



Universidade Federal do ABC



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência & Tecnologia - Química

FABRICIO DE CARVALHO

**Efeito de alguns substituintes da 1,10-fenantrolina
em corantes sensibilizadores do tipo
cis-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência & Tecnologia - Química

FABRICIO DE CARVALHO

**Efeito de alguns substituintes da 1,10-fenantrolina
em corantes sensibilizadores do tipo
cis-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação – Ciência e Tecnologia /
Química da Universidade Federal do ABC
para obtenção do Título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo

Santo André
Agosto / 2014

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC

Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo autor.

Carvalho, Fabricio de

Efeito de alguns substituintes da 1,10-fenantrolina em corantes sensibilizadores do tipo *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] / Fabricio de Carvalho - Universidade Federal do ABC, 2014.

65 fls. : il

Orientador: André Sarto Polo

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia/Química, Santo André, 2014.

1. Complexos de rutênio(II). 2. Célula solar sensibilizada por corante. I. Polo, André Sarto. II. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia/Química, 2014. III. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia/Química
Rua Abolição, s/nº – Vila São Pedro – Santo André – SP
CEP 09210-180 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.quimica@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Fabrício de Carvalho, realizada em 5 de agosto de 2014:

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

Prof.(a) Dr.(a) **Rodrigo Luiz Oliveira Rodrigues Cunha** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Melina Kayoko Itokazu Hara** (FATEC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Artur Franz Keppler** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio** (UFU) – 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, 04 de setembro de 2014.

Assinatura do autor: 

Assinatura do orientador: 

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. André Sarto Polo, pela paciência que teve comigo.

À minha noiva Érica de Liandra Salvador pelas longas discussões que tivemos sobre Química, sempre buscando respostas às dúvidas que surgiram neste período.

A minha família, pois sei que fui ausente durante este período, mas sempre estiveram ao meu lado quando precisei.

Aos colegas do L202: Ronaldo, Eduardo, Márcia, Lucas, Verônica, Elaine, Mailda, Luís, Leilian, Rodrigo, Vanessa, Tânia, Patrícia.

À todos os colegas da UFABC que me ajudaram quando tive alguma dúvida sobre Química.

Aos professores: Karina, Fernando, Pablo, Rodrigo Cunha, Paula, Riveros, Takeo e Melina.

À FAPESP, CAPES e UFABC.

“Procure ser uma pessoa de valor, em vez de ser uma
pessoa de sucesso. O sucesso é consequência.”

Albert Einstein

RESUMO

Carvalho, F. **Efeito de alguns substituintes da 1,10-fenantrolina em corantes sensibilizadores do tipo *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]**. 2014. 65 pg. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia – Química. Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André.

O trabalho desenvolvido teve como foco sintetizar compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II), o *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], o *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e o *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. Estes compostos foram sintetizados pela rota *one-pot* que forneceu rendimentos superiores a 60%. A escolha dos substituintes nas posições 4 e 7 da fenantrolina foram feitas com o intuito de analisar o efeito causado por um grupo retirador de elétrons (Ph - fenila) e por um grupo doador de elétrons (Me - metila). Os compostos sintetizados foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia eletrônica, espectroscopia vibracional, emissão e ressonância magnética nuclear de ¹H. Pelo espectro vibracional constatou-se que o aumento da densidade eletrônica causado pelo grupo doador de elétrons desloca o $\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}$ para uma região de maior energia e apresenta um efeito contrário para o grupo retirador de elétrons. Com o auxílio da ressonância magnética nuclear de ¹H foi possível comparar os sinais dos prótons H₂ e verificou-se que o composto com o substituinte com o grupo doador de elétrons foi deslocado para campo alto em relação ao composto com o substituinte com o grupo retirador de elétrons. Os grupos substituintes influenciam muito pouco nas propriedades eletrônicas dos compostos sintetizados. Os espectros de emissão dos compostos apresentam bandas largas e não estruturadas, típicas de emissão proveniente do estado *thexi* ³MLCT. Os três compostos foram utilizados como corantes sensibilizadores de células solares. Com este trabalho observou-se que pela escolha adequada dos grupos substituintes é possível modular as propriedades dos corantes sensibilizadores. O desempenho fotoeletroquímico foi avaliado por testes de curvas de corrente potencial e apresentaram os seguintes resultados: *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: Voc = 0,733 V, Jsc = 8,67 mA cm⁻², ff = 0,61 e η = 3,78%; *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: Voc = 0,683 V, Jsc = 12,72 mA cm⁻², ff = 0,55 e η = 4,60%; *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: Voc = 0,738 V, Jsc = 13,28 mA cm⁻², ff = 0,63 e η = 6,18%.

Palavras-chave: Compostos *tris*-heterolépticos, rutênio (II), células solares sensibilizadas por corantes.

ABSTRACT

Carvalho, F. **Effect of some substituents at the 1,10-phenanthroline type sensitizing dyes cis-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]**. 2014. 65 pg. Dissertation – Post-Graduate Program in Science & Technology – Chemistry. Center for Natural and Human Sciences, Universidade Federal do ABC, Santo André.

The developed work focused on synthesizing compounds tris-heteroleptic ruthenium(II), cis-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], cis-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] and were synthesized cis-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. These compounds were synthesized by one-pot route which provided higher yields at 60%. The choice of the substituents at positions 4 and 7 of phenanthroline were made in order to analyze the effect caused by an electron withdrawing group (Ph - phenyl) and an electron donating group (Me - methyl). The synthesized compounds were characterized by elemental analysis, electronic spectroscopy, vibrational spectroscopy, emission and ¹H nuclear magnetic resonance. For the vibrational spectrum it was found that increasing the electron density caused by the electron donating group displaces the $\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}$ for a higher energy region and has an opposite effect to the electron withdrawing group. With the aid of ¹H nuclear magnetic resonance was possible to compare the signals of the protons H₂, and it was found that the compound of the substituent with electron donating group was shifted upfield compared to the compound with the substituent withdrawing group electrons. The substituent groups very little influence on the electronic properties of the synthesized compounds. Emission spectra of the compounds show broad and unstructured bands, typical of emission from the ³MLCT thexi state. The three compounds were used as sensitizing dyes of solar cells. With this work it was observed that with the appropriate choice of substituents is possible to modulate the properties of the dyes. The photoelectrochemical performance was evaluated by testing current and potential curves showed the following results: cis-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: Voc = 0.733 V, Jsc = 8.67 mA cm⁻², ff = 0.61 and η = 3.78 %; cis-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: Voc = 0.683 V, Jsc = 12.72 mA cm⁻², ff = 0.55 and η = 4.60 %; cis-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: Voc = 0.738 V, Jsc = 13.28 mA cm⁻², ff = 0.63 and η = 6.18 % .

Keywords: Tris-heteroleptic compounds, ruthenium (II), dye-sensitized solar cells.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema de uma célula solar sensibilizada por corante.....	3
Figura 2. Esquema do princípio de funcionamento de uma DSSC.....	4
Figura 3. Estrutura do corante sensibilizador N3, o <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂].	5
Figura 4. Estrutura do corante sensibilizador <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂].	7
Figura 5. Estruturas dos compostos sintetizados neste trabalho.....	9
Figura 6. Rota sintética para os compostos <i>cis</i> -[Ru(R ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂].	16
Figura 7. Espectros vibracionais dos compostos <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], em pastilha de KBr.	20
Figura 8. Espectro vibracional do composto <i>cis</i> -[Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], em pastilha de KBr.	23
Figura 9. Espectro de RMN bidimensional COSY ¹ H- ¹ H do composto <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] em DMF- <i>d</i> ₇	25
Figura 10. Espectros de RMN de ¹ H dos compostos <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (a), <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (b) e <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (c) em DMF- <i>d</i> ₇	26
Figura 11. Representação do efeito anisotrópico atuando sobre os prótons H ₈ e H ₉	27
Figura 12. Espectros eletrônicos dos compostos <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e dos ligantes dcbH ₂ , 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 1,10-fenantrolina e 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina em acetonitrila.	30
Figura 13. Espectros eletrônicos dos compostos de coordenação <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e <i>cis</i> -[Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] em acetonitrila.	31
Figura 14. Espectro de emissão dos compostos de coordenação <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] em acetonitrila.....	33
Figura 15. Representação esquemática do Estado <i>Thexi</i> dos compostos <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂].	34

Figura 16. Curvas de corrente-potencial obtidas com células solares sensibilizadas pelos corantes <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂].	35
Figura 17. Espectros de ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos corantes <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂].	38
Figura 18. Espectro eletrônico do <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂] em metanol.	50
Figura 19. Espectro vibracional do composto <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂)(NCS) ₂] em pastilha de KBr.	51
Figura 20. Espectro de RMN ¹ H referente a região aromática do composto <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂] em CD ₃ OD	52
Figura 21. Espectro eletrônico do composto [Ru(phen) ₃]Cl ₂ em solução aquosa.	55
Figura 22. Espectro vibracional do composto [Ru(phen) ₃]Cl ₂ em pastilha de KBr.	56
Figura 23. Espectro de RMN ¹ H do composto [Ru(phen) ₃]Cl ₂ em CD ₃ OD.	57
Figura 24. Espectros de IPCE ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelo <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e adsorvido ao filme de TiO ₂ .	58
Figura 25. Espectros de IPCE ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelo <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e adsorvido ao filme de TiO ₂ .	59
Figura 26. Espectros de IPCE ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelo <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e adsorvido ao filme de TiO ₂ .	59
Figura 27. Espectro de RMN ¹ H do composto <i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] em DMF- <i>d</i> ₇ .	60
Figura 28. Espectro vibracional dos ligantes: 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 1,10-fenantrolina e 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina em pastilha de KBr.	61
Figura 29. Espectro vibracional do ligante ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina em pastilha de KBr.	62

LISTA DE TABELAS

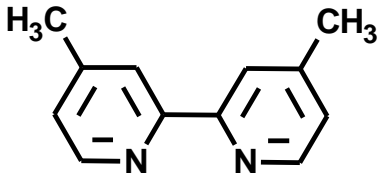
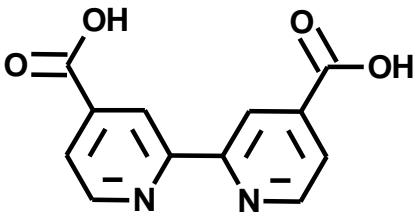
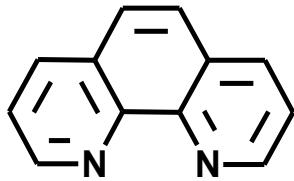
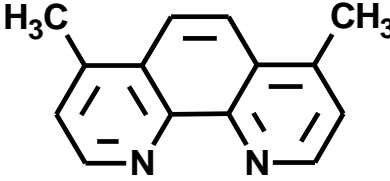
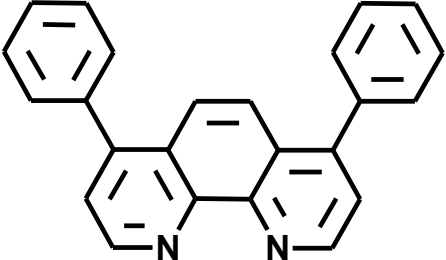
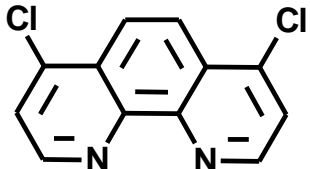
- Tabela 1.** Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂].....21
- Tabela 2.** Estrutura química, deslocamentos químicos RMN ¹H (δ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (DMF-*d*⁷; 500 MHz)28
- Tabela 3.** Parâmetros fotoeletroquímicos determinados a partir das curvas de corrente-potencial para as células solares sensibilizadas por corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂].....35
- Tabela 4.** Parâmetros fotoeletroquímicos determinados a partir dos espectros de ação de fotocorrente para as células solares sensibilizadas por corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂].....38
- Tabela 5.** Dados espectrais do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] em metanol.....50
- Tabela 6.** Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)(NCS)₂]51
- Tabela 7.** Dados de RMN ¹H referente a região aromática do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂].53
- Tabela 8.** Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho do composto [Ru(phen)₃]Cl₂.56
- Tabela 9.** Dados de RMN ¹H referente a região aromática do composto [Ru(phen)₃]Cl₂.57
- Tabela 10.** Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos ligantes Ph₂-phen, phen e Me₂-phen.62
- Tabela 11.** Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho do ligante ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina.63

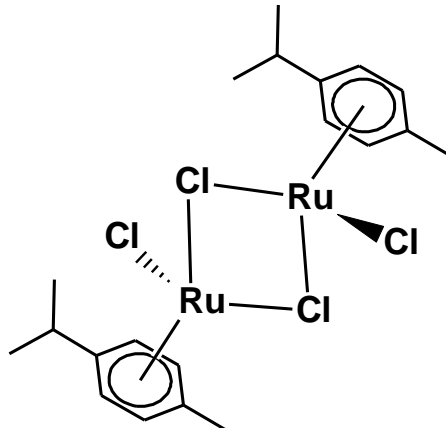
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

λ	Comprimento de onda
$\lambda_{\text{máx.}}$	Comprimento de onda de máxima intensidade
δ	Deformação (para infravermelho) / deslocamento químico (para RMN ^1H)
ε	Absortividade molar
η	Eficiência global
ν	Estiramento/Frequência
ν	Velocidade de varredura
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Correlação
CT	<i>Charge transfer</i> – Transferência de carga
DSSC	<i>Dye-sensitized solar cell</i> – Célula solar sensibilizada por corante
e^-	Elétron
ff	<i>fill factor</i> – fator de preenchimento
FT-IR	<i>Fourier Transformed Infra-Red</i> – Infravermelho por transformada de Fourier
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> – orbital molecular ocupado de maior energia
ILCT	<i>Intra-Ligand Charge Transfer</i> – Transferência de carga intraligante
IPCE	<i>Incident Photon to Current Efficiency</i> – Eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente
IV	Radiação Infravermelha
Jsc	Densidade de corrente de curto-circuito

LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> – orbital molecular desocupado de menor energia
MLCT	<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i> – Transferência de carga do metal para o ligante
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Sensibilizador
S*	Sensibilizador no estado excitado
S ⁺	Sensibilizador oxidado
<i>thexi</i>	<i>Thermally equilibrated excited state</i> – Estado excitado termicamente equilibrado
TLC	<i>Thin layer chromatography</i> – Cromatografia em camada fina
UV	Radiação ultravioleta
Vis	Radiação visível
Voc	Tensão de circuito aberto

LISTA DE LIGANTES E REAGENTES

Estrutura	Nome	Abreviatura
	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	Me ₂ -bpy
	ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina	dcbH ₂
	1,10-fenantrolina	phen
	4,7-dimetil-1,10-fenantrolina	Me ₂ -phen
	4,7-difenil-1,10-fenantrolina	Ph ₂ -phen
	4,7-dicloro-1,10-fenantrolina	Cl ₂ -phen

Estrutura	Nome	Abreviatura
 <p>The image shows the chemical structure of the dimeric complex [Ru(p-cimeno)Cl₂]₂. It consists of two ruthenium (Ru) atoms bridged by two chlorine (Cl) atoms. Each ruthenium atom is also coordinated to two chlorine atoms, one of which is part of the bridging pair. Each ruthenium atom is also coordinated to a p-cimene ligand, which is a 1,3,5-trimethylbenzene ring. The structure is drawn in a perspective view, with one chlorine atom on the left ruthenium atom shown with a dashed bond to indicate it is behind the plane.</p>	$[Ru(p\text{-cimeno})Cl_2]_2$	-

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Células solares sensibilizadas por corantes	2
1.1.1. Corantes Sensibilizadores	4
2. OBJETIVO.....	9
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	10
3.1. Aparelhagens e Técnicas Experimentais	10
3.1.1. Cromatografia de camada delgada	10
3.1.2. Espectroscopia eletrônica	10
3.1.3. Espectros de emissão	11
3.1.4. Espectros vibracionais.....	11
3.1.5. Análise elementar.....	11
3.1.6. Ressonância magnética nuclear ^1H	11
3.1.7. Preparação de TiO_2 nanocristalino via sol gel	12
3.1.8. Sinterização.....	12
3.1.9. Preparação dos fotoanodos	12
3.1.11. Preparação do mediador	13
3.1.12. Preparação das células solares sensibilizadas por corante	13
3.1.13. Curvas de corrente potencial.....	14
3.1.14. Espectros de ação de fotocorrente.....	14
3.2. Preparação e Purificação de Compostos	14
3.2.1. Ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina	14
3.2.2. <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$	15
3.2.3. <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$	17
3.2.4. <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$	18
3.2.5. <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. Espectros Vibracionais	20
4.2. Ressonância Magnética Nuclear ^1H	23
4.3. Espectros Eletrônicos	29
4.4. Espectros de Emissão	32
4.5. Curvas de corrente-potencial	34
4.6. Espectros de ação de fotocorrente.....	37
5. CONCLUSÃO.....	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1. INTRODUÇÃO

1.1 Células solares sensibilizadas por corantes

As células solares sensibilizadas por corantes, DSSCs, são células fotoeletroquímicas regenerativas que tem atraído bastante atenção desde 1991 quando O'Regan e Grätzel introduziram neste dispositivo a utilização de um filme nanocristalino e mesoporoso de dióxido de titânio, TiO_2 [1, 2]. O princípio de funcionamento deste dispositivo é baseado na sensibilização do filme do semicondutor com um corante adsorvido à sua superfície, que tem a função de absorver energia em uma ampla faixa da região visível do espectro solar [2].

O processo de conversão de luz em eletricidade utilizando corantes sensibilizadores já era conhecido, porém, pouco eficiente [3-5]. A partir deste novo arranjo de DSSC a eficiência de conversão de luz em eletricidade atingiu eficiência superior a 7,1 % [1], o que levou a intensificações dos trabalhos neste campo [1, 2, 6-11].

Estes dispositivos são constituídos por dois eletrodos, um deles é formado por um vidro condutor, sobre o qual é depositado um filme nanocristalino e mesoporoso de semicondutor, normalmente o TiO_2 . À sua superfície é adsorvido um corante sensibilizador, sendo este conjunto denominado fotoanodo. O outro eletrodo, denominado contra-eletrodo é constituído por um vidro condutor recoberto com uma fina camada de catalisador, em geral, platina ou grafite. Entre os dois eletrodos encontra-se o mediador, constituído usualmente pelo par I_3^-/I^- em nitrilas, figura 1. [9, 12-17].

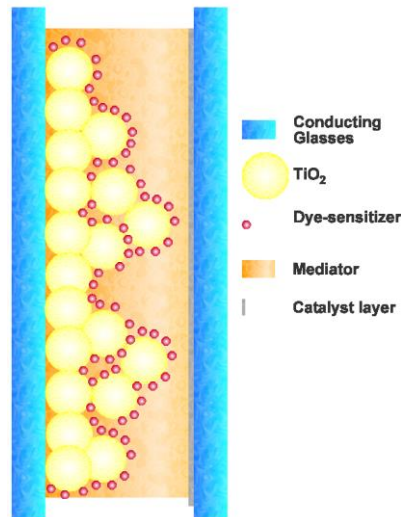
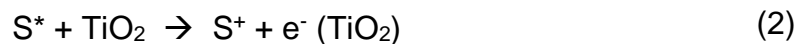


Figura 1. Esquema de uma célula solar sensibilizada por corante [18].

