) em acetonitrila.  $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$ ;  $\nu = 30 \text{ nm min}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

Os valores de comprimento de onda de máximo de emissão, de energia de *gap* HOMO-LUMO ( $E_{0-0}$ ) e os potenciais de oxidação dos estados fundamentais e excitados foram determinados para os compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], Tabela 9.

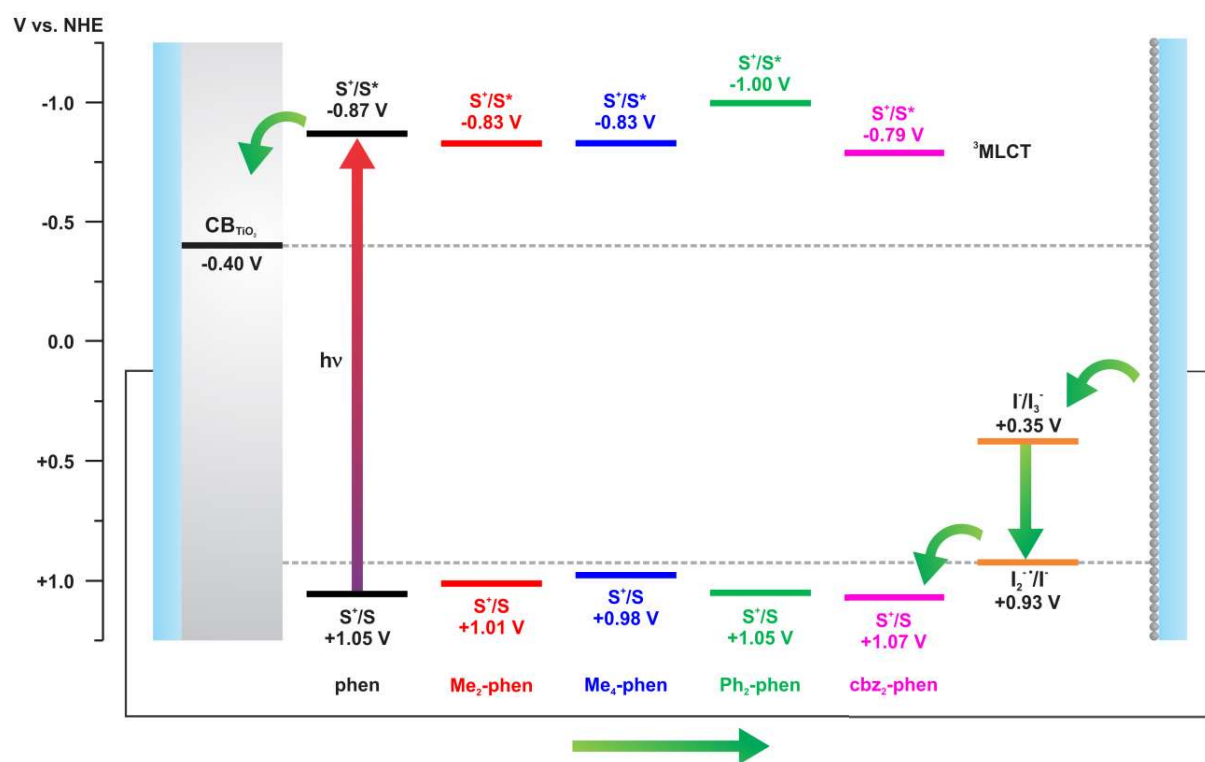
**Tabela 9.** Comprimentos de onda de máximo de emissão ( $\lambda_{\text{max}}$ ), valores de energia de *gap* HOMO-LUMO estimados ( $E_{0-0}$ ), potenciais redox do estado fundamental ( $E(S^+/S)$ ) e potenciais redox do estado excitado ( $E(S^+/S^*)$ ) dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

Composto	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$E_{0-0} / \text{eV}$	$E(S^+/S) / \text{V vs. NHE}$	$E(S^+/S^*) / \text{V vs. NHE}$
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	790	1,92	1,05	-0,87
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	805	1,84	1,01	-0,83
<i>cis</i> -[Ru(Me <sub>4</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	800	1,81	0,98	-0,83
<i>cis</i> -[Ru(Ph <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	785	2,05	1,05	-1,00
<i>cis</i> -[Ru(cbz <sub>2</sub> -phen)(dcbH <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]	780	1,86	1,07	-0,79

Foram observados deslocamentos nos comprimentos de onda de máximo de emissão em função dos diferentes substituintes dos ligantes R-phen. Foi observado que grupos R doadores de elétrons estabilizam o estado excitado <sup>3</sup>MLCT do composto e aumentam a energia do seu HOMO, enquanto que grupos aceptores de elétrons têm o efeito contrário. A substituição nas posições 4 e 7 da 1,10-

fenantrolina por grupos CH<sub>3</sub>, por exemplo, acarreta em um potencial de oxidação do estado fundamental menos positivo do que para o composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e um <sup>3</sup>MLCT menos negativo, deslocando o máximo de emissão para menores energias. A substituição por grupos fenil leva a uma pequena desestabilização do HOMO, devido ao caráter doador de elétrons do grupo no estado fundamental. Entretanto, no estado excitado, o grupo apresenta caráter aceptor de elétrons, responsável por um <sup>3</sup>MLCT desestabilizado em relação ao composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] [85]. Este efeito é muito mais pronunciado do que os efeitos em seu HOMO, levando a um máximo de emissão em maiores energias. Dessa maneira, observa-se que as propriedades energéticas dos compostos podem ser finamente moduladas através da variação do substituinte da 1,10-fenantrolina.

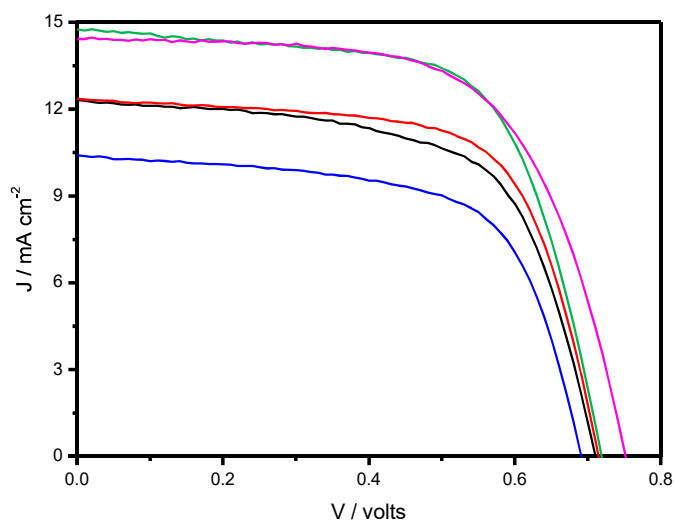
Os E(S<sup>+</sup>/S<sup>\*</sup>) dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] são mais negativos do que a banda de condução do TiO<sub>2</sub> anatase (E<sub>CB</sub> = -0,4 V vs. NHE) [58, 108], e seus E(S<sup>+</sup>/S) são mais positivos que o par redox I<sub>2</sub><sup>-•</sup>/I<sup>-</sup> (+0,93 V vs. NHE) [109]. Essas energias são adequadas para o uso desses compostos como corantes sensibilizadores em DSSCs, pois permitem a injeção do elétron a partir do estado excitado do complexo na banda de condução do TiO<sub>2</sub> e a subsequente regeneração pelo par redox é termodinamicamente favorável, Figura 62.



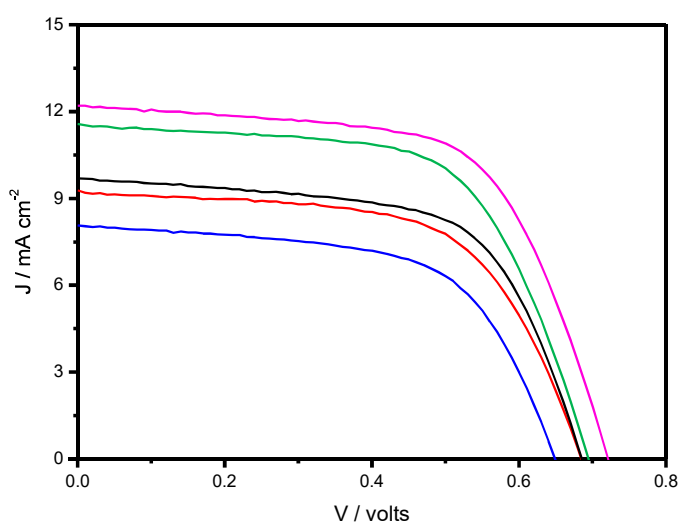
**Figura 62.** Diagrama de energia proposto para os compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e representação esquemática de alguns processos de transferência eletrônica que ocorrem em DSSCs: injeção de um elétron na banda de condução do TiO<sub>2</sub>, passagem pelo circuito externo, regeneração do corante oxidado e regeneração do par redox do mediador.

#### 4.2.6. Medidas fotoeletroquímicas

O desempenho fotoeletroquímico das DSSCs sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] foi avaliado por meio de curvas de corrente *versus* potencial para avaliar o efeito da natureza do sensibilizador na eficiência das células solares. Foram utilizados dois mediadores diferentes. O primeiro, mediador-LI, é baseado em líquido iônico e foi desenvolvido para DSSCs mais eficientes, Figura 63 [75]. O segundo, mediador-TBAI, é baseado em TBAI e foi empregado por possuir composição similar à dos eletrólitos utilizados nos experimentos de cinética de transferência eletrônica resolvidos no tempo (seção 4.2.7), visando estabelecer a relação entre os experimentos fotoeletroquímicos e resolvidos no tempo, Figura 64.



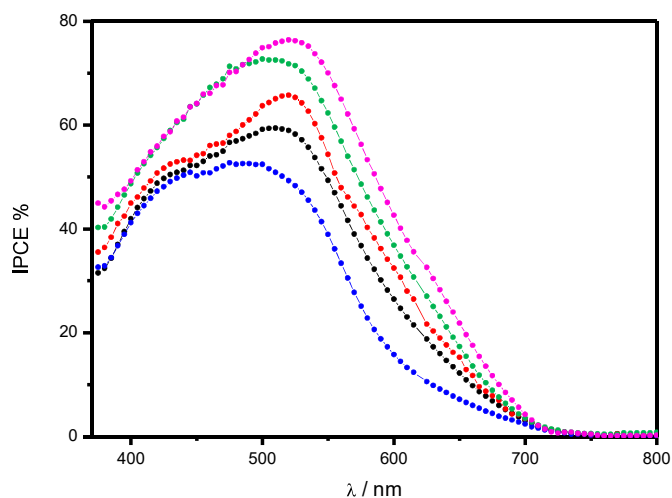
**Figura 63.** Curvas de corrente *versus* potencial obtidas para células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—). Mediador-LI. P<sub>irr</sub> = 100 mW cm<sup>-2</sup>.



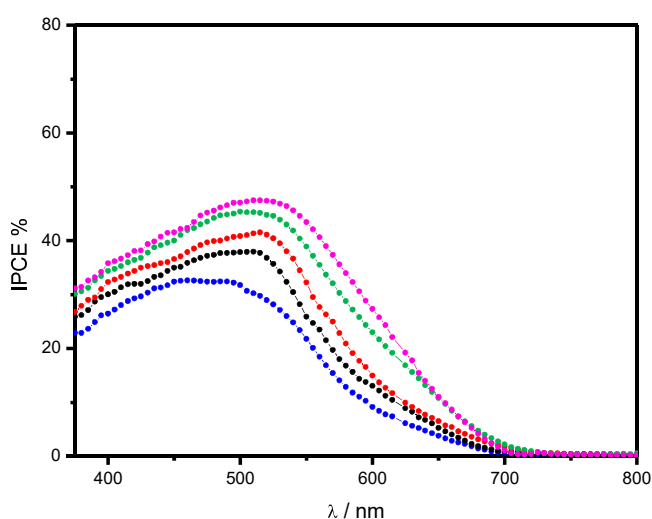
**Figura 64.** Curvas de corrente *versus* potencial obtidas para células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—). Mediador-TBAI. P<sub>irr</sub> = 100 mW cm<sup>-2</sup>.

Os espectros de ação de fotocorrente determinados para as DSSCs sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e montadas com o mediador-LI, Figura 65 ou o mediador-TBAI, Figura 66, também foram utilizados para avaliar o desempenho dos dispositivos.





**Figura 65.** Espectros de ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—). Mediador-LI.



**Figura 66.** Espectros de ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—), *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—) e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—●—). Mediador-TBAI.

Os parâmetros fotoeletroquímicos determinados para as células sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], Ru-(R-phen), estão sumarizados na Tabela 10. As eficiências globais dos dispositivos seguiram a ordem  $\eta(\text{Ru(phen)}) < \eta(\text{Ru(Me}_2\text{-phen)}) < \eta(\text{Ru(Me}_4\text{-phen)}) < \eta(\text{Ru(Ph}_2\text{-phen)}) < \eta(\text{Ru(cbz}_2\text{-phen)})$ , assim

como os valores de  $V_{OC}$  em todas as condições avaliadas, seguindo a tendência esperada de acordo com os resultados reportados na literatura [71, 72].

**Tabela 10.** Parâmetros fotoeletroquímicos determinados para as DSSCs sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], utilizando o mediador-LI ou o mediador-TBAI.

