



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

JULIANA DOS SANTOS DE SOUZA

**Novos Sensibilizadores Polipiridínicos de Rutênio(II)
para Células Solares Sensibilizadas por Corantes**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

2011

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

JULIANA DOS SANTOS DE SOUZA

**Novos Sensibilizadores Polipiridínicos de Rutênio(II)
para Células Solares Sensibilizadas por Corantes**

*Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Naturais e
Humanas da Universidade Federal do ABC para obtenção
do Título de Mestre em Ciência & Tecnologia - Química
Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo*

Santo André
Abril / 2011

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Universidade Federal do ABC

SOUZA, Juliana dos Santos de

Novos sensibilizadores Polipiridínicos de Rutênio (II) para células solares sensibilizadas por corantes / Juliana dos Santos de Souza — Santo André : Universidade Federal do ABC, 2011.

122 fls. il. 29 cm

Orientador: André Sarto Polo

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-graduação em Tecnologia / Química, 2011.

1. Conversão de energia 2. Compostos tris-heterolépticos de rutênio(II) 3. Células Solares sensibilizadas I. POLO, André Sarto II. Programa de Pós-graduação em Tecnologia / Química, 2011 IV. Título.

CDD 540



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA/QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova, em 06 de maio de 2011, a Dissertação de Mestrado intitulada:

“Novos Sensibilizadores Polipiridínicos de Rutênio(II) para Células Solares Sensibilizadas por Corantes”

Elaborada por **Juliana dos Santos de Souza** como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia**.

Dr. André Sarto Polo
Universidade Federal do ABC
Orientador

Dr. Neyde Yukie Murakami Iha
Universidade de São Paulo
Avaliador

Dr. Karina Passalacqua Morelli Frin
Universidade Federal do ABC
Avaliador

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me conceder o dom da existência e guiar os passos de minha vida.

Ao Prof. Dr. André Sarto Polo, pela orientação, amizade, paciência e exemplos.

Ao Prof. Dr. Anderson Orzari Ribeiro e ao Prof. Dr. Wendel Andrade Alves, pelas sugestões no exame de qualificação.

À Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha e à Profa. Dr. Karina Passalacqua Morelli Frin pelas sugestões na defesa.

Ao Prof. Dr. Erick Leite Bastos, ao Prof. Dr. Vani Xavier de Oliveira Junior e ao Prof. Dr. Wendel Andrade Alves, por permitirem a utilização dos equipamentos de seus laboratórios.

Ao Prof. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão, pela ajuda com os experimentos de voltametria cíclica.

À Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha por permitir a utilização de seu laboratório no Instituto de Química da USP.

Aos colegas dos laboratórios L-101, L-201, L-203 e L-204 da UFABC por toda a colaboração e companheirismo.

Aos amigos do Laboratório 202 da UFABC: Samara, Ana Carolina, Vivian, Rafaela, Rodrigo, Jozemir, Maria Isabel, Cleide, Ligia, Naomi, Willian, Nilton e Aleksander pela amizade, pelas risadas e por compartilhar comigo os bons e maus momentos.

Aos meus amigos Tâmara, Kiria, Fenanda, Tancredo e Edson pelo apoio e conselhos.

Aos membros do Grupo de Fotociências da UFABC por toda a ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

À UFABC e CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Souza, J. S. **Novos sensibilizadores Polipiridínicos de rutênio(II) para células solares nanocristalinas**. 2011. 122 pg. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Ciência & Tecnologia - Química. Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André.

Foram avaliadas duas metodologias de síntese de complexos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) denominadas metodologia em várias etapas e *one pot*. A primeira emprega o *cis*-[Ru(DMSO)₄Cl₂] como composto de partida e cada ligante é adicionado na reação sequencialmente em uma nova reação. Observou-se que esta metodologia resultou em baixa reprodutibilidade, que é comprovada pela quantidade significativa de subprodutos o que compromete o rendimento da reação. A segunda metodologia, *one pot*, utiliza o [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂ como composto de partida e se mostrou mais eficiente, com bom rendimento e pureza. Com essa metodologia foi possível obter os compostos desejados *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(X)₂], L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen ou Cl₂-phen e X = Cl⁻ ou NCS⁻.

Os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia eletrônica, espectroscopia vibracional, emissão e voltametria cíclica. Os resultados revelaram que foi possível modular as propriedades dos compostos *tris*-heterolépticos em função do substituinte, nas posições 4 e 7 do ligante 1,10-fenantrolina. A modulação é atribuída principalmente ao aumento da extensão da cadeia π-conjugada e ao caráter doador ou aceptor de elétrons dos substituintes nas posições 4 e 7. Os compostos sintetizados apresentam absorvidades molares elevadas, da ordem de 10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹, típicas de transições MLCT, e absorção em

ampla região do espectro solar. Os espectros de emissão apresentam bandas largas e não estruturadas, típicas de emissão proveniente do estado excitado de menor energia $^3\text{MLCT}$. Os voltamogramas cíclicos apresentam comportamento redox quase reversível na região de ocorrência dos processos redox do par $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$.

Os compostos *tris*-heterolépticos de rutênio sintetizados foram utilizados como corantes sensibilizadores em Células Solares Sensibilizadas por Corantes, DSSCs. Ensaio de adsorção dos corantes protonados e desprotonados foram realizados pelas técnicas de espectroscopia eletrônica e vibracional e revelaram que os corantes estão ancorados à superfície do TiO_2 , preferencialmente por meio dos dois grupos carboxílicos do ligante dcbH_2 através dos modos bidentado ou ponte.

O desempenho fotoeletroquímico foi avaliado para curvas de corrente potencial que mostraram os seguintes resultados: *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$: $J_{\text{SC}} = 6,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0,47 \text{ V}$ e $ff = 0,52$; *cis*- $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$: $J_{\text{SC}} = 7,6 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0,49 \text{ V}$ e $ff = 0,42$; *cis*- $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$: $J_{\text{SC}} = 5,1 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0,51 \text{ V}$ e $ff = 0,40$; *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$: $J_{\text{SC}} = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0,31 \text{ V}$ e $ff = 0,47$ e *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ (N3): $J_{\text{SC}} = 8,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0,54 \text{ V}$ e $ff = 0,55$. Os espectros de ação de fotocorrente são similares aos de absorção dos fotoanodos, porém nota-se que IPCE_{MAX} relativo segue a ordem *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2] > \textit{cis}$ - $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2] > \textit{cis}$ - $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2] \gg \textit{cis}$ - $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$, que é coerente com os resultados das curva IV.

Palavras-chave: Conversão de energia, Compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II), Corantes sensibilizadores, Células Solares Sensibilizadas por Corantes

ABSTRACT

Souza, J. S. **New Polypyridyl Ruthenium(II) Sensitizers for Nanocrystalline Solar cells** 2011. 122 pg. Master Thesis – Post graduation Program in Science & Technology - Chemistry. Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André.

Two methodology to synthesize *tris*-heteroleptic ruthenium(II) complexes, named as several steps and one pot, were evaluated. The first one employs *cis*-[Ru(DMSO)₄Cl₂] as a starting compound and the ligands are added sequentially in a new reaction. It was found that this methodology is poorly reproducible and leads to a significant amount of products which reduces the reaction yield. The one pot methodology, employs [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂ as starting compound and proved to be more effective, giving rise to good reaction yield and purity of products. Using this methodology, it was possible to obtain the desired compounds *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(X)₂], L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen or Cl₂-phen and X = Cl⁻ or NCS⁻.

The synthesized compounds were characterized by absorption spectroscopy, vibrational spectroscopy, emission and cyclic voltammetry. The results revealed that the properties of *tris*-heteroleptic compounds can be modulated by changing substituent in 4 and 7 positions of the 1,10-phenanthroline ligand. This modulation is mainly ascribed to the extended π-conjugated chain of the substituent in 4 and 7 positions and due to their donor or electron acceptor characteristics. The compounds synthesized exhibit high molar absorptivities, about 10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹, typical of MLCT transitions, and their absorption overlaps the sunlight spectrum. The emission spectra show broad and non-structured emission, typical of the emission from the

³MLCT low lying excited state. The cyclic voltammograms exhibits a quasi-reversible redox process for the Ru^{II} / Ru^{III} couple.

The synthesized *tris*-heteroleptic ruthenium compounds were employed as sensitizers in DSSCs. Adsorption experiments using the protonated and deprotonated dyes were carried out by absorption spectroscopy vibrational spectroscopy which revealed that the dyes are attached to the TiO₂ surface through two carboxyl groups of the dcbH₂ ligand through bidentate or bridging modes.

The photoelectrochemical performance was evaluated through current potential, curves which results in the following values: *cis*- [Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: J_{SC} = 6,0 mA cm⁻², V_{OC} = 0,47 V e ff = 0,52; *cis*- [Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: J_{SC} = 7,6 mA cm⁻², V_{OC} = 0,49 V e ff = 0,42; *cis*- [Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: J_{SC} = 5,1 mA cm⁻², V_{OC} = 0,51 V e ff = 0,40; *cis*- [Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]: J_{SC} = 1,0 mA cm⁻², V_{OC} = 0,31 V e ff = 0,47 e *cis*- [Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (N3): J_{SC} = 8,5 mA cm⁻², V_{OC} = 0,54 V e ff = 0,55. The incident photon-to-current conversion spectra and the absorption spectra are similar, although it is observed that IPCE_{MAX} values follow the following sequence *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] > *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] > *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] >>> *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂]. This result is consistent to the vibrational data and is directly related to the electronic states modulation due to the 1,10- phenanthroline substituents.

Keywords: Energy conversion, *tris*-heteroleptic ruthenium(II) compounds, Dye sensitizers, Dye sensitized solar cells.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Representação esquemática dos componentes de uma célula solar sensibilizada por corante.....21
- Figura 2.** Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma DSSC.22
- Figura 3.** Fórmula estrutural dos sensibilizadores N3 (a) e Black dye (b).23
- Figura 4.** Fórmula estrutural do N719.....24
- Figura 5.** Fórmula estrutural geral dos compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) usados em DSSCs do tipo *cis*-[Ru(dcbH₂)(L)(NCS)₂].....25
- Figura 6.** Fórmula estrutural do composto Z907 (*cis*-di(isotiocianato)(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)(4,4'-dinoil-2,2'-bipiridina)rutênio(II)).27
- Figura 7.** Fórmulas estruturais dos compostos C101 (*cis*-di(isotiocianato)(ácido-4-carboxílico-4'-carboxilato)(4,4'-bis-(5-hexiltiofen-2-il)-2,2'-bipiridina)rutênio(II)) e CYC-B1 (*cis*-di(tiocianato)(ácido-4,4'-dicarboxílico)(4,4'-dioctil-bitienil)-2,2'-bipiridina)rutênio(II))28
- Figura 8.** Fórmula estrutural do composto[RuCl₂(*p*-cimeno)]₂.30
- Figura 9.** Métodos comuns de síntese de compostos *tris*-heterolépticos de Ru(II). .30
- Figura 10.** Representação esquemática de uma DSSC.36
- Figura 11.** Voltamograma cíclico para um processo reversível; E_{pa}: potencial do pico anódico, E_{pc}: potencial de pico catódico, E_{1/2}: potencial de meia onda.38
- Figura 12.** Representação de uma curva corrente-potencial e os pontos onde são obtidos os parâmetros fotoeletroquímicos.....39
- Figura 13.** Esquema geral para preparação dos sais de tetrabutylamônio dos compostos *tris*-heterolépticos TBA₂*cis*-[Ru(L)(dcb)X₂], L= phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen e X = Cl⁻, NCS⁻.43
- Figura 14.** Reações químicas envolvidas em cada uma das etapas de síntese do composto *tris*-heteroléptico [Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂].44
- Figura 15.** Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(phen)(DMSO)₂Cl₂] (—) e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) em N,N'-dimetilformamida e do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (.....) em NaOH 0,01 mol.L⁻¹.46

Figura 16. Esquema da síntese dos compostos $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ e $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ através da metodologia *one pot*.....47

Figura 17. Estruturas dos compostos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (a), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (a'), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (b), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (b'), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (c), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (c'), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (d) e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (d'), sintetizados por meio da metodologia *one pot*.....48