O funcionamento de uma DSSC inicia-se com a absorção de luz pela espécie sensibilizadora (S) que é levada a um estado excitado (S^* , eq. 1) com energia suficiente para injetar elétrons na banda de condução do TiO_2 , conseqüentemente, oxidando o corante (S^+ , eq. 2). O elétron injetado percola pelo filme do semicondutor até alcançar o vidro condutor, a partir do qual é conduzido ao circuito externo. O mediador reduz rapidamente o sensibilizador oxidado (eq. 3) e é posteriormente reduzido no contra-eletrodo (eq. 4), fechando o ciclo, figura 2. [17, 19]:



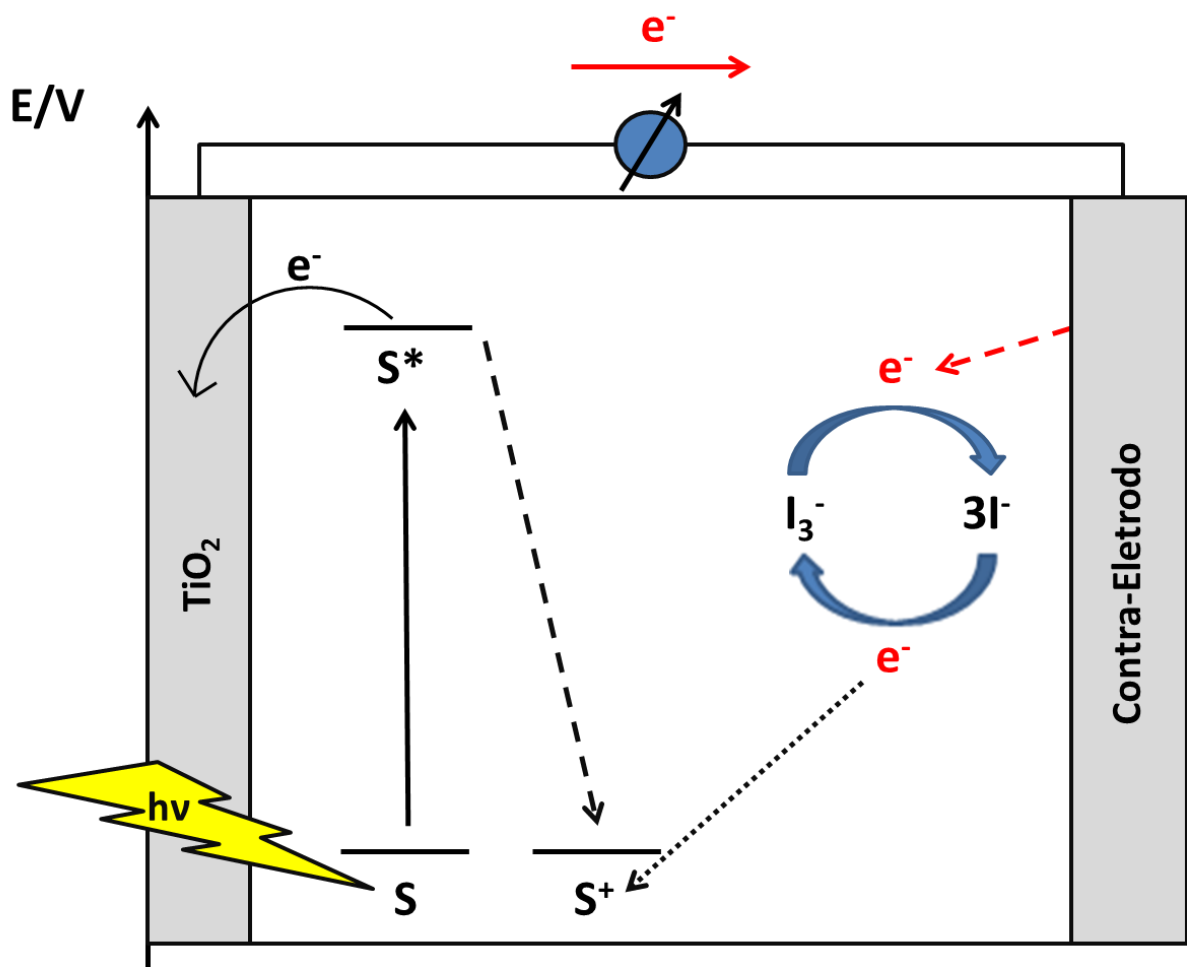


Figura 2. Esquema do princípio de funcionamento de uma DSSC.

1.1. Corantes Sensibilizadores

Um corante sensibilizador eficiente para aplicação nas células solares sensibilizadas por corantes deve possuir: (I) uma ampla banda de absorção nas regiões do visível e infravermelho próximo; (II) mínima desativação a partir de seu estado excitado na forma de emissão de luz ou calor; (III) grande capacidade de adsorção química (quimissorção) à superfície do semicondutor; (IV) estados excitados com energia suficiente para injetar elétrons na banda de condução do TiO_2 e (V) potencial redox do estado fundamental adequado para ser regenerado pelo mediador. [20, 21]

Complexos metálicos e complexos de Ru(II), em particular, apresentam aplicações como sensibilizadores em células solares sensibilizadas por corantes, devido ao seu amplo espectro de absorção na região UV-Vis. Geralmente, os sensibilizadores para este tipo de dispositivo apresentam um centro metálico com ligantes ancilares que possuem pelo menos um grupo ancorador. [6, 22, 23]

Utilizando-se o composto de coordenação polipiridínico de Ru(II) como o *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂], N3 [6], figura 3, as DSSCs alcançaram eficiências superiores a 10%. [24-27]

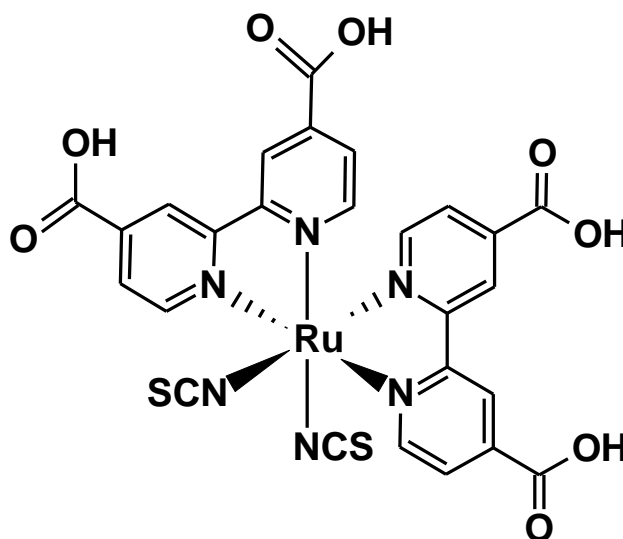


Figura 3. Estrutura do corante sensibilizador N3, o *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂].

Idealmente, todos os fótons que incidem abaixo do comprimento de onda de 920 nm devem ser convertidos em corrente elétrica [28]. Para absorver luz com comprimento de abaixo de 920 nm, os níveis de energia (HOMO ou LUMO) do sensibilizador precisam ser ajustados. As transições de transferência de carga do metal para o ligante podem ser ajustadas à baixas energias de duas maneiras: (I) pela introdução de um ligante com orbital molecular π^* de baixa energia e/ou (II) pela

desestabilização dos orbitais t_{2g} pela introdução de ligantes com forte caráter doador de elétrons. [29-32]

Para se modular as transições de transferência de carga do metal para o ligante uma das estratégias é utilizar ligantes ancilares, como a bipyridina ou fenantrolina, que podem ter suas propriedades moduladas pela introdução de diferentes substituintes (alquila, arila, heterocíclicos etc.) que alteram as propriedades fotofísicas e eletroquímicas e, desta forma, melhoram o desempenho fotovoltaico da célula solar sensibilizada por corante. [2]

O ligante ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipyridina, $dcBH_2$, é o mais utilizado em sensibilizadores para DSSCs, pois é o responsável pela adsorção química do corante ao semicondutor e também pelo acoplamento eletrônico entre o nível doador do estado excitado do corante e o nível aceptor do semicondutor, interação esta que resulta em uma eficiente injeção de elétrons [8, 18, 33-35], porém, se o acoplamento eletrônico entre o corante e o semicondutor não estiver favorável, podem ser afetadas a estabilidade do sensibilizador e seus potenciais redox, o que resulta na diminuição da eficiência do dispositivo fotovoltaico [36].

Os grupos carboxílicos nesta classe de ligantes exercem a função de aumentar o coeficiente de extinção molar e de melhorar a propriedade redox do composto, devido a sua natureza retiradora de elétrons tem-se uma diminuição na energia entre os níveis HOMO e LUMO [24, 36, 37].

O tiocianato é um ligante ambidentado que pode se coordenar ao rutênio tanto pelo átomo de enxofre quanto pelo átomo de nitrogênio. Para aplicações em células solares sensibilizadas por corantes tem sido postulado que o isômero

coordenado pelo átomo de nitrogênio é preferível, pois o isômero coordenado pelo nitrogênio terá conseqüentemente o enxofre na parte terminal da molécula, que por ser uma base mole interage melhor com o iodeto presente no mediador que também é um base mole [38]. Os dois ligantes isotiocianato tem a função de ajustar os orbitais t_{2g} do rutênio(II) e, possivelmente, estabilizar os buracos que são gerados no rutênio(II) logo após a injeção do elétron na banda de condução do TiO_2 . [24, 33, 39-44]

O ligante bidentado 1,10-fenantrolina é semelhante à bipyridina e está sendo utilizado como ligante em compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) [39, 41]. Como exemplo, pode-se citar o *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], figura 4, [39, 45]. O uso da 1,10-fenantrolina, como um dos ligantes em corantes sensibilizadores de rutênio(II) tem levado a uma melhora nas propriedades fotofísicas do composto, devido as suas ligações π -conjugadas que proporcionam um aumento na eficiência das DSSCs [39, 40].

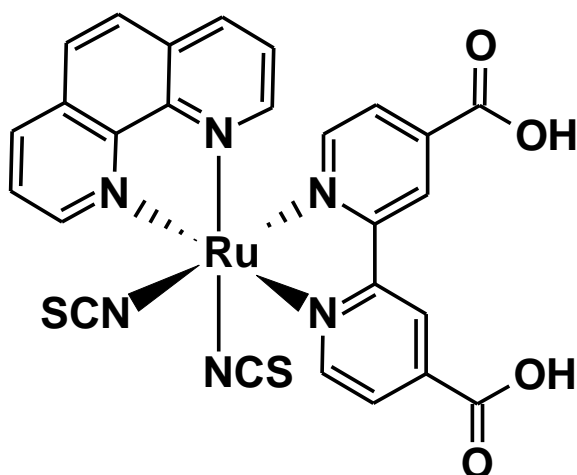


Figura 4. Estrutura do corante sensibilizador *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂].

Os principais objetivos a serem alcançados com os complexos *tris*-heterolépticos, como o *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂], onde L = ligante derivado da 1,10-fenantrolina, são alargar a faixa de absorção de energia no espectro eletromagnético na região do visível e infravermelho próximo e aumentar os coeficientes de extinção molar. [30, 46]

O presente trabalho visa estudar os efeitos causados nas propriedades dos compostos por diferentes grupos substituintes nas posições 4 e 7 do ligante 1,10-fenantrolina, pela interpretação dos resultados obtidos por espectroscopia eletrônica, de emissão, vibracional, de ressonância magnética nuclear (COSY ¹H-¹H e ¹H) e também por fotoeletroquímica.

2. OBJETIVO

Sintetizar, purificar e caracterizar compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) do tipo *cis*-[Ru(R_2 -phen)(dcbH₂)(NCS)₂] em que R_2 -phen = derivados da 1,10-fenantrolina nas posições 4 e 7 com os substituintes H, CH₃, Ph e Cl, figura 5. A escolha dos substituintes foi feita de maneira a permitir a investigação da sua influência nas propriedades dos compostos através de estudos fotoeletroquímicos. Verificar a possibilidade do uso dos compostos de coordenação preparados como sensibilizadores de semicondutores buscando a conversão de energia solar em elétrica.

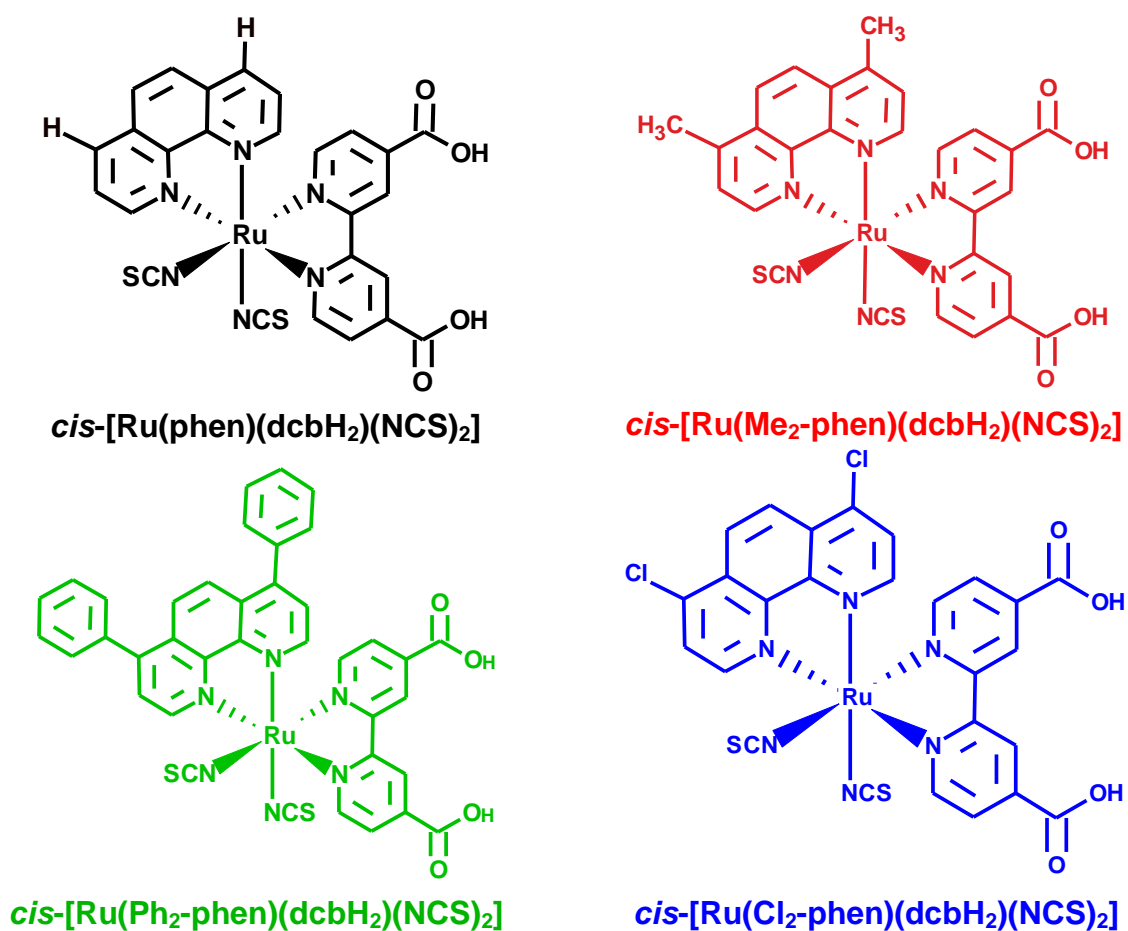


Figura 5. Estruturas dos compostos sintetizados neste trabalho.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Aparelhagens e Técnicas Experimentais

3.1.1. Cromatografia de camada delgada

A cromatografia de camada delgada foi empregada de forma qualitativa para acompanhar as sínteses. As amostras foram aplicadas em placas cromatográficas de sílica gel (Merck), com indicador emissivo em 254 nm. Utilizou-se metanol (Synth) saturado com NaCl (Merck) como eluente e a visualização das manchas foi feita com iluminação ultravioleta a 254 ou 365 nm.

3.1.2. Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos foram registrados no espectrofotômetro *Agilent 8453* com arranjo de diodos. O equipamento utiliza lâmpadas de tungstênio (visível) e deutério (ultravioleta) como fonte de radiação e realiza varreduras de 190 a 1100 nm. Cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 cm foram utilizadas nas medidas das soluções que encontravam-se à temperatura ambiente. As medidas com fotoanodos sensibilizados por corantes foram feitas posicionando as amostras diretamente no feixe de luz emitido pelo espectrofotômetro.

3.1.3. Espectros de emissão

Os espectros de emissão foram obtidos no espectrofluorímetro *Cary Eclipse* da *Varian* que utiliza uma lâmpada de xenônio como fonte de radiação e realiza varreduras de 190 a 1100 nm e a velocidade de varredura foi de 30 nm min⁻¹. Os espectros foram obtidos em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,000 cm que possuem as quatro faces lapidadas. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente e as amostras foram previamente desaeradas com argônio.

3.1.4. Espectros vibracionais

Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrômetro FT-IR *Bomem MB100* com faixa de operação entre 350 – 4000 cm⁻¹, a temperatura ambiente e em pastilha de KBr. As análises foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.1.5. Análise elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um analisador *Perkin-Elmer CHN 2400*, pela Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.1.6. Ressonância magnética nuclear ¹H

Os espectros de ¹H RMN unidimensional e bidimensional foram realizados em um espectrômetro *Brucker DRX 500* operando a 500 MHz utilizando DMF-*d*₇ como solvente e tomou-se como referência o próton da formamida em 8,03

ppm. As análises foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da USP a uma temperatura de 298,2 K.

3.1.7. Preparação de TiO₂ nanocristalino via sol gel

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 0,5 mL de ácido nítrico concentrado (Synth) em 100 mL de água e nesta solução gotejaram-se 13 mL de isopropóxido de titânio (Aldrich) sob agitação. Em seguida, manteve-se a suspensão a 50°C por cerca de 10 horas. Reduziu-se o volume a cerca de metade do inicial e o sol obtido foi autoclavado a 200°C por 8 horas. A concentração da suspensão coloidal foi ajustada entre 150 e 200 mg mL⁻¹ e após a adição de 1,4 g de Carbowax (Supelco) à suspensão, ela foi agitada por mais 8 horas, resultando no sol utilizado para deposição. [47]

3.1.8. Sinterização

Para a sinterização dos filmes de TiO₂ e preparação dos contra-eletrodos foi utilizada uma mufla da *EDG Instruments*, modelo EDG 3P-S, que pode atingir até 1.200°C e permite a programação da velocidade de aquecimento para até 30°C min⁻¹.

3.1.9. Preparação dos fotoanodos

Os fotoanodos foram preparados pela técnica de “painting” delimitando-se uma área de 0,16 cm² em um substrato condutor sobre o qual foi depositada a camada de suspensão coloidal de TiO₂. Após a secagem, o substrato recoberto com a camada de TiO₂ foi colocado na mufla e aquecido a 450°C por 30 minutos [47]. Ao

final do período, o substrato condutor com o filme sinterizado foi mergulhado na solução do corante em etanol absoluto.

3.1.10. Preparação dos contra-eletrodos

Os contra-eletrodos foram preparados com o depósito de uma solução de 10 mmol L⁻¹ de ácido hexacloroplatínico (Aldrich) em álcool isopropílico (Synth) na superfície condutora do FTO. O substrato assim recoberto foi colocado à uma mufla e aquecido a 400°C por 15 minutos.

3.1.11. Preparação do mediador das células solares sensibilizadas por corantes

O mediador foi preparado em um balão volumétrico de 10 mL dissolvendo-se 76 mg (30 mmol) de iodo (Sigma - Aldrich), 118 mg (100 mmol) de tiocianato de guanidínio (Sigma Aldrich), 76 mL de 4-terc-butil-piridina (Aldrich) e 1,60 g (600 mmol) de iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio (Aldrich) em uma mistura de acetonitrila (Lichrosolv - Merck): valerionitrila (HPLC - Aldrich) (85:15). [48]

3.1.12. Preparação das células solares sensibilizadas por corante

As células solares sensibilizadas por corantes foram montadas em um arranjo do tipo sanduíche. O fotoanodo e o contra-eletrodo são separados por um espaçador. Entre os dois eletrodos é aplicado o mediador que é responsável pela regeneração do corante oxidado e também pelo fechamento do circuito elétrico.

3.1.13. Curvas de corrente potencial

As curvas de corrente *versus* potencial foram obtidas pela medição da resposta da corrente para determinada voltagem aplicada por um equipamento *Keithley 2410* (Source-meter), a partir de uma fotovoltagem de circuito aberto de 0 V, sob irradiação solar simulada.

3.1.14. Espectros de ação de fotocorrente

Os espectros de ação de fotocorrente foram obtidos em um sistema da *Newport*, constituído por uma lâmpada de xenônio de 300 W (modelo 6258). O feixe colimado de luz policromática é decomposto em um monocromador do *tipo Czerny-Tuner* de 0,25 m, equipado com uma rede de difração de 1200 linhas mm^{-1} .