		R-phen				
		phen	Me <sub>2</sub> -phen	Me <sub>4</sub> -phen	Ph <sub>2</sub> -phen	cbz <sub>2</sub> -phen
Mediador-LI	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	12,3	12,4	10,6	14,2	14,6
	$V_{OC} / \text{V}$	0,71	0,72	0,70	0,73	0,75
	ff	0,62	0,65	0,63	0,65	0,65
	$P_{max} / \text{mW cm}^{-2}$	5,22	5,81	4,68	6,67	7,12
	$\eta / \%$	5,13	5,71	4,72	6,55	6,99
	IPCE / % ( $\lambda_{max} / \text{nm}$ )	59 (500)	66 (515)	53 (500)	73 (500)	77 (520)
Mediador-TBAI	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	9,2	9,3	8,3	11,7	12,1
	$V_{OC} / \text{V}$	0,68	0,68	0,66	0,69	0,73
	ff	0,62	0,62	0,61	0,63	0,63
	$P_{max} / \text{mW cm}^{-2}$	3,85	3,89	3,38	4,71	5,62
	$\eta / \%$	3,77	3,96	3,41	4,79	5,72
	IPCE / % ( $\lambda_{max} / \text{nm}$ )	38 (500)	42 (515)	33 (500)	45 (500)	47 (515)

Na literatura, a eficiência reportada para os dispositivos sensibilizados pelos corantes *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] fabricados em condições similares à qual foi utilizado o mediador-LI é de 3,78% (phen), 4,60% (Me<sub>2</sub>-phen) e 6,18% (Ph<sub>2</sub>-phen), indicando que a montagem das DSSCs neste trabalho é adequada e resultou em dispositivos eficientes [71]. Ao realizar um tratamento com TiCl<sub>4</sub> no FTO antes da deposição dos filmes de TiO<sub>2</sub>, foram obtidos dispositivos sensibilizados pelo corante *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] com  $\eta = 8,6\%$ , superior à eficiência das células sensibilizadas pelo N3 ( $\eta = 7,9\%$ ) nas mesmas condições [65].

O desempenho geral das células montadas utilizando o mediador-TBAI foi inferior do que o das células que utilizaram o mediador-LI, que foi desenvolvido para DSSCs mais eficientes [75]. O mediador-LI contém, por exemplo, a 4-*terc*-butilpiridina e o tiocianato de guanidínio como aditivos responsáveis por reduzir a velocidade da recombinação entre os elétrons injetados no TiO<sub>2</sub> e o I<sub>3</sub><sup>-</sup> do mediador. Entretanto, a tendência nas eficiências e valores de  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$  foi a mesma para os

dois sistemas, de maneira que os experimentos resolvidos no tempo realizados em meio de acetonitrila/TBAI refletem os processos que ocorrem nas DSSCs otimizadas que utilizam o mediador-LI.

A presença de diferentes substituintes na 1,10-fenantrolina impacta profundamente no desempenho dos dispositivos. A inserção de grupos com cadeias  $\pi$ -conjugadas extensas aumentam a absorção de luz pelos compostos, que pode acarretar em maior geração de fotocorrente, além de aumentarem a hidrofobicidade dos compostos, protegendo o corante de ser desorvido da superfície do semicondutor por moléculas de água [7, 105]. A inserção de grupos doadores de elétrons, por sua vez, pode ser responsável por uma maior disponibilidade de elétrons para injeção no  $\text{TiO}_2$  e no circuito externo, o que pode acarretar em maiores valores de  $J_{SC}$ . Entretanto, o aumento na energia do HOMO pela inserção desses grupos pode tornar a regeneração do corante menos favorável, reduzindo a eficiência da célula [72].

Os espectros de ação de fotocorrente das DSSCs sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] são similares aos espectros de absorção dos respectivos fotoanodos e demonstram que os compostos avaliados apresentam altas eficiências de captação de luz solar e conversão em energia elétrica na maior parte do espectro visível.

A resposta de IPCE para os dois sistemas estudados segue a tendência *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] < *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] < *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] < *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] < *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], apresentando uma correlação direta com as tendências observadas nas curvas de corrente *versus* potencial.

Os valores de IPCE podem ser relacionados a alguns parâmetros importantes para DSSCs, como a eficiência de captação de luz (LHE, *Light Harvesting Efficiency*), o rendimento quântico de injeção de elétrons ( $\Phi_{inj}$ ) e a eficiência de coleta de elétrons pelo circuito externo ( $\eta_{EC}$ ). Esses valores se relacionam pela Equação (20):

$$IPCE(\lambda) = LHE \Phi_{inj} \eta_{EC} \quad (20)$$

Como a eficiência de captação de luz pode ser considerada a mesma para todos os compostos, pois os fotoanodos foram preparados de maneira que a absorvância de todos fosse maior do que 2 e a eficiência de coleta de elétrons pelo circuito externo também pode ser considerada a mesma, já que todas as células solares preparadas apresentam os mesmos componentes e método de preparação, sugere-se que os maiores valores de IPCE observados para as células sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e o aumento da eficiência sejam relacionados a um maior rendimento quântico de injeção. Isso pode ser relacionado à presença dos substituintes aromáticos, que devido à redução no ângulo diedro entre o substituinte e a fenantrolina no estado excitado podem aumentar o tempo de vida do estado excitado tripleto termalizado [110-112], permitindo o seu uso para injeção eletrônica no TiO<sub>2</sub> em uma etapa mais lenta, além da injeção rápida que ocorre pelo singlete. Já foi mostrada a existência de um comportamento bifásico na dinâmica de injeção eletrônica de filmes finos de TiO<sub>2</sub> sensibilizados por N3, constituído por um componente ultrarrápido (< 100 fs) e um componente mais lento (~ps) [113-116]. A maior parte (60%) da injeção se origina dos estados excitados não-termalizados formados logo após a excitação eletrônica. A contribuição mais lenta (40%) ocorre a partir do estado termalizado <sup>3</sup>MLCT e deve ser a possível razão para a maior eficiência observada para o *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e o *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. Ao utilizar o estado excitado termalizado tripleto, é possível acessar a etapa mais lenta de injeção eletrônica, aumentando o valor do rendimento quântico de injeção eletrônica,  $\Phi_{inj}$ , e consequentemente a eficiência dos dispositivos.

#### 4.2.7. Experimentos resolvidos no tempo

A modificação dos substituintes da 1,10-fenantrolina afeta os parâmetros fotoeletroquímicos das DSSCs. Para compreender o efeito dessas modificações e a sua relação com a natureza do substituinte, foram realizados experimentos de cinética resolvida no tempo para quatro dos sensibilizadores *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] estudados (R = H, Me<sub>2</sub>, Me<sub>4</sub> e Ph<sub>2</sub>) de modo a avaliar os processos de regeneração do corante e recombinação de elétrons, Figura 3. Em DSSCs eficientes, os processos de recombinação de cargas e regeneração devem ocorrer, respectivamente, nas escalas de microssegundos e nanossegundos [35,

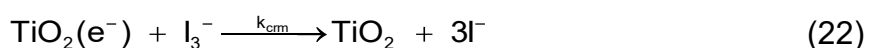
117, 118]. Essa diferença é responsável por evitar a competição entre os processos. Os experimentos empregando a técnica de absorção transiente [33, 54, 119] foram realizados em colaboração com o Prof. Gerald J. Meyer e o Dr. Renato Neiva Sampaio, da *The University of North Carolina at Chapel Hill*.

A regeneração dos corantes oxidados após injeção do elétron pelo estado excitado foi investigada utilizando um pulso de laser (532 nm, 5-6 ns) responsável por promover a separação de cargas na interface Ru|TiO<sub>2</sub>, em uma solução eletrolítica de acetonitrila contendo concentrações conhecidas de I<sup>-</sup>. Os rendimentos quânticos de regeneração,  $\Phi_{\text{reg}}$  foram calculados de acordo com a Equação (21), que depende de valores de recombinação de cargas em dada concentração de elétrons presentes inicialmente em cada nanopartícula de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>(e<sup>-</sup>):

$$\Phi_{\text{reg}} = \frac{k_{\text{reg}}[\text{I}^-]}{k_{\text{reg}}[\text{I}^-] + k_{\text{cr}}[\text{TiO}_2(\text{e}^-)]} \quad (21)$$

A cinética de recombinação eletrônica entre o TiO<sub>2</sub>(e<sup>-</sup>) e o corante oxidado foi avaliada a partir da excitação em 532 nm de filmes sensibilizados pelos corantes *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] com a aplicação de potenciais negativos, de maneira a obter uma condição similar à de operação em uma DSSC, na qual uma concentração inicial de elétrons já está presente na banda de condução do TiO<sub>2</sub> antes da injeção. Ao aumentar a concentração de TiO<sub>2</sub>(e<sup>-</sup>), a posição do nível de Fermi e a densidade de estados do TiO<sub>2</sub> são modificadas, impactando diretamente nos valores de  $\Phi_{\text{inj}}$  e  $k_{\text{cr}}$ .

A recombinação dos elétrons injetados com o I<sub>3</sub><sup>-</sup> do mediador, Equação (22), mostrou-se insensível à natureza do sensibilizador. As constantes de velocidade médias determinadas para os filmes sensibilizados,  $k_{\text{cm}}$ , foi  $2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ .



Os valores de variação de energia livre, constantes de velocidade e rendimentos quânticos de regeneração do corante oxidado ( $\Delta G$ ,  $k_{\text{reg}}$  e  $\Phi_{\text{reg}}$ , respectivamente) e as constantes de velocidade de recombinação de cargas entre o

TiO<sub>2</sub>(e<sup>-</sup>) e o corante oxidado,  $k_{cr}$ , determinados para os compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] são apresentados na Tabela 11.

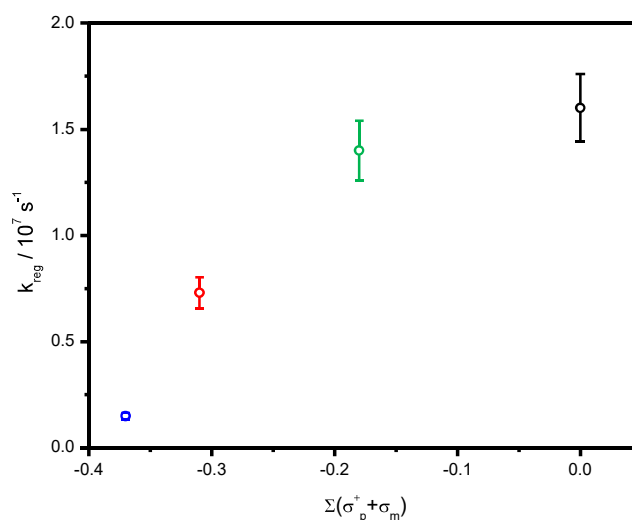
**Tabela 11.** Propriedades termodinâmicas, constantes de velocidade de recombinação de carga ( $k_{cr}$ ) e regeneração ( $k_{reg}$ ) e rendimentos quânticos de regeneração ( $\phi_{reg}$ ) para os compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>].

R-phen	$\Delta G^1 / V$	$k_{cr}^2 / s^{-1}$	$k_{reg} / L mol^{-1} s^{-1}$	$\phi_{reg}^3$
phen	-0,12	$4,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^7$	0,92
Me <sub>2</sub> -phen	-0,08	$3,9 \times 10^5$	$7,3 \times 10^6$	0,85
Me <sub>4</sub> -phen	-0,05	$1,6 \times 10^5$	$1,5 \times 10^6$	0,71
Ph <sub>2</sub> -phen	-0,12	$3,8 \times 10^4$	$1,4 \times 10^7$	0,99

<sup>1</sup> $\Delta G$  = Variação de energia livre de Gibbs, em V vs. NHE, para a reação de esfera externa de regeneração baseada em  $E^0(I_2^*/2I^-) = 0.93 V$  vs. NHE. <sup>2</sup>Constante velocidade de recombinação de cargas determinada quando uma concentração de elétrons já estava presente no TiO<sub>2</sub>. <sup>3</sup>Rendimentos quânticos de regeneração calculados utilizando  $[I^-] = 0,3 mol L^{-1}$ .

Os diferentes substituintes da 1,10-fenantrolina afetam tanto os parâmetros cinéticos quanto termodinâmicos responsáveis pela eficiência desses compostos como corantes sensibilizadores. A cinética de regeneração do corante possui uma forte dependência em relação ao valor de  $\Delta G$  da reação. Uma diferença de 70 mV no valor de  $\Delta G$  entre os corantes *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] e *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] causou uma mudança de 10 vezes na constante de velocidade.

A termodinâmica e a cinética do sistema dependem dos grupos substituintes da 1,10-fenantrolina, e os seus efeitos podem ser contabilizados pela soma de suas constantes de Hammett, considerando as posições 4 e 7 como *para* ( $\sigma_p$ ) e as posições 3 e 8 como *meta* ( $\sigma_m$ ). Já foi descrito para sistemas similares que para propriedades dos estados excitados, a soma  $\sigma_p + \sigma_m$  é considerada, enquanto que para propriedades de estados fundamentais, a soma  $\sigma_p^+ + \sigma_m$  deve ser utilizada [85]. A regeneração do corante oxidado ocorre após a desativação do estado excitado e é observado um aumento em  $k_{reg}$  à medida que a soma  $\sigma_p^+ + \sigma_m$  aumenta ao longo da série, assim como esperado para um processo de estado fundamental, Figura 67.



**Figura 67.** Constantes de velocidade de regeneração ( $k_{reg}$ ) em função da soma das constantes de Hammett determinadas para os corantes *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (○), *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (○), *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (○) e *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (○).

A relação entre  $k_{cr}$  e  $k_{reg}$  é um dos pontos-chave para explicar a diferença nas eficiências das células solares. A pior eficiência foi determinada para o corante *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], que possui os valores de  $k_{cr}$  e  $k_{reg}$  mais próximos na série, que resulta em maior competição entre esses processos e conseqüentemente apresenta o pior desempenho entre os compostos investigados. Por outro lado, para o corante *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], a regeneração do corante é mais de 100 vezes mais rápida do que a recombinação eletrônica, evitando a perda de elétrons por esse caminho, logo aumentando a eficiência dos dispositivos.

Enquanto a recombinação de cargas não mostrou relação clara com o efeito doador ou aceptor de elétrons do substituinte R, o processo de regeneração é mais extensamente afetado pela natureza do substituinte, com um aumento no valor de  $k_{reg}$  como função das suas constantes de Hammett.

A maioria das eficiências medidas durante a caracterização fotoeletroquímica das DSSCs está de acordo com o esperado a partir dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos determinados. O corante *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] mostrou-se o mais eficiente da série, enquanto que o *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] exibiu o pior desempenho.

#### 4.2.8. Conclusões

Foi possível sintetizar e purificar os compostos polipiridínicos de rutênio(II) *cis*-[Ru(dcbH<sub>2</sub>)(R-phen)(NCS)<sub>2</sub>], R = H, Me<sub>2</sub>, Me<sub>4</sub>, Ph<sub>2</sub> e cbz<sub>2</sub>. Os compostos foram caracterizados pelas técnicas de análise elementar, RMN <sup>1</sup>H, espectroscopia vibracional, voltametria cíclica, espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e espectroscopia de emissão.