Figura 18. Espectros eletrônicos dos ligantes: (a) 1,10-fenantrolina (—), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (- - -), 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina (- · - · -) em etanol e (b) 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina em N,N'-dimetilformamida.....49

Figura 19. Espectros eletrônicos dos compostos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (—), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (- - -), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (·····) e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (- · - · -) em N,N'-dimetilformamida.51

Figura 20. Espectros eletrônicos dos compostos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (—), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (- - -), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (·····) e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (- · - · -) em N,N'-dimetilformamida.....51

Figura 21. Espectros eletrônicos dos compostos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (—) e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (- - -) em N,N'-dimetilformamida.53

Figura 22. Diagrama simplificado dos comprimentos de onda da banda de menor energia dos espectros eletrônicos dos compostos *tris*-heterolépticos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{L})(\text{dcbH}_2)\text{X}_2]$, L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen.....55

Figura 23. Espectros eletrônicos dos compostos TBA₂ $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (—), TBA₂ $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (- - -), TBA₂ $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (·····) e TBA₂ $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (- · - · -) em metanol.....56

Figura 24. Espectros eletrônicos dos compostos TBA₂ $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (—), TBA₂ $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (- - -), TBA₂ $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (·····) e TBA₂ $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (- · - · -) em metanol. 56

Figura 25. Espectro vibracional dos ligantes: 1,10-fenantrolina (a), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (b), 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina (c) e 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina (d).....61

Figura 26. Espectros vibracionais dos compostos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (a), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (b), $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (c) e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (d).....63

Figura 27. Espectros vibracionais dos compostos <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (a), <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (b), <i>cis</i> -[Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (c) e <i>cis</i> -[Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (d).....	63
Figura 28. Modos de ligação dos compostos <i>tris</i> -heterolépticos à superfície do TiO ₂	67
Figura 29. Espectros de emissão dos compostos TBA ₂ <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcb)(NCS) ₂] (—), TBA ₂ <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcb)(NCS) ₂] (- - -) e TBA ₂ <i>cis</i> -[Ru(cbz ₂ -phen)(dcb)(NCS) ₂] (.....) em metanol.	69
Figura 30. Diagrama simplificado dos níveis de energia dos espectros de emissão dos compostos <i>tris</i> -heterolépticos TBA ₂ <i>cis</i> -[Ru(L)(dcb)X ₂], L = phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen e Cl ₂ -phen.	71
Figura 31. Voltamograma cíclico do composto <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e do composto na presença de ferroceno (inset). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; [TBAClO ₄] = 0,1 mol L ⁻¹ em acetonitrila.	72
Figura 32. Diagrama simplificado dos níveis de energia dos potenciais redox dos compostos <i>tris</i> -heterolépticos <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)X ₂], L = phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen e Cl ₂ -phen.	73
Figura 33. Diagrama simplificado com os comprimentos de onda da banda de menor energia dos espectros eletrônicos e comprimentos de onda de máxima emissão dos compostos <i>tris</i> -heterolépticos <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)(X) ₂], L = phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen ou Cl ₂ -phen e X = Cl ⁻ ou NCS ⁻	75
Figura 34. Diagrama simplificado dos potenciais redox do estado excitado e fundamental dos compostos <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e <i>cis</i> -[Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], em relação aos potenciais da banda de condução do TiO ₂ e do potencial redox do mediador I ₃ ⁻ /I ⁻	75
Figura 35. Curvas de corrente-potencial obtidas com células solares sensibilizadas pelos corantes <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂] (—), <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (—), <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (—), <i>cis</i> -[Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (—) e <i>cis</i> -[Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (—).....	76
Figura 36. Espectros de IPCE ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos compostos <i>tris</i> -heterolépticos, e espectros eletrônicos dos compostos adsorvidos à filmes de TiO ₂ : <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (a), <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (b), <i>cis</i> -[Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (c) e <i>cis</i> -[Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (d).....	79
Figura 37. Espectros de ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos compostos <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂] (■), <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] (●), <i>cis</i> -	

[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (▲), *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (□) e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (○). Área ativa do filme 0,25 cm².....80

Figura 38. Espectro eletrônico do composto [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂ em N,N'-dimetilformamida.....94

Figura 39. Espectro eletrônico do ligante ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina em tampão fosfato pH 8.....95

Figura 40. Espectro vibracional do composto [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂.....96

Figura 41. Espectro vibracional do ligante dcbH₂.....97

Figura 42. Espectros eletrônicos dos compostos [Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (—) (20 μmol L⁻¹) e [Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (- - -) (60 μmol L⁻¹) em etanol.....99

Figura 43. Espectros eletrônicos dos compostos TBA₄ [Ru(dcb)₂Cl₂] (—) (40 μmol L⁻¹) e TBA₄ [Ru(dcb)₂(NCS)₂] (- - -) (31 μmol L⁻¹) em metanol.....100

Figura 44. Espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (a) e *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (b).....101

Figura 45. Região aromática do espectro de RMN de ¹H do composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] em CD₃OD, 300 MHz.....102

Figura 46. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(dcb)₂Cl₂] (.....) em metanol e dos compostos TBA₂ *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (- - -) e *cis*-[Ru(dcb)₂Cl₂] (- · - · -) adsorvidos ao filme de TiO₂.....104

Figura 47. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(dcb)₂(NCS)₂] (.....) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(dcb)₂(NCS)₂] (- · - · -) adsorvidos ao filme de TiO₂.....104

Figura 48. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)Cl₂] (.....) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)Cl₂] (- · - · -) adsorvidos ao filme de TiO₂.....105

Figura 49. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)(NCS)₂] (.....) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)(NCS)₂] (- · - · -) adsorvidos ao filme de TiO₂.....105

Figura 50. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)Cl₂] (.....) em metanol e dos

compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)Cl₂] (- · · -) adsorvidos ao filme de TiO₂..... 106

Figura 51. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (·····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (- · · -) adsorvidos ao filme de TiO₂. 106

Figura 52. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)Cl₂] (·····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)Cl₂] (- · · -) adsorvidos ao filme de TiO₂..... 107

Figura 53. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (·····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (- · · -) adsorvidos ao filme de TiO₂. 107

Figura 54. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)Cl₂] (·····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)Cl₂] (- · · -) adsorvidos ao filme de TiO₂..... 108

Figura 55. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (·····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (- · · -) adsorvidos ao filme de TiO₂. 108

Figura 56. Espectro vibracional do TBA₂ (dcb)..... 109

Figura 57. Espectros vibracionais dos compostos TBA₄ *cis*- [Ru(dcb)₂Cl₂] (a) e TBA₄ *cis*-[Ru(dcb)₂(NCS)₂] (b)..... 109

Figura 58. Espectros vibracionais dos compostos TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)Cl₂] (a), TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)Cl₂] (b), TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)Cl₂] (c) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)Cl₂] (d). 110

Figura 59. Espectros vibracionais dos compostos TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)(NCS)₂] (a), TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (b), TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (c) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (d). 110

Figura 60. Espectros vibracionais do ligante dcbH₂ (a) e TBA₂ (dcb) (b) adsorvidos à filmes de TiO₂..... 111

Figura 61. Espectros vibracionais dos compostos [Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (a) e TBA₄ [Ru(dcb)₂Cl₂] (b) adsorvidos à filmes de TiO₂..... 111

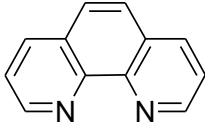
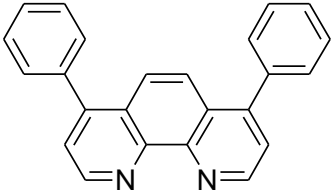
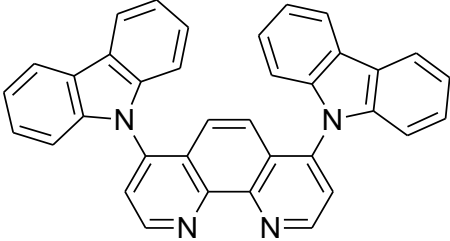
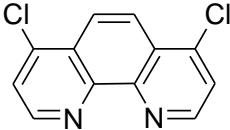
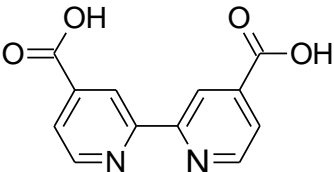
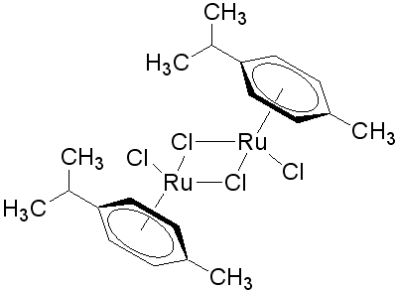
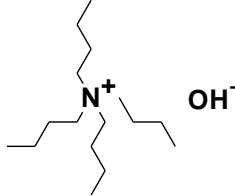
Figura 62. Espectros vibracionais dos compostos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ (a) e TBA_4 $[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{NCS})_2]$ (b) adsorvidos à filmes de TiO_2	112
Figura 63. Espectros vibracionais dos compostos $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (a), $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (b), $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (c) e $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (d) adsorvidos à filmes de TiO_2	112
Figura 64. Espectros vibracionais dos compostos TBA_2 <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (a), TBA_2 <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (b), TBA_2 <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (c) e TBA_2 <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (d) adsorvidos à filmes de TiO_2	113
Figura 65. Espectros vibracionais dos compostos $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (a), $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (b), $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (c) e $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (d) adsorvidos à filmes de TiO_2	113
Figura 66. Espectros vibracionais dos compostos TBA_2 <i>cis</i> $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (a), TBA_2 <i>cis</i> $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (b), TBA_2 <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (c) e TBA_2 <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (d) adsorvidos à filmes de TiO_2	114
Figura 67. Voltamogramas cíclicos dos compostos <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (—), <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (—), <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (—) e <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (—) na presença de ferroceno. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Perclorato de tetrabutylamônio: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.....	115
Figura 68. Voltamogramas cíclicos dos compostos <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (—), <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (—), <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (—) e <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ (—) na presença de ferroceno. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Perclorato de tetrabutylamônio: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.....	115
Figura 69. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante.....	117
Figura 70. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$	118
Figura 71. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$	118
Figura 72. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$	119
Figura 73. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses dos compostos <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)Cl ₂], L= Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen e Cl ₂ -phen e rendimentos das reações.	41
Tabela 2. Quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses dos compostos <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)(NCS) ₂], L= Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen e Cl ₂ -phen e rendimentos das reações.	43
Tabela 3. Características espectrais dos compostos, 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina e 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina. .	49
Tabela 4. Máximos de absorção e absortividades molares dos compostos <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)X ₂], L= phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen ou Cl ₂ -phen e X = Cl ⁻ ou NCS ⁻ , em N,N'-dimetilformamida.....	52
Tabela 5. Máximos de absorção e absortividades molares dos TBA ₂ <i>cis</i> -[Ru(L)(dcb)X ₂] em metanol, L= phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen ou Cl ₂ -phen e X = Cl ⁻ ou NCS ⁻	57
Tabela 6. Máximos de absorção dos compostos <i>tris</i> -heterolépticos, protonados e desprotonados, em solução metanólica e adsorvidos em filmes de TiO ₂	58
Tabela 7. Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos ligantes phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen, Cl ₂ -phen.....	61
Tabela 8. Atribuições dos modos vibracionais dos compostos <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)Cl ₂], L= phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen e Cl ₂ -phen.....	64
Tabela 9. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)(NCS) ₂], L= phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen e Cl ₂ -phen.....	64
Tabela 10. Comparação das características espectrais dos compostos investigados nas suas formas desprotonadas e protonadas tanto em estado sólido como adsorvido ao filme de TiO ₂	65
Tabela 11. Máximos de emissão e rendimentos quânticos de emissão dos compostos <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)X ₂] e TBA ₂ <i>cis</i> -[Ru(L)(dcb)X ₂], L=phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen ou Cl ₂ -phen e X = Cl ⁻ ou NCS ⁻ . λ _{exc} = 500 nm em metanol a 289 K.	69
Tabela 12. Propriedades eletroquímicas dos compostos <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)X ₂], L = phen, Ph ₂ -phen, cbz ₂ -phen ou Cl ₂ -phen e X = Cl ⁻ ou NCS ⁻	72
Tabela 13. Parâmetros fotoeletroquímicos determinados a partir das curvas de corrente-potencial para as células solares sensibilizadas pelos corantes <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂], <i>cis</i> -[Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂] e <i>cis</i> -[Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂].	77
Tabela 14. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho do composto [Ru(p-cimeno)Cl ₂] ₂	96