3.2. Preparação e Purificação de Compostos

3.2.1. Ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina

O ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina foi sintetizado seguindo o procedimento descrito na literatura [49]. Em 21 mL de ácido sulfúrico concentrado (Synth) dissolveu-se 6,43 g (19,9 mmol) de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Synth) e lentamente adicionou-se 1,53 g (8,3 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Sigma), sob agitação. A solução inicialmente laranja tornou-se verde escura e a reação foi encerrada após 30 minutos. A mistura reacional foi vertida em 100 mL de água deionizada gelada formando um precipitado amarelo claro que foi filtrado, lavado com 100 mL de água

destilada gelada e seco. O sólido foi recristalizado dissolvendo-o em solução de hidróxido de sódio 10% seguido de lenta adição de solução de ácido clorídrico 2 mol L⁻¹ até atingir pH 2. O sólido foi filtrado e lavado sucessivamente com água gelada, acetona (Synth) e éter etílico (Synth) e seco sob vácuo em um dessecador com sílica gel, resultando em 1,85 g (7,6 mmol) que corresponde a um rendimento de 90%. Os resultados da análise elementar para C₁₂H₈N₂O₄ são: Calculado %C 57,60; %H 3,49; %N 11,20; Experimental %C 57,84; %H 3,34; %N 11,27. FT-IR: $\nu(\text{OH}) = 3200 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CC}) = 1602\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CN}) = 1457 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{CN}) = 912\text{-}819 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{CH}) = 678 \text{ cm}^{-1}$. ¹H RMN (200 MHz, CD₃OD): $\delta = 8.56 \text{ ppm}$ (dd, $J = 0.8, 5.0 \text{ Hz}$, 2 H), 8.17 ppm (dd, $J = 0.8, 1.6 \text{ Hz}$, 2 H), 7.65 ppm (dd, $J = 1.6, 5.0 \text{ Hz}$, 2 H).

3.2.2. *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂]

O composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] foi sintetizado e purificado com pequenas modificações no procedimento descrito na literatura [20, 39, 41, 50]. Em 60 ml de N,N'-dimetilformamida (Synth) dissolveu-se 0,23 g (0,38 mmol) de [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂ (Sigma) e adicionou-se 0,16 g (0,76 mmol) de 1,10-fenantrolina (Synth). A mistura reacional foi mantida sob agitação à 80°C por 2 horas sob atmosfera inerte. A esta solução adicionou-se 0,15 g (0,76 mmol) de ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e aumentou-se a temperatura para 160°C por 4 horas, mantendo a mistura reacional sob agitação e atmosfera inerte. Por último, adicionou-se 0,19 g (2,37 mmol) de NaSCN (Merck) à mistura reacional, que foi mantida à 140°C por mais 4 horas, figura 6, sob agitação e atmosfera inerte. Todo o processo foi acompanhado por TLC e espectroscopia eletrônica. A solução foi filtrada, e o filtrado

foi rotaevaporado até quase a secura. A esta mistura foi adicionado 100 mL de água deionizada gelada e filtrou-se. O sólido resultante foi dissolvido em uma solução de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de TBAOH em metanol, para ser purificado por cromatografia líquida utilizando *Sephadex* LH-20 (Sigma) como fase estacionária e metanol (Synth) como eluente. A banda principal foi separada e concentrada à aproximadamente 10 mL. À solução concentrada foi adicionado uma solução aquosa de HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 2,5. O precipitado foi lavado com água deionizada e seco em um dessecador sob vácuo e sílica, resultando em 0,31 g (0,48 mmol) de composto, que corresponde a um rendimento de 78%. Os resultados da análise elementar para $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_7\text{RuS}_2$ são: Calculado: C: 44,83 %; H: 3,49%; N: 12,31 %; Experimental: C: 44,95 %; H: 3,05 %; N: 12,10 %.

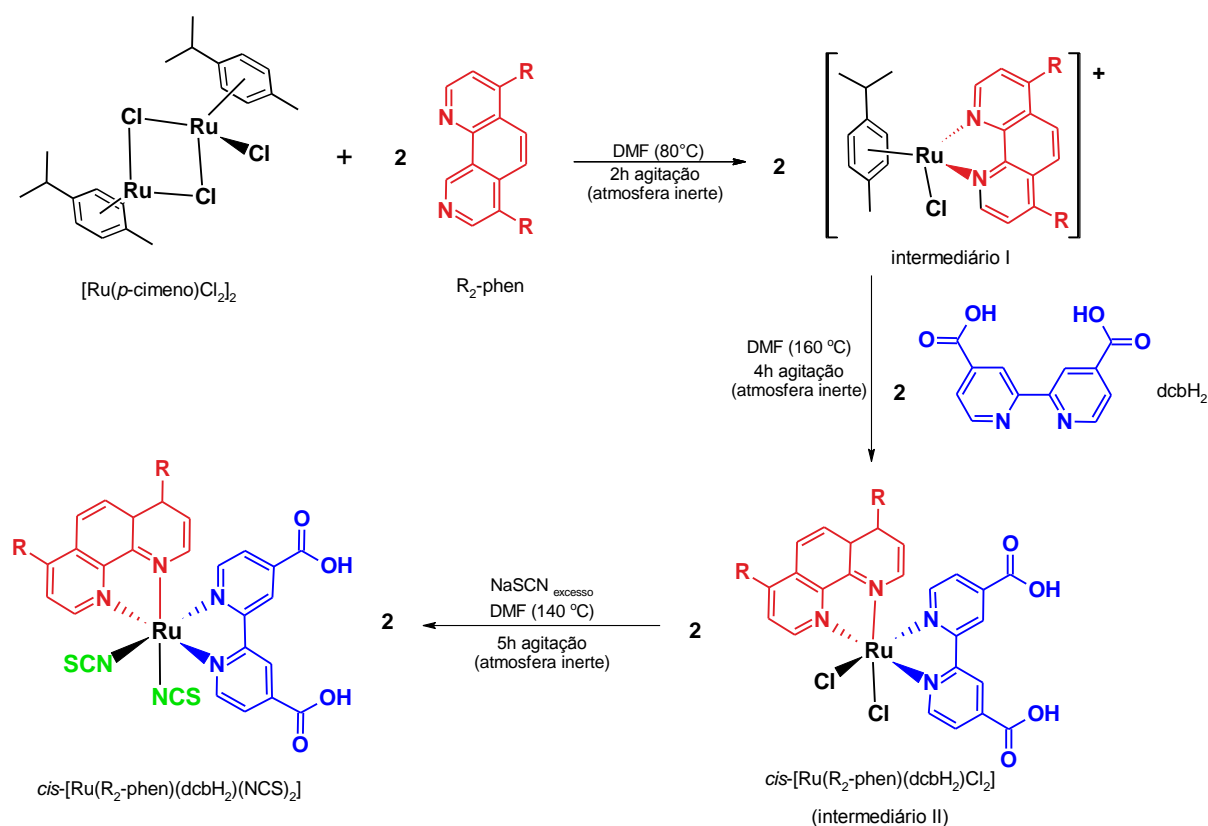


Figura 6. Rota sintética para os compostos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{R}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$.

3.2.3. *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]

O composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] foi sintetizado e purificado com pequenas modificações no procedimento descrito na literatura [20, 39, 41, 50]. Em 60 ml de N,N'-dimetilformamida (Synth) dissolveu-se 0,21 g (0,35 mmol) de [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂ (Sigma) e adicionou-se 0,47 g (0,70 mmol) de 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (Alfa Aesar). A mistura reacional foi mantida sob agitação à 80°C por 2 horas sob atmosfera inerte. A esta solução adicionou-se 0,17 g (0,70 mmol) de ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e aumentou-se a temperatura para 160°C por 4 horas, mantendo a mistura reacional sob agitação e atmosfera inerte. Por último, adicionou-se 0,57 g (7,00 mmol) de NaSCN (Merck) à mistura reacional, que foi mantida à 140°C por mais 4 horas, figura 6, sob agitação e atmosfera inerte. Todo o processo foi acompanhado por TLC e espectroscopia eletrônica. A solução foi filtrada, e o filtrado foi rotaevaporado até quase a *secura*. A esta mistura foi adicionado 100 mL de água deionizada gelada e filtrou-se. O sólido resultante foi dissolvido em uma solução de 4,6 x 10⁻³ mol L⁻¹ de TBAOH em metanol, para ser purificado por cromatografia líquida utilizando *Sephadex* LH-20 (Sigma) como fase estacionária e metanol como eluente. A banda principal foi separada e concentrada à aproximadamente 10 mL. À solução concentrada foi adicionada uma solução aquosa de HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ até pH 2,8. O precipitado foi lavado com água deionizada e seco em um dessecador sob vácuo e sílica, resultando em 0,30 g (0,45 mmol) de composto, que corresponde a 76% de rendimento. Os resultados da análise elementar para C₂₈H₂₆N₆O₇RuS₂ são: Calculado: C: 46,38 %; H: 3,54 %; N: 11,53 %; Experimental: C: 46,47; H: 3,62 %; N: 11,60 %.

3.2.4. *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]

O composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] foi sintetizado e purificado com pequenas modificações no procedimento descrito na literatura [20, 39, 41, 50]. Em 70 ml de N,N'-dimetilformamida (Synth) dissolveu-se 0,21 g (0,17 mmol) de [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂ (Sigma) e adicionou-se 0,47 g (0,35 mmol) de 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Aldrich). A mistura reacional foi mantida sob agitação à 80°C por 2 horas sob atmosfera inerte. A esta solução adicionou-se 0,17 g (0,35 mmol) de ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e aumentou-se a temperatura para 160°C por 4 horas, mantendo a mistura reacional sob agitação e atmosfera inerte. Por último, adicionou-se 0,57 g (3,50 mmol) de NaSCN (Merck) à mistura reacional, que foi mantida à 140°C por mais 4 horas, figura 6, sob agitação e atmosfera inerte. Todo o processo foi acompanhado por TLC e espectroscopia eletrônica. A solução foi filtrada, e o filtrado foi rotaevaporado até quase a secura. A esta mistura foi adicionado 100 mL de água deionizada gelada e filtrou-se. O sólido resultante foi dissolvido em uma solução de 4,3 x 10⁻³ mol L⁻¹ de TBAOH em metanol, para ser purificado por cromatografia líquida utilizando *Sephadex* LH-20 (Sigma) como fase estacionária e metanol como eluente. A banda principal foi separada e concentrada à aproximadamente 10 mL. À solução concentrada foi adicionada uma solução aquosa de HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ até pH 2,5. O precipitado foi lavado com água deionizada e seco em um dessecador sob vácuo e sílica, resultando em 0,18 g (0,23 mmol) de composto, que corresponde a 65% de rendimento. Os resultados da análise elementar para C₃₈H₂₄N₆O₄RuS₂ são: Calculado C: 57,49 %; H: 3,05 %; N 10,59 %; Experimental: C: 57,18 %; H: 4,11 %; N: 9,63 %.

3.2.5. *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]

O composto *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] foi sintetizado e purificado com pequenas modificações no procedimento descrito na literatura [20, 39, 41, 50]. Em 40 ml de N,N'-dimetilformamida (Synth) dissolveu-se 0,064 g (0,10 mmol) de [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂ (Sigma) e adicionou-se 0,054 g (0,21 mmol) de 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina (Aldrich). A mistura reacional foi mantida sob agitação à 80°C por 2 horas sob atmosfera inerte. A esta solução adicionou-se 0,051 g (0,21 mmol) de ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e aumentou-se a temperatura para 160°C por 4 horas, mantendo a mistura reacional sob agitação e atmosfera inerte. Por último, adicionou-se 0,169 g (2,10 mmol) de NaSCN (Merck) à mistura reacional, que foi mantida à 140°C por mais 4 horas, figura 6, sob agitação e atmosfera inerte. Todo o processo foi acompanhado por TLC e espectroscopia eletrônica. A solução foi filtrada, e o filtrado foi rotaevaporado até quase a secura. A esta mistura foi adicionado 100 mL de água deionizada gelada e filtrou-se. O sólido resultante foi dissolvido em uma solução de 4,6 x 10⁻³ mol L⁻¹ de TBAOH em metanol, para ser purificado por cromatografia líquida utilizando *Sephadex* LH-20 (Sigma) como fase estacionária e metanol como eluente. A banda principal foi separada e concentrada à aproximadamente 10 mL. À solução concentrada foi adicionada uma solução aquosa de HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ até pH 2,5. O precipitado foi lavado com água deionizada e seco em um dessecador sob vácuo e sílica, resultando em 0,098 g (0,14 mmol) de composto, que corresponde a 71% de rendimento. Os resultados da análise elementar para C₂₆H₁₄Cl₂N₆O₄RuS₂ são: Calculado C: 43,95 %; H: 1,99 %; N 11,83 %; Experimental: C: 41,35 %; H: 3,49 %; N: 10,21 %.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectros Vibracionais

Os espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(*R*₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], figura 7, apresentam bandas referentes ao modo vibracional ν (C=O) em torno de 1715 cm⁻¹ que indica a presença da carbonila do ligante dcbH₂, as bandas referentes aos ν (CC) e ν (CN) dos ligantes dcbH₂ e *R*₂-phen aparecem em torno de 1650-1410 cm⁻¹ [39] e como são localizadas na região de “*finger print*” torna-se difícil distinguir quais estiramentos são referentes aos ligantes dcbH₂ e *R*₂-phen. Os picos referentes ao ν (CN)_{NCS} podem ser observados em ambos espectros e encontram-se nas regiões de 2100 e 770 cm⁻¹.

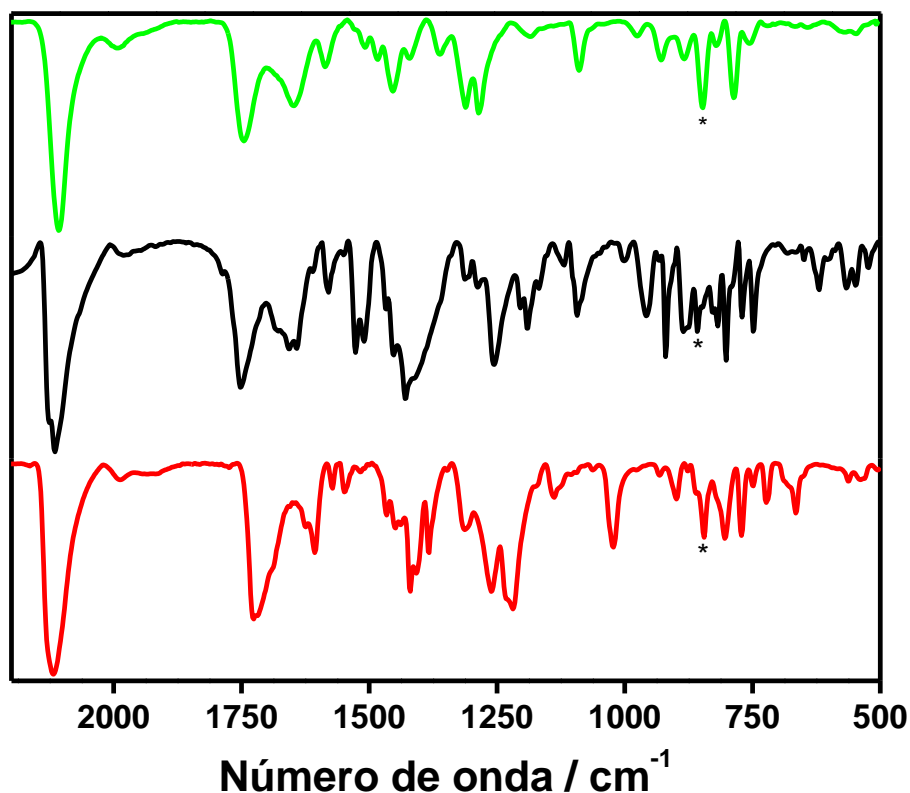


Figura 7. Espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), em pastilha de KBr. (* indica o pico atribuído ao pico do NCS em 770 cm⁻¹)

Nos espectros vibracionais obtidos, pode-se observar uma banda bem definida para cada um dos compostos em $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$, o que sugere que apenas um modo de ligação do isotiocianato foi formado [22]. A existência de ambos isômeros no composto analisado seria indicado por bandas nas regiões de 2100 e 770 cm^{-1} , referentes à coordenação do nitrogênio ao metal (M-NCS), e também em 2050 e 700 cm^{-1} , referentes à coordenação do enxofre ao metal (M-SCN), figura 8. [6, 51, 52].

As bandas referentes ao isotiocianato para o composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] são observadas em 2101 e 770 cm^{-1} , para o *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] são observadas em 2109 e 780 cm^{-1} , e para o composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] são observadas em 2117 e 770 cm^{-1} , figura 7.

Tabela 1. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]

Compostos	Modos Vibracionais	$\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{CN})/\text{cm}^{-1}$
<i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]		2101	1720	1410
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]		2109	1720	1410
<i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]		2117	1720	1415

O grupo CH₃ como substituinte nas posições 4 e 7 do ligante fenantrolina causaram mudanças no $\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}$ devido às mudanças na densidade eletrônica no centro metálico. A presença dos grupos CH₃ no composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] resulta em um deslocamento de 8 cm^{-1} para uma região de maior energia em comparação ao *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], pois, devido ao seu

caráter doador de elétrons tem-se um aumento na densidade eletrônica do centro metálico, que conseqüentemente torna a ligação entre o rutênio(II) e o nitrogênio do ligante isotiocianato mais forte. A presença dos grupos Ph no composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] causou um deslocamento de 8 cm⁻¹ para uma região de menor energia o $\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}$ em comparação ao composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], pois, como o substituinte Ph exerce um papel retirador de elétrons no composto, isto tem-se uma diminuição na densidade eletrônica no centro metálico o que acaba conseqüentemente, enfraquecendo a ligação entre o rutênio(II) e o nitrogênio do ligante isotiocianato e, por isso, há o deslocamento do $\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}$ para uma região de menor energia.

O composto *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] passou por três purificações em Sephadex LH-20 e mesmo assim pode-se verificar pelo espectro vibracional que aparece uma banda em 2100 e 770 (*) cm⁻¹, referente a coordenação do nitrogênio ao metal (M-NCS), e também em 1960 e 700 (°) cm⁻¹, referentes à coordenação do enxofre ao metal (M-SCN) comprovando que o composto apresenta-se com a presença de isômeros, figura 8.

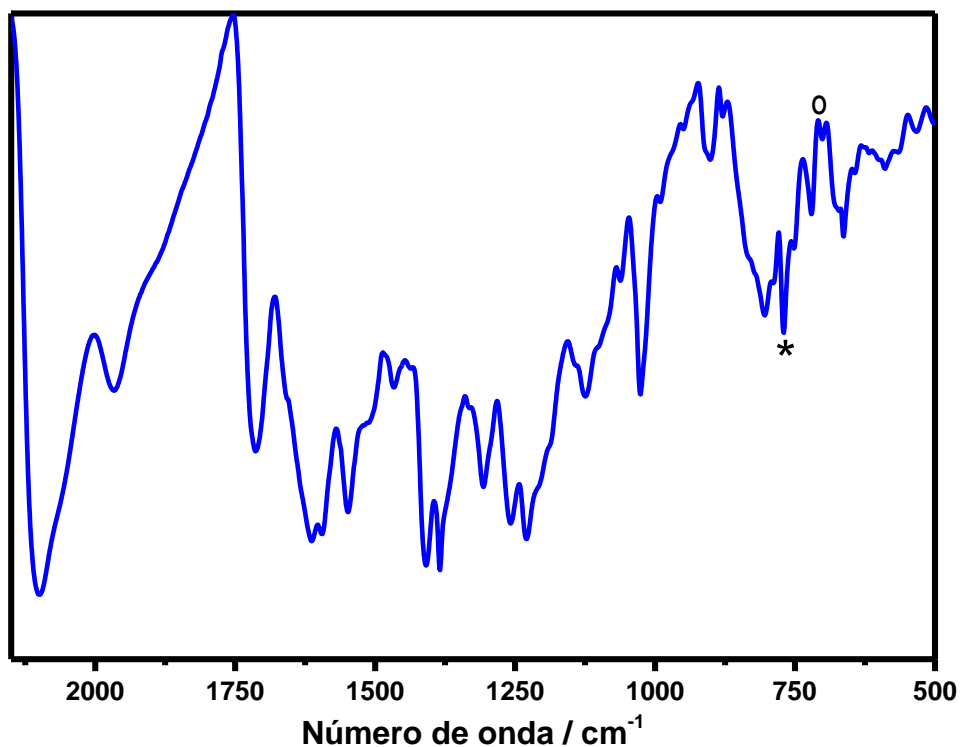


Figura 8. Espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], em pastilha de KBr.