A natureza do substituinte da 1,10-fenantrolina é capaz de modificar a energia dos orbitais dos compostos. Foi possível estabelecer relações entre alterações nas densidades eletrônicas e propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos compostos.

Os E(S<sup>+</sup>/S<sup>\*</sup>) dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] são mais negativos do que a banda de condução do TiO<sub>2</sub> e seus E(S<sup>+</sup>/S) são mais positivos que o par redox I<sub>2</sub><sup>-•</sup>/I<sup>-</sup>. Essas energias são adequadas para o uso desses compostos como corantes sensibilizadores em DSSCs, pois permitem a injeção do elétron a partir do estado excitado do complexo na banda de condução do TiO<sub>2</sub>. Termodinamicamente, a subsequente regeneração pelo par redox também é favorável.

A caracterização fotoeletroquímica dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] utilizados como corantes sensibilizadores revelou que pequenas mudanças na estrutura do ligante auxiliar R-phen acarretam em modificações no desempenho das DSSCs. As velocidades e eficiências dos processos que ocorrem em nível molecular, como injeção eletrônica, recombinação de cargas e regeneração do corante oxidado, dependem não apenas do caráter doador e aceptor de elétrons do substituinte, como da natureza do estado excitado do corante.

Para desenvolver um sensibilizador eficiente, a engenharia molecular deve levar em conta a redução de competição em processos cinéticos, considerando a relação com as constantes de Hammett dos substituintes do anel aromático do ligante auxiliar e o uso de grupos que podem acessar o estado excitado tripleto termalizado.



## 5. Considerações finais

---

A natureza dos diferentes substituintes nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina afeta a cinética de formação dos intermediários da síntese dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], assim como a distribuição de isômeros de ligação, o que permitiu propor mecanismos de reação e compreender mais profundamente as propriedades dos compostos formados. O conhecimento da cinética de formação dos compostos *tris*-heteroléticos de Ru(II) é importante pois esta classe de compostos também pode ser utilizada em diversas outras aplicações, como por exemplo em dispositivos moleculares, sensores, em sistemas biológicos ou para fotossíntese artificial. O substituinte da 1,10-fenantrolina também é capaz de modificar as energias dos orbitais dos complexos aos quais está coordenada, ajustando as propriedades dos compostos. Foi possível estabelecer relações entre alterações nas densidades eletrônicas e propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos compostos de acordo com o caráter doador ou aceptor de elétrons do substituinte, assim como a presença de grupos  $\pi$ -conjugados. Os desempenhos das DSSCs sensibilizadas pelos corantes de Ru(II) baseados na 1,10-fenantrolina exibiram forte dependência da estrutura do substituinte, que dita as velocidades de diversos processos que ocorrem em nível molecular e conseqüentemente as eficiências dos dispositivos.

## 6. Referências

---

1. Reynal, A.; Palomares, E.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 29, 4509.
2. U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook, Washington DC, **2016**.
3. Souza, S. S.; Patrocínio, A. O. T.; *Quim. Nova*, **2014**, 37, 5, 886.
4. REN21, Renewables 2016 Global Status Report, Paris, **2016**.
5. Ministério de Minas e Energia, Plano Nacional de Energia 2030, Brasília, **2007**.
6. Grätzel, M.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 20, 6841.
7. De Souza, J. D. S.; De Andrade, L. O. M.; Polo, A. S. Em *Nanoenergy*, F.L. de Souza and E.R. Leite, eds. Springer Berlin Heidelberg **2013**. cap. 2.
8. Cheung, P. L.; Machan, C. W.; Malkhasian, A. Y. S.; Agarwal, J.; Kubiak, C. P.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 6, 3192.
9. Takeda, H.; Ohashi, K.; Sekine, A.; Ishitani, O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 13, 4354.
10. Nakada, A.; Koike, K.; Nakashima, T.; Morimoto, T.; Ishitani, O.; *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 4, 1800.
11. Sahara, G.; Ishitani, O.; *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 11, 5096.

12. Muckerman, J. T.; Kowalczyk, M.; Badiei, Y. M.; Polyansky, D. E.; Concepcion, J. J.; Zong, R. F.; Thummel, R. P.; Fujita, E.; *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 13, 6904.
13. Matsubara, Y.; Hightower, S. E.; Chen, J. Z.; Grills, D. C.; Polyansky, D. E.; Muckerman, J. T.; Tanaka, K.; Fujita, E.; *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6, 728.
14. Grätzel, M.; *Philos. Trans. R. Soc., A*, **2007**, *365*, 1853, 993.
15. Polo, A. S.; Frin, K. P. M. Em *Química Supramolecular e Nanotecnologia*, A. Beatriz and W.A. Alves, eds. Atheneu: São Paulo, **2014**.
16. Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Boaretto, R.; Busatto, E.; Carli, S.; Ronconi, F.; Caramori, S.; *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 9-10, 1472.
17. O'regan, B.; Grätzel, M.; *Nature*, **1991**, *353*, 6346, 737.
18. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M.; *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 6, 402.
19. Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Pechy, P.; Quagliotto, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Grätzel, M.; *Langmuir*, **2002**, *18*, 3, 952.
20. Lv, X.; Wang, F.; Li, Y.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 7, 1980.
21. Urbani, M.; Sanchez Carballo, M.; Kumar, S. A.; Vazquez, P.; Gratzel, M.; Khaja Nazeeruddin, M.; Langa, F.; Torres, T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 17, 11901.
22. Martín, C.; Ziółek, M.; Douhal, A.; *J. Photochem. Photobiol., C*, **2016**, *26*, 1.
23. O'regan, B. C.; Durrant, J. R.; *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 11, 1799.
24. Caramori, S.; Cristino, V.; Boaretto, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Di Carlo, A.; *Int. J. Photoenergy*, **2010**, 1.
25. Longo, C.; De Paoli, M.-A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, *14*, 898.
26. Haque, S. A.; Tachibana, Y.; Willis, R. L.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R.; *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 3, 538.
27. Haque, S. A.; Palomares, E.; Cho, B. M.; Green, A. N. M.; Hirata, N.; Klug, D. R.; Durrant, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10, 3456.
28. Feldt, S. M.; Wang, G.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 43, 21500.
29. Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Hara, K.; Fujihashi, G.; Takano, S.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 15, 4818.

30. Li, X.; Reynal, A.; Barnes, P.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; De Angelis, F.; O'regan, B. C.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 44, 15421.
31. Reynal, A.; Forneli, A.; Palomares, E.; *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 6, 805.
32. Heimer, T. A.; Heilweil, E. J.; Bignozzi, C. A.; Meyer, G. J.; *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 18, 4256.
33. Reynal, A.; Forneli, A.; Martinez-Ferrero, E.; Sánchez-Díaz, A.; Vidal-Ferran, A.; O'regan, B. C.; Palomares, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 41, 13558.
34. Listorti, A.; O'regan, B.; Durrant, J. R.; *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 15, 3381.
35. Ardo, S.; Meyer, G. J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1, 115.
36. Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Kleverlaan, C. J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 2, 87.
37. Garcia-Iglesias, M.; Cid, J. J.; Yum, J. H.; Forneli, A.; Vazquez, P.; Nazeeruddin, M. K.; Palomares, E.; Gratzel, M.; Torres, T.; *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 1, 189.
38. Wu, S. L.; Lu, H. P.; Yu, H. T.; Chuang, S. H.; Chiu, C. L.; Lee, C. W.; Diao, E. W. G.; Yeh, C. Y.; *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 7, 949.
39. Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchodbasile, F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddinmd, K.; Grätzel, M.; *Nat Chem*, **2014**, *6*, 3, 242.
40. Wang, Z. S.; Koumura, N.; Cui, Y.; Takahashi, M.; Sekiguchi, H.; Mori, A.; Kubo, T.; Furube, A.; Hara, K.; *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 12, 3993.
41. Hara, K.; Wang, Z. S.; Sato, T.; Furube, A.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 32, 15476.
42. Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Murai, M.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H.; *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 2, 246.
43. Qian, X.; Yan, R. C.; Xu, C.; Shao, L.; Li, H. M.; Hou, L. X.; *J. Power Sources*, **2016**, *332*, 103.
44. Wongcharee, K.; Meeyoo, V.; Chavadej, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, *91*, 7, 566.
45. Tekerek, S.; Kudret, A.; Alver, U.; *Indian J. Phys.*, **2011**, *85*, 10, 1469.
46. Polo, A. S.; Murakami Iha, N. Y.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, *90*, 13, 1936.

47. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17, 6050.
48. Wei, J.; Zhang, T. T.; Jia, J. F.; Wu, H. S.; *Struct. Chem.*, **2015**, *26*, 2, 421.
49. Veronese, L.; Procopio, E. Q.; De Rossi, F.; Brown, T. M.; Mercandelli, P.; Mussini, P.; D'alfonso, G.; Panigati, M.; *New J. Chem.*, **2016**, *40*, 3, 2910.
50. Argazzi, R.; Larramona, G.; Contado, C.; Bignozzi, C. A.; *J. Photochem. Photobiol., A*, **2004**, *164*, 1-3, 15.
51. Wu, W. J.; Zhang, J.; Yang, H. B.; Jin, B.; Hu, Y.; Hua, J. L.; Jing, C.; Long, Y. T.; Tian, H.; *J. Mater. Chem*, **2012**, *22*, 12, 5382.
52. Archer, S.; Weinstein, J. A.; *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 21-22, 2530.
53. Wills, K. A.; Mandujano-Ramirez, H. J.; Merino, G.; Mattia, D.; Hewat, T.; Robertson, N.; Oskam, G.; Jones, M. D.; Lewis, S. E.; Cameron, P. J.; *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 45, 23361.
54. Reynal, A.; Forneli, A.; Martinez-Ferrero, E.; Sanchez-Diaz, A.; Vidal-Ferran, A.; Palomares, E.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 12, 1955.
55. Ludin, N. A.; Mahmoud, A.; Mohamad, A. B.; Kadhum, A. a. H.; Sopian, K.; Karim, N. S. A.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, *31*, 386.
56. Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, V. Balzani and S. Campagna, eds. Springer Berlin Heidelberg **2007**. cap. 133.
57. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 14, 6382.
58. Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1, 49.
59. Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *J. Photochem. Photobiol., A*, **2001**, *145*, 1-2, 79.
60. Ghosh, S.; Chaitanya, G. K.; Bhanuprakash, K.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Reddy, P. Y.; *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 19, 7600.
61. Brewster, T. P.; Ding, W.; Schley, N. D.; Hazari, N.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H.; *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 23, 11938.
62. Kohle, O.; Ruile, S.; Grätzel, M.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 16, 4779.
63. Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Gratzel, M.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 34, 8981.

64. Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 32, 10720.
65. Müller, A. V.; Ramos, L. D.; Frin, K. P. M.; De Oliveira, K. T.; Polo, A. S.; *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 52, 46487.
66. Hara, K.; Sugihara, H.; Tachibana, Y.; Islam, A.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Arakawa, H.; Fujihashi, G.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; *Langmuir*, **2001**, *17*, 19, 5992.
67. Onozawa-Komatsuzaki, N.; Kitao, O.; Yanagida, M.; Himeda, Y.; Sugihara, H.; Kasuga, K.; *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 5, 689.
68. Chen, C. Y.; Lu, H. C.; Wu, C. G.; Chen, J. G.; Ho, K. C.; *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 1, 29.
69. Sun, Y. L.; Onicha, A. C.; Myahkostupov, M.; Castellano, F. N.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 7, 2039.
70. Adeloye, A. O.; *Molecules*, **2011**, *16*, 10, 8353.
71. Carvalho, F.; Liandra-Salvador, E.; Bettanin, F.; Souza, J. S.; Homem-De-Mello, P.; Polo, A. S.; *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *414*, 145.
72. Müller, A. V.; Mendonça, P. S.; Parant, S.; Duchanois, T.; Gros, P. C.; Beley, M.; Polo, A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2015**, *26*, 11, 2224.
73. Crabtree, R. H.; *Energy Production and Storage: Inorganic Chemical Strategies for a Warming World*, Wiley: **2013**.
74. Connelly, N. G.; Geiger, W. E.; *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2, 877.
75. Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 14, 4613.
76. Donnici, C. L.; Máximo Filho, D. H.; Moreira, L. L. C.; Reis, G. T. D.; Cordeiro, E. S.; Oliveira, I. M. F. D.; Carvalho, S.; Paniago, E. B.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, *9*, 455.
77. Shan, G. G.; Li, H. B.; Cao, H. T.; Zhu, D. X.; Su, Z. M.; Liao, Y.; *J. Organomet. Chem*, **2012**, *713*, 20.
78. Gao, Z. Q.; Luo, M.; Sun, X. H.; Tam, H. L.; Wong, M. S.; Mi, B. X.; Xia, P. F.; Cheah, K. W.; Chen, C. H.; *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 6, 688.
79. Zucchi, G.; Murugesan, V.; Tondelier, D.; Aldakov, D.; Jeon, T.; Yang, F.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Geffroy, B.; *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11, 4851.

80. Ramos, L. D.; Sampaio, R. N.; De Assis, F. F.; De Oliveira, K. T.; Homem-De-Mello, P.; Patrocinio, A. O. T.; Frin, K. P. M.; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 29, 11688.
81. Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Lagref, J. J.; Liska, P.; Comte, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Schenk, K.; Graetzel, M.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 13–14, 1317.
82. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G.; *Inorganic Chemistry*, Pearson Prentice Hall: **2005**.
83. Pilling, M. J.; Seakins, P. W.; *Reaction kinetics*, Oxford University Press: Oxford; New York, **1999**.
84. Smith, M. B.; March, J.; *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley: **2007**.
85. Al-Rawashdeh, N. a. F.; Chatterjee, S.; Krause, J. A.; Connick, W. B.; *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1, 294.
86. Klein, C.; Nazeeruddin, M. K.; Di Censo, D.; Liska, P.; Grätzel, M.; *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 14, 4216.
87. Hue, R.; Mann, K. R.; Gladfelter, W. L.; *J. Coord. Chem.*, **2014**, 67, 1, 17.
88. Kakoti, M.; Chaudhury, S.; Deb, A. K.; Goswami, S.; *Polyhedron*, **1993**, 12, 7, 783.
89. Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A.; *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science: **2006**.
90. Wajda, S.; Rachlewicz, K.; *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, 31, 35.
91. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D.; Bryce, D. L.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 8th Edition, Wiley: **2014**.
92. Stuart, B. H.; *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley: **2004**.
93. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley: **2008**.
94. Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C. H.; Grätzel, M.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 26, 6298.
95. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 14, 6382.