Tabela 15. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho do ligante <i>dcbH₂</i>	97
Tabela 16. Características espectrais dos compostos <i>cis</i> - [Ru(<i>dcbH₂</i>) ₂ Cl ₂], TBA ₄ <i>cis</i> - [Ru(<i>dcb</i>) ₂ Cl ₂], <i>cis</i> -[Ru(<i>dcbH₂</i>) ₂ (NCS) ₂] e TBA ₄ <i>cis</i> -[Ru(<i>dcb</i>) ₂ (NCS) ₂]......	99
Tabela 17. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos <i>cis</i> - [Ru(<i>dcbH₂</i>) ₂ Cl ₂] e <i>cis</i> -[Ru(<i>dcbH₂</i>) ₂ (NCS) ₂]......	101
Tabela 18. Dados de RMN ¹ H da região aromática do composto <i>cis</i> - [Ru(<i>dcbH₂</i>) ₂ (NCS) ₂] em solução de CD ₃ OD.	102
Tabela 19. Parâmetros fotoeletroquímicos preliminares obtidos com as células sensibilizadas pelos corantes de rutênio(II).	116

LISTA DE COMPOSTOS

NOME	ABREVIATURA	ESTRUTURA
1,10-fenantrolina	<i>phen</i>	
4,7-difenil-1,10-fenantrolina	<i>Ph₂ - phen</i>	
4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina	<i>cbz₂ - phen</i>	
4,7-dicloro-1,10-fenantrolina	<i>Cl₂ - phen</i>	
Ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina	<i>dcbH₂</i>	
Dicloro(p-cimeno)rutênio(II)	<i>[RuCl₂(p-cimeno)]₂</i>	
Hidróxido de tetrabutilamônio	<i>TBAOH</i>	

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Síntese dos composto <i>tris</i> -heterolépticos através da metodologia de várias etapas.....	90
ANEXO B. Caracterização do precursor dicloro(<i>p</i> -cimeno)rutênio(II) dímero e do ligante ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina.....	93
ANEXO C. Síntese e Caracterização dos Compostos <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ Cl ₂] e <i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂].....	98
ANEXO D. Espectros Eletrônicos (Ensaio de Adsorção).	104
ANEXO E. Espectros Vibracionais (Ensaio de Adsorção).....	109
ANEXO F. Voltamogramas cíclicos.....	115
ANEXO G. Ensaio fotoeletroquímicos preliminares e curvas de corrente-potencial	116

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSCs).....	19
1.2. Corantes Sensibilizadores.....	22
2. OBJETIVOS.....	31
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	32
3.1. Aparelhagens e Técnicas Experimentais.....	32
3.2. Tratamento dos dados.....	37
3.3. Preparação e Purificação dos Compostos.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. Comparação entre as metodologias de síntese.....	44
4.2. Espectros eletrônicos.....	48
4.3. Espectros vibracionais.....	60
4.4. Espectros de Emissão.....	68
4.5. Voltametria Cíclica.....	71
4.6. Modulação das propriedades em função do substituinte.....	74
4.7. Curvas de corrente-potencial.....	76
4.8. Espectros de ação de fotocorrente.....	78
5. CONCLUSÕES.....	81
6. REFERÊNCIAS.....	83
ANEXOS.....	90

1. INTRODUÇÃO

A qualidade da vida humana depende em larga escala da disponibilidade de fontes de energia [1] e atualmente, cerca de 80 % da matriz energética mundial [2] é baseada na utilização de fontes de energia não renováveis e altamente poluentes como gás natural, carvão e petróleo, cuja consequência é um grande aumento anual da poluição e da emissão de gases nocivos para a atmosfera a cada ano [1].

A mudança da matriz energética para maior utilização de fontes renováveis de energia é uma das tendências mundiais que tem crescido consideravelmente [1]. Dentre as alternativas viáveis a que deve ser mais aproveitada é a luz solar, por ser limpa e praticamente inesgotável [3,4]. Com a quantidade de luz solar incidente na superfície terrestre é possível suprir a demanda energética mundial até 2050 cobrindo apenas 0,16% da superfície da Terra com dispositivos capazes de converter luz solar em eletricidade com 10 % de eficiência [1,4].

Esta grande possibilidade de suprir a demanda energética faz com que exista um crescente interesse em estudos de dispositivos capazes de converter a energia solar em eletricidade ou combustíveis [5-8]. Um dispositivo que é especialmente atrativo para esta finalidade são as Células Solares Sensibilizadas por Corantes, (Dye Sensitized Solar Cells) DSSCs, que são dispositivos capazes de captar a maior parte da radiação solar que atinge a superfície terrestre e convertê-la em eletricidade.

1.1. Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSCs)

Células Solares Sensibilizadas por Corantes são dispositivos capazes de converter a luz solar em eletricidade utilizando uma concepção química. O seu funcionamento é baseado na sensibilização de um filme mesoporoso e

nanocristalino de um óxido semicondutor, em geral o TiO_2 , por um corante, capaz de absorver grande parte da radiação visível e injetar elétrons na banda de condução do semicondutor [9].

O efeito de sensibilização é conhecido há muito tempo [10], no entanto o grande avanço na área das DSSCs ocorreu em 1991 quando B. O'Reagan e M. Grätzel introduziram o uso de um filme de TiO_2 mesoporoso e nanocristalino [11]. O uso de um filme de TiO_2 mesoporoso promove um aumento na captação da luz devido à estrutura "esponjosa" do material que proporciona uma enorme área superficial para a adsorção do corante sensibilizador. A estrutura nanocristalina desempenha um importante papel, facilitando a injeção e transporte de elétrons nesses dispositivos [12].

Esses dispositivos apresentam uma série de vantagens, como baixo custo de produção (estima-se que seja menor do que 1 € / W_p), pois os materiais empregados em sua montagem são comuns e baratos e não é necessário nenhum ambiente ou condição especial em sua produção [13]. Outra vantagem são os efeitos estéticos desses dispositivos, que podem ser transparentes e podem ter uma grande variedade de cores, dependendo do corante empregado, e com isso essas células podem substituir, por exemplo, janelas de edifícios.

1.1.1. Montagem e Princípio de Operação das DSSCs

As DSSCs são constituídas por dois eletrodos num arranjo do tipo sanduíche, Figura 1. Um dos eletrodos é formado por um substrato condutor que pode ser um vidro condutor sobre o qual é depositado um filme de semicondutor nanocristalino e mesoporoso, o TiO_2 , que é sensibilizado por um corante, este eletrodo é denominado fotoanodo. O outro eletrodo é constituído por um vidro

condutor recoberto com uma fina camada de catalisador, usualmente a platina, e é denominado contra eletrodo. Entre os dois eletrodos existe uma camada de mediador, o mais comum é o I_3^-/I^- em nitrilas [12].

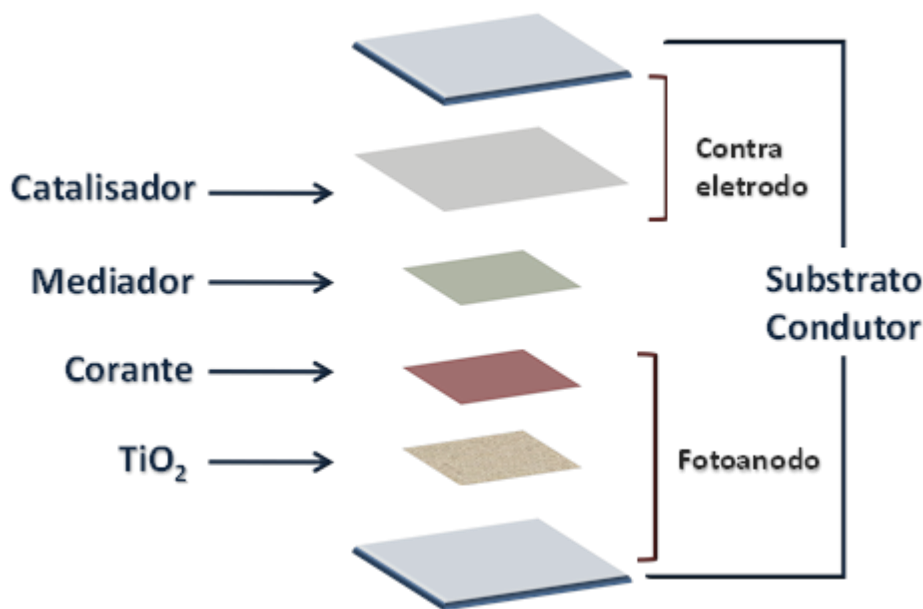


Figura 1. Representação esquemática dos componentes de uma célula solar sensibilizada por corante.

O funcionamento de uma DSSC, esquematizado na Figura 2, inicia-se com a absorção de luz pela espécie sensibilizadora (S) conduzindo-a a um estado energeticamente excitado (S^*) capaz de promover a injeção de elétrons do sensibilizador na banda de condução do semiconductor. Após o processo de injeção de elétrons, o sensibilizador retorna ao estado fundamental na sua forma oxidada (S^+) e é regenerado pelo mediador. O elétron injetado percola pelo filme do semiconductor até atingir o vidro condutor a partir do qual é conduzido ao circuito externo. Para fechar o ciclo e permitir que a célula seja totalmente regenerativa, o elétron proveniente do contra eletrodo reduz o mediador, regenerando-o.

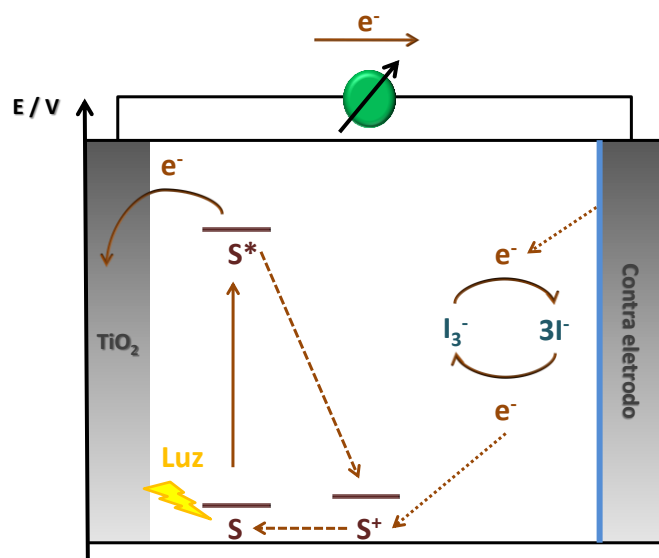


Figura 2. Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma DSSC.

1.2. Corantes Sensibilizadores

Os corantes sensibilizadores são os responsáveis pela captação da luz solar e injeção de elétrons na banda de condução do óxido semiconductor.

Um corante sensibilizador eficiente para as DSSCs deve satisfazer algumas características como, ser capaz de absorver a maior parte da região visível do espectro solar, adsorver quimicamente à superfície do semiconductor, possuir estados excitados com energia suficiente para injetar elétrons na sua banda de condução e potencial redox do estado fundamental adequado para ser regenerado pelo mediador [14].

Os complexos polipiridínicos de rutênio(II) têm potencial aplicação em DSSCs, já que possuem a maioria dessas características tais como a absorvidade molar da ordem de $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em praticamente toda a região visível do espectro; as suas formas reduzida e oxidada não apresentam degradação e podem ter suas propriedades fotoquímica, fotofísica e eletroquímica finamente ajustadas pela utilização de diferentes ligantes [15.16].

As primeiras DSSCs que apresentaram eficiência global de conversão de luz em eletricidade em torno de 10% utilizaram o composto *cis*-di(isotiocianato)bis-(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)rutênio(II), *N3* [17], e posteriormente o composto *mer*-tri(isotiocianato)(ácido-4,4',4''-tricarboxílico-2,2',2''-terpiridina)rutênio(II), *black dye* [18][18], como corantes sensibilizadores, Figura 3.