4.2. Ressonância Magnética Nuclear ¹H

Os sinais dos prótons dos compostos *tris*-heterolépticos são difíceis de serem distinguidos pelo espectro de RMN ¹H, pois os sinais dos prótons dos ligantes dcbH₂ e *R*₂-phen aparecem todos na mesma região do espectro de RMN ¹H e como os prótons encontram-se em ambientes químicos diferentes [53] os sinais tornam-se não equivalentes, onde cada próton fornece um sinal no espectro de RMN ¹H.

Para facilitar a interpretação dos sinais do RMN ¹H utilizou-se como ferramenta o espectro bidimensional COSY ¹H-¹H do composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], figura 9. Por analogia atribuiu-se os sinais do NMR ¹H dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂].

O COSY ¹H-¹H do composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] em DMF-*d*₇ é apresentado na Figura 9.

O deslocamento químico do próton H_a aparece em 9,77 ppm, assim como o deslocamento do próton H_b aparece em 8,44 ppm e ambos apresentam a constante de acoplamento de 5,8 Hz. O deslocamento químico do próton H_c aparece em 9,24 ppm e o do próton H_d aparece em 9,06 ppm. O deslocamento químico do próton H_e aparece em 7,56 ppm, assim como o deslocamento do próton H_f aparece em 7,99 ppm e ambos apresentam a constante de acoplamento de 6,0 Hz.

O deslocamento químico do próton H₂ aparece em 9,58 ppm, assim como o deslocamento do próton H₃ aparece em 8,24 ppm e ambos apresentam a constante de acoplamento de 5,3 Hz. O deslocamento químico do próton H₅ aparece em 8,02 ppm e o do próton H₆ aparece em 7,51 ppm e ambos apresentam a constante de acoplamento de 5,5 Hz. O deslocamento químico do próton H₈ aparece em 8,37 ppm, assim como o deslocamento do próton H₉ aparece em 8,50 ppm e ambos apresentam a constante de acoplamento de 9,3 Hz.

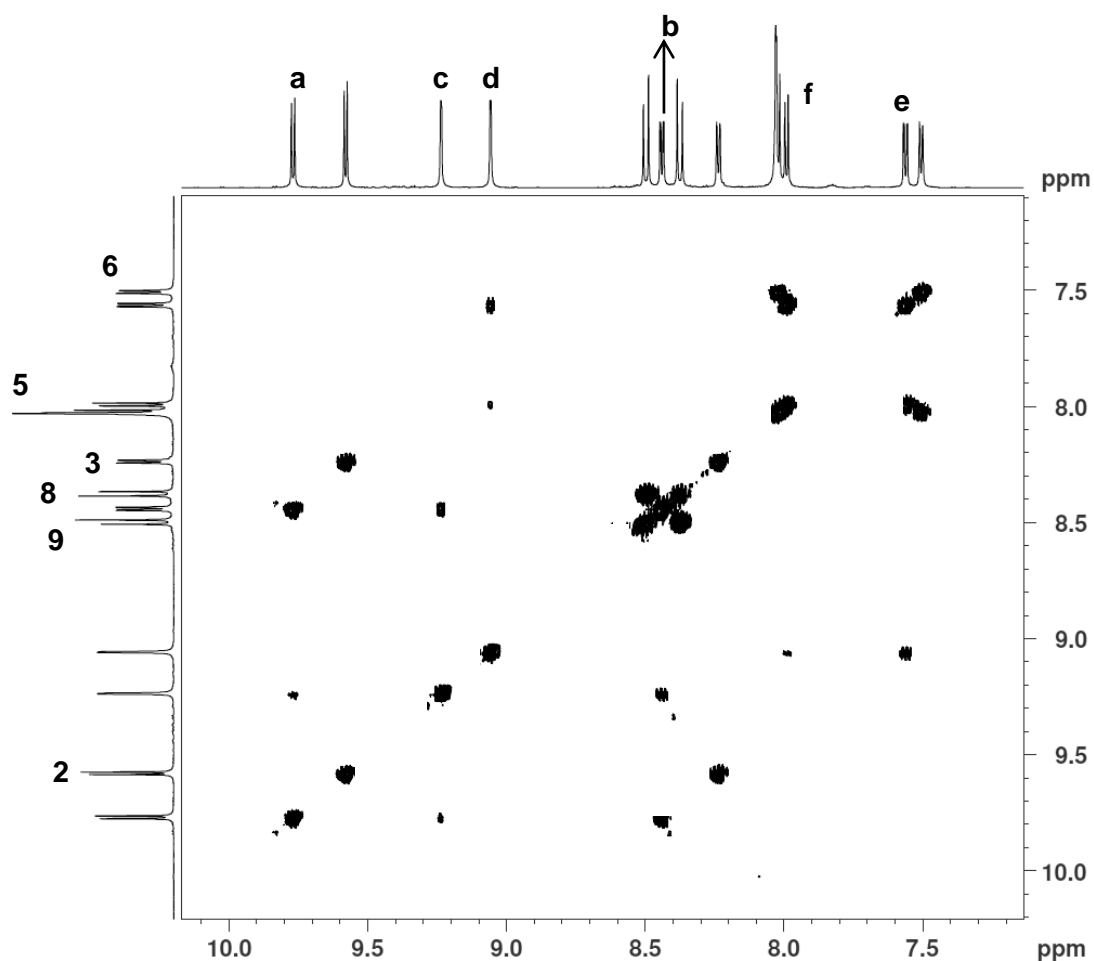


Figura 9. Espectro de RMN bidimensional COSY ^1H - ^1H do composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] em DMF-*d*₇. Eixo vertical: prótons atribuídos ao ligante Me₂-phen e eixo horizontal: prótons atribuídos ao ligante dcbH₂. (500MHz e 298,2 K).

Ao comparar os prótons H₂ dos compostos *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)] pode-se verificar que o composto com o substituinte Me apresenta o sinal em 9,58 ppm, o composto com o substituinte H apresenta o sinal em 9,74 ppm e o composto com o substituinte Ph apresenta o sinal em 9,85 ppm. O deslocamento para campo alto do composto com o substituinte Me é atribuído ao efeito doador de elétrons causado pelo substituinte que aumenta a densidade eletrônica no anel aromático blindando o próton H₂. O deslocamento para campo baixo do composto com o substituinte Ph é atribuído ao efeito retirador de elétrons causado pelo substituinte que diminui a densidade eletrônica no anel aromático desblindando o próton H₂. [54, 55]

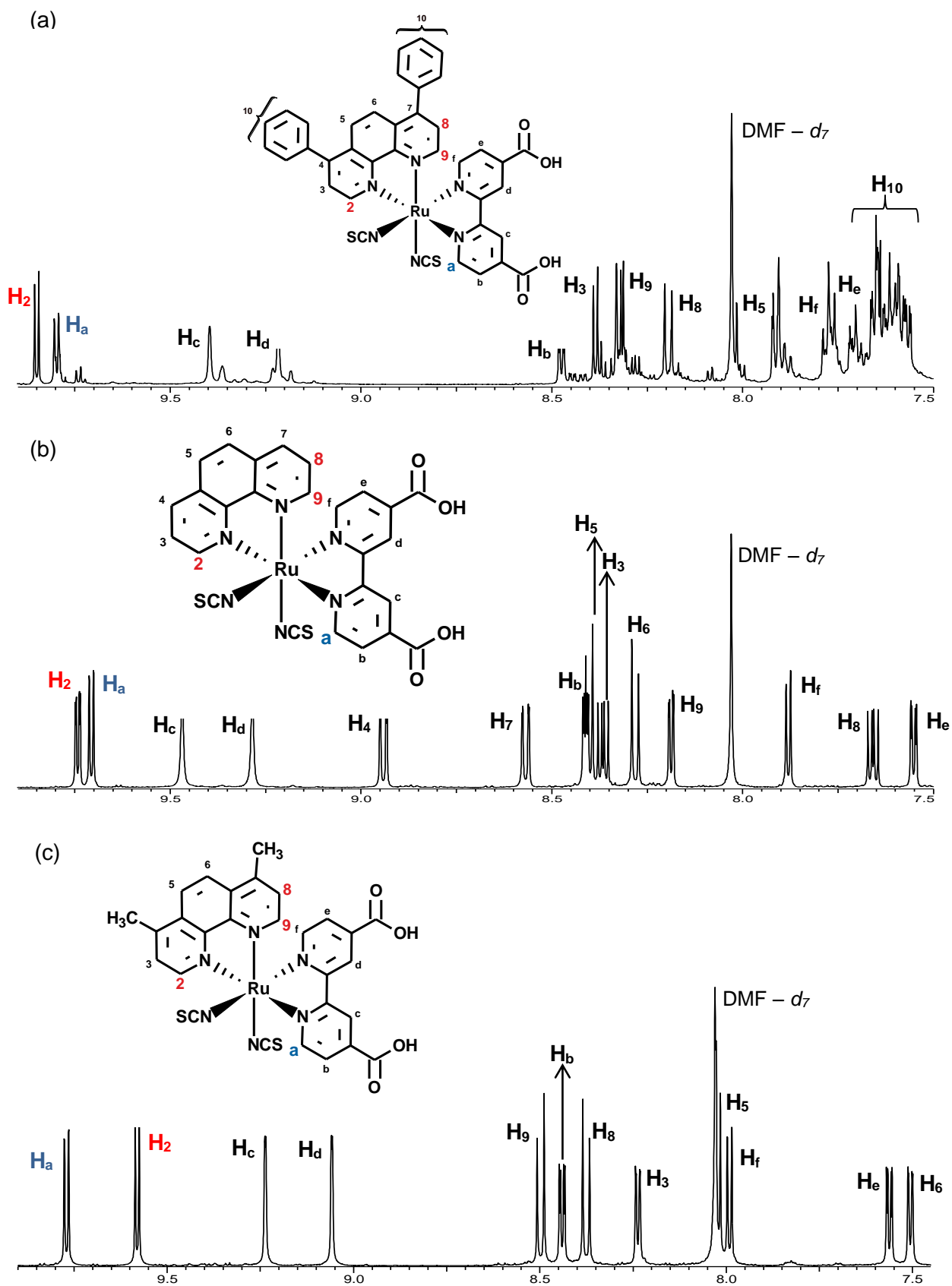


Figura 10. Espectros de RMN de ^1H dos compostos *cis*- $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (a), *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (b) e *cis*- $[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (c) em $\text{DMF-}d_7$. (500 MHz e $T = 298,2\text{ K}$)

Ao comparar os valores dos deslocamentos químicos dos prótons H₈ e H₉ dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] pode-se verificar que o composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta um deslocamento químico de 7,66 ppm e 8,19 ppm enquanto que o composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta um deslocamento químico de 8,37 ppm e 8,50 ppm, respectivamente, indicando que o efeito anisotrópico é mais intenso no composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. Isto indica que o grupo Me nas posições 4 e 7 da fenantrolina diminuem o efeito anisotrópico naquela região do anel aromático desblindando os prótons daquela região.

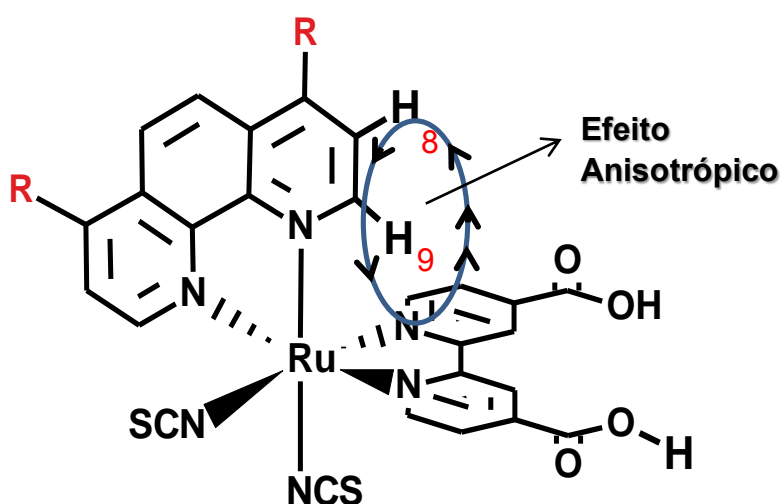


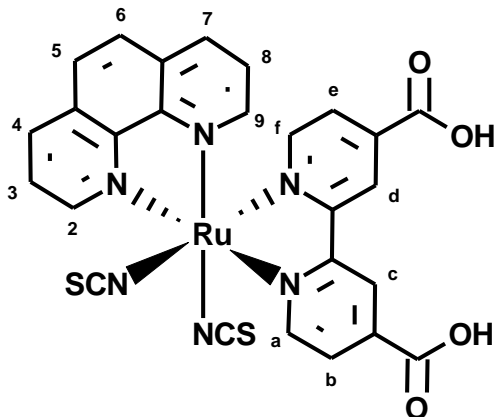
Figura 11. Representação do efeito anisotrópico atuando sobre os prótons H₈ e H₉.

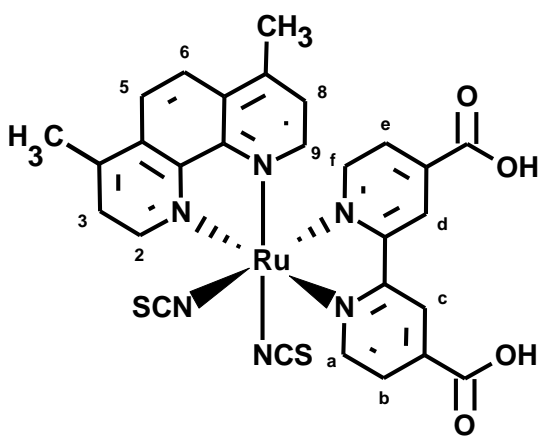
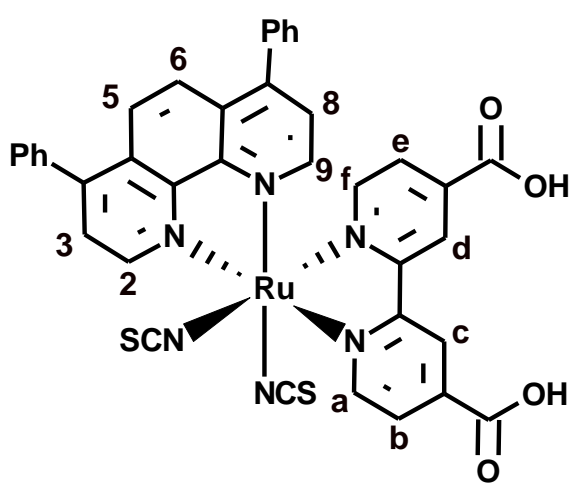
A mesma tendência é observada sobre os valores dos deslocamentos químicos dos prótons H₈ e H₉ dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. Pode-se verificar que o composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta um deslocamento químico de 7,66 ppm e 8,19

ppm enquanto que o composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta um deslocamento químico de 8,20 ppm e 8,32 ppm, respectivamente, indicando que o efeito anisotrópico é mais intenso no composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. Isto indica que o grupo Ph nas posições 4 e 7 da fenantrolina diminuem o efeito anisotrópico naquela do anel aromático desblindando os prótons daquela região [41, 56-59]

Os prótons H_f e H₈ aparecem deslocados em campo alto em relação à H_a e H₂ devido ao efeito anisotrópico que ocorre naquela região dos anéis aromáticos dos ligantes. O efeito anisotrópico que atua no anel aromático induz um campo magnético oposto ao campo aplicado sobre o anel, fazendo com que o próton do anel aromático se desloque para campo alto. [58, 60-63]

Tabela 2. Estrutura química, deslocamentos químicos RMN ¹H (δ) e constantes de acoplamento (J) dos prótons do *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (DMF-*d*₇; 500 MHz)

	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H _a (d,1H)	9,71	5,8
	H _b (d,1H)	8,41	5,8
	H _c (s,1H)	9,47	
	H _d (s,1H)	9,29	
	H _e (d,1H)	7,55	6,0
	H _f (d,1H)	7,88	6,0
	H ₂ (d,1H)	9,74	5,2
	H ₃ (dd,1H)	8,37	5,2; 8,3
	H ₄ (d,1H)	8,94	8,3
	H ₅ (d,1H)	8,40	8,8
	H ₆ (d,1H)	8,28	8,8
	H ₇ (d,1H)	8,57	8,3
	H ₈ (dd,1H)	7,66	5,3; 8,3
	H ₉ (d,1H)	8,19	5,3

	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H _a (d,1H)	9,77	5,8
	H _b (d,1H)	8,44	5,8
	H _c (s,1H)	9,24	
	H _d (s,1H)	9,06	
	H _e (d,1H)	7,56	6,0
	H _f (d,1H)	7,99	6,0
	H ₂ (d,1H)	9,58	5,3
	H ₃ (d,1H)	8,24	5,3
	H ₅ (d,1H)	8,02	5,5
	H _a (d,1H)	9,80	5,8
	H _b (d,1H)	8,48	5,8; 1,6
	H _c (s,1H)	9,40	
	H _d (s,1H)	9,22	
	H _e (d,1H)	7,71	7,7
	H _f (d,1H)	7,77	7,9
	H ₂ (d,1H)	9,85	5,6
	H ₃ (d,1H)	8,39	5,6
	H ₅ (*,1H)*	8,01	
	H ₆ (d,1H)	7,91	7,0
H ₈ (d,1H)	8,2	9,5	
H ₉ (d,1H)	8,32	8,8	
	H ₁₀ (m, 10H)	7,60	

s = singlete; d = dublete; dd = duplo dublete; * O sinal H₅ se sobrepõem com o sinal do DMF-*d*₇ em 8,03 ppm, dificultando o cálculo da constante de acoplamento.

4.3. Espectros Eletrônicos

Ao comparar os espectros dos ligantes livres com os dos compostos *cis*-[Ru(*R*₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], nota-se que após ocorrer a coordenação do metal com os ligantes, os $\lambda_{\text{máx}}$ dos ligantes dcbH₂ e *R*₂-phen sofrem um deslocamento para a região do vermelho (menor energia), sugerindo que a coordenação do metal com os ligantes estabiliza o estado excitado dos ligantes, figura 12.

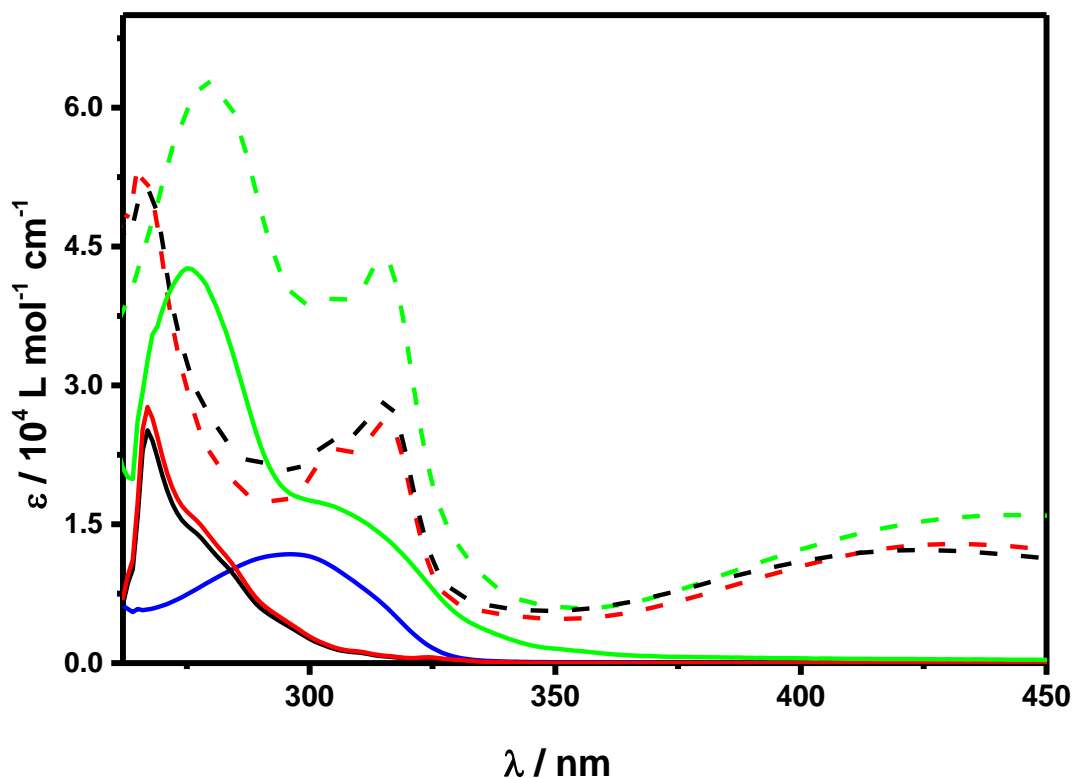


Figura 12. Espectros eletrônicos dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (— —) *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (— —), *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (— —) e dos ligantes dcbH₂ (—), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (—), 1,10-fenantrolina (—) e 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (—) em acetonitrila.