96. Norbury, A. H. Em *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, H.J. Emeléus and A.G. Sharpe, eds. Academic Press **1975**.
97. Zhang, L.; Cole, J. M.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 6, 3427.
98. Kilså, K.; Mayo, E. I.; Brunschwig, B. S.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; Winkler, J. R.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 40, 15640.
99. Wang, P.; Humphry-Baker, R.; Moser, J. E.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 17, 3246.
100. Maruyama, M.; Matsuzawa, H.; Kaizu, Y.; *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 237, 1–2, 159.
101. Zanello, P.; *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Applications*, Royal Society of Chemistry: **2003**.
102. Heinze, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, 23, 11, 831.
103. Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R.; *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 2, 334.
104. Lever, A. B. P.; *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 6, 1271.
105. Nazeeruddin, M. K.; Bessho, T.; Cevey, L.; Ito, S.; Klein, C.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Comte, P.; Liska, P.; Imai, H.; Grätzel, M.; *J. Photochem. Photobiol., A*, **2007**, 185, 2–3, 331.
106. Wu, S.-J.; Chen, C.-Y.; Li, J.-Y.; Chen, J.-G.; Lee, K.-M.; Ho, K.-C.; Wut, C.-G.; *J. Chin. Chem. Soc.*, **2010**, 57, 5B, 1127.
107. Müller, A. V.; Gonçalves, M. R.; Ramos, L. D.; Polo, A. S.; Frin, K. P. M.; *Quim. Nova*, **2017**, No prelo.
108. Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 1, 347.
109. Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 11, 1819.
110. Curtright, A. E.; Mccusker, J. K.; *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 35, 7032.
111. Damrauer, N. H.; Boussie, T. R.; Devenney, M.; Mccusker, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 35, 8253.
112. Liu, F.; Meyer, G. J.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 25, 9305.
113. Benkö, G.; Kallioinen, J.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundström, V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3, 489.
114. Benkö, G.; Kallioinen, J.; Myllyperkiö, P.; Trif, F.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundström, V.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 9, 2862.

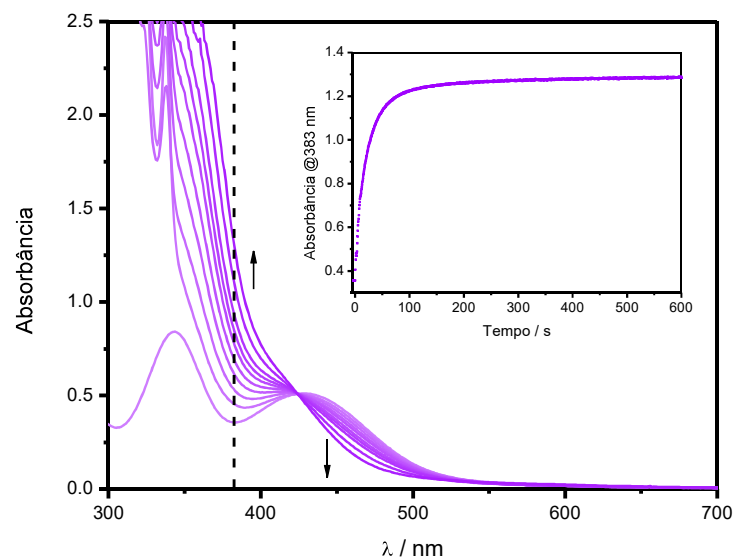


115. Kallioinen, J.; Benkő, G.; Sundström, V.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 17, 4396.
116. Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 51, 20056.
117. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 11, 6595.
118. Rowley, J. G.; Ardo, S.; Sun, Y.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J.; *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 41, 20316.
119. Li, G.; Hu, K.; Robson, K. C. D.; Gorelsky, S. I.; Meyer, G. J.; Berlinguette, C. P.; Shatruk, M.; *Chem. Eur. J*, **2015**, *21*, 5, 2173.

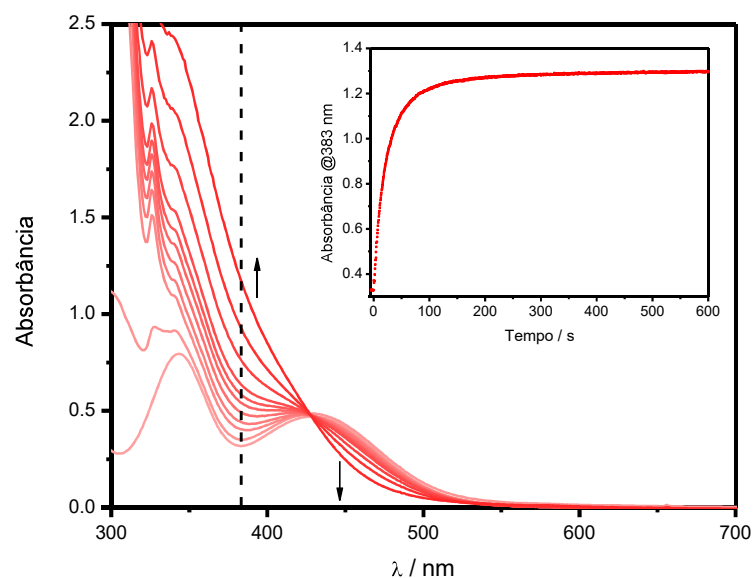
## 7. Apêndices

---

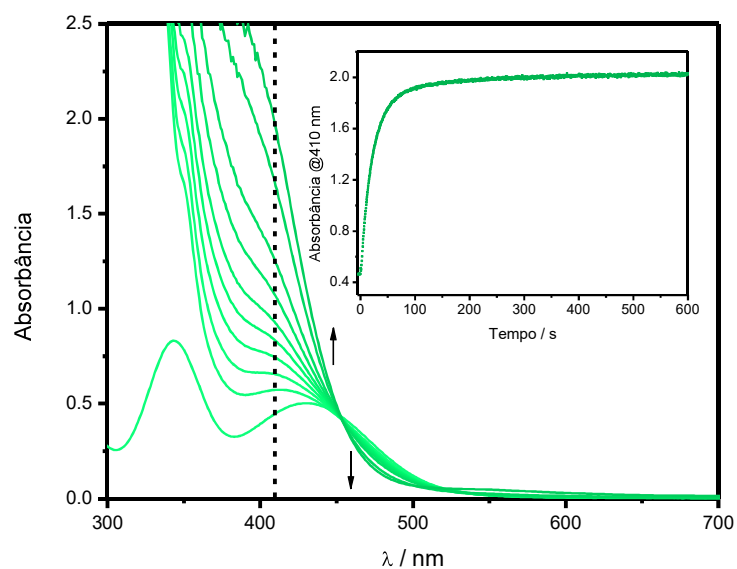
## APÊNDICE A – Variação dos espectros de absorção durante a formação dos intermediários $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$



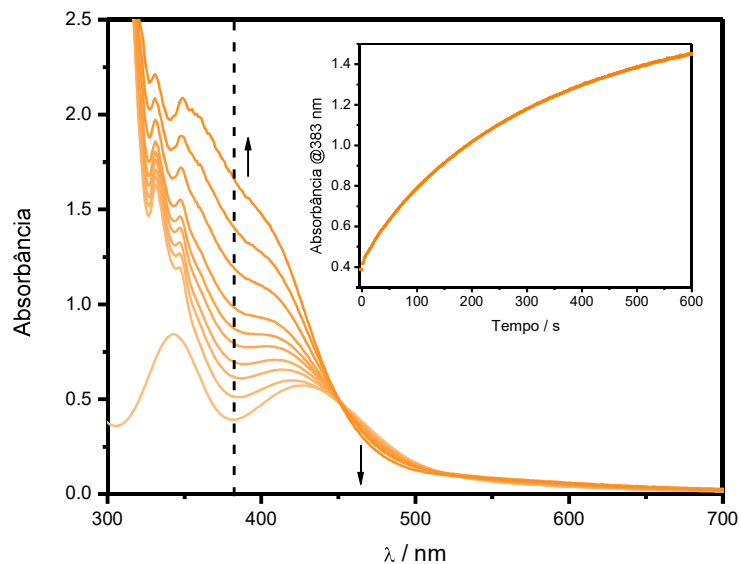
**Figura A-1.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário  $[\text{Ru}((\text{MeO})_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ . *Inset:* Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acom}} = 383 \text{ nm}$ ). Condições:  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $(\text{MeO})_2\text{-phen}$  ( $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 288 \text{ K}$ .



**Figura A-2.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ . *Inset:* Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acom}} = 383 \text{ nm}$ ). Condições:  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{Me}_2\text{-phen}$  ( $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 288 \text{ K}$ .

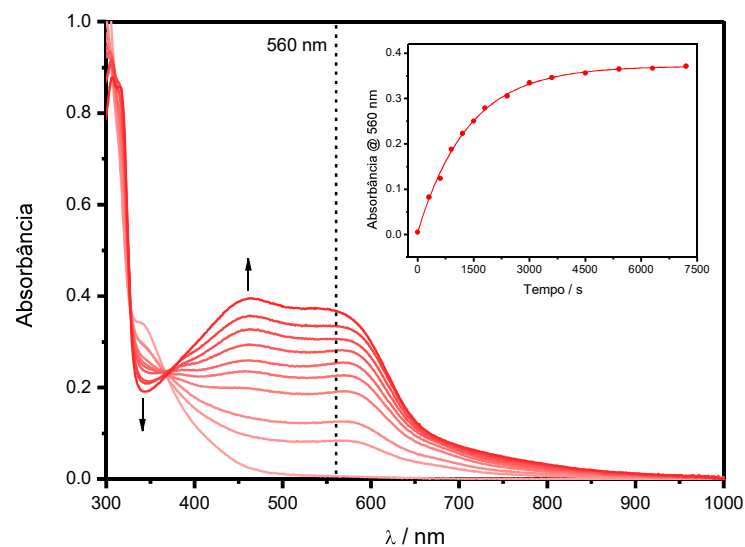


**Figura A-3.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ . *Inset:* Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acomp}} = 410 \text{ nm}$ ). Condições:  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{Ph}_2\text{-phen}$  ( $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 288 \text{ K}$ .

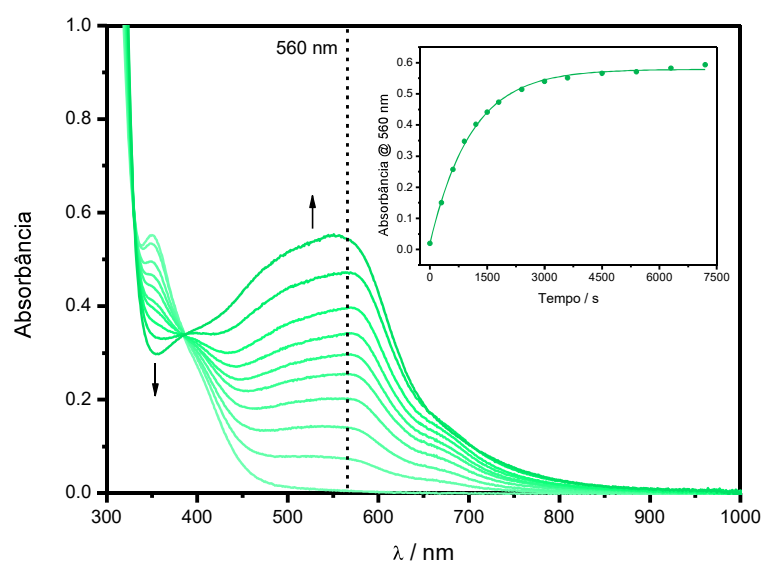


**Figura A-4.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$ . *Inset:* Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acomp}} = 383 \text{ nm}$ ). Condições:  $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{Cl}_2\text{-phen}$  ( $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 288 \text{ K}$ .

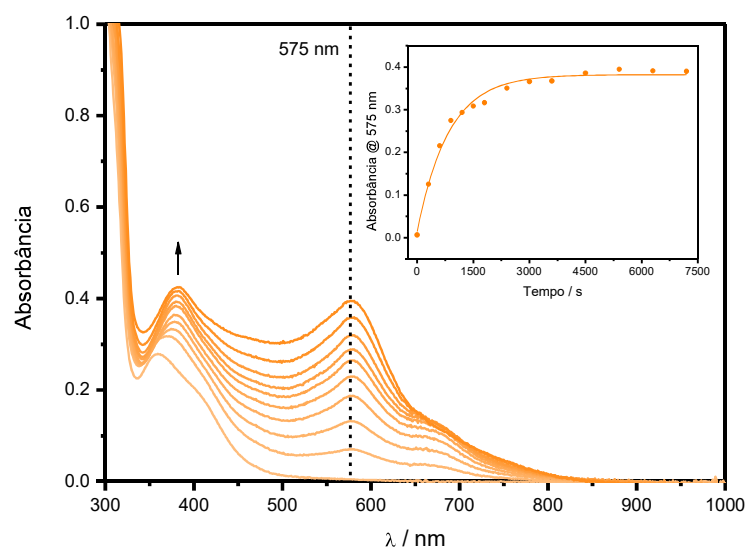
## APÊNDICE B – Variação dos espectros de absorção durante a formação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]



**Figura B-1.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]. *Inset:* Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acom}} = 560 \text{ nm}$ ). Condições: [Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) e dcbH<sub>2</sub> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, T = 413 K.