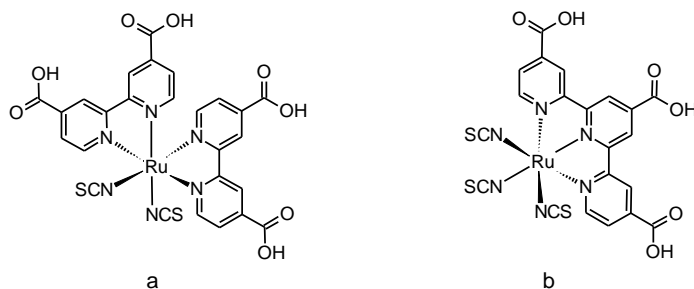


Figura 3. Fórmula estrutural dos sensibilizadores *N3* (a) e *Black dye* (b).

Devido ao desempenho do *N3* e do *Black dye*, eles podem ser empregados como modelos para o desenvolvimento de novos corantes sensibilizadores. Esses corantes são quimicamente ancorados à superfície do TiO_2 através dos grupos carboxílicos do ligante 2,2'-bipiridina ou do 2,2',2''-terpiridina. O ligante ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina tem sido o ligante de ancoramento mais empregado entre os diversos outros ligantes possíveis e é considerado como aquele que melhor desempenha esta função para os sensibilizadores de rutênio(II) [19]. Este ligante permite um excelente acoplamento eletrônico entre as funções de onda do corante no estado excitado e a banda de condução do semicondutor, o que resulta numa transferência eletrônica eficiente entre o corante no estado excitado e os nanocristais de TiO_2 [20].

O grau de protonação dos ácidos carboxílicos do ligante tem grande influência sobre o espectro de absorção e absortividade molar dos compostos, nos máximos de emissão e rendimento quântico de emissão, assim como no tempo de

vida do estado excitado e nas propriedades redox. Essas mudanças influenciam diretamente o desempenho fotovoltaico das células solares sensibilizadas por corante, como é o caso do corante N719, Figura 4, que é o análogo di-desprotonado do corante N3. Como consequência natural desta observação, alguns pesquisadores tem sintetizado compostos usando o ligante dcbH₂ com um ou mais grupos carboxílicos desprotonados [20-27].

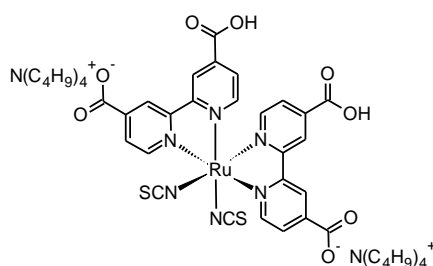


Figura 4. Fórmula estrutural do N719.

No caso do N3, e conseqüentemente do N719, a presença de dois ligantes dcbH₂, faz com que os espectros eletromagnéticos dos compostos apresentem boa sobreposição com a região visível do espectro solar. As bandas de absorção apresentam altas absorvidades molares ($\epsilon \sim 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), típicas de transições de transferência de carga metal-ligante, MLCT, que aumentam a eficiência da captação da luz solar. Além da bipyridina, também há dois ligantes isotiocianato nesses complexos. A presença desses ligantes é valiosa uma vez que eles promovem a estabilização dos orbitais t_{2g} e resulta em uma fina modulação nos níveis de energia do complexo [28].

1.2.1. Compostos *tris*-heterolépticos de Rutênio(II)

Devido aos resultados obtidos com o corante N3, este se tornou um paradigma na área de células solares sensibilizadas por corantes. O conhecimento

das propriedades do N3 pode ser usado para o desenvolvimento de diversos novos complexos que superem o desempenho apresentado pelo corante, mantendo a alta absorvidade molar na região do visível e infravermelho próximo [29] e estabilidade térmica [30].

Sendo assim, a busca por corantes de rutênio(II) que apresentem altas eficiências tem sido focada no aumento da capacidade do corante em absorver luz, através do deslocamento batocrômico do perfil de absorção da radiação pelo complexo e do aumento de sua absorvidade molar [31,32]. Essa característica permite alta eficiência de captação de luz e também a redução da espessura do filme de semicondutor, o que diminui as perdas por transporte de elétrons no ambiente nanoporoso e conseqüentemente desempenhos melhores são observados [33,34].

Sendo assim, uma nova área de desenvolvimento de corantes para DSSCs é a preparação de compostos *tris*-heterolépticos que se assemelham N3 [35,36], onde um dos ligantes $dcbH_2$ é substituído por outro ligante de cadeia π -conjugada mais extensa, dando origem a compostos descritos pela fórmula geral $cis-[Ru(dcbH_2)(L)(NCS)_2]$, Figura 5. Existem diversas classes de compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) descritos por esta fórmula geral, uma vez que cada novo ligante **L** e seus derivados podem ser descritos como uma nova classe.

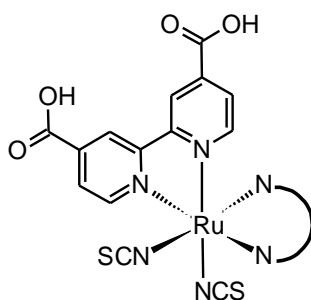


Figura 5. Fórmula estrutural geral dos compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) usados em DSSCs do tipo $cis-[Ru(dcbH_2)(L)(NCS)_2]$.

Tal como para o N3, a bipyridina carboxilada do complexo é a responsável pela adsorção química do corante ao semicondutor e pelo bom acoplamento eletrônico entre corante e semicondutor, promovendo a injeção eficiente de elétrons. O ligante isotiocianato tem o papel de estabilizar o complexo após a injeção do elétron na banda de condução do semicondutor [28]. Já a função do terceiro ligante é modificar outras propriedades do sensibilizador, como absorvidade molar e captação da luz na região visível e infravermelho próximo, buscando o aumento da eficiência [37].

Apesar de provocar um aumento da absorvidade molar, o tamanho da molécula tem uma grande influência sobre o modo de adsorção do corante ao filme [21][21]. Uma molécula muito grande pode provocar um problema de solubilidade, que não só é um ponto crucial para a preparação do corante, sua purificação, e caracterização, como também é um fator crucial para o desempenho fotovoltaico da DSSC [38]. A diminuição da solubilidade do corante provoca um aumento da formação de agregados sobre a superfície do TiO_2 , o que favorece o processo de recombinação [39].

Um aumento exagerado da extensão da cadeia conjugada do ligante faz com que a energia do orbital π do ligante auxiliar aumente até o ponto que este orbital passa a participar significativamente do HOMO do complexo. Dessa forma há uma diminuição da absorvidade molar e a consequente diminuição da eficiência da DSSC [31]. Por fim, a recombinação parece ser facilitada pelo recobrimento esparsos da superfície do TiO_2 , devido ao aumento do volume da molécula [40]. Nota-se portanto que é necessário balancear o uso de ligantes com cadeia π -conjugada extensa e o tamanho molecular com o objetivo de evitar os problemas descritos.

A área dos corantes *tris*-heterolépticos tem sido dominada pela utilização de derivados da 2,2'-bipiridina como ligantes auxiliares, esses compostos podem ser subdivididos em três principais subclasses: compostos anfífilos, *donnor-antenna*, e a classe dos tiofenos.

Os compostos anfífilos surgiram com o intuito de contornar o problema da instabilidade térmica dos compostos N3 e Black dye. O primeiro corante desta classe foi o Z907 (*cis*-di(isotiocianato)(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)(4,4'-dinoil-2,2'-bipiridina)rutênio(II)), Figura 6 [30], que apresenta alta estabilidade térmica, porém baixa absorvidade molar em comparação aos corantes de referência. Subsequentemente diversos grupos seguiram essa ideia dando origem a diversos outros compostos desta classe com absorvidades molares mais elevadas [14,30,39,41,42]. Apesar dos esforços nessa área, os corantes dessa classe exibem parâmetros fotoeletroquímicos menores que os observados para o N3, sendo que a maior eficiência atingida por DSSCs sensibilizadas por esses corantes foi de 8,6 % [14].

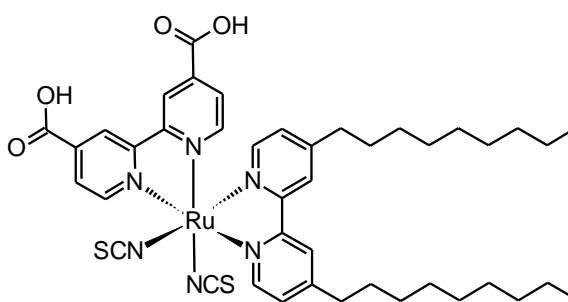


Figura 6. Fórmula estrutural do composto Z907 (*cis*-di(isotiocianato)(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)(4,4'-dinoil-2,2'-bipiridina)rutênio(II)).

A classe dos corantes denominada *donor-antenna* [29,33,34,42], incorporam em seus ligantes auxiliares cadeias conjugadas muito extensas, através de uma grande quantidade de grupos aromáticos. Essa classe de compostos exibem

absortividades molares superiores ao N3. O emprego de cadeias π -conjugadas extensas direciona a injeção de elétrons no estado excitado resultando num aumento da corrente de curto-circuito [32].

Os substituintes tiofeno nos ligantes 2,2'-bipiridina, exibem um comportamento similar à classe dos *donor-antenna* com relação à captação da luz, e exibem altas absortividades molares. O primeiro composto dessa classe a ser divulgado foi o C101 (*cis*-di(isotiocianato)(ácido-4-carboxílico-4'-carboxilato)(4,4'-bis-(5-hexiltiofen-2-il)-2,2'-bipiridina)rutênio(II)) [23], que exhibe eficiência de 11,3-11,5%, seguido pelo CYC-B1 (*cis*-di(isotiocianato)(ácido-4,4'-dicarboxílico)(4,4'-dioctil-bitienil)-2,2'-bipiridina)rutênio(II)) [19], Figura 7. Diversos outros compostos baseados em substituintes tiofeno surgiram em seguida [19,20,23-25,34,38,40,43,44], e apresentaram bons resultados.

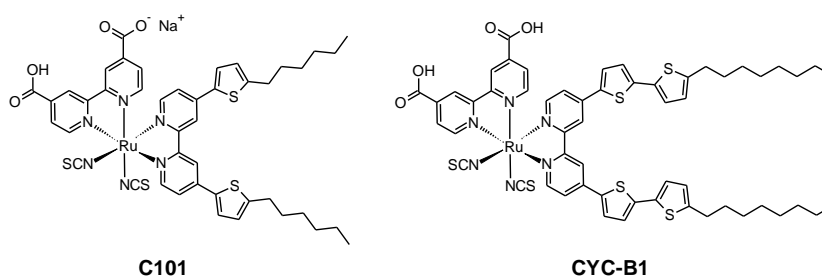


Figura 7. Fórmulas estruturais dos compostos C101 (*cis*-di(isotiocianato)(ácido-4-carboxílico-4'-carboxilato)(4,4'-bis-(5-hexiltiofen-2-il)-2,2'-bipiridina)rutênio(II)) e CYC-B1 (*cis*-di(tiocianato)(ácido-4,4'-dicarboxílico)(4,4'-dioctil-bitienil)-2,2'-bipiridina)rutênio(II))

Além dos derivados do ligante 2,2'-bipiridina, os derivados do ligante 1,10-fenantrolina também tem ganhado atenção na área dos complexos *tris*-heterolépticos do tipo *cis*-[Ru(dcbH₂)(L)(NCS)₂] [27,35,45]. A 1,10-fenantrolina é similar ao ligante 2,2'-bipiridina com a vantagem de possuir estrutura π -conjugada

mais extensa o que a confere um grande potencial para serem aplicadas como ligantes auxiliares [46].

1.2.1.1. Metodologias de Síntese dos Compostos *tris*-heterolépticos de Rutênio(II)

Compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) foram preparados inicialmente para investigar processos de transferência eletrônica intramolecular, no qual foi preparado um composto com um ligante doador de elétrons, um aceptor e um outro ligante responsável pelo aumento da absorvidade molar do composto [47]. A rota sintética proposta inicialmente parte do precursor $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2]_n$ seguido da adição de dos ligantes desejados.