Os compostos *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresentam duas bandas na região visível do espectro eletromagnético com alto coeficiente de extinção molar ($\approx 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), Figura 13. Estas bandas de absorção foram atribuídas as transições de transferências de cargas e as bandas que aparecem na região do ultravioleta foram atribuídas às transições intraligante. Estas transições são características de compostos polipiridínicos de rutênio (II). [39, 41]

O complexo *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta duas bandas na região do visível com $\lambda_{\text{máx.}}$ em 420 e 530 nm, o *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta seus $\lambda_{\text{máx.}}$ em 430 e 535 nm, enquanto o *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta seus $\lambda_{\text{máx.}}$ em 445 e 535 nm, figura 13.

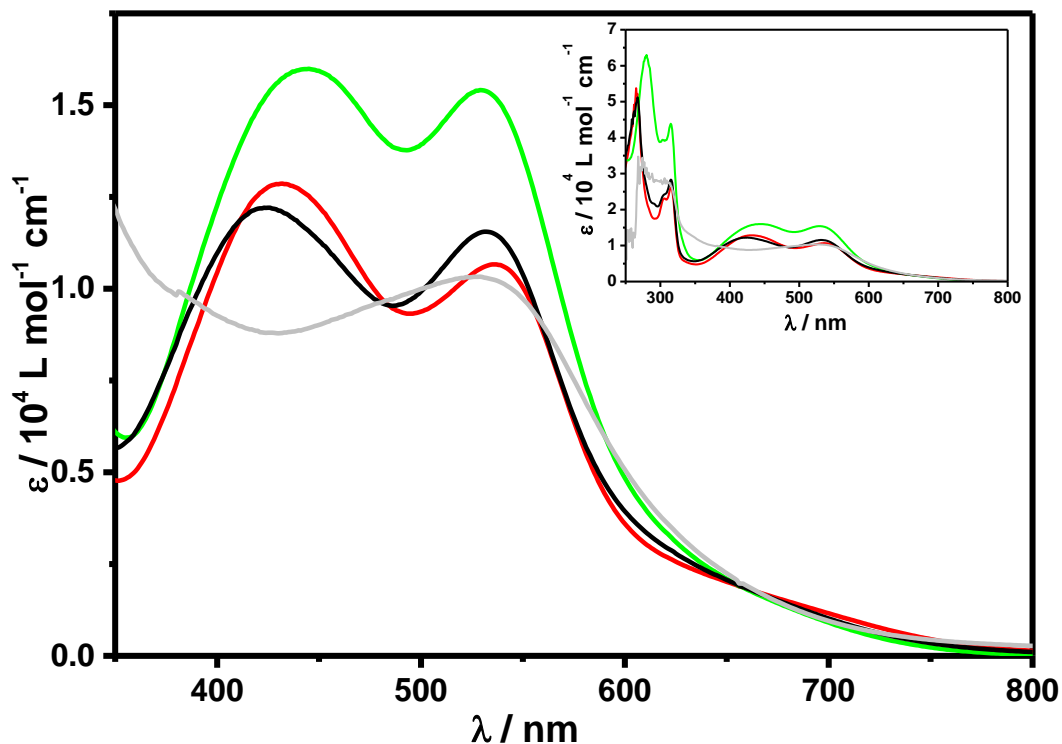


Figura 13. Espectros eletrônicos dos compostos de coordenação *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e *cis*-[Ru(C_t₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) em acetonitrila.

A baixa influência dos substituintes foi observada para baixas energias de absorção dos compostos porque as transições eletrônicas responsáveis por estas bandas são de transferência de carga (TC_{NCS-dcbH₂}) [6], que não estão diretamente conectadas com os grupos substituintes da fenantrolina.

Os $\lambda_{\text{máx.}}$ do composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] tiveram deslocamentos para uma região de menor energia em relação ao composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], o que indica que o grupo Me nas posições 4 e 7 do ligante fenantrolina desestabilizam os níveis de energia HOMO $\pi(t_{2g})$ do metal mais do que o LUMO π^* do ligante. Quando os grupos substituintes são doadores de elétrons, a energia da transição MLCT diminui como consequência da grande desestabilização

do orbital $\pi(t_{2g})$ comparado com o orbital π^* que ocorre devido a carga doada ao íon Ru^{3+} pelo ligante dcbH_2 que não estaria envolvido naquela transição MLCT. [64]

4.4. Espectros de Emissão

Os espectros de emissão dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] em acetonitrila, figura 14, apresentam bandas largas e não estruturadas centradas em 755, 790 e 805 nm, respectivamente, típicas de emissão proveniente do estado excitado de mais baixa energia ³MLCT de compostos polipiridínicos de rutênio(II), como observado para outros compostos. [41]

Esta mudança de multiplicidade de *spin* do ¹MLCT para o ³MLCT acontece para esta classe de compostos devido ao efeito do átomo pesado que aumenta a quantidade de níveis vibrônicos e fazem com que o *spin* do elétron altere sua orientação espacial. [65-69]

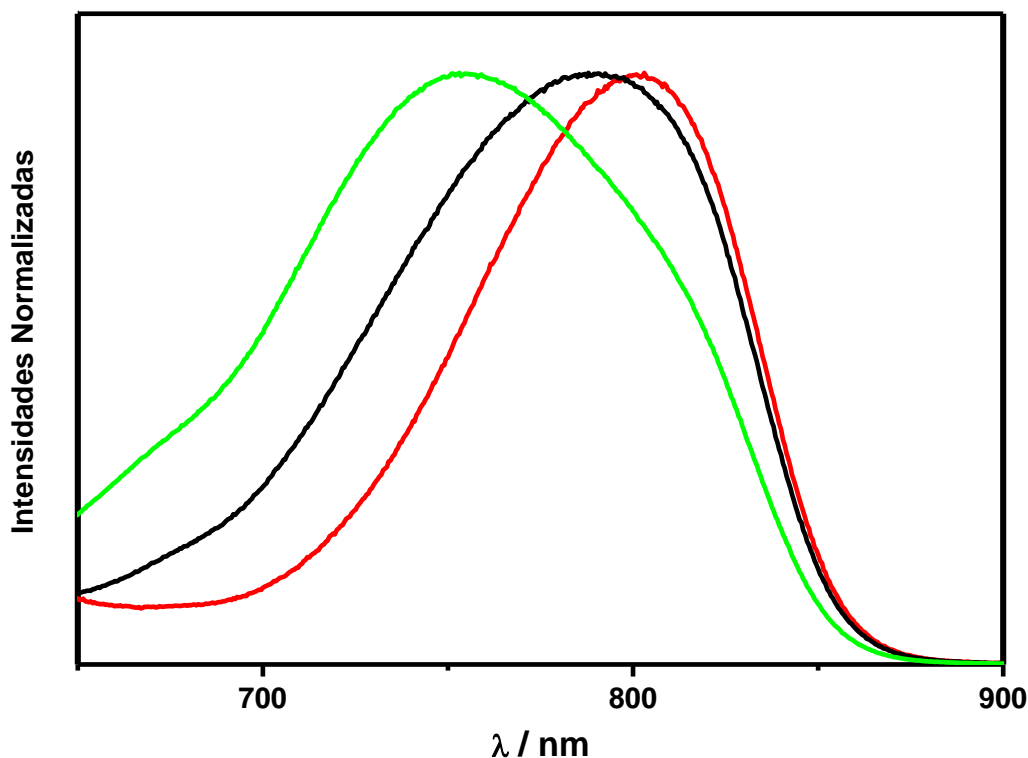


Figura 14. Espectro de emissão dos compostos de coordenação *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) em acetonitrila. $\lambda_{exc.}$: 500 nm; ν = 30 nm min⁻¹.

A mudança nos substituintes nestes compostos polipiridínicos levou a diferentes deslocamentos dos $\lambda_{máx.}$ devido ao fato de terem o ³MLCT como estado excitado de menor energia. No espectro de emissão pode-se observar para o composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] uma diminuição na energia de emissão. Este efeito pode ser explicado pela presença do estado *thexi* ³MLCT_{dRu- π^* dcbH₂}. Neste caso, o estado *thexi* é quase o mesmo para todos os compostos investigados. Para o composto com o substituinte com efeito doador de elétrons aumenta a densidade no centro metálico e conseqüentemente, aumenta a energia de seu HOMO, resultando na diminuição de energia observada. Para o substituinte com efeito retirador de elétrons há uma diminuição na densidade eletrônica no centro metálico e conseqüentemente, diminui-se a energia de seu HOMO, resultando no aumento da energia observada, Figura 15. [55, 70, 71]

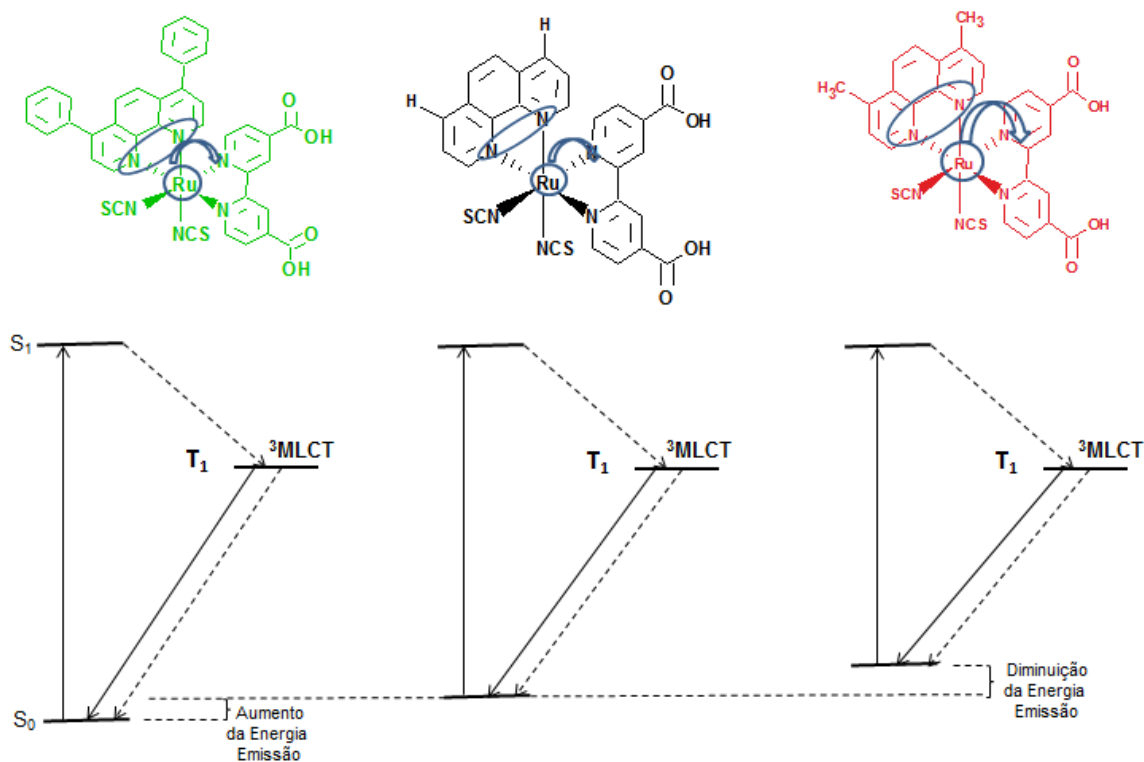


Figura 15. Representação esquemática do Estado *Triplet* dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂].

4.5. Curvas de corrente-potencial

Na Figura 16, são apresentadas as curvas de corrente-potencial para as células solares sensibilizadas por corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e a Tabela 3 apresenta os parâmetros fotoeletroquímicos determinados.

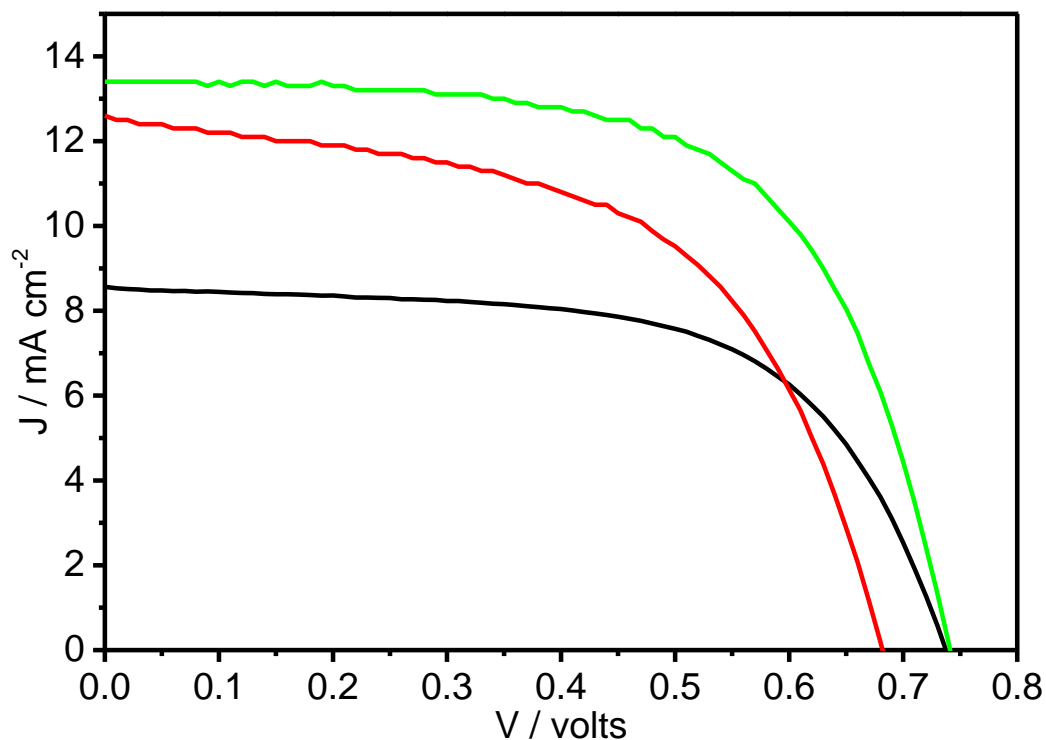


Figura 16. Curvas de corrente-potencial obtidas com células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—).

Tabela 3. Parâmetros fotoeletroquímicos determinados a partir das curvas de corrente-potencial para as células solares sensibilizadas por corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]

	$V_{oc} /$ V	$J_{sc} /$ mA cm ⁻²	$P_{max} /$ mW cm ⁻²	ff	$\eta /$ %
<i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	0,738	13,28	6,20	0,63	6,18
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	0,733	8,67	3,88	0,61	3,78
<i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	0,683	12,72	4,73	0,55	4,60

A partir dos dados da Tabela 3, pode-se perceber a variação dos parâmetros J_{sc} e V_{oc} em função dos substituintes nas posições 4 e 7 da fenantrolina para os compostos sintetizados. Pode-se observar que o maior valor de J_{sc} é obtido para o composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], 13,28 mA cm⁻², seguido pelos compostos *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], 12,72 mA cm⁻², e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], 8,67 mA cm⁻².

O coeficiente de extinção molar do composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] é superior ao coeficiente de extinção molar dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. Em vista de o coeficiente de extinção molar do composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] ser o maior entre os compostos estudados, esperava-se que o composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresentasse uma eficiência de conversão superior à dos demais compostos estudados, seguido pelos compostos *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. O maior J_{sc} para o composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] está diretamente relacionado com o efeito do substituinte Ph, pois como este substituinte apresenta ligações π-conjugadas, tem-se uma maior captação de fótons que conseqüentemente acabam gerando maior circulação de elétrons na célula solar que possui este substituinte.

Para o composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], o maior valor de J_{sc} também era esperado em relação ao composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], pois como o substituinte Me apresenta um caráter doador de elétrons tem-se mais elétrons disponíveis no circuito e isto se reflete no maior valor da J_{sc} encontrado para o composto com o substituinte Me.

A eficiência global das células solares sensibilizadas por corantes foi maior para o composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], 6,18%, seguida pelo composto *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], 4,60%, e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], 3,78%.

O alto valor da eficiência global, para a célula solar sensibilizada pelo corante *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], está diretamente relacionado com o alto valor da corrente de curto-circuito, que é principalmente atribuído ao alto coeficiente de extinção molar da banda MLCT do ligante Ph₂-phen e a uma baixa recombinação de elétrons injetados na banda de condução do TiO₂. [72]

4.6. Espectros de ação de fotocorrente

Na figura 17, são apresentados os espectros de ação de fotocorrente, onde o IPCE (%) é plotado em função do comprimento de onda, para as células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e a Tabela 4 apresenta os parâmetros fotoeletroquímicos determinados.

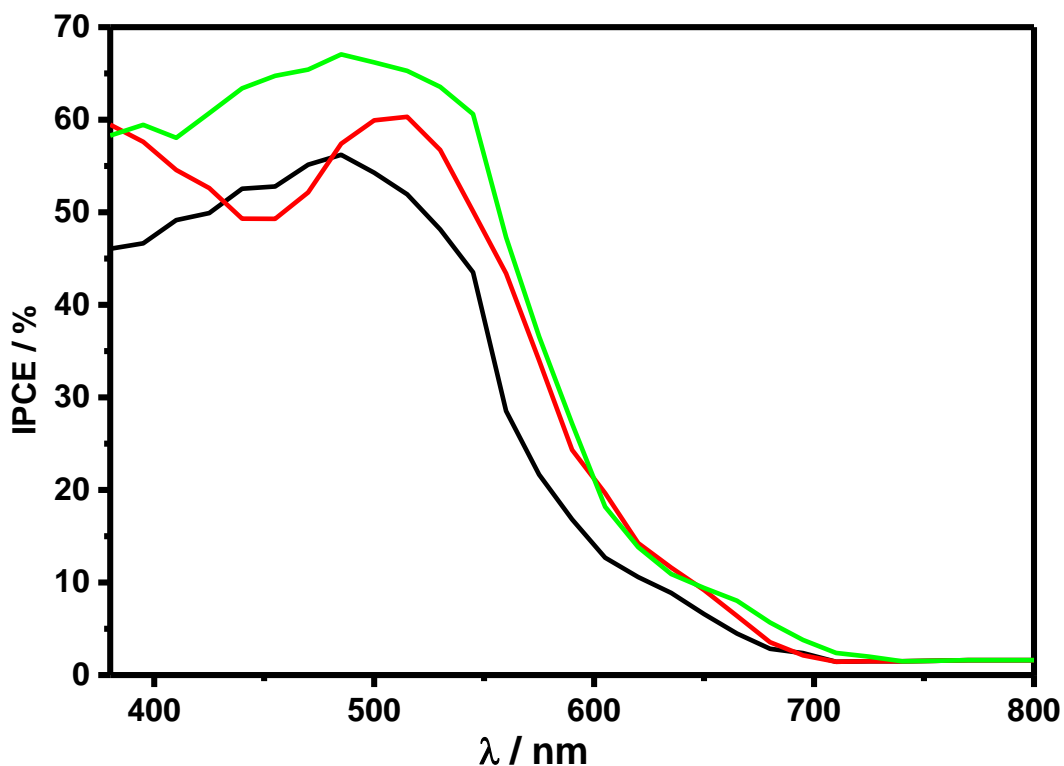


Figura 17. Espectros de ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—).