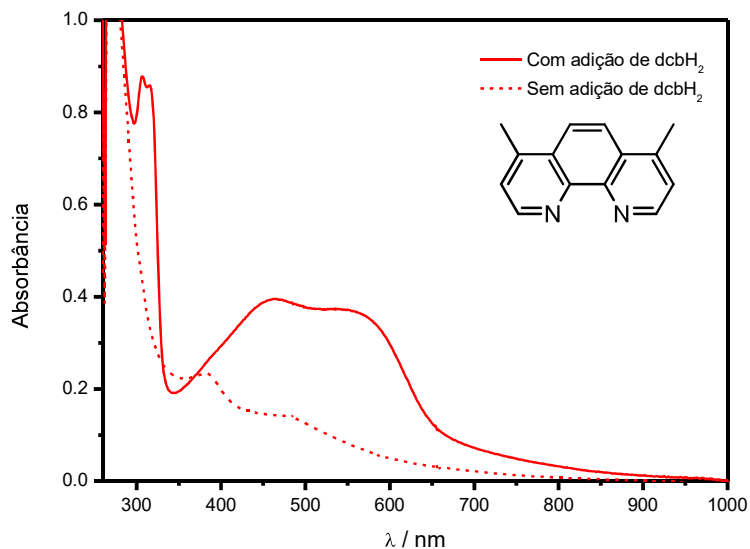


**Figura B-2.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário [Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]. *Inset:* Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acom}} = 560 \text{ nm}$ ). Condições: [Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(*p*-cimeno)Cl]<sup>+</sup> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) e dcbH<sub>2</sub> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, T = 413 K.

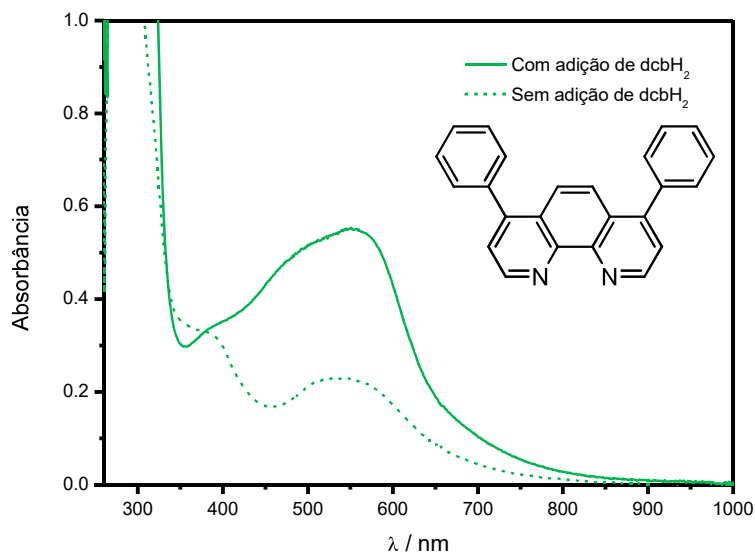


**Figura B-3.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do intermediário  $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ . *Inset:* Variação de absorbância em função do tempo ( $\lambda_{\text{acom}} = 575 \text{ nm}$ ). Condições:  $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{dcbH}_2$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 413 \text{ K}$ .

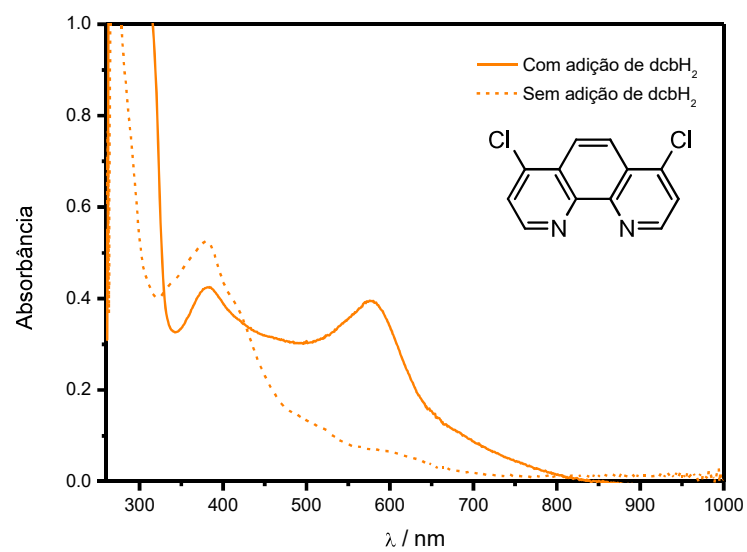
## APÊNDICE C – Variação dos espectros de absorção durante a conversão dos intermediários $[\text{Ru}(\text{R-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$



**Figura C-1.** Variação dos espectros de absorção na conversão do  $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  na presença (—) e na ausência (---) do ligante dcbH<sub>2</sub>. Condições:  $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) e dcbH<sub>2</sub> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, T = 413 K.



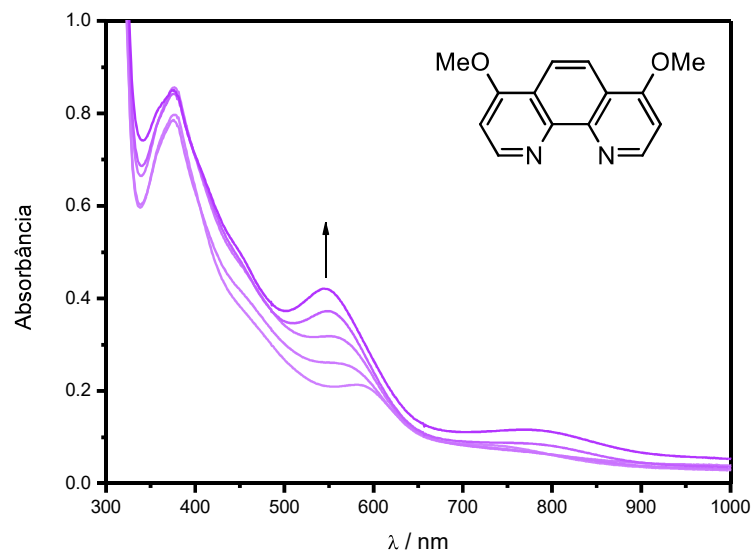
**Figura C-2.** Variação dos espectros de absorção na conversão do  $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  na presença (—) e na ausência (---) do ligante dcbH<sub>2</sub>. Condições:  $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) e dcbH<sub>2</sub> (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, T = 413 K.



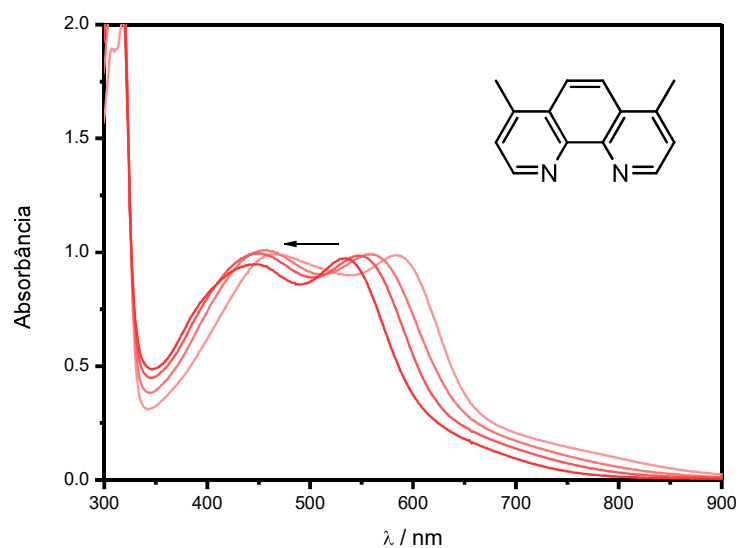
**Figura C-3.** Variação dos espectros de absorção na conversão do  $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  na presença (—) e na ausência (---) do ligante  $\text{dcbH}_2$ . Condições:  $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(p\text{-cimeno})\text{Cl}]^+$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{dcbH}_2$  ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em DMF,  $T = 413 \text{ K}$ .



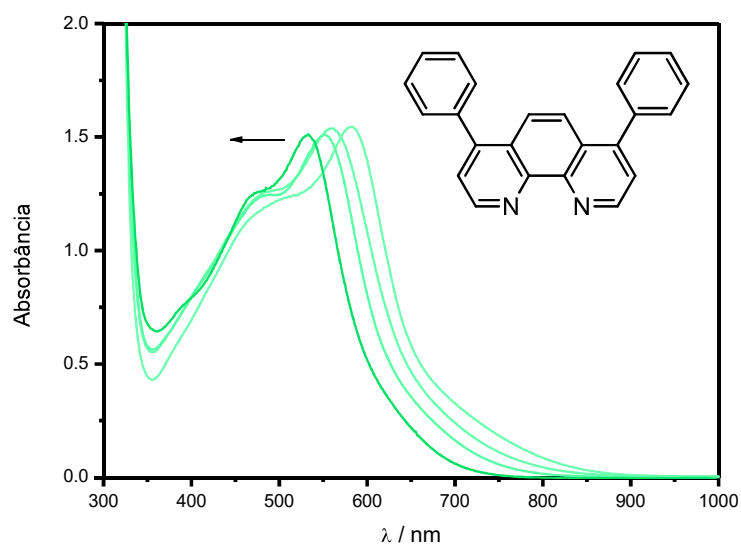
## APÊNDICE D – Variação dos espectros de absorção durante a formação dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]



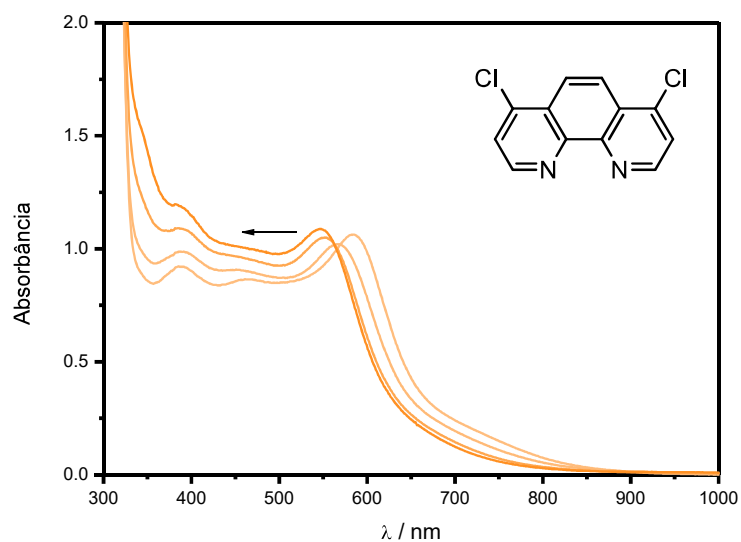
**Figura D-1.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto *cis*-[Ru((MeO)<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h.



**Figura D-2.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h.

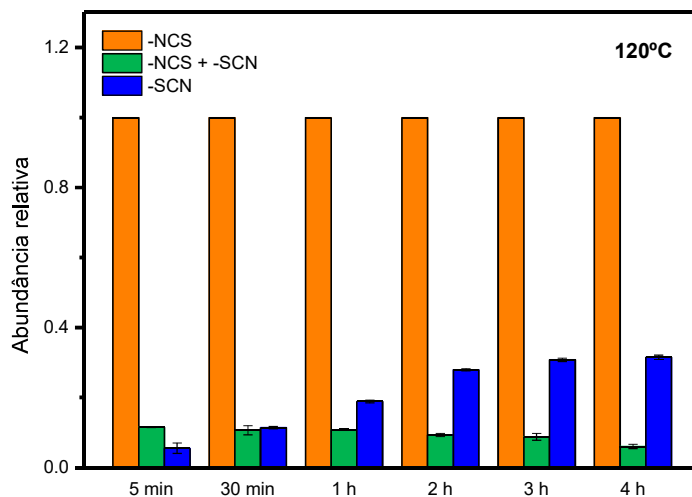


**Figura D-3.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h.

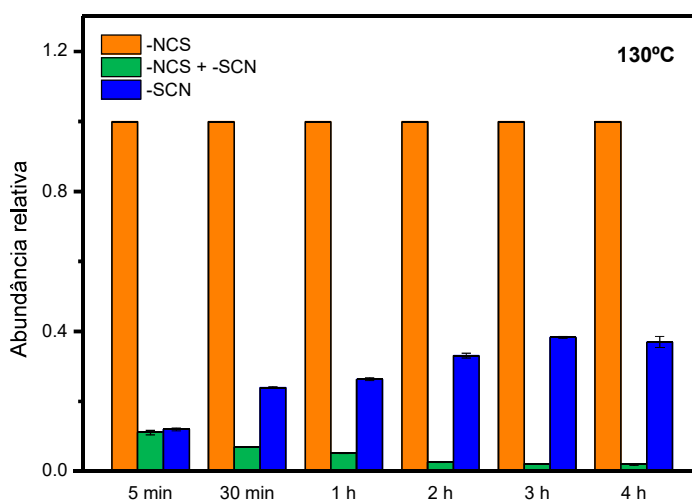


**Figura D-4.** Variação dos espectros de absorção durante a formação do produto *cis*-[Ru(Cl<sub>2</sub>phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], T = 413 K. t = 0 min, 5 min, 30 min e 4 h.