Recentemente, os trabalhos sobre a preparação de compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) para serem utilizados em células solares tem apresentado basicamente duas estratégias de síntese. O primeiro método consiste em três etapas de síntese onde cada um dos ligantes é adicionado em uma etapa sintética distinta [46]. O primeiro ligante introduzido é aquele que possui a cadeia π -conjugada extensa, por exemplo, a 1,10-fenantrolina, seguido pela adição do ligante que possui o grupo de ancoramento, dcbH_2 , e por último adiciona-se o ligante isotiocianato. Após cada etapa o produto obtido é purificado através da recristalização ou separação em coluna cromatográfica. Os precursores de rutênio mais usuais são o $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$, obtido a partir da reação entre o composto RuCl_3 e DMSO [38,46] e o $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ obtido através da reação do RuCl_3 com ácido fórmico [14,48].

O segundo método é denominado *one pot synthesis* e utiliza o $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$, Figura 8, como reagente de partida. Neste caso os ligantes são

adicionados sequencialmente ao frasco de reação, na mesma ordem de adição que adotada na metodologia anterior. A purificação do composto é realizada somente após a última etapa de reação [45,34].

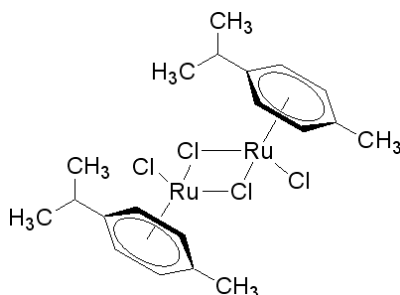


Figura 8. Fórmula estrutural do composto $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$.

A Figura 9 resume os tipos de metodologias adotadas na síntese dos compostos *tris*-heterolêpticos de rutênio(II).

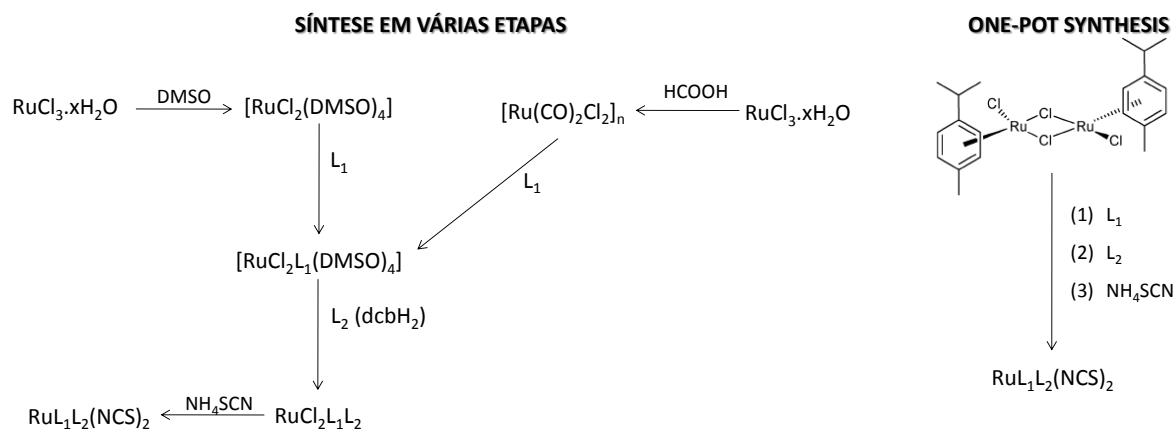


Figura 9. Métodos comuns de síntese de compostos *tris*-heterolêpticos de Ru(II).

O presente trabalho insere-se neste contexto, apresentando a síntese e caracterização de novos compostos *tri*-heterolêpticos de rutênio(II), bem como para comparar as rotas sintéticas e avaliar o desempenho dos mesmos como corantes sensibilizadores em DSSCs.

2. OBJETIVOS

Sintetizar, purificar e caracterizar alguns compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II) do tipo *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)X₂], em que L = 1,10-fenantrolina, 4,7- difenil-1,10-fenantrolina, 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina ou 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina, dcbH₂= ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e X = Cl⁻ ou NCS⁻.

Investigar o efeito dos ligantes derivados da fenantrolina nas propriedades fotoquímica e fotofísica dos compostos preparados.

Avaliar o desempenho desses compostos de coordenação como sensibilizadores de semicondutores.

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 Cary 50 Scan (Varian). O equipamento utiliza uma lâmpada de xenônio como fonte de radiação e realiza varreduras de 190 a 1100 nm. A velocidade de varredura pode ser ajustada entre 0,01 a 24.000 nm min⁻¹, sendo que a velocidade utilizada nos experimentos foi de 4800 nm min⁻¹. Os espectros foram obtidos em cubetas de quartzo fundido de caminho óptico de 1,000 cm. As medidas com fotoanodos sensibilizados por corantes foram feitas posicionando as amostras diretamente no feixe de luz.

3.1.3. Espectros Vibracionais

Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrômetro Varian 670 IR, utilizando o detector MCT (Mercúrio-Cádmio-Telúrio HgCdTe). As medidas dos compostos sólidos foram realizadas acoplando-se um acessório para ATR (Reflexão Total Atenuada) modelo Miraclen (Pike) no compartimento de amostra. Este

acessório utiliza cristal de diamante e permite leituras de 6000 a 600 cm^{-1} . Os compostos sólidos foram macerados até que fossem reduzidos a um pó finamente dividido, e os espectros foram registrados de 4000 a 600 cm^{-1} . Os espectros vibracionais dos filmes de TiO_2 sensibilizados pelos corantes foram obtidos acoplado-se um acessório de reflectância especular 30 Spec da PIKE no compartimento da amostra, e foram registrados de 4000 a 600 cm^{-1} .

3.1.4. Espectros de Emissão

Os espectros de emissão foram obtidos no espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian em cubetas de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico, com velocidade de varredura de 600 nm min^{-1} . Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente em metanol livre de oxigênio. Os compostos foram convertidos para a forma de seu sal de tetrabutylamônio para facilitar a solubilização

3.1.5. Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato μ autolab modelo micro chemie (Autolab). Utilizou-se como eletrólito de suporte uma solução contendo 0,1 mol L^{-1} de perclorato de tetrabutylamônio (Merck) em acetonitrila (Grau HPLC Merck). Como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo (área = $5,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$), um eletrodo de platina como auxiliar e um fio de prata como eletrodo de referência (Ag/Ag^+). Em todos os experimentos foi utilizado ferroceno como referência interna, mantendo-se sua concentração em 1 mmol L^{-1} . As concentrações das soluções dos complexos foram mantidas em 1 mmol L^{-1} , e as soluções analisadas foram borbulhadas com argônio por 10 minutos

antes de realizar a medida. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

3.1.6. Substratos condutores

Os substratos condutores utilizados foram vidros recobertos com óxido de estanho dopado com fluoreto, FTO, (Pilkington TEC - 15). Os substratos possuem resistência de folha de $15 \Omega \square^{-1}$ e transmitância em torno de 80% na região visível.

3.1.7. Preparação de TiO_2 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.

3.1.8. Sinterização

Para a sinterização dos filmes de TiO_2 e preparação dos contraeletrodos foi utilizada uma mufla da EDG Instruments, modelo EDG 3P-S, que pode atingir até 1200°C e permite a programação da velocidade de aquecimento para até $30^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.1.9. Preparação dos fotoanodos

Os fotoanodos foram preparados pela técnica de “painting”, e delimitando-se uma faixa de 0,5 cm em um substrato condutor sobre o qual foi depositada a camada de suspensão coloidal de TiO₂. Após secagem, o substrato recoberto com a camada de TiO₂ foi colocado na mufla e aquecido a 450 °C por 30 minutos. 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 contraeletrodos

Os contraeletrodos foram preparados com o depósito de uma solução 10 mmol L⁻¹ de ácido hexacloroplatínico (Aldrich) em álcool isopropílico (Synth) na superfície condutora do FTO. O substrato assim recoberto foi colocado em uma mufla e aquecido a 350 °C por 15 minutos.

3.1.11. Mediador

A solução mediadora de iodo/iodeto foi preparada em um balão de 25 mL dissolvendo-se 0,19 g (0,75 mmol) de iodo (Aldrich) e 1,0g (7,5 mmol) de iodeto de lítio (Merck) em uma mistura de acetonitrila (Merck) e 3-metil-2-oxazolidinona (Aldrich) (90/10).

3.1.12. Preparação de células solares sensibilizadas por corante

As células solares sensibilizadas por corantes foram montadas em um arranjo do tipo sanduíche, Figura 10 [49]. O fotoanodo e o contra-eletrodo são separados por um espaçador. Entre os dois eletrodos é colocado o mediador que é

responsável pela regeneração do corante oxidado e também pelo fechamento do circuito elétrico.

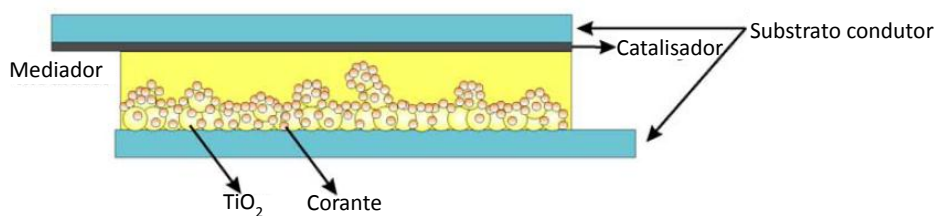


Figura 10. Representação esquemática de uma DSSC.

3.1.13. Fonte de irradiação utilizada nas curvas de corrente-potencial

Empregou-se um simulador solar da Oriel/Newport, modelo 91160, constituído por uma lâmpada de Xe de 300 W, modelo 6258, alimentada por uma fonte modelo 69911 (Oriel/Newport), equipado com filtros ópticos que permitem simular a irradiação solar direta após atravessar uma massa de ar, AM (*Air Mass*), equivalente a uma vez e meia a espessura da atmosfera, resultando no espectro A.M. 1,5 direto. O feixe incidente pode ser interrompido por um obturador acoplado ao simulador e a intensidade da radiação é determinada por um medidor de potência, modelo 70260 (Oriel), conectado a um sensor de intensidade luminosa, modelo 70268 (Oriel), posicionado no mesmo local em que é colocada a amostra.

3.1.14. Curvas corrente-potencial (I x V)

As curvas de corrente *versus* potencial foram obtidas com um potenciostato/galvanostato 273A (EG&G Princeton Applied Research). Para a determinação das curvas corrente-potencial, os contatos do eletrodo de referência e do contra-eletrodo do galvanostato/potenciostato foram conectados ao fotoanodo de uma célula solar sensibilizado por corante, enquanto os contatos do eletrodo de

trabalho e do sensor do instrumento foram ligados ao contra-eletrodo da mesma célula. A célula solar foi iluminada pela fonte descrita no item 3.1.13 e foram realizadas varreduras ($\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$) variando-se o potencial de zero até cerca de 30 mV a mais que o determinado para o potencial de circuito aberto das medidas preliminares. As medidas foram realizadas em quintuplicada para garantir a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

3.1.15. Espectros de ação de fotocorrente

Os espectros de ação de fotocorrente foram obtidos em um sistema da Oriel constituído por uma lâmpada de xenônio (400 W), alimentada por uma fonte, modelo 68820 (Oriel). O feixe colimado de luz policromática é decomposto em um monocromador do tipo Czerny-Tuner, equipado com uma rede de difração de 1800 linhas. mm^{-1} (Oriel). A intensidade da luz quase-monocromática foi determinada por um medidor de potência, modelo 70260 (Oriel), conectado a um sensor de intensidade luminosa, modelo 70261 (Oriel), que foi posicionado perpendicularmente à saída do feixe de luz. As medidas foram realizadas em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Realizaram-se as medidas posicionando-se as células solares sensibilizadas por corantes perpendicularmente ao feixe de luz e as suas correntes de curto-circuito foram registradas para cada comprimento de onda.