Tabela 4. Parâmetros fotoeletroquímicos determinados a partir dos espectros de ação de fotocorrente para as células solares sensibilizadas por corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]

Composto	IPCE _{Max} / % (λ / nm)	λ ₁ ε / 10 ⁴ L mol ⁻¹ cm ⁻¹
<i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	67 (485)	1,6
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	56 (485)	1,1
<i>cis</i> -[Ru(Me ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	60 (515)	1,2

O composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] possui uma banda característica que cobre quase toda a região visível do espectro eletromagnético, com um pico máximo de 67% no comprimento de onda de 485 nm. O composto *cis*-

[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] possui um pico máximo de 56% no comprimento de 485 nm e o *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] possui um pico máximo de 60% no comprimento de 515 nm, figura 17.

O desempenho fotoeletroquímico das células solares foi melhorado pela presença do grupo Me. Este substituinte aumenta a densidade eletrônica no ligante dcbH₂, que desloca o espectro de ação de fotocorrente para uma região de menor energia (maior λ) quando comparado ao composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. Este deslocamento para uma região de menor energia no espectro de ação de fotocorrente está diretamente relacionado à melhora no desempenho da célula solar.

O composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresentou um aumento no desempenho da célula solar. Era esperado que o composto com os substituintes Ph na fenantrolina que tem caráter retirador de elétrons estivesse um desempenho baixo em relação aos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], porém os dados obtidos mostraram que o composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] foi o que obteve maior desempenho.

O aumento do desempenho do *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] é atribuído ao aumento da eficiência de captação de luz quando comparado com os compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. A presença dos grupos Ph nas posições 4 e 7 da fenantrolina melhora a eficiência de captação de luz. Isto pode ser observado pelo maior valor de absorvidade molar apresentada para o composto com os substituintes Ph em comparação com os outros compostos. Um alto valor no parâmetro de eficiência de captação de luz faz com que se tenha um alto valor de IPCE e é este parâmetro que favorece o alto valor de IPCE do composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] [73]. Com isso pode-se

constatar que o termo da eficiência de captação de luz predomina sobre o efeito retirador de elétrons quanto ao desempenho das células solares sensibilizadas por corantes.

$$\text{IPCE} = \Phi_{\text{EI}} \cdot \eta_{\text{EC}} \cdot \text{LHE}$$

5. CONCLUSÃO

A síntese pela rota *one-pot* mostrou-se eficiente para compostos *tris*-heterolépticos do tipo *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], pois os rendimentos obtidos foram superiores a 60%.

Os compostos foram caracterizados pelas técnicas de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H, espectroscopia eletrônica e de emissão. Os resultados obtidos mostram que os substituintes nas posições 4 e 7 da fenantrolina afetam as características dos compostos estudados.

Os dados obtidos pelas técnicas de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H e de emissão mostraram que os compostos são influenciados pelo aumento ou diminuição da densidade eletrônica exercido pelos substituintes. Os espectros de absorção dos compostos mostraram não depender da natureza dos substituintes, por tratar-se de uma transferência de carga NCS → dcbH₂.

Os experimentos fotoeletroquímicos mostraram que os compostos sintetizados apresentam níveis de energia adequados para promover a injeção de elétrons na banda de condução do TiO₂, convertendo a luz solar em eletricidade.

Pode-se observar pelos dados obtidos que a presença dos substituintes metila e fenila nas posições 4 e 7 da fenantrolina melhoraram o desempenho das células solares, pois os testes de eficiência e IPCE_{Max.} apresentaram um desempenho maior do que a fenantrolina não substituída.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 O'Regan, B.; Gratzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 353: p. 737-740, 1991.
- 2 Hagfeldt, A.; *et al.* Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* 110: p. 6595-6663, 2010.
- 3 Shimura, M.; Shakushiro, K.; Shimura, Y. Photoelectrochemical solar-cells with a SnO₂ liquid junction sensitized with highly concentrated dyes. *J. Appl. Electrochem.* 16: p. 683-692, 1986.
- 4 Breddels, P. A.; Blasse, G. The luminescence properties of some ruthenium(II) complexes and solid dye films in relation to their application in photoelectrochemical cells. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Phys. Chem. Chemical Physics.* 86: p. 676-680, 1982.
- 5 Kalyanasundaram, K. Photoelectrochemical cell studies with semiconductor electrodes - a classified bibliography (1975 - 1983). *Solar Cells.* 15: p. 93-156, 1985.
- 6 Nazeeruddin, M. K.; *et al.* Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 115: p. 6382-6390, 1993.
- 7 Hagfeldt, A.; Gratzel, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.* 95: p. 49-68, 1995.
- 8 Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.* 177: p. 347-414, 1998.
- 9 Gratzel, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.* 44: p. 6841-6851, 2005.
- 10 Hagfeldt, A. Brief overview of dye-sensitized solar cells. *Ambio.* 41: p. 151-155, 2012.
- 11 Zhang, S. F.; *et al.* Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges. *Energy Environ. Sci.* 6: p. 1443-1464, 2013.
- 12 Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* 42: p. 1819-1826, 2009.
- 13 Gratzel, M. The advent of mesoscopic injection solar cells. *Prog. Photovoltaics.* 14: p. 429-442, 2006.

- 14 Clark, C. C.; *et al.* Triiodide quenching of ruthenium MLCT excited state in solution and on TiO₂ surfaces: An alternate pathway for charge recombination. *Inorg. Chem.* 45: p. 4728-4734, 2006.
- 15 Nazeeruddin, M. K.; *et al.* Synthesis of novel ruthenium sensitizers and their application in dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.* 249: p. 1460-1467, 2005.
- 16 Vougioukalakis, G. C.; *et al.* Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.* 255: p. 2602-2621, 2011.
- 17 Gratzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* 42: p. 1788-1798, 2009.
- 18 Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.* 248: p. 1343-1361, 2004.
- 19 Grätzel, M. Photoelectrochemical Cells: in Nature, p. 7, 2001.
- 20 Nazeeruddin, M. K.; *et al.* Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell. *Coord. Chem. Rev.* 248: p. 1317-1328, 2004.
- 21 Bignozzi, C. A.; *et al.* The role of transition metal complexes in dye sensitized solar devices. *Coord. Chem. Rev.* 257: p. 1472-1492, 2013.
- 22 Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Kalyanasundaram, K. Enhanced intensities of the ligand-to-metal charge-transfer transitions in Ru(II) and Os(III) complexes of substituted bipyridines. *J. Phys. Chem.* 97: p. 9607-9612, 1993.
- 23 Gratzel, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry.* 164: p. 3-14, 2004.
- 24 Nazeeruddin, M. K.; *et al.* Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 123: p. 1613-1624, 2001.
- 25 Han, L. Y.; *et al.* High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent. *Energy Environ. Sci.* 5: p. 6057-6060, 2012.
- 26 Chiba, Y.; *et al.* Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Jpn. J. Appl. Phys.* 45: p. L638-L640, 2006.
- 27 Yanagida, M.; *et al.* Optimization of tandem-structured dye-sensitized solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94: p. 297-302, 2010.
- 28 Haight, A. F. Physics considerations of solar-energy conversion. *J. Sol. Energy Eng.* 106: p. 3-15, 1984.

- 29 Renouard, T.; *et al.* Novel ruthenium Sensitizers containing functionalized hybrid tetradentate ligands: Synthesis, characterization, and INDO/S analysis. *Inorg. Chem.* 41: p. 367-378, 2002.
- 30 Anderson, P. A.; *et al.* Black MLCT absorbers. *Inorg. Chem.* 33: p. 3863-3864, 1994.
- 31 Argazzi, R.; *et al.* Efficient light-to-electrical energy conversion with dithiocarbamate ruthenium polypyridyl sensitizers. *Inorg. Chem.* 37: p. 4533-4537, 1998.
- 32 Meyer, T. J. Photochemistry of metal coordination-complexes - metal to ligand charge-transfer excited-states. *Pure Appl. Chem.* 58: p. 1193-1206, 1986.
- 33 Nazeeruddin, M. K.; *et al.* A high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer and its application in dye-sensitized solar cell. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 185: p. 331-337, 2007.
- 34 Schwarz, O.; *et al.* Preparation and application of new ruthenium(II) polypyridyl complexes as sensitizers for nanocrystalline TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 132: p. 91-98, 2000.
- 35 Ardo, S.; Meyer, G. J. Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces. *Chemical Society Reviews.* 38: p. 115-164, 2009.
- 36 Qu, P.; Meyer, G. J. Proton-controlled electron injection from molecular excited states to the empty states in nanocrystalline TiO₂. *Langmuir.* 17: p. 6720-6728, 2001.
- 37 Adeloye, A. O.; *et al.* A high molar extinction coefficient bisterpyridyl homoleptic ruthenium(II) complex with trans-2-methyl-2-butenoic acid functionality: Potential dye for dye-sensitized solar cells. *Int. J. Mol. Sci.* 13: p. 3511-3526, 2012.
- 38 Brewster, T. P.; *et al.* Thiocyanate Linkage Isomerism in a Ruthenium Polypyridyl Complex. *Inorg. Chem.* 50: p. 11938-11946, 2011.
- 39 Onozawa-Komatsuzaki, N.; *et al.* Molecular and electronic ground and excited structures of heteroleptic ruthenium polypyridyl dyes for nanocrystalline TiO₂ solar cells. *New J. Chem.* 30: p. 689-697, 2006.
- 40 Reynal, A.; *et al.* A Phenanthroline Heteroleptic Ruthenium Complex and Its Application to Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008: p. 1955-1958, 2008.
- 41 Sun, Y.; *et al.* Viable Alternative to N719 for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS App. Mat. Interf.* 2: p. 2039-2045, 2010.
- 42 Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Gratzel, M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy.* 85: p. 1172-1178, 2011.

- 43 Qin, Y.; Peng, Q. Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoen.*, 2012.
- 44 Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. Separation of linkage isomers of trithiocyanato (4,4',4''-tricarboxy-2,2',6,2''-terpyridine)ruthenium(II) by pH-titration method and their application in nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J. Photochem. Photobiol A-Chem.* 145: p. 79-86, 2001.
- 45 Hara, K.; *et al.* Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells Based on Ruthenium(II) Phenanthroline Complex Photosensitizers. *Langmuir.* 17: p. 5992-5999, 2001.
- 46 Han, W. S.; *et al.* Electronic optimization of heteroleptic Ru(II) bipyridine complexes by remote substituents: synthesis, characterization, and application to dye-sensitized solar cells. *Inorg. Chem.* 50: p. 3271-80, 2011.
- 47 Polo, A. S. Sistemas químicos integrados via complexos de rênio(I) e rutênio(II) na conversão de energia. *Editor^Editors*, Tese de doutorado, IQ-USP, p. 144, 2007.
- 48 Ito, S.; *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films.* 516: p. 4613-4619, 2008.
- 49 Donnici, C. L.; *et al.* Synthesis of the Novel 4,4'- and 6,6'- Dihydroxamic - 2,2'-Bipyridines and Improved Routes to 4,4'- and 6,6'- Substituted 2,2'-Bipyridines and Mono-N-Oxide-2,2'-Bipyridine. *J. Braz. Chem. Soc.* 9: p. 455-460, 1998.
- 50 Anthonysamy, A.; *et al.* Molecular design and synthesis of ruthenium(II) sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* 21, 2011.
- 51 Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and applications in inorganic chemistry: John Wiley, 1997.
- 52 Norbury, A. H. Coordination Chemistry of the Cyanate, Thiocyanate, and Selenocyanate Ions: in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, *H.J. Emeléus and A.G. Sharpe, Editors*, Academic Press, p. 231-386, 1975.
- 53 Wang, P.; *et al.* Amphiphilic polypyridyl ruthenium complexes with substituted 2,2'-dipyridylamine ligands for nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Chemistry of Materials.* 16: p. 3246-3251, 2004.
- 54 Lytle, F. E.; Petrosky, L. M.; Carlson, L. R. Proton magnetic resonance studies of some group VIII-polypyridine complexes. *Anal. Chim. Acta.* 57: p. 239-&, 1971.
- 55 Carvalho, F.; *et al.* Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a tris-heteroleptic ruthenium(II) complex having 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline. *Inorg. Chim. Acta.* 414: p. 145-152, 2014.

- 56 Mitchell, R. H.; *et al.* The synthesis, aromaticity, and NMR properties of 14 annulene fused organometallics. Determination of the effective bond localizing ability ("relative aromaticity") and diamagnetic anisotropy of several organometallic moieties. *J. Am. Chem. Soc.* 120: p. 1785-1794, 1998.
- 57 Heijden, M.; *et al.* Synthesis and characterization of *cis*-(2,2'-bipyridine)(2,2'-biquinoline)dichlororuthenium(II) and its coordination chemistry with imidazole derivatives. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p. 3675-3679, 1993.
- 58 Maruyama, M.; Matsuzawa, H.; Kaizu, Y. Remote shielding of the C-N ligand for nuclear-magnetic-resonance of the Ru(bpy)(CN)₄²⁻ and Ru(bpy)₂(CN)₂ complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 237: p. 159-162, 1995.
- 59 Vonzelewsky, A.; Gremaud, G. Ruthenium(II) complexes with 3 different diimine ligands. *Helv. Chim. Acta.* 71: p. 1108-1115, 1988.
- 60 Lavalley, D. K.; Baughman, M. D.; Phillips, M. P. Comparisons of ¹H and ¹³C NMR chemical-shifts for low-spin d⁶ complexes of pyridine and substituted pyridines as probes of pi-back-bonding. *J. Am. Chem. Soc.* 99: p. 718-724, 1977.
- 61 Laganis, E. D.; *et al.* A study of the synthesis and properties of ruthenium complexes of [2_n] cyclophanes. *Organometallics.* 1: p. 1415-1420, 1982.
- 62 Steel, P. J.; Constable, E. C. Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of homoleptic and heteroleptic ruthenium(II) complexes of new pyrazole-containing bidentate ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.:* p. 1389-1396, 1990.
- 63 Itokazu, M. K.; *et al.* Syntheses and spectroscopic characterization of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(L) PF₆, L = *trans*- and *cis*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene. *Inorg. Chim. Acta.* 313: p. 149-155, 2001.
- 64 Maestri, M.; *et al.* Complexes of the ruthenium(II)-2,2'/6',2''-terpyridine family - effect of electron-accepting and electron-donating substituents on the photophysical and electrochemical properties. *Inorg. Chem.* 34: p. 2759-2767, 1995.
- 65 Kober, E. M.; Meyer, T. J. Concerning the absorption-spectra of the ions M(bpy)₃²⁺ (M=Fe,Ru,Os, Bpy=2,2'-Bipyridine). *Inorg. Chem.* 21: p. 3967-3977, 1982.
- 66 Felix, F.; *et al.* The electronic-spectrum of [Ru(bpy)₃]²⁺. *J. Am. Chem. Soc.* 102: p. 4096-4102, 1980.
- 67 Creutz, C.; *et al.* Lifetimes, spectra and quenching of excited-states of polypyridine complexes of iron(II), ruthenium(II) and osmium(II). *J. Am. Chem. Soc.* 102: p. 1309-1319, 1980.
- 68 Demas, J. N.; Taylor, D. G. Intersystem crossing yields in ruthenium(II) and osmium(II) photosensitizers. *Inorg. Chem.* 18: p. 3177-3179, 1979.

- 69 Ferguson, J.; Herren, F. The electronic-structure of the metal-to-ligand charge-transfer states of $[M(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($M=\text{Fe,Ru,Os}$). *Chem. Phys. Letters*. 89: p. 371-375, 1982.
- 70 Lin, C. T.; *et al.* Mechanism of quenching of emission of substituted polypyridineruthenium(II) complexes by iron(III), chromium(III), and europium(III) ions. *J. Am. Chem. Soc.* 98: p. 6536-6544, 1976.
- 71 Lytle, F. E.; Hercules, D. M. Luminescence of *tris*(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) dichloride. *J. Am. Chem. Soc.* 91: p. 253-&, 1969.
- 72 Chen, C. Y.; *et al.* A ruthenium complex with superhigh light-harvesting capacity for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie-International Edition*. 45: p. 5822-5825, 2006.
- 73 Argazzi, R.; *et al.* Enhanced Spectral Sensitivity from Ruthenium(II) Polypyridyl Based Photovoltaic Devices. *Inorg. Chem.* 33: p. 5741-5749, 1994.
- 74 Nazeeruddin, M. K.; *et al.* Acid-base equilibria of (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania. *Inorg. Chem.* 38: p. 6298-6305, 1999.
- 75 Broomhead, J. A.; Young, C. G. TRIS(2,2'-BIPYRIDINE)RUTHENIUM(II) DICHLORIDE HEXAHYDRATE. *Inorganic Syntheses*. 28: p. 338-340, 1990.
- 76 Kalyanasundaram, K. Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes: Academic Press 624, 1992.
- 77 Kalyanasundaram, K. PHOTOPHYSICS, PHOTOCHEMISTRY AND SOLAR-ENERGY CONVERSION WITH TRIS(BIPYRIDYL)RUTHENIUM(II) AND ITS ANALOGS. *Coordination Chemistry Reviews*. 46: p. 159-244, 1982.

APÊNDICE

Neste apêndice encontram-se as rotas sintéticas e caracterizações do padrão de emissão e do padrão dos testes fotoeletroquímicos. Também são apresentados os espectros eletrônicos dos testes de adsorção.

APÊNDICE A. Síntese e Caracterização dos Compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] e *cis*-[Ru(dcbH₂)₂NCS₂]

Síntese do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂]

O composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] foi sintetizado com pequenas alterações nos procedimentos descritos na literatura [6].

Em 60 mL de N,N'-Dimetilformamida (Synth) adicionou-se 0,17 g de dcbH₂ (0,71 mmol) e 0,38 g de RuCl₃ · x H₂O (Merck) (1,42 mmol). A reação foi mantida em refluxo, sob agitação e atmosfera inerte em argônio por sete horas, o progresso da reação foi acompanhado por cromatografia de camada delgada e espectros eletrônicos. Após o resfriamento à temperatura ambiente, evaporou-se o solvente até quase a secura, adicionou-se HCl 2 mol L⁻¹ obtendo-se um precipitado que foi lavado com solução aquosa de HCl 2 mol L⁻¹ e posteriormente com éter etílico (Synth) e seco sob vácuo em um dessecador com sílica gel, resultando em 0,80 g (1,2 mmol) do composto que corresponde a um rendimento de 80%.

Síntese do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂]

O composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] foi sintetizado com pequenas modificações nos procedimentos descritos na literatura. [6]

Em 70 mL de N,N'-dimetilformamida (Synth), sob atmosfera inerte de argônio e agitação magnética, adicionou-se 47 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e 0,70 g (1,06 mmol) de *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂]. A mistura foi aquecida até o refluxo e à solução resultante foi adicionado 1 mL de uma solução 2,3 mol L⁻¹ de NaSCN. Esta condição foi mantida por 4 horas, o progresso da síntese foi acompanhado por cromatografia de camada delgada e espectros eletrônicos. Após o resfriamento à temperatura ambiente, adicionou-se uma solução de HClO₄ 2 mol L⁻¹ até a precipitação do sólido, resultando em 0,55 g (0,78 mmol) do composto que dá um rendimento de 74%. Os resultados da análise elementar para C₂₆H₁₆N₆O₈RuS₂ são %C 44,25; %H 2,29; %N 11,91; Experimental %C 44,31; %H 2,73; %N 11,80.

Espectro Eletrônico

O espectro eletrônico do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] obtido em metanol, Figura 18, e seus λ_{abs.} e coeficientes de extinção molar encontram-se na tabela 5.