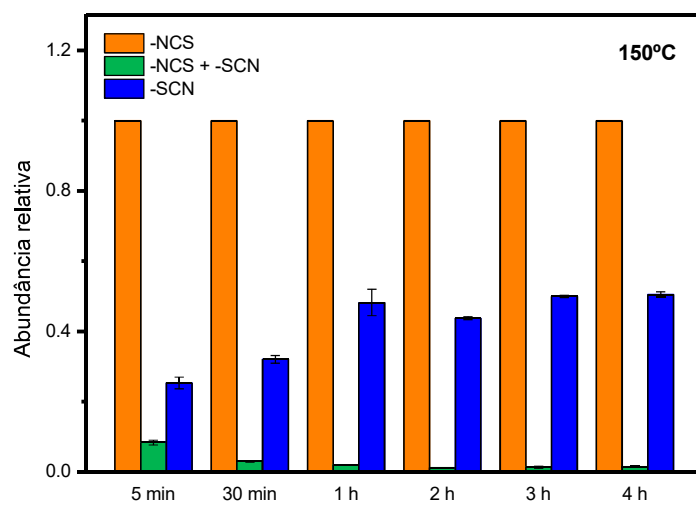
**APÊNDICE E – Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]**



**Figura E-1.** Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em função de diferentes tempos de reação, T = 393 K.

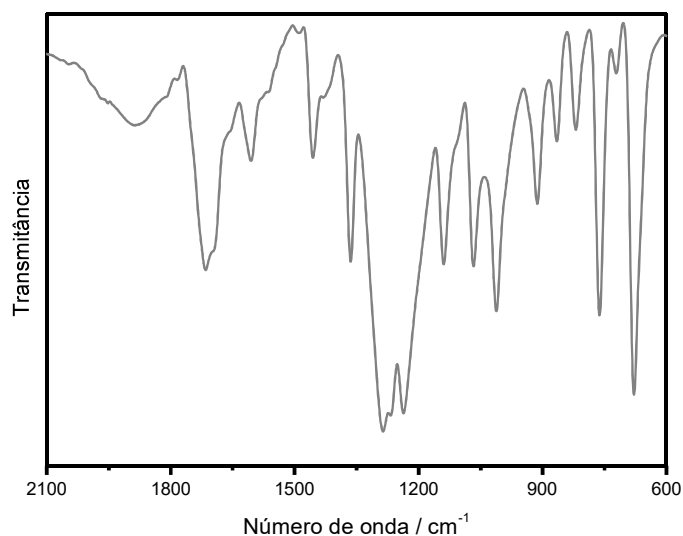


**Figura E-2.** Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em função de diferentes tempos de reação, T = 403 K.



**Figura E-3.** Variação da distribuição relativa dos isômeros de ligação do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em função de diferentes tempos de reação, T = 423 K.

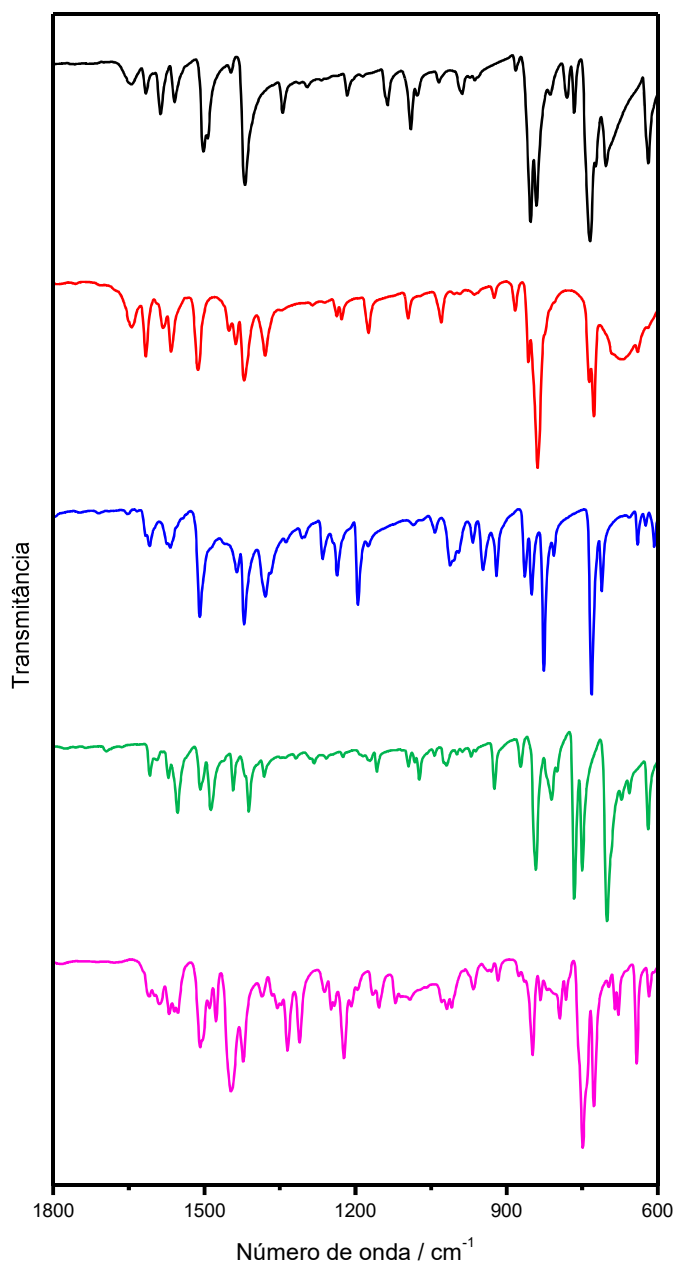
## APÊNDICE F – Espectros vibracionais dos ligantes



**Figura F-1.** Espectro vibracional do ligante dcbH<sub>2</sub>.

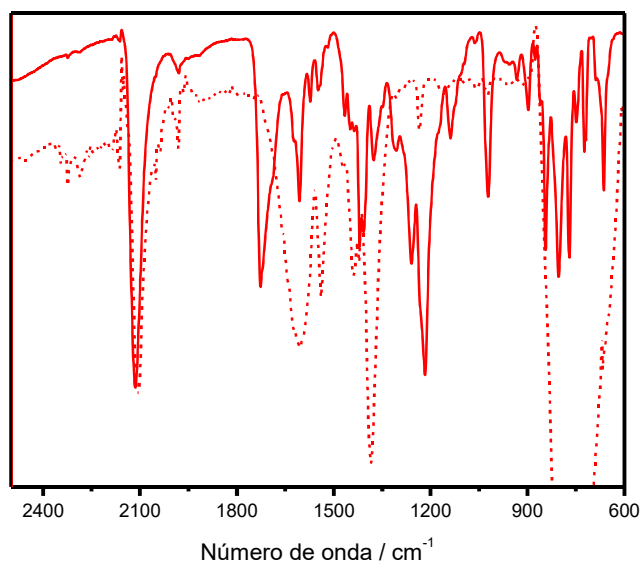
**Tabela F-1.** Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos ligantes 1,10-fenantrolina, 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina, 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina.

Modo vibracional	$\nu / \text{cm}^{-1}$					
	Ligante					
	dcbH <sub>2</sub>	phen	Me <sub>2</sub> -phen	Me <sub>4</sub> -phen	Ph <sub>2</sub> -phen	cbz <sub>2</sub> -phen
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1715	—	—	—	—	—
$\nu(\text{O}-\text{H})$	2443	—	—	—	—	—
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1606 – 1454	1644 – 1493	1644 – 1512	1634 – 1509	1608 – 1487	1609 – 1477
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1456	1420	1421	1421	1412	1423
$\delta(\text{C}-\text{H})$	758 – 675	780 – 703	736 – 667	731 – 640	750 – 701	749 – 697

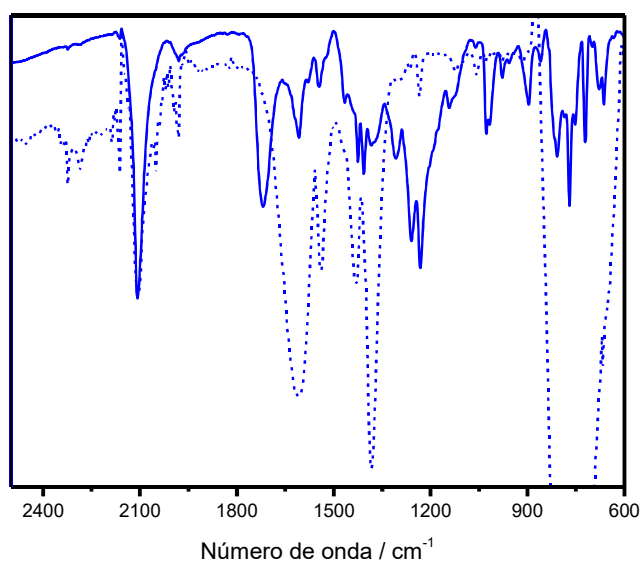


**Figura F-2.** Espectros vibracionais dos ligantes 1,10-fenantrolina (—), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (—), 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (—), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (—) e 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina (—).

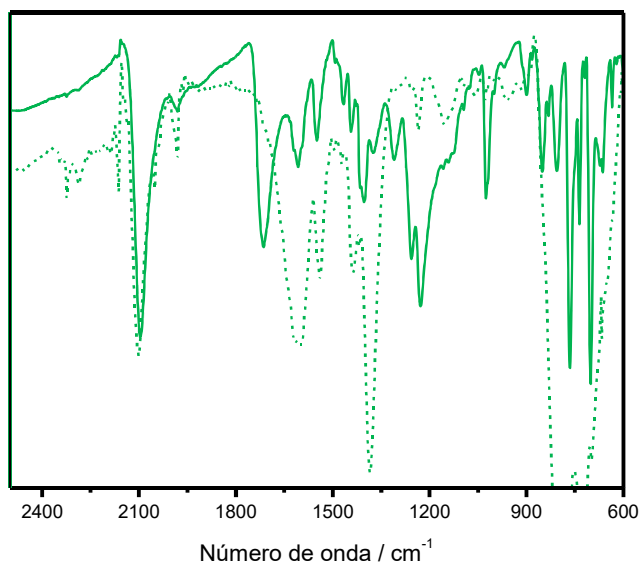
## APÊNDICE G – Espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] adsorvidos em filmes de TiO<sub>2</sub>



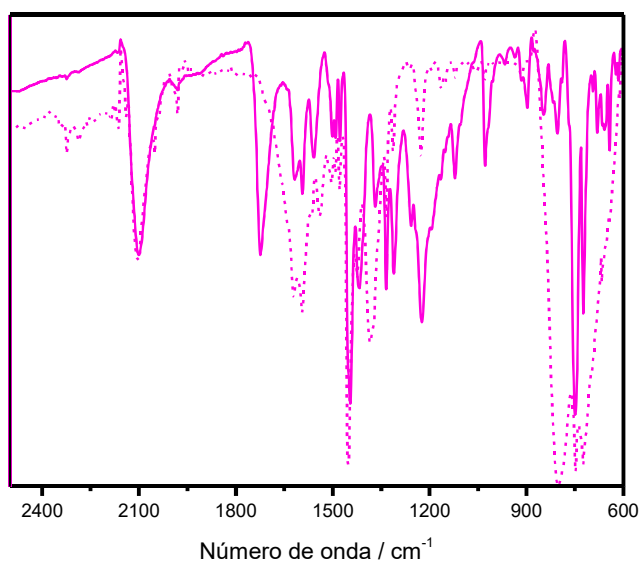
**Figura G-1.** Espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] sólido (—) e adsorvido em filme de TiO<sub>2</sub> (---).



**Figura G-2.** Espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] sólido (—) e adsorvido em filme de TiO<sub>2</sub> (---).



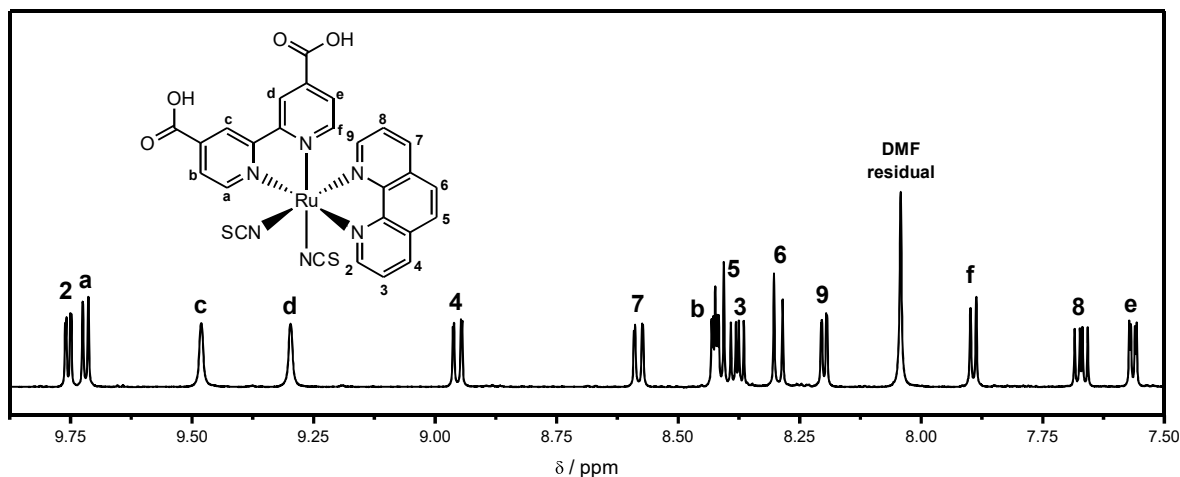
**Figura G-3.** Espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] sólido (—) e adsorvido em filme de TiO<sub>2</sub> (---).



**Figura G-4.** Espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] sólido (—) e adsorvido em filme de TiO<sub>2</sub> (---).