3.2. Tratamento dos dados

3.2.1. Voltametria cíclica

Os valores de potencial de pico anódico (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}) foram obtidos pela análise direta dos voltamogramas obtidos e o valor do

potencial de meia onda ($E_{1/2}$) foi obtido à altura de 84 % da linha traçada para determinar o potencial de pico anódico, como é mostrado na Figura 11.

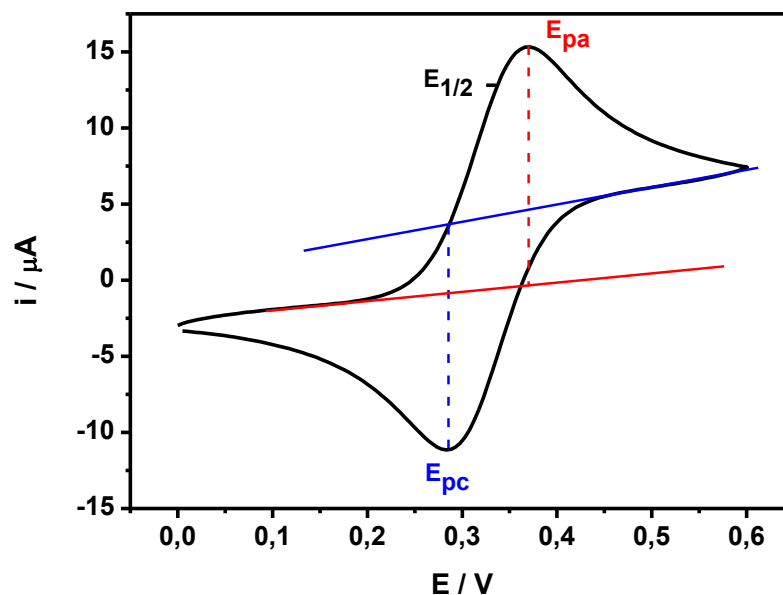


Figura 11. Voltamograma cíclico para um processo reversível; E_{pa} : potencial do pico anódico, E_{pc} : potencial de pico catódico, $E_{1/2}$: potencial de meia onda.

O potencial de oxidação do estado excitado foi calculado de acordo com a equação abaixo [27].

$$E(S^+/S^*) = E_{1/2}(S^+/S) - E(0-0)$$

Onde $E_{1/2}(S^+/S)$ é o potencial de oxidação do estado fundamental e $E(0-0)$ é o valor da energia de gap que foi determinados através dos espectros de emissão e excitação.

3.2.2. Curvas corrente-potencial (I x V)

Os valores de corrente de curto-circuito, J_{SC} , e tensão de circuito aberto, V_{OC} , são obtidos diretamente dos perfis de corrente-potencial no ponto em que a

curva intercepta os eixos de tensão e corrente, respectivamente, como representado na Figura 12.

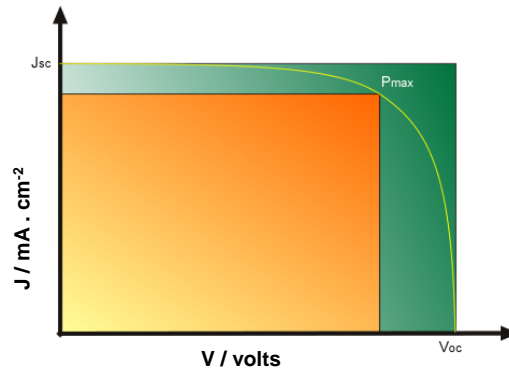


Figura 12. Representação de uma curva corrente-potencial e os pontos onde são obtidos os parâmetros fotoeletroquímicos.

O valor da potência é obtido pela multiplicação dos valores de corrente e tensão para cada ponto da curva. O valor máximo dessa multiplicação é denominado potência máxima, P_{MAX} . O fator de preenchimento, ff (*fill factor*), é determinado pela equação abaixo.

$$ff = \frac{P_{MAX}}{J_{SC} V_{OC}}$$

Em que:

- ff Fator de preenchimento, *fill factor*;
- P_{MAX} Potência máxima ($mW \text{ cm}^{-2}$);
- J_{SC} Corrente de curto-circuito ($mA \text{ cm}^{-2}$);
- V_{OC} Potencial de circuito aberto (V).

A eficiência global das células foi obtida através da equação abaixo.

$$\eta_{Global} = \frac{J_{SC} V_{OC} ff}{P_{irr}}$$

Em que:

- P_{irr} Potência irradiada ($mW \text{ cm}^{-2}$).

3.2.3. Espectros de ação de fotocorrente

A eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente, IPCE (Incident Photon to Current Efficiency), é dada pela equação abaixo.

$$IPCE(\lambda) = \frac{J_{sc}}{P_{irr}} \frac{hc}{e\lambda}$$

Em que:

J_{sc}	Fotocorrente de curto-circuito gerada ($A\ m^{-2}$);
h	Constante de Planck ($J\ s$);
c	Velocidade da luz ($m\ s^{-1}$);
λ	Comprimento de onda de irradiação (nm);
P_{irr}	Potência da luz incidente ($W\ m^{-2}$);
e	Carga elementar (C).

A equação pode ser rearranjada substituindo-se as constantes h , c e e pelos seus valores numéricos, resultando na equação abaixo.

$$IPCE\%(\lambda) = \left(1239,8 \frac{J_{sc} (mA\ cm^{-2})}{P_{irr} (mW\ cm^{-2}) \lambda(nm)} \right) 100$$

O espectro de ação de fotocorrente é obtido usando o valor de IPCE em função do comprimento de onda.

3.3. Preparação e Purificação dos Compostos

3.3.1. Síntese dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)Cl₂], L= phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen pela metodologia *one pot*.

Os compostos foram sintetizados com pequenas modificações nos procedimentos descritos na literatura [27,45].

Em 50 mL de N,N'-dimetilformamida (Synth) dissolveu-se 0,20 g (0,33 mmol) [Ru(p-cimeno)Cl₂]₂ (Aldrich) e adicionou-se 0,14 g (0,67 mmol) de 1,10-fenantrolina (Synth). A mistura reacional foi mantida sob agitação a 80°C por 2 horas sob atmosfera inerte. A esta solução adicionou-se 0,13 g (0,67 mmol) de ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e aumentou-se a temperatura para 160°C por 4 horas, mantendo-se a mistura sob agitação e atmosfera inerte. Todo o processo da reação foi acompanhado por cromatografia de camada delgada e espectros eletrônicos. A solução foi filtrada e o filtrado evaporado até quase securo, ao qual adicionou-se 100 mL de HCl 2 mol L⁻¹ e filtrou-se. O sólido resultante foi seco com éter etílico (Synth) e seco em um dessecador sob vácuo e sílica, resultando em 0,22 g do composto que corresponde a um rendimento de 56%.

Os compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂], *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] foram sintetizados seguindo o mesmo procedimento. As quantidades dos reagentes utilizados para cada síntese e os rendimentos das reações estão na Tabela 1.

Tabela 1. Quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)Cl₂], L= Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen e rendimentos das reações.

COMPOSTO <i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)Cl ₂]	L		
	Ph ₂ -phen	cbz ₂ -phen*	Cl ₂ -phen
V _{DMF} / mL	50	15	30
m _{[Ru(p-cimeno)Cl₂]₂} / g (n / mmol)	0,20 (0,33)	0,05 (0,08)	0,12 (0,20)
m _{Ligante} / g (n / mmol)	0,22 (0,67)	0,09 (0,18)*	0,11(0,40)
m _{dcbH₂} / g (n / mmol)	0,16 (0,65)	0,04 (0,18)	0,10 (0,40)
V _{HCl} / mL	200	70	150
MASSA OBTIDA / g	0,43	0,14	0,25
RENDIMENTO	87 %	85%	94%

*Ligante fornecido pelo Prof. Dr. Kleber T. Oliveira, UFSCar.

3.3.2. Síntese dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂], L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen pela metodologia *one pot*.

Os compostos foram sintetizados com pequenas modificações nos procedimentos descritos na literatura [27,45].

Em 65 mL de N,N'-dimetilformamida (Synth) dissolveu-se 0,25 g (0,40 mmol) [Ru(p-cimeno)Cl₂]₂ (Aldrich) e adicionou-se 0,16 g (0,83 mmol) de 1,10-fenantrolina. A mistura reacional foi mantida sob agitação a 80°C por 2 horas sob atmosfera inerte. A esta mesma solução adicionou-se 0,20 g (0,83 mmol) de ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e aumentou-se a temperatura para 160°C por 4 horas, mantendo-se a mistura sob agitação e atmosfera inerte. Por último, adicionou-se 0,20 g (2,50 mmol) de NaSCN,(Merck) à mistura que foi mantida a 140 °C por mais 5 horas sob agitação e atmosfera inerte. Todo o processo foi acompanhado por cromatografia de camada delgada e espectros eletrônicos. A solução foi filtrada e o filtrado evaporado até quase secura. À esta mistura foi adicionado 100 mL de água desionizada e filtrou-se. O sólido resultante foi seco com éter etílico (Synth) e seco em um dessecador sob vácuo e sílica, resultando em 0,29 g do composto que corresponde a um rendimento de 55%.

Os compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] foram sintetizados seguindo o mesmo procedimento. As quantidades dos reagentes utilizados para cada síntese e os rendimentos das reações estão na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses dos compostos cis -[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂], L= Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen e rendimentos das reações.

COMPOSTO cis -[Ru(L)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	L		
	Ph ₂ -phen	cbz ₂ -phen*	Cl ₂ -phen
V _{DMF} / mL	65	25	70
m _{[Ru(p-cimeno)Cl₂]₂} / g (n / mmol)	0,10 (0,16)	0,04 (0,06)	0,19 (0,3)
M _{Ligante} / g (n / mmol)	0,11 (0,33)	0,07 (0,13)	0,15 (0,60)
m _{dcbH₂} / g (n / mmol)	0,08 (0,36)	0,03 (0,13)	0,15 (0,60)
m _{NaSCN} / g (n / mmol)	0,16 (2,2)	0,07 (0,80)	0,10 (1,2)
MASSA obtida / g	0,23	0,115	0,40
RENDIMENTO	87 %	83%	96%

*Ligante fornecido pelo Prof. Dr. Kleber T. Oliveira, UFSCar.

3.3.3. Preparação dos compostos TBA₂ cis -[Ru(L)(dcb)X₂], L= phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen e X = Cl⁻, NCS⁻.

Os compostos *tris*-heterolépticos sintetizados pela metodologia *one pot* foram convertidos a seus respectivos sais de tetrabutilamônio pela reação entre o complexo e uma solução metanólica de hidróxido de tetrabutilamônio 0,4 mol L⁻¹ (Merck) na proporção 1:2 (TBAOH:H), Figura 13.

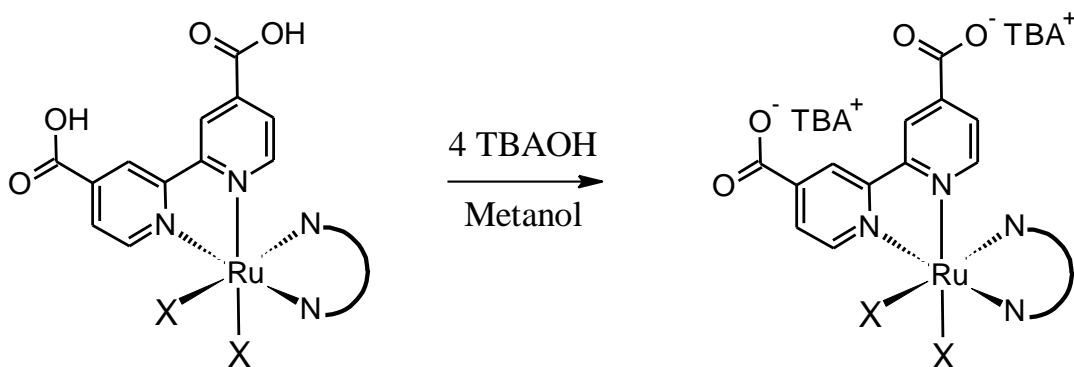


Figura 13. Esquema geral para preparação dos sais de tetrabutilamônio dos compostos *tris*-heterolépticos TBA₂ cis -[Ru(L)(dcb)X₂], L= phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen e X = Cl⁻, NCS⁻.