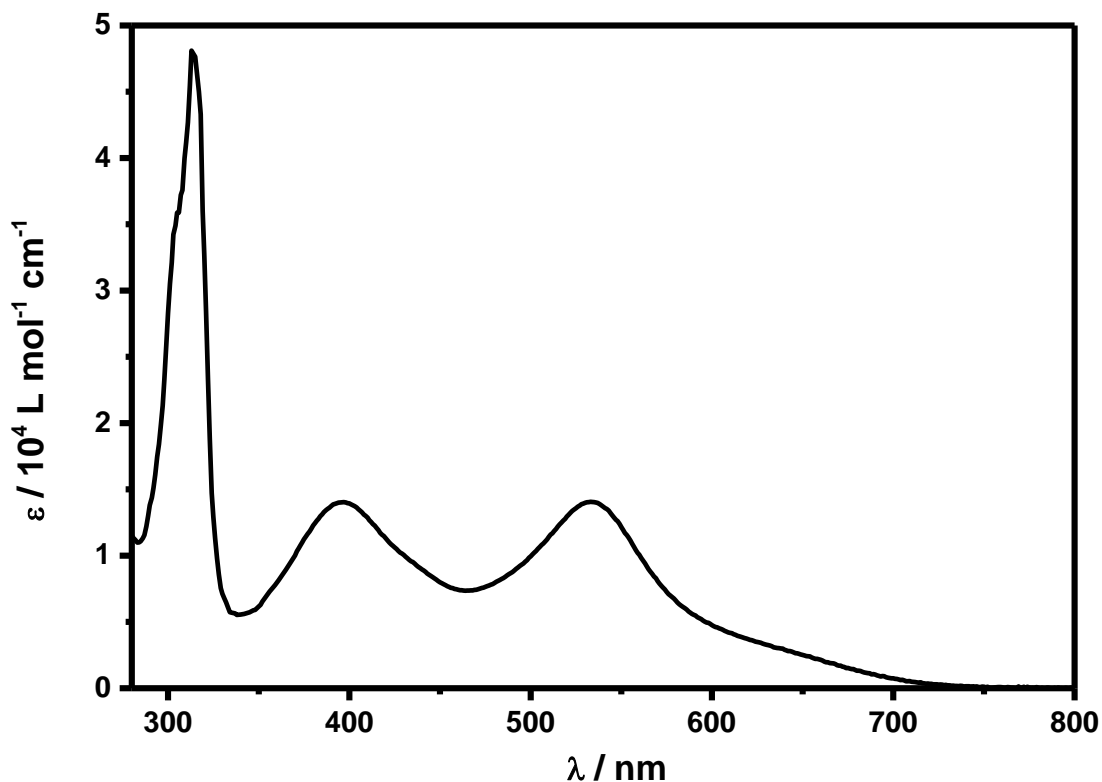


Figura 18. Espectro eletrônico do *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] em metanol.

Tabela 5. Dados espectrais do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] em metanol

Composto	λ / nm		ε / 10 ⁴ L mol ⁻¹ cm ⁻¹	
<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂]	395	530	1,4	1,4

As duas bandas situadas na região visível do espectro eletromagnético são atribuídas a transições MLCT, e o pico situado na região do ultravioleta (315 nm) é atribuído a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem nos ligantes dcbH₂.

Espectro Vibracional

O espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)(NCS)₂] em pastilha de KBr, Figura 19 e a atribuição dos principais modos vibracionais referentes aos picos dos espectros vibracionais dos compostos, Tabela 6.

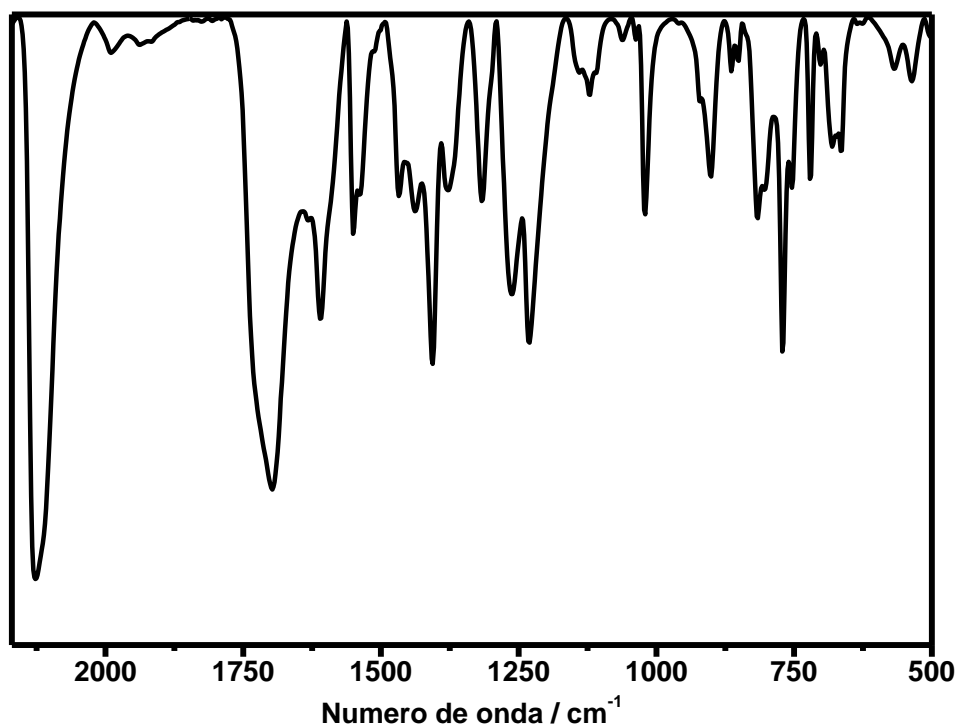


Figura 19. Espectro vibracional do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)(NCS)₂] em pastilha de KBr.

Tabela 6. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)(NCS)₂]

Atribuição	Número de onda / cm ⁻¹
	<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂)(NCS) ₂]
$\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}$	2110
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1695
$\nu(\text{CC})$	1600-1550
$\nu(\text{CN})$	1400
$\nu(\text{C}=\text{S})$	770

O espectro do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta a banda característica do ligante dcbH₂ referente ao modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$ em aproximadamente 1700 cm⁻¹ e as bandas referentes ao esqueleto do ligante dcbH₂ $\nu(\text{CC})$ em aproximadamente 1600-1550 cm⁻¹, $\nu(\text{CN})$ em aproximadamente 1400 cm⁻¹. As bandas referentes aos ligantes isotiocianato são $\nu(\text{C}=\text{S})$ em aproximadamente 770 cm⁻¹ e $\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}$ em aproximadamente 2110 cm⁻¹. [6]

Ressonância Magnética Nuclear ¹H

O espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] em metanol deuterado (CD₃OD), Figura 20, e as atribuições dos picos estão apresentadas na Tabela 7.

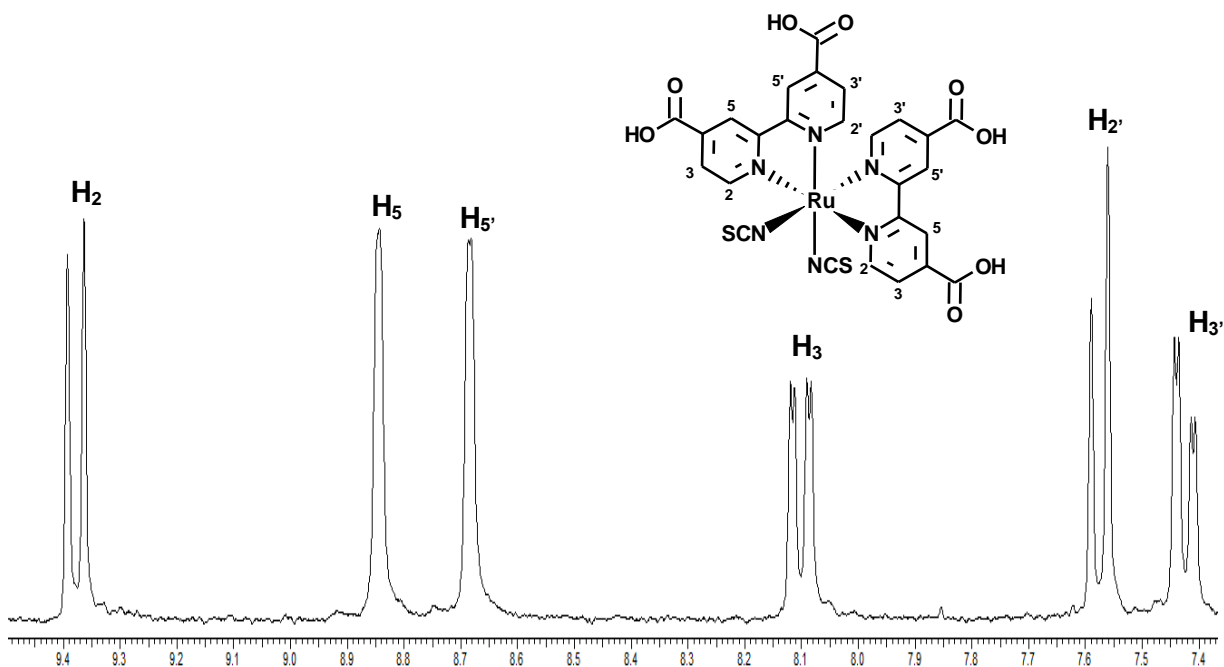
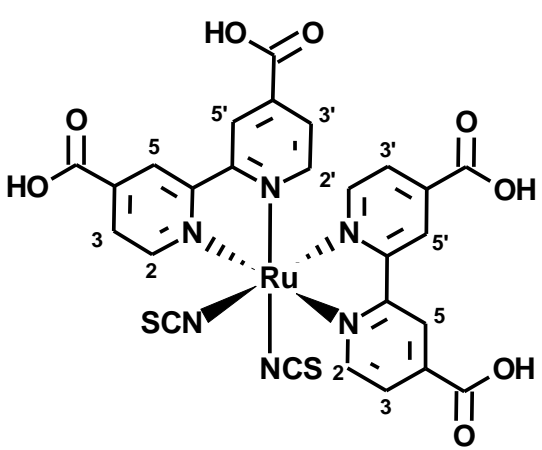


Figura 20. Espectro de RMN ¹H referente a região aromática do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] em CD₃OD. (200 MHz; 298,1 K)

A ressonância magnética de ¹H na região aromática do espectro apresenta os prótons dos anéis aromáticos dos ligantes dcbH₂. Nesta região (7,72 e

9,38 ppm) estão na posição *trans* aos ligantes isotiocianato, e os outros dois anéis aromáticos estão em posição *trans* um em relação ao outro. Os prótons que aparecem em campo baixo são atribuídos aos anéis aromáticos que estão em posição *trans* um em relação ao outro e os prótons que aparecem em campo alto são atribuídos aos anéis aromáticos que estão em posição *trans* aos ligantes isotiocianato. O espectro obtido está condizente com os dados reportados em literatura. [74]

Tabela 7. Dados de RMN ^1H referente a região aromática do composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ em solução de CD_3OD

	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H_2 (d)	9,38	5,76
	H_3 (dd)	8,10	5,76; 1,46
	H_5 (d)	8,34	
	$\text{H}_{2'}$ (d)	7,58	5,76
	$\text{H}_{3'}$ (dd)	7,42	5,76; 1,46
	$\text{H}_{5'}$ (d)	8,88	

APÊNDICE B. Síntese e Caracterização do Composto [Ru(phen)₃]Cl₂

Síntese do [Ru(phen)₃]Cl₂

O composto [Ru(phen)₃]Cl₂ foi sintetizado com pequenas modificações nos procedimentos descritos na literatura [75].

O RuCl₃ · x H₂O (Sigma) foi seco em estufa à 120°C por 3 horas. Em 40 mL de água, sob atmosfera inerte e agitação, adicionou-se 0,11 g (0,42 mmol) de RuCl₃ seco e 0,26 g (1,34 mmol) de 1,10-fenantrolina (Synth). A mistura foi aquecida até o refluxo e à solução foram adicionados 0,8 g (9,09 mmol) de NaH₂PO₂ (Merck), esta condição foi mantida por 1 hora. Após o resfriamento à temperatura ambiente, filtrou-se a solução e foram adicionados 15,3 g de KCl (Merck) ao filtrado para precipitar o produto. O sólido foi lavado com 10 mL de solução aquosa de acetona 10% e seco sob vácuo em um dessecador com sílica gel, resultando em 0,23 g (0,32 mmol) de composto, que corresponde a um rendimento de 76%. Os resultados da análise elementar para C₃₆H₄₂Cl₂N₆O₉Ru são: Calculado %C 49,43; %H 4,84; %N 9,61; Experimental %C 49,11; %H 4,31; %N 9,27.

Espectros Eletrônicos

O espectro eletrônico em solução aquosa do composto [Ru(phen)₃]Cl₂, figura 21, apresenta uma banda em 450 nm e um ombro em 420 nm com absorvidades molares de 1,92 x 10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹ e 1,84 x 10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹, respectivamente, atribuídas à transições MLCT (dπ_{Ru} → π*) [76, 77]. Observa-se também uma banda na região do ultravioleta em 265 nm com absorvidade molar de 8,04 x 10⁴ L mol⁻¹

cm^{-1} que é atribuída a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Ambas as bandas e atribuições condizem com a literatura [76, 77].

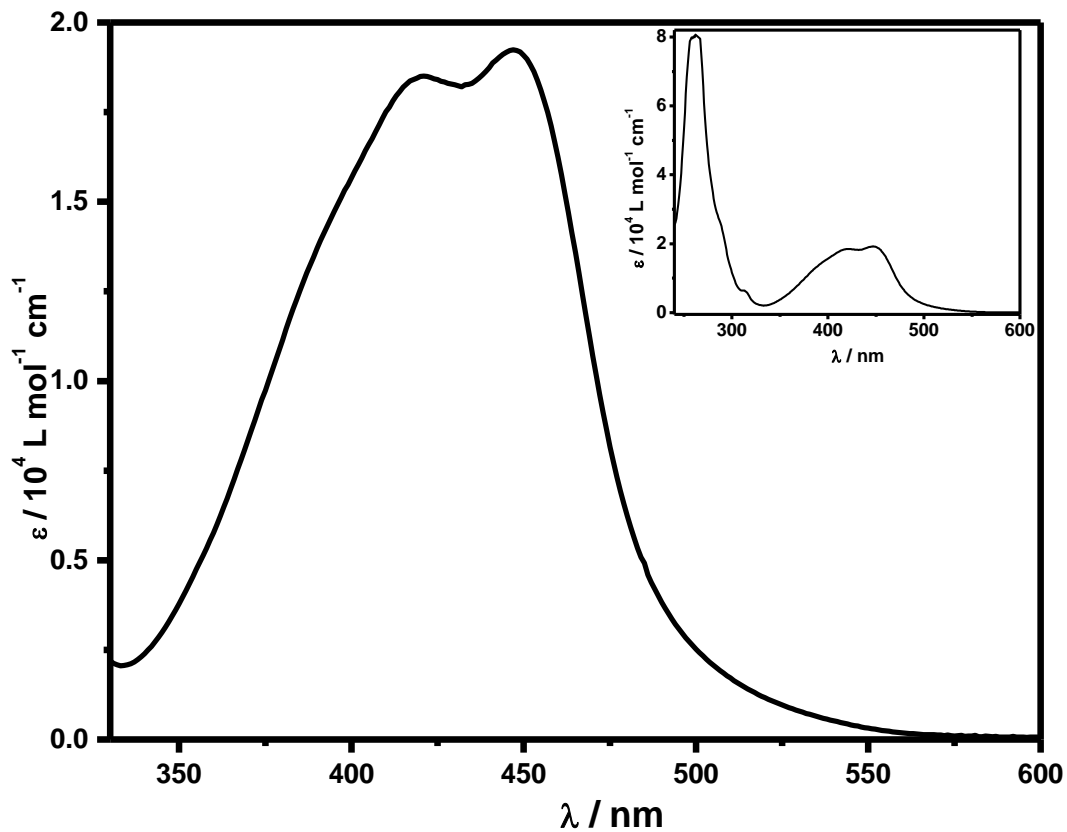


Figura 21. Espectro eletrônico do composto $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ em solução aquosa.

Espectro Vibracional

O espectro vibracional do composto $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$, figura 22, apresenta bandas características do ligante 1,10 fenantrolina, $\nu(\text{CC})$ ($\sim 1625 - 1575 \text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{CN})$ ($\sim 1425 \text{ cm}^{-1}$) e $\delta(\text{CH})$ ($\sim 720 \text{ cm}^{-1}$).

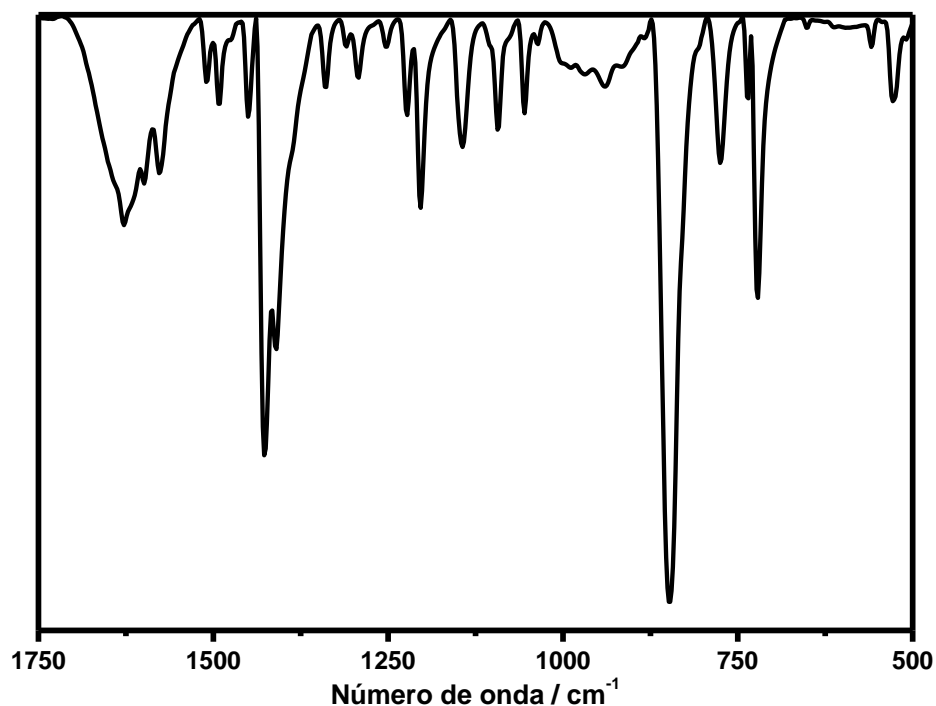


Figura 22. Espectro vibracional do composto $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ em pastilha de KBr.

Tabela 8. Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho do composto $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$

ATRIBUIÇÃO	Número de onda / cm^{-1}
$\nu(\text{CC})$	1630-1575
$\nu(\text{CN})$	1425
$\delta(\text{CH})$	725

Ressonância Magnética Nuclear ^1H

O espectro de ressonância magnética nuclear do ^1H do composto $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$, figura 23, realizado em metanol deuterado, apresenta apenas quatro sinais devido a simetria do composto que são atribuídos aos hidrogênios da região

aromática do espectro e condizem com os dados fornecidos pelo fabricante do composto.

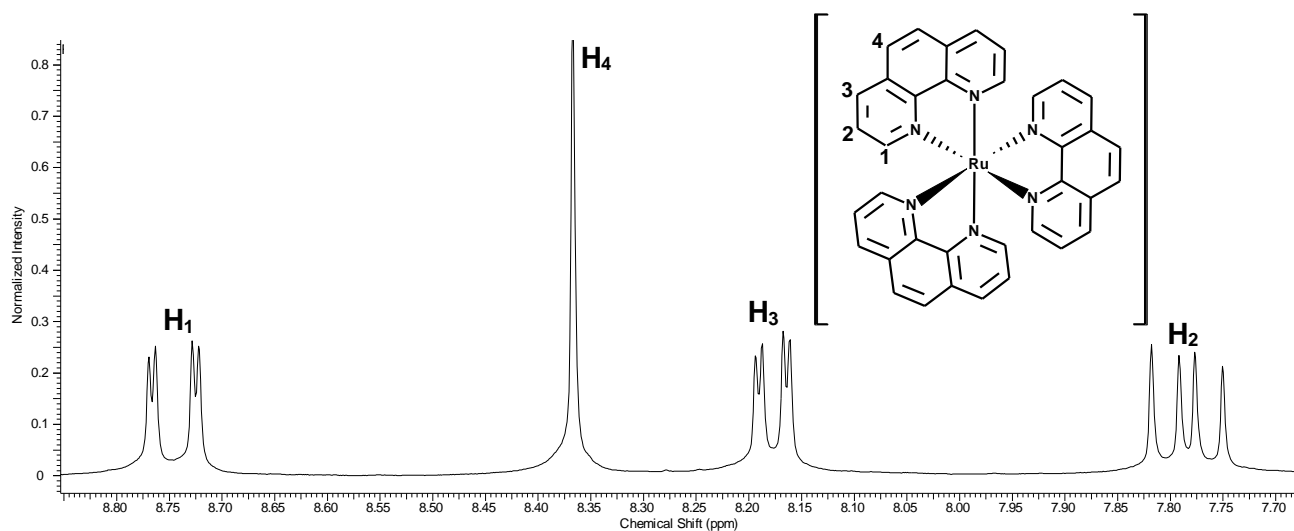


Figura 23. Espectro de RMN ^1H do composto $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ em CD_3OD .