## APÊNDICE H – Atribuição dos sinais de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$

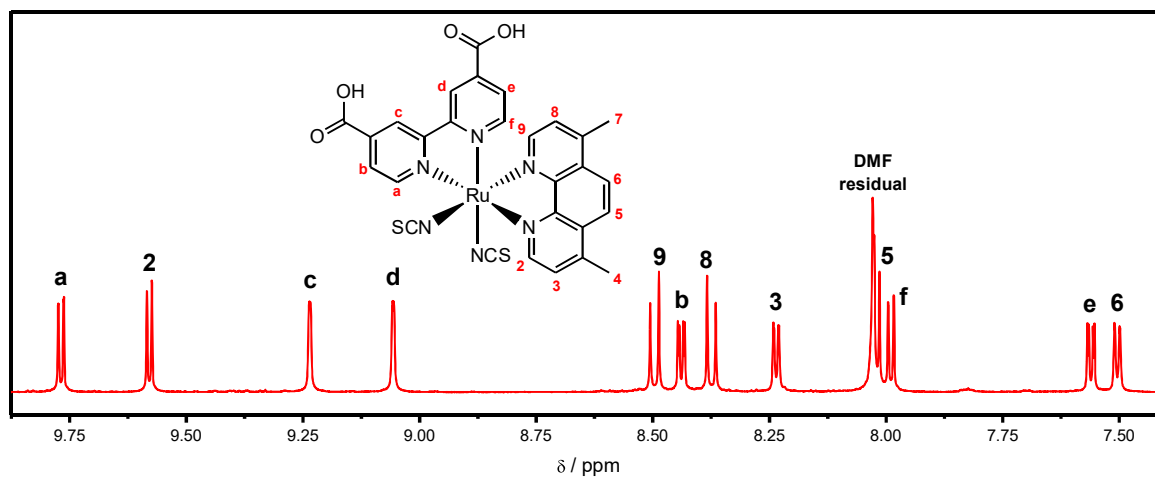


**Figura H-1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  em  $\text{DMF-d}_7$ . 500 MHz,  $T = 298\text{ K}$ .

**Tabela H-1.** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e constantes de acoplamento ( $J$ ) dos prótons do composto  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  em  $\text{DMF-d}_7$ . 500 MHz,  $T = 298\text{ K}$ .

dcbH <sub>2</sub>			phen		
Próton	$\delta / \text{ppm}$	$J / \text{Hz}$	Próton	$\delta / \text{ppm}$	$J / \text{Hz}$
H <sub>a</sub> (d, 1H)	9,71	5,8	H <sub>2</sub> (d, 1H)	9,74	5,2
H <sub>b</sub> (d, 1H)	8,41	5,8	H <sub>3</sub> (dd, 1H)	8,37	5,2; 8,3
H <sub>c</sub> (s, 1H)	9,47		H <sub>4</sub> (d, 1H)	8,94	8,3
H <sub>d</sub> (s, 1H)	9,29		H <sub>5</sub> (d, 1H)	8,40	8,8
H <sub>e</sub> (d, 1H)	7,55	6,0	H <sub>6</sub> (d, 1H)	8,28	8,8
H <sub>f</sub> (d, 1H)	7,88	6,0	H <sub>7</sub> (dd, 1H)	8,57	8,3
			H <sub>8</sub> (d, 1H)	7,66	5,3; 8,3
			H <sub>9</sub> (d, 1H)	8,19	5,3

s = singlete; d = dublete; dd = duplo dublete.

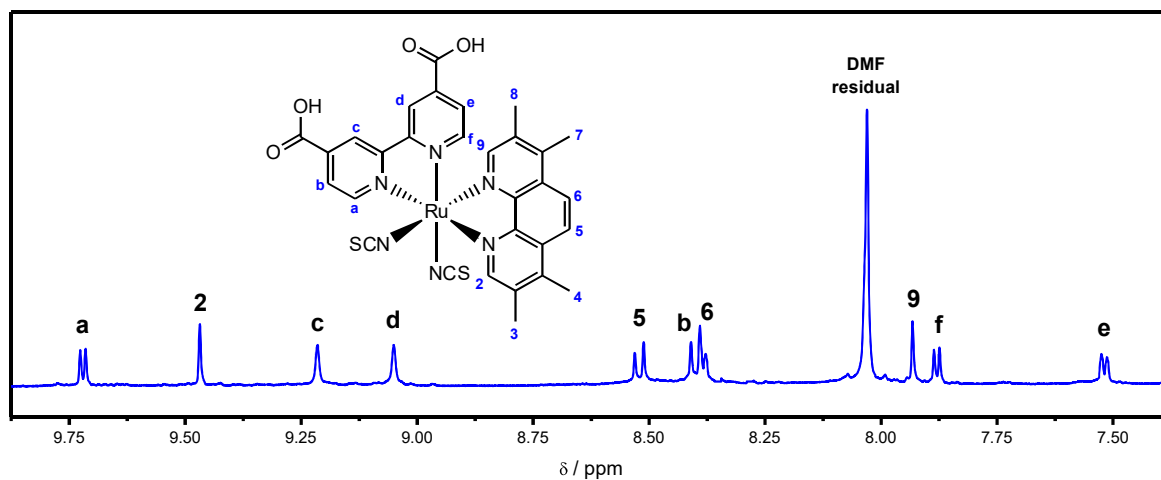


**Figura H-2.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em DMF-d<sub>7</sub>. 500 MHz, T = 298 K.

**Tabela H-2.** Deslocamentos químicos (δ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do composto *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em DMF-d<sub>7</sub>. 500 MHz, T = 298 K.

dcbH <sub>2</sub>			Me <sub>2</sub> -phen		
Próton	δ / ppm	J / Hz	Próton	δ / ppm	J / Hz
H <sub>a</sub> (d, 1H)	9,77	5,8	H <sub>2</sub> (d, 1H)	9,58	5,3
H <sub>b</sub> (d, 1H)	8,44	5,8	H <sub>3</sub> (d, 1H)	8,24	5,3
H <sub>c</sub> (s, 1H)	9,24		H <sub>4</sub> (s, 3H)	3,12	
H <sub>d</sub> (s, 1H)	9,06		H <sub>5</sub> (d, 1H)	8,02	5,5
H <sub>e</sub> (d, 1H)	7,56	6,0	H <sub>6</sub> (d, 1H)	7,51	5,5
H <sub>f</sub> (d, 1H)	7,99	6,0	H <sub>7</sub> (s, 3H)	2,85	
			H <sub>8</sub> (d, 1H)	8,37	9,3
			H <sub>9</sub> (d, 1H)	8,50	9,3

s = singleto; d = dubleto.

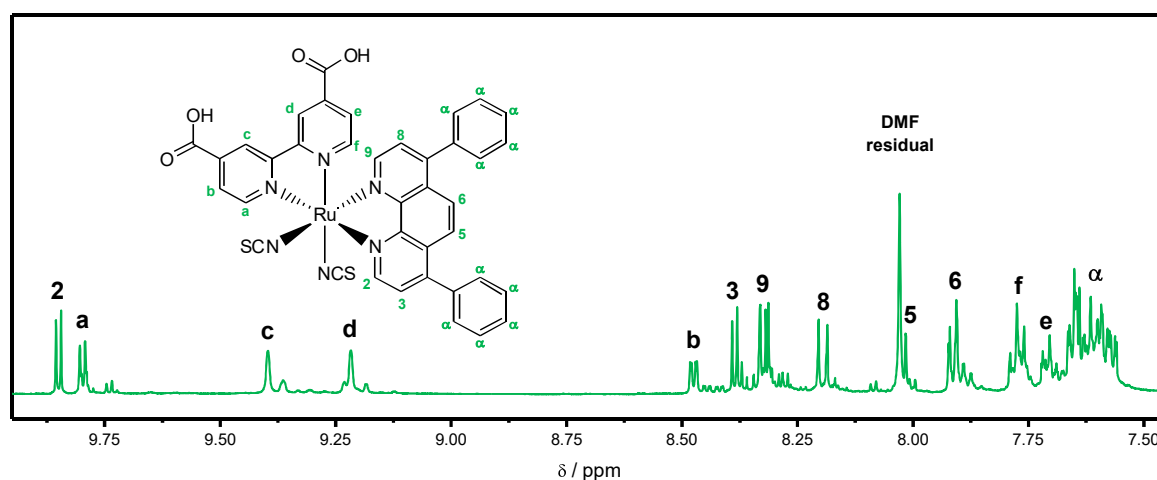


**Figura H-3.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em DMF-d<sub>7</sub>. 500 MHz, T = 298 K.

**Tabela H-3.** Deslocamentos químicos (δ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do composto *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em DMF-d<sub>7</sub>. 500 MHz, T = 298 K.

dcbH <sub>2</sub>			Me <sub>4</sub> -phen		
Próton	δ / ppm	J / Hz	Próton	δ / ppm	J / Hz
H <sub>a</sub> (d, 1H)	9,76	5,8	H <sub>2</sub> (s, 1H)	9,45	
H <sub>b</sub> (d, 1H)	8,42	5,8	H <sub>3</sub> (s, 3H)	3,00	
H <sub>c</sub> (s, 1H)	9,23		H <sub>4</sub> (s, 3H)	2,78	
H <sub>d</sub> (s, 1H)	9,06		H <sub>5</sub> (d, 1H)	8,53	9,4
H <sub>e</sub> (d, 1H)	7,56	6,0	H <sub>6</sub> (d, 1H)	8,40	9,4
H <sub>f</sub> (d, 1H)	7,87	6,0	H <sub>7</sub> (s, 3H)	2,73	
			H <sub>8</sub> (s, 3H)	2,29	
			H <sub>9</sub> (s, 1H)	7,92	

s = singlete; d = dublete.

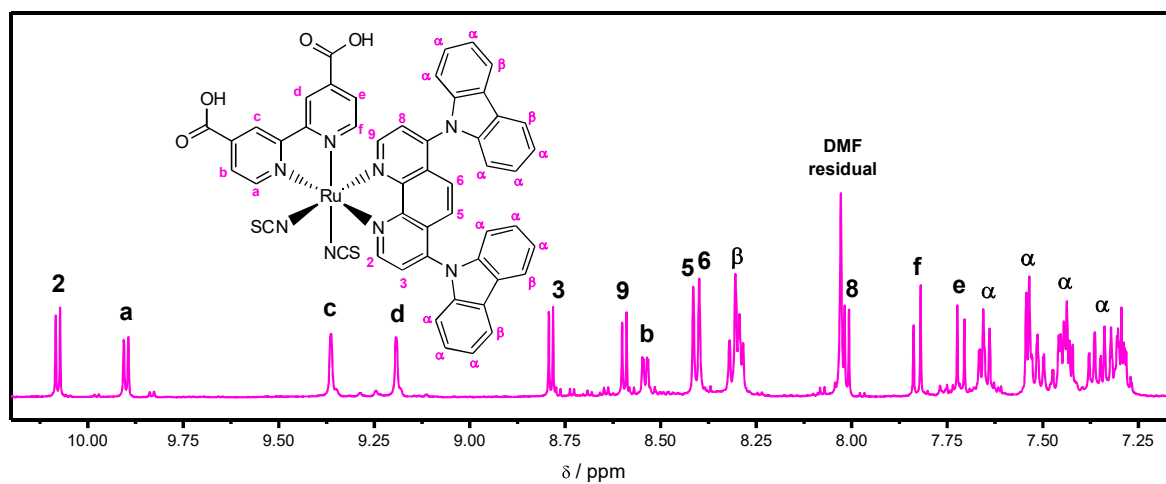


**Figura H-4.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  em  $\text{DMF-d}_7$ . 500 MHz,  $T = 298 \text{ K}$ .

**Tabela H-4.** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) e constantes de acoplamento ( $J$ ) dos prótons do composto  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$  em  $\text{DMF-d}_7$ . 500 MHz,  $T = 298 \text{ K}$ .

dcbH <sub>2</sub>			Ph <sub>2</sub> -phen		
Próton	$\delta / \text{ppm}$	$J / \text{Hz}$	Próton	$\delta / \text{ppm}$	$J / \text{Hz}$
H <sub>a</sub> (d, 1H)	9,80	5,8	H <sub>2</sub> (d, 1H)	9,85	5,6
H <sub>b</sub> (dd, 1H)	8,48	5,8; 1,6	H <sub>3</sub> (d, 1H)	8,39	5,6
H <sub>c</sub> (s, 1H)	9,40		H <sub>5</sub> (*, 1H)*	8,01	
H <sub>d</sub> (s, 1H)	9,22		H <sub>6</sub> (d, 1H)	7,91	7,0
H <sub>e</sub> (d, 1H)	7,71	7,8	H <sub>8</sub> (d, 1H)	8,20	9,5
H <sub>f</sub> (d, 1H)	7,77	7,8	H <sub>9</sub> (d, 1H)	8,32	8,8
			H <sub><math>\alpha</math></sub> (m, 10H)	7,60	

s = singleto; d = dupletto; dd = duplo dupletto; m = multipletto; \* O sinal do próton H<sub>5</sub> se sobrepõe com o sinal residual do  $\text{DMF-d}_7$  em 8,03 ppm, dificultando sua completa identificação e cálculo da constante de acoplamento.



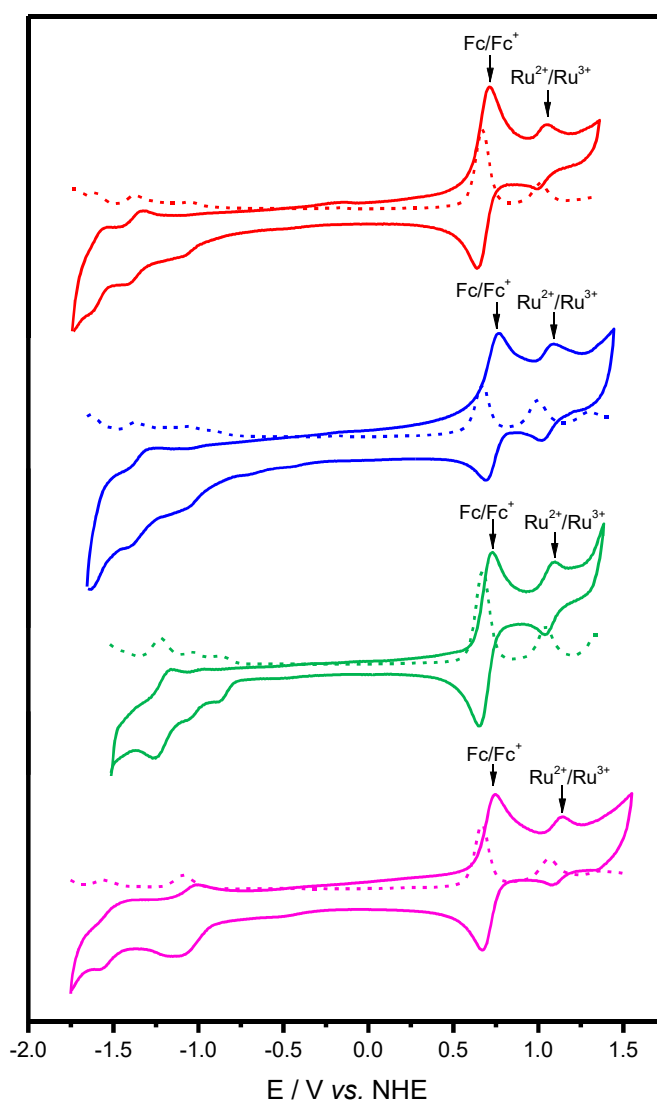
**Figura H-5.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em DMF-d<sub>7</sub>. 500 MHz, T = 298 K.