Esses compostos foram empregados para a verificação da influência do grau de protonação dos ácidos carboxílicos do ligante dcbH₂ sobre suas propriedades, e para facilitar sua solubilização.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Comparação entre as metodologias de síntese

Investigaram-se duas rotas sintéticas para a obtenção dos compostos *tris*-heterolépticos de rutênio(II). Inicialmente explorou-se a metodologia em várias etapas de síntese partindo-se da reação do *cis*-[Ru(DMSO)₄Cl₂] com 1,10-fenantrolina para preparar o composto *cis*-[Ru(phen)(DMSO)₂Cl₂]. Este reagiu com o dcbH₂ para formar o *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] que posteriormente é usado na reação com tiocianato para finalmente obter o *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], Figura 14. Os procedimentos experimentais desta rota sintética estão no Anexo A.

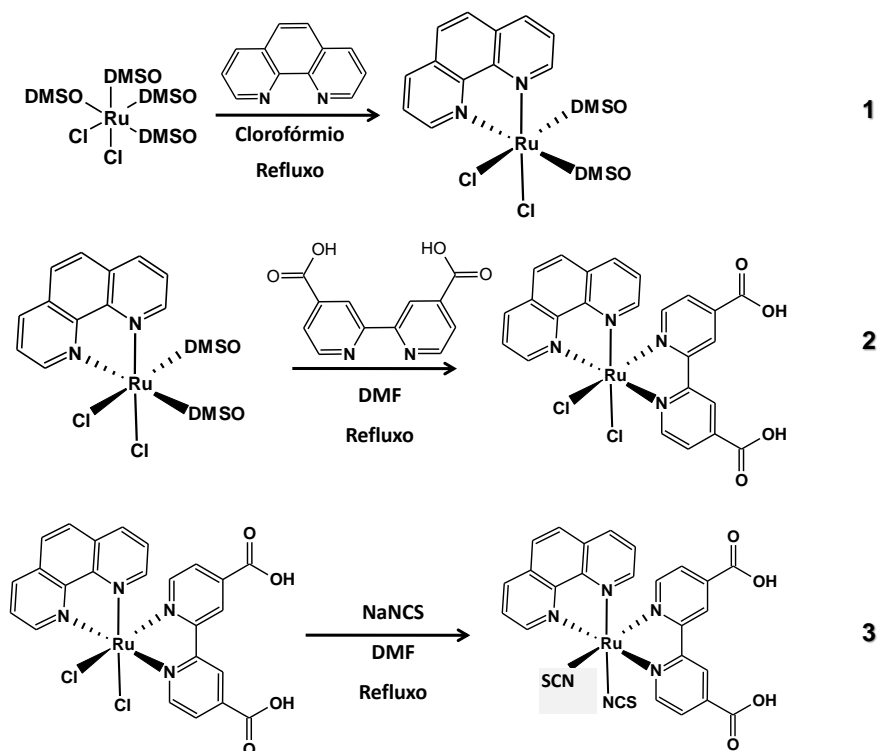


Figura 14. Reações químicas envolvidas em cada uma das etapas de síntese do composto *tris*-heteroléptico [Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂].

A primeira reação desta metodologia é uma etapa crítica da síntese, pois ocorre a formação do produto desejado, *cis*-[Ru(phen)(DMSO)₂Cl₂] e também a

formação dos subprodutos com 1,10-fenantrolina di e tri coordenadas, $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, respectivamente. Segundo a literatura, estes subprodutos podem ser evitados utilizando-se solventes de baixo ponto de ebulição como o clorofórmio [50]. Mesmo utilizando esta condição observou-se grande quantidade dos subprodutos na cromatografia de camada delgada realizada nas três etapas da síntese, apesar de realizar os processos de purificação exaustivamente. A principal técnica usada para tentar isolar os produtos foi coluna cromatográfica, e para isso utilizaram-se diversas condições experimentais buscando uma separação eficiente, mas sem sucesso. Apesar das tentativas de purificação por coluna cromatográfica não terem sido bem sucedidas, elas foram úteis para revelar que a quantidade de subprodutos formados é significativa, identificando-se, com auxílio dos espectros eletrônicos, até dois subprodutos. Como não foi possível obter o produto puro, não é adequado apresentar o rendimento da reação e por isso eles foram omitidos da parte experimental. Pelas mesmas razões as bandas presentes nos espectros eletrônicos também não podem ser atribuídas.

Uma vez que a purificação não foi eficiente na primeira etapa, os subprodutos estão presentes ao realizar a segunda etapa da síntese. Esperava-se que o espectro eletrônico do composto $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ apresentasse duas bandas na região visível atribuídas a transições MLCT [51]. Porém, são observadas bandas com intensidades muito diferentes, sendo que a mais intensa é centrada em 450 nm, mesma região onde se encontra o máximo de absorção do composto $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ indicando que o mesmo não foi removido mesmo após a segunda purificação, os dados de cromatografia de camada delgada também são condizentes com esta observação.

Os espectros eletrônicos normalizados dos produtos das sínteses do *cis*-[Ru(phen)(DMSO)₂Cl₂] e do *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] em N,N'-dimetilformamida bem como o espectro eletrônico do produto da síntese do *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] em solução de NaOH 0,01 mol.L⁻¹, são comparados na Figura 15.

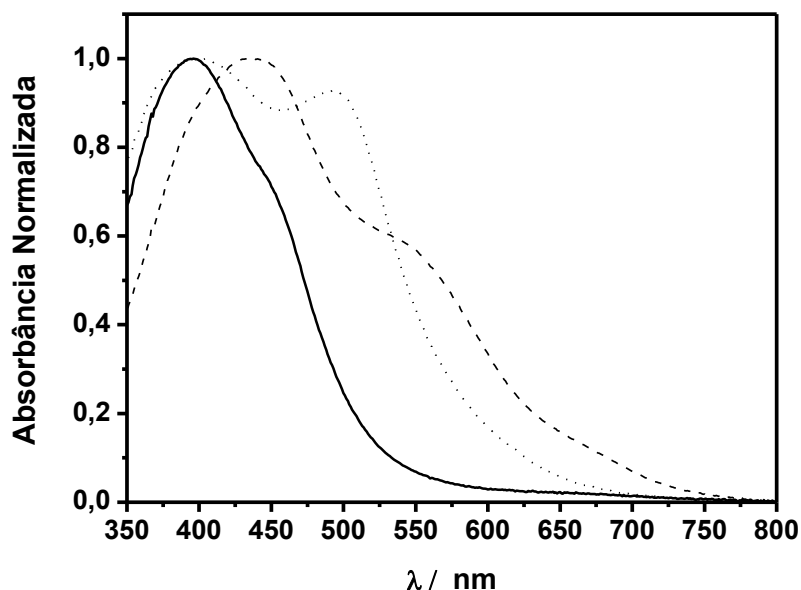


Figura 15. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(phen)(DMSO)₂Cl₂] (—) e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) em N,N'-dimetilformamida e do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (.....) em NaOH 0,01 mol.L⁻¹.

Devido às observações experimentais descritas conclui-se que esta metodologia é muito sensível as condições empregadas na síntese. Um exemplo é que o volume do solvente empregado pode alterar a quantidade de subproduto formado. Apesar das diversas tentativas de purificação realizadas, baseadas em procedimentos descritos na literatura [37,46], esta metodologia mostrou-se pouco eficaz para obter o produto desejado e bem pouco reprodutível.

A segunda metodologia de síntese investigada foi a *one-pot*. Os compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] foram obtidos por esta rota

sintética na qual utiliza-se o composto $[\text{Ru}(\text{p-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ como precursor e todos os reagentes são adicionados sequencialmente ao mesmo balão de reação, Figura 16.

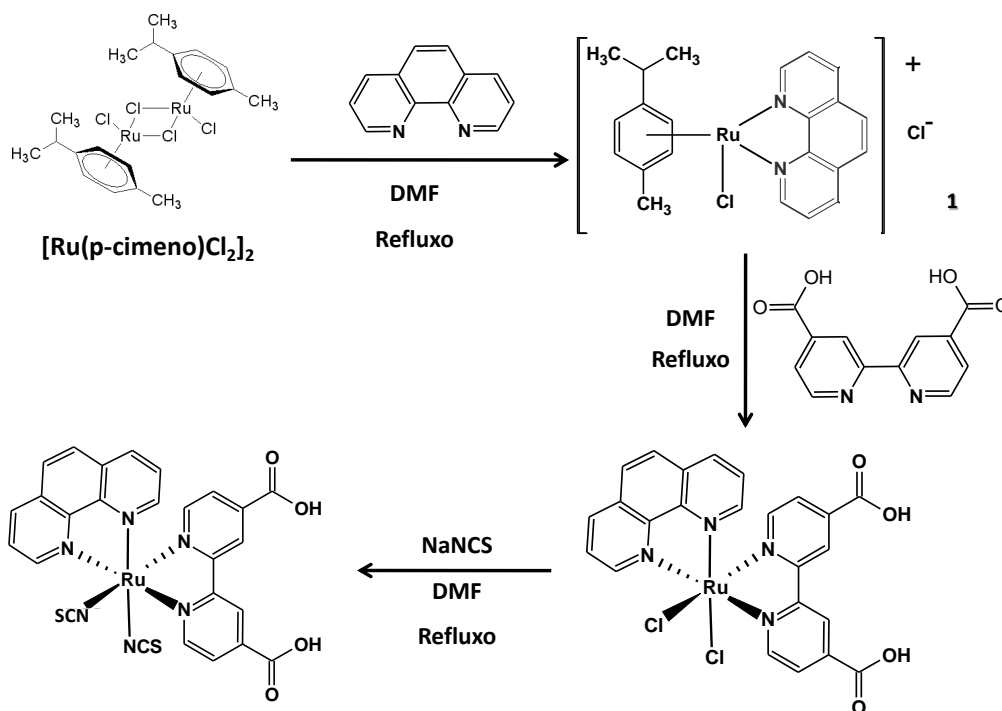


Figura 16. Esquema da síntese dos compostos $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ e $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ através da metodologia *one pot*.

Nesta metodologia os ligantes-ponte cloro, existentes no precursor, são facilmente substituídos pelo primeiro ligante adicionado, ao mesmo tempo que o ligante p-cimeno do precursor atua como um grupo protetor, evitando a formação dos subprodutos $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dcbH}_2)]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{phen}_3)]^{2+}$. A estrutura do produto catiônico da primeira etapa da síntese, **1** favorece a formação do produto *cis* quando o segundo ligante é adicionado e substitui o p-cimeno [14]. Devido a essas características, a síntese do tipo *one pot* mostrou-se muito mais reprodutível ao mesmo tempo em que minimiza a formação de subprodutos, como foi observado através da cromatografia de camada delgada. Desta maneira esta metodologia de síntese é muito mais eficiente que a metodologia de várias etapas.

Assim, a metodologia *one pot* passou a ser utilizada para as sínteses dos compostos *tris*-heterolépticos cis -[Ru(L)(dcbH₂)(X)₂], L = Ph₂-phen, cbz₂-phen, Cl₂-phen e X = Cl⁻ e NCS⁻, Figura 17.