Tabela 9. Dados de RMN ^1H referente a região aromática do composto $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ em solução de CD_3OD

	Próton	δ / ppm	J / Hz
	H ₁ (dd)	8,75	8,22; 1,18
	H ₂ (dd)	7,78	5,16; 1,18
	H ₃ (dd)	8,18	8,22; 5,16
	H ₄ (s)	8,37	

APÊNDICE C. Espectros Eletrônicos (Ensaio de adsorção)

As Figuras 24 a 26 mostram os aspectos eletrônicos dos compostos *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] tanto em solução quanto adsorvidos sobre os filmes de TiO₂.

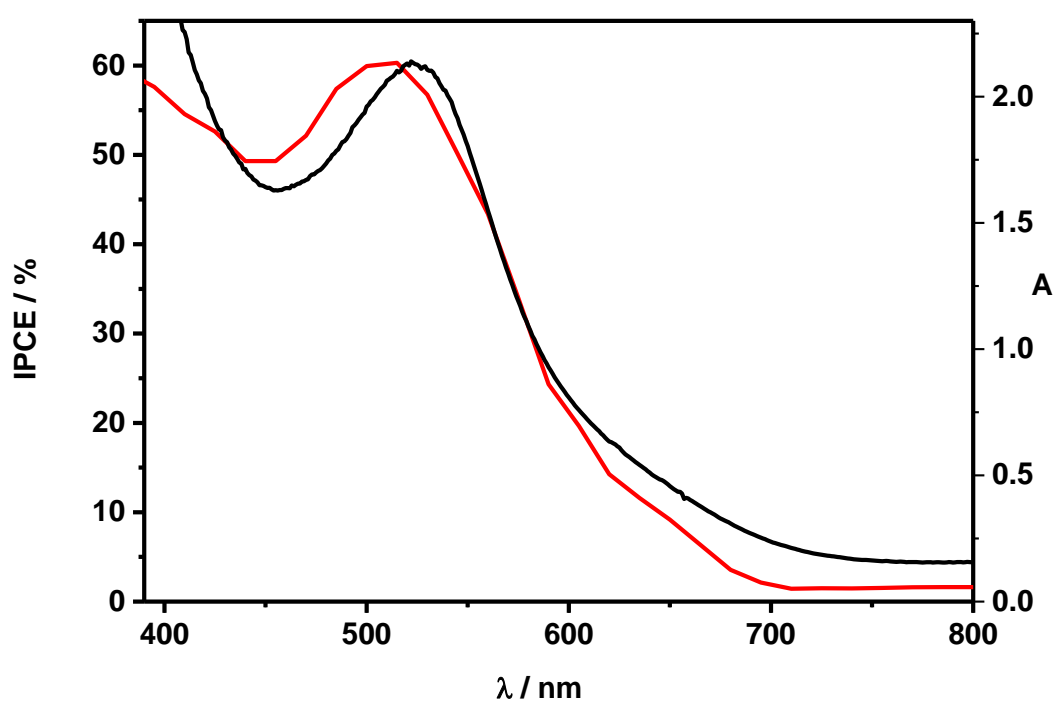


Figura 24. Espectros de IPCE ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelo *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e adsorvido ao filme de TiO₂ (—).

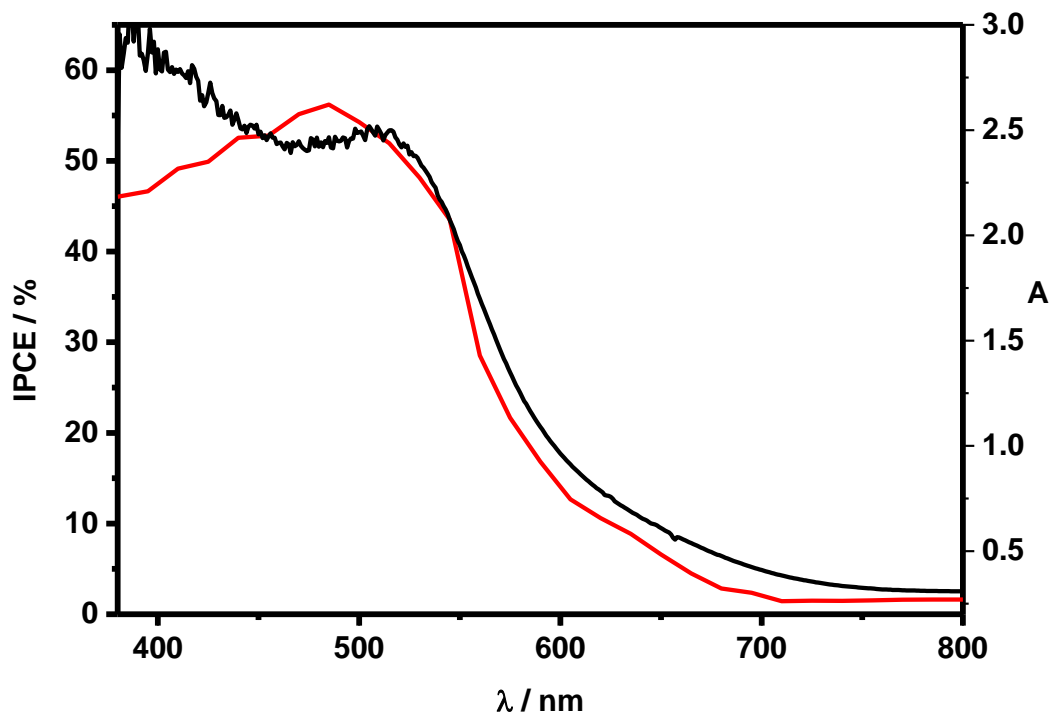


Figura 25. Espectros de IPCE ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelo *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e adsorvido ao filme de TiO₂ (—).

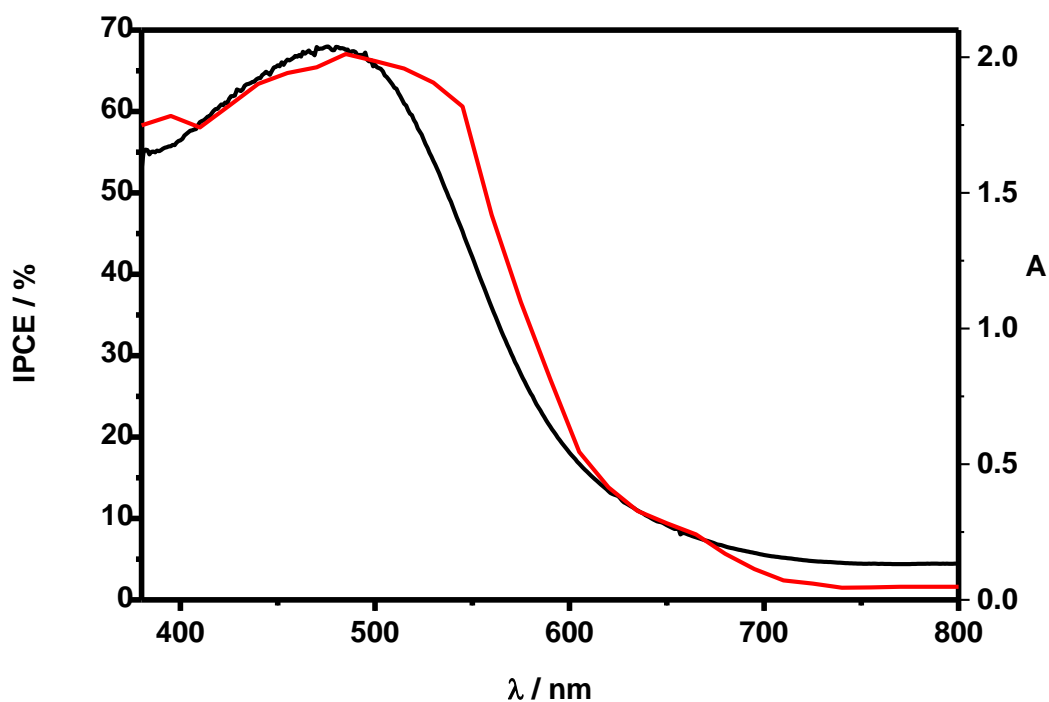


Figura 26. Espectros de IPCE ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelo *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e adsorvido ao filme de TiO₂ (—).

APÊNDICE D. Espectros de RMN ^1H do $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$

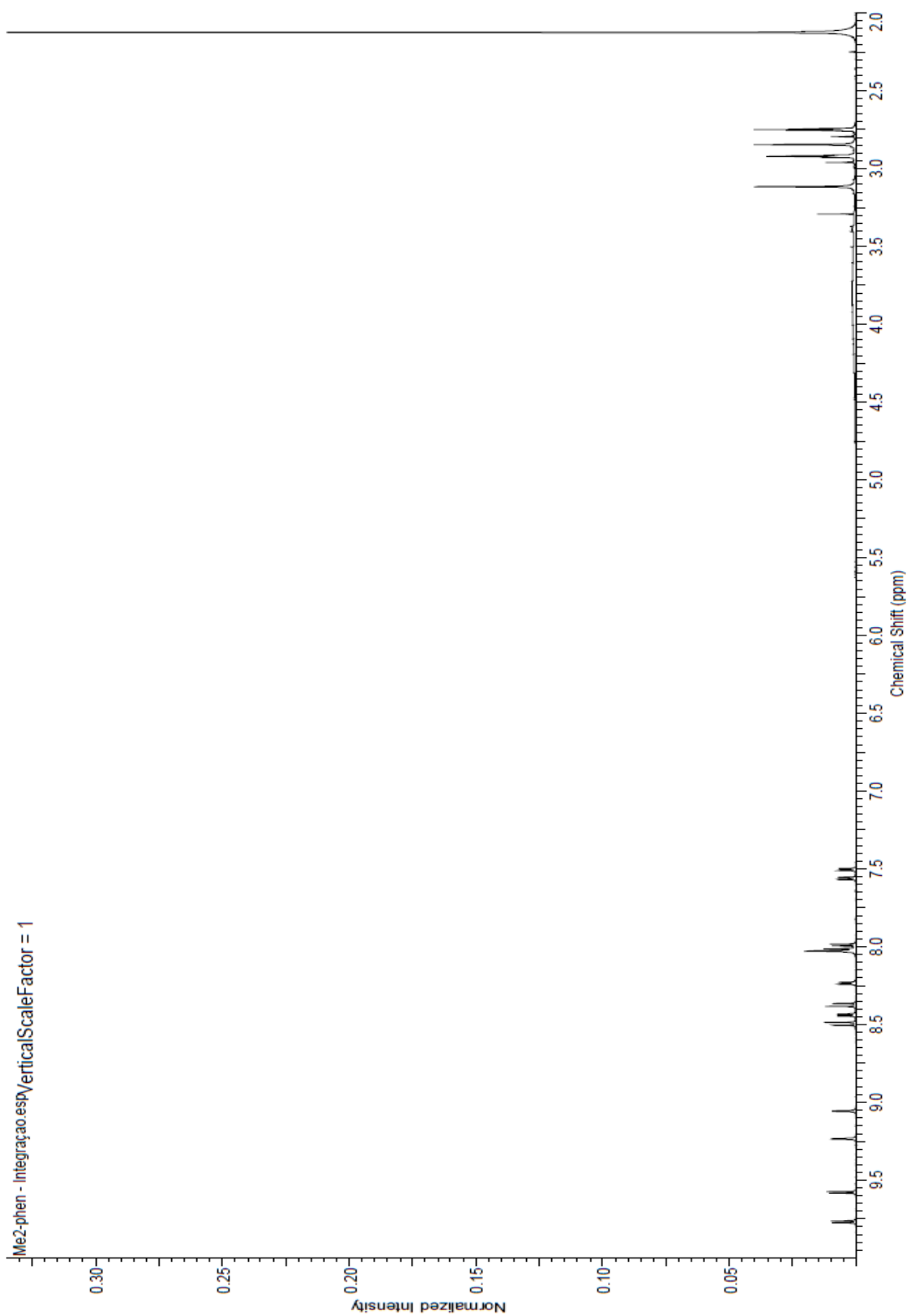


Figura 27. Espectro de RMN ^1H do composto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Me}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ em $\text{DMF-}d_7$. (500 MHz; $T = 298,2$ K)

APÊNDICE E. Espectros vibracionais dos ligantes

Os espectros vibracionais dos ligantes 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 1,10-fenantrolina e 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina estão apresentados na Figura 28 e a atribuição dos principais modos vibracionais dos ligantes derivados da 1,10-fenantrolina estão listados na tabela 10.

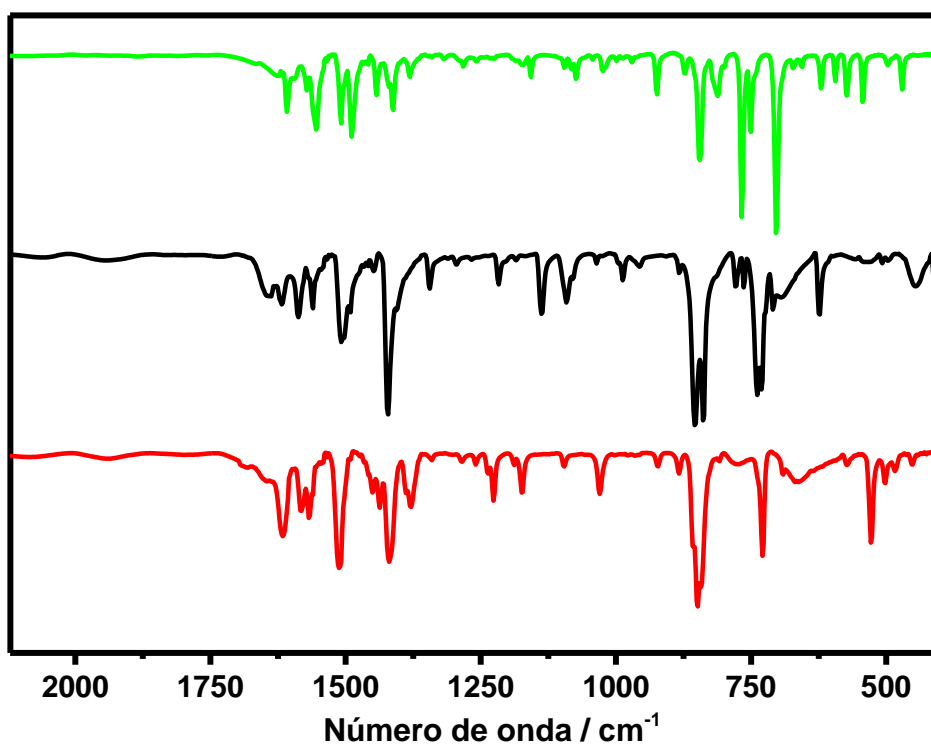


Figura 28. Espectro vibracional dos ligantes: 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (—), 1,10-fenantrolina (—) e 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (—) em pastilha de KBr.

Tabela 10. Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos ligantes Ph₂-phen, phen e Me₂-phen

ATRIBUIÇÃO	Número de onda / cm ⁻¹		
	Ph ₂ -phen	phen	Me ₂ -phen
v(CC)	1605-1505	1600-1505	1615-1505
v(CN)	1380	1340	1370
v(CH)	765	740	730

Os espectros vibracionais dos ligantes 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 1,10-fenantrolina, 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina, figura 28, e ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, figura 29, não apresentam nenhum modo vibracional em torno de 2100 cm⁻¹, com isso, pode-se dizer que o pico que aparece nesta região é atribuído somente v(CN)_{NCS}.

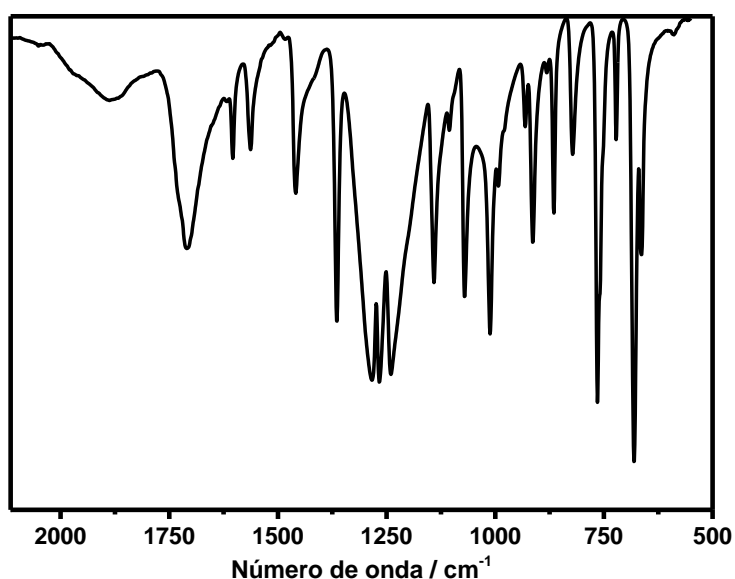


Figura 29. Espectro vibracional do ligante ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina em pastilha de KBr.

Tabela 11. Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho do ligante ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina

ATRIBUIÇÃO	Número de onda / cm⁻¹
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1710
$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$	1455-1370
$\delta(\text{CH})_{\text{anel}}$ (no plano)	1065-1015
$\delta(\text{CH})_{\text{anel}}$ (fora do plano)	870

Os espectros vibracionais dos ligantes 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 1,10-fenantrolina e 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina apresentam bandas características dos compostos polipiridínicos, muito semelhante ao que foi observado para o ligante ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, figura 29.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Fabricio de Carvalho

Local e data de nascimento: 19 de março de 1979, São Paulo – SP.

EDUCAÇÃO

ETE José Rocha Mendes: Técnico Mecânico – dez/1999.

Centro Universitário Fundação Santo André – FAFIL – *Licenciatura plena em Química* – Dez/2006 – *Bacharel com atribuições tecnológicas* – Fev/2008.

Monografia (TCC): Determinação da variação de acidez como ácido acético em Kefir de água durante seu processo de fermentação – apresentado em Dez/2007.

Faculdades Oswaldo Cruz: Pós-Graduação em *Lato Sensu em Química* – Out/2010.

Monografia: Validação de métodos para óleos minerais básicos em viscosímetro *Atlantic*.

Universidade Federal do ABC: *Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia/Química [Mestrado]* – Cursando [início: 2012].

ATIVIDADES ACADÊMICAS

Centro Universitário Fundação Santo André – FAFIL (Bolsista). *Monitor de: Química Geral* (2004) e (2005).

Universidade Federal do ABC. *Bolsista de Mestrado CAPES* (mar/2012 – fev/2014).

Colégio Pentágono – *Professor de química* – Ensino técnico; aulas de Química geral e inorgânica, Prática profissional e Análise e Simulação de processos mar/2014.

PUBLICAÇÕES

Carvalho, F., E. Liandra-Salvador, F. Bettanin, J.S. Souza, P. Homem-de-Mello, and A.S. Polo, *Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a tris-heteroleptic ruthenium(II) complex having 4,7-dimethyl-1, 10-phenanthroline*. *Inorg. Chim. Acta* **414**: p. 145-152, 2014.

Carvalho, F.; Polo, A. S.; Synthesis, characterization and photochemical behavior of *cis*-[Ru(Me₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. In: 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds, 2013, Traverse City - MI. 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds, 2013.

Carvalho, F.; Polo, A. S.; Síntese e caracterização de compostos *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] visando a modulação de suas propriedades. In: XXXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia – SP. Livro de resumos da 36 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

Carvalho, F.; Veiga, E. T.; Polo, A. S.; Influência dos grupos R no pKa de compostos do tipo *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. In: XXXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia – SP. Livro de resumos da 36 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.