**Tabela H-5.** Deslocamentos químicos (δ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do composto *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] em DMF-d<sub>7</sub>. 500 MHz, T = 298 K.

dcbH <sub>2</sub>			cbz <sub>2</sub> -phen		
Próton	δ / ppm	J / Hz	Próton	δ / ppm	J / Hz
H <sub>a</sub> (d, 1H)	9,90	6,0	H <sub>2</sub> (d, 1H)	10,08	5,8
H <sub>b</sub> (d, 1H)	8,54	6,0	H <sub>3</sub> (d, 1H)	8,79	5,8
H <sub>c</sub> (s, 1H)	9,36		H <sub>5</sub> (d, 2H)	8,41	7,6
H <sub>d</sub> (s, 1H)	9,19		H <sub>6</sub> (d, 2H)	8,40	7,6
H <sub>e</sub> (d, 1H)	7,71	9,5	H <sub>8</sub> (d, 1H)	8,01	5,8
H <sub>f</sub> (d, 1H)	7,83	9,5	H <sub>9</sub> (d, 1H)	8,60	5,8
			H <sub>α</sub> (m, 12H)	7,41	
			H <sub>β</sub> (m, 4H)	8,30	

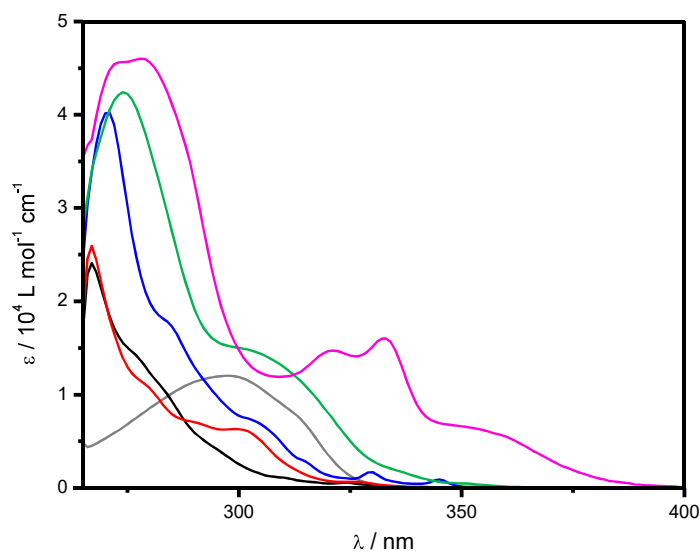
s = singlete; d = dublete; dd = duplo dublete; m = multiplete

## APÊNDICE I – Voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial



**Figura I-1.** Voltamogramas cíclicos dos compostos  $cis$ -[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—),  $cis$ -[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—),  $cis$ -[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) e  $cis$ -[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (—) em acetonitrila a 298 K. ( $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ; [TBAPF<sub>6</sub>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>). As linhas pontilhadas correspondem aos respectivos voltamogramas de pulso diferencial. Os sinais em +0.67 V correspondem ao par Fc/Fc<sup>+</sup>.

## APÊNDICE J – Espectros eletrônicos dos ligantes

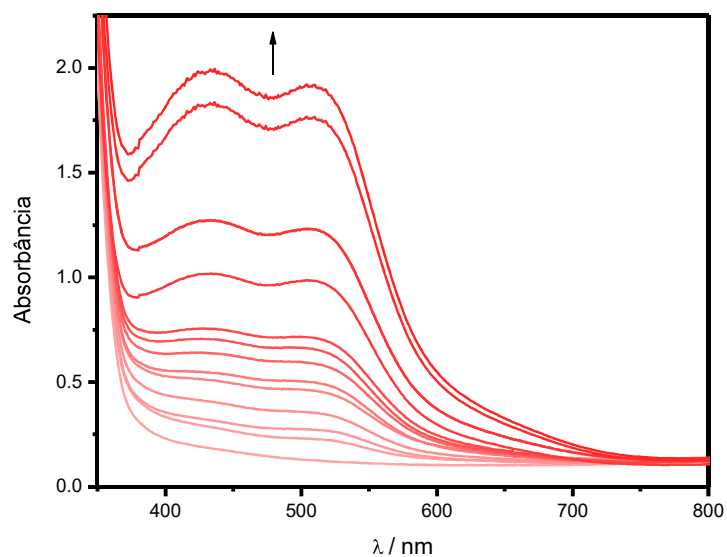


**Figura J-1.** Espectros eletrônicos dos ligantes 1,10-fenantrolina (—), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (—), 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (—), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (—), 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina (—) e ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina (—) em DMF.

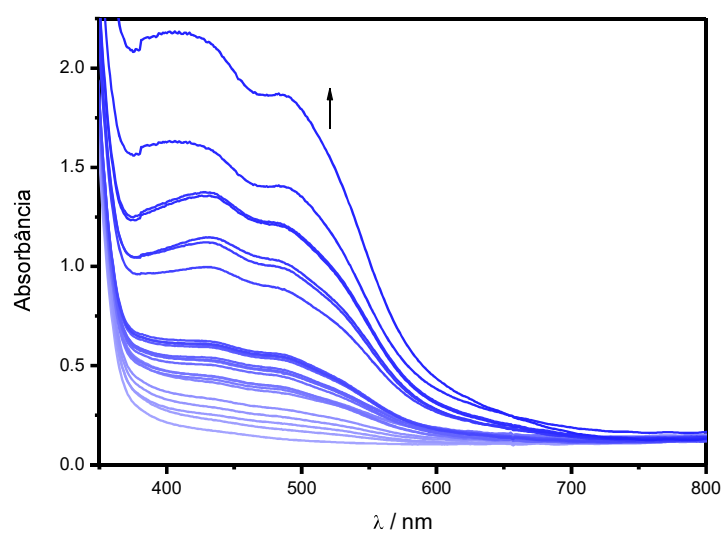
**Tabela J-1.** Máximos de absorção e absortividades molares dos ligantes R-phen em DMF.

Ligante	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon / 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
dcbH <sub>2</sub>	298 (1,2)
phen	267 (2,3)
Me <sub>2</sub> -phen	267 (2,4); 299 (0,6)
Me <sub>4</sub> -phen	271 (3,8)
Ph <sub>2</sub> -phen	274 (4,0)
cbz <sub>2</sub> -phen	278 (4,7); 321 (1,5); 333 (1,6)

## APÊNDICE K – Espectros de absorção de filmes de TiO<sub>2</sub>

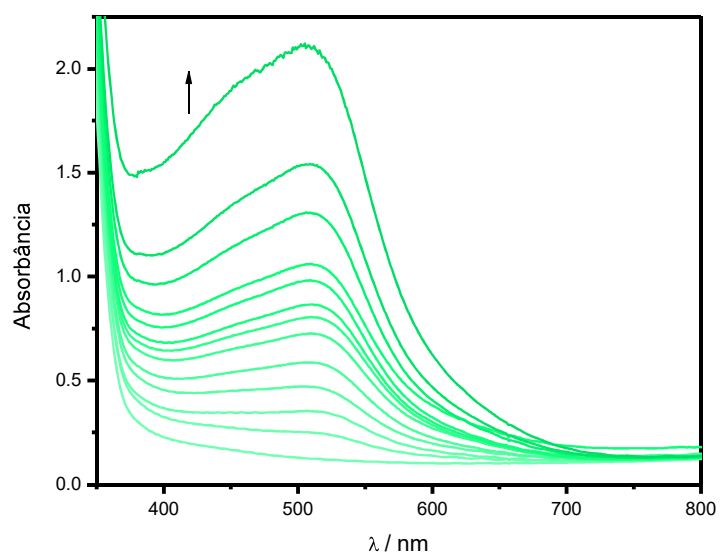


**Figura K-1.** Espectros de absorção de filme de TiO<sub>2</sub> sendo sensibilizado pelo corante *cis*-[Ru(Me<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h.

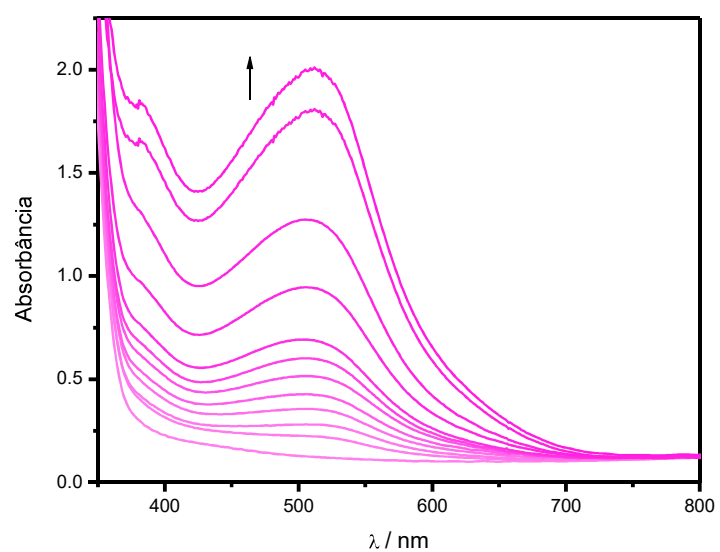


**Figura K-2.** Espectros de absorção de filme de TiO<sub>2</sub> sendo sensibilizado pelo corante *cis*-[Ru(Me<sub>4</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h.





**Figura K-3.** Espectros de absorção de filme de TiO<sub>2</sub> sendo sensibilizado pelo corante *cis*-[Ru(Ph<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h.



**Figura K-4.** Espectros de absorção de filme de TiO<sub>2</sub> sendo sensibilizado pelo corante *cis*-[Ru(cbz<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. A seta indica a variação espectral em função do tempo, t = 30 h.

## Súmula curricular

Andressa Vidal Müller

andressa.muller@ufabc.edu.br

Nascimento: 23/07/1993; São Bernardo do Campo – SP.

### EDUCAÇÃO

**Bacharel em Química** – Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, 2015.

**Bacharel em Ciência e Tecnologia** – Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, 2014.

### PUBLICAÇÕES

1. **“Effects of Methyl-Substituted Phenanthrolines on the Performance of Ruthenium(II) Dye-Sensitizers”**

Andressa V. Müller, Poliana S. Mendonça, Stéphane Parant, Thibaut Duchanois, Philippe C. Gros, Marc Beley e André S. Polo. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2015, 26, 2224-2232.

2. **“A high efficiency ruthenium(II) tris-heteroleptic dye containing 4,7-dicarbazole-1,10-phenanthroline for nanocrystalline solar cells”**

Andressa V. Müller, Luiz D. Ramos, Karina P. M. Frin, Kleber T. de Oliveira e André S. Polo. *RSC Advances*, 2016, 6, 46487-46494.

### ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

1. **“A importância do estado excitado <sup>3</sup>MLCT de compostos de Ru(II), Re(I) e Ir(III) no desenvolvimento de fotossensores, OLEDs e fotorredução de CO<sub>2</sub>”**

Andressa V. Müller, Márcia R. Gonçalves, Luiz D. Ramos, André S. Polo e Karina P. M. Frin. *Química Nova*, 2017, No prelo.

## APRESENTAÇÃO DE TRABALHO

1. **“Kinetics of *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] formation: effect of the phenanthroline substituent on the rate of first intermediate formation”**

Andressa V. Müller, e André S. Polo. *39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Goiânia – GO, 31 de maio de 2016.

## RESUMOS EM CONGRESSOS E ENCONTROS CIENTÍFICOS

1. **“Effects of Methyl-Substituted Phenanthrolines on the Performance of Ruthenium(II) Dye-Sensitizers”**

Andressa V. Müller, Poliana S. Mendonça, Stéphane Parant, Thibaut Duchanois, Philippe C. Gros, Marc Beley e André S. Polo. *Encontro Regional das Centrais Experimentais Multiusuário*. Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, 04-06 de novembro de 2015.

2. **“Effects of Methyl-Substituted Phenanthrolines on the Performance of Ruthenium(II) Dye-Sensitizers”**

Andressa V. Müller, Poliana S. Mendonça, Stéphane Parant, Thibaut Duchanois, Philippe C. Gros, Marc Beley e André S. Polo. *IV Simpósio em Nanociências e Materiais Avançados*. Itapeçerica da Serra – SP, 07-08 de novembro de 2015.

3. **“Kinetics of *cis*-[Ru(R-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] formation: effect of the phenanthroline substituent on the rate of first intermediate formation”**

Andressa V. Müller, e André S. Polo. *39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Goiânia – GO, 30 de maio – 2 de junho de 2016.

4. **“High performance dye-sensitized solar cells using Ru(II) 4,7-dicarbazole-1,10-phenanthroline based dye”**

Andressa V. Müller, Luiz D. Ramos, Karina P. M. Frin, Kleber T. de Oliveira e André S. Polo. *39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Goiânia – GO, 30 de maio – 2 de junho de 2016.

5. **“A ruthenium(II) dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell having a high solar-to-electric energy conversion efficiency”**

Andressa V. Müller, Luiz D. Ramos, Karina P. M. Frin, Kleber T. de Oliveira e André S. Polo. *Encontro Regional das Centrais Experimentais Multiusuário*. Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, 04-06 de julho de 2016.

**6. “High performance dye-sensitized solar cells using Ru(II) 4,7-dicarbazole-1,10-phenanthroline based dye”**

Andressa V. Müller, Luiz D. Ramos, Karina P. M. Frin, Kleber T. de Oliveira e André S. Polo. *21<sup>st</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. St. Petersburg, 25-29 de julho de 2016.

**7. “Kinetics and Photoelectrochemical Cell Performance of a Series of Ru-phenanthroline based Dye-Sensitized Solar Cells”**

Andressa V. Müller, Renato N. Sampaio, Gerald J. Meyer e André S. Polo. *XV Brazilian MRS Meeting*. Campinas - SP, 25-29 de setembro de 2016.

## **PREMIAÇÃO**

2016 – Prêmio Lavoisier (CRQ-IV)

## **OUTRAS ATIVIDADES**

Monitora da disciplina NH-3904: Química de Coordenação no período de fevereiro a maio de 2015