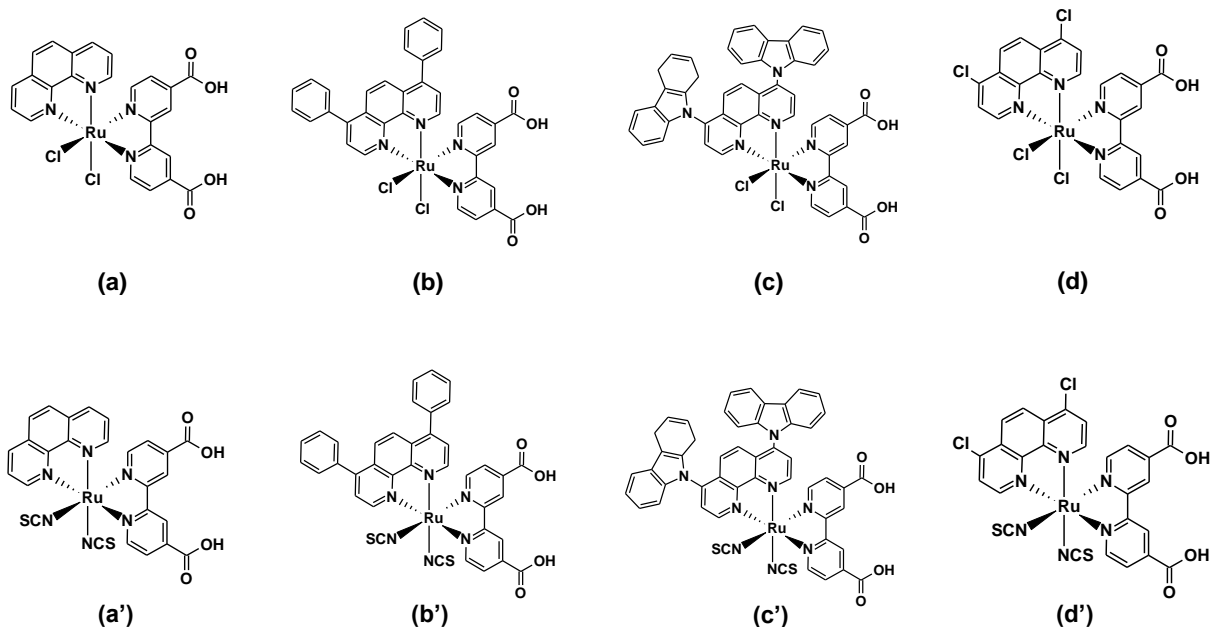


Figura 17. Estruturas dos compostos cis -[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] **(a)**, cis -[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] **(a')**, cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] **(b)**, cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] **(b')**, cis -[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] **(c)**, cis -[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] **(c')**, cis -[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] **(d)** e cis -[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] **(d')**, sintetizados por meio da metodologia *one pot*

4.2. Espectros eletrônicos

4.2.1. 1,10-fenantrolina e seus derivados

Os espectros eletrônicos dos compostos 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina, em etanol e do 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina, obtido em N,N'-dimetilformamida, estão na Figura 18 e as suas principais características espectrais estão na Tabela 3.

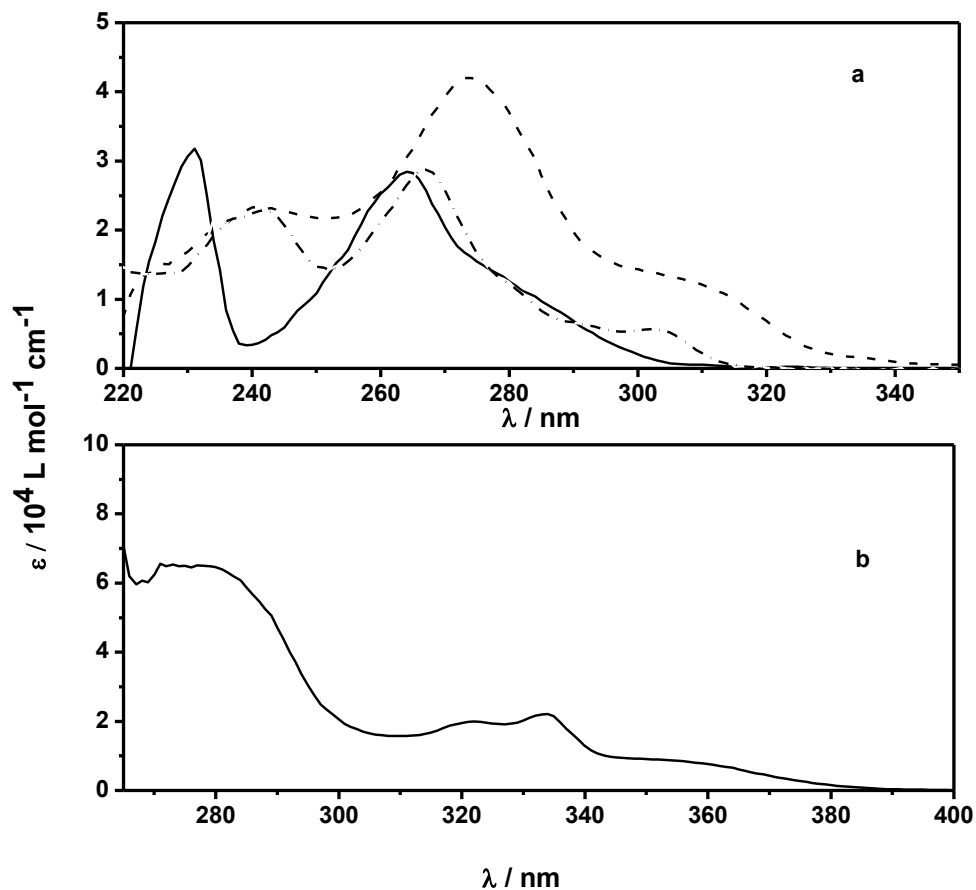


Figura 18. Espectros eletrônicos dos ligantes: **(a)** 1,10-fenantrolina (—), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (- - -), 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina (- · - ·) em etanol e **(b)** 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina em N,N'-dimetilformamida.

Tabela 3. Características espectrais dos compostos, 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina e 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina.

LIGANTE	λ / nm ($\epsilon / 10^4 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	SOLVENTE
1,10-fenantrolina	230 (3,2); 265 (2,8)	Etanol
4,7-difenil-1,10-fenantrolina	240 (2,3); 270 (4,2); 310 _{SH} (1,2)	Etanol
4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina	320 (2,0); 330 (2,2); 350 _{SH} (0,9)	DMF
4,7-dicloro-1,10-fenantrolina	240 (2,3); 267 (2,9); 300 _{SH} (0,6)	Etanol

SH- Ombro

As bandas observadas nos espectros são atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi$ associadas à estrutura da 1,10-fenantrolina [51]. As absorptividades molares observadas são condizentes com essas transições.

No caso dos ligantes Ph₂-phen e cbz₂-phen, os substituintes fenil e carbazol provocam um aumento da cadeia π-conjugada dos ligantes o que resulta em espectros que se estendem à região de menor energia [52-54].

Os substituintes cloro nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina produz um deslocamento do espectro do ligante Cl₂-phen para região de menor energia, em comparação ao do ligante phen [55].

4.2.2. Espectros eletrônicos dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)X₂], L = 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina ou 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina e X = Cl⁻ ou NCS⁻.

4.2.2.1. Características gerais dos espectros eletrônicos.

Os espectros eletrônicos dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)Cl₂], Figura 19, e dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂], Figura 20, L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen, em N,N'-dimetilformamida, apresentam duas bandas com altas absorvidades molares, da ordem de 10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹, que sobrepõem ao espectro solar, e são atribuídas à transições MLCT dπ_{Ru}→π*_{Ligantes polipiridínicos} [51]. Os espectros também apresentam bandas na região do UV, atribuídas as transições π→π* e n→π dos ligantes dcbH₂, phen e seus derivados, que foram omitidas nas Figuras 19 e 20.

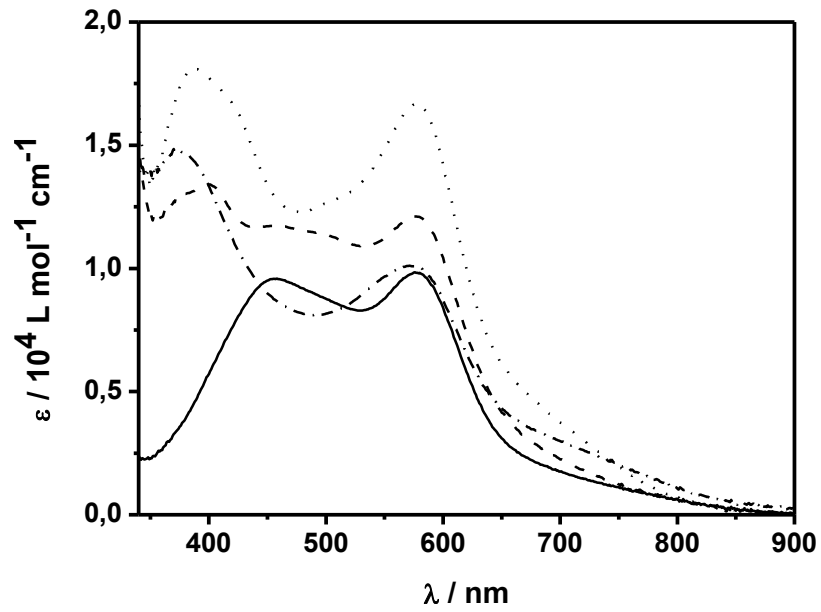


Figura 19. Espectros eletrônicos dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] (—), *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -), *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (·····) e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (- · - · -) em N,N'-dimetilformamida.

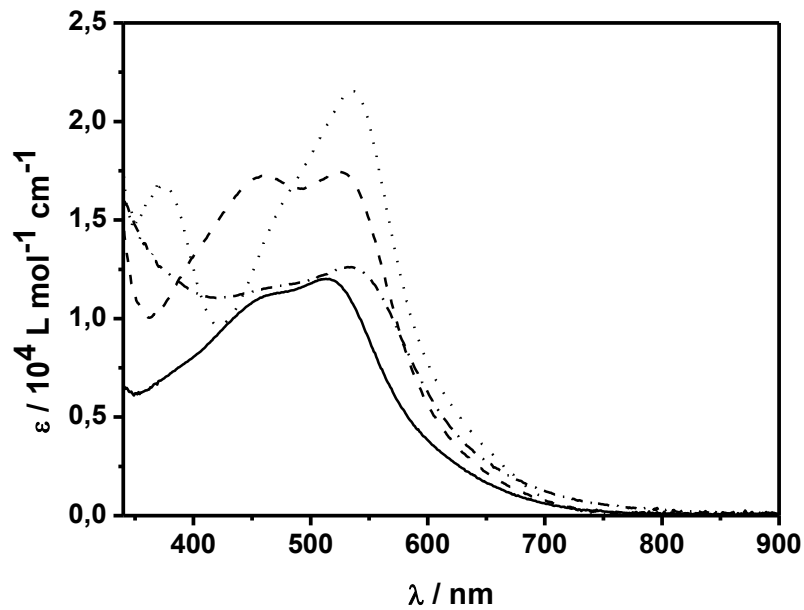


Figura 20. Espectros eletrônicos dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- - -), *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (·····) e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- · - · -) em N,N'-dimetilformamida.

4.2.2.2. Efeito da substituição dos ligantes cloro pelos ligantes isotiocianato

O efeito da substituição do ligante auxiliar cloro (*cis*-[Ru(L)(dcbH₂)Cl₂]) pelo ligante auxiliar isotiocianato (*cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂]), pode ser facilmente notado pelos dados sumarizados na Tabela 4. Nos compostos com o ligante isotiocianato observa-se um aumento das absorvidades molares dos compostos em relação aos compostos análogos com cloro, além de um deslocamento hipsocrômico da banda de menor energia, Figura 21. Essa observação pode ser atribuída ao maior caráter doador de elétrons do ligante cloro em comparação ao ligante isotiocianato [28]. O ligante tiocianato atua como um receptor de elétrons aumentando a separação entre os orbitais dπ_{Ru} e os orbitais π*_{Ligantes polipiridínicos} e como consequência a transição MLCT ocorre em regiões de maior energia em comparação aos compostos do tipo *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)Cl₂], nos quais os ligantes cloro atuam como doadores de elétrons provocando a diminuição da separação entre os orbitais dπ_{Ru} e os orbitais π*_{Ligantes polipiridínicos} e , como consequência, a transição MLCT ocorre em região de menor energia [56].

Tabela 4. Máximos de absorção e absorvidades molares dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)X₂], L= phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen ou Cl₂-phen e X = Cl⁻ ou NCS⁻, em N,N'-dimetilformamida.

COMPOSTO	λ / nm (ε / 10 ⁴ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	455 (1,0); 575 (1,0)
<i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	460 (1,1); 512 (1,2)
<i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	395 (1,3); 577 (1,2)
<i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	460 (1,7); 525 (1,7)
<i>cis</i> -[Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	385 (1,8); 580 (1,7)
<i>cis</i> -[Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	375 (1,7); 537 (2,2)
<i>cis</i> -[Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	375 (1,5); 575 (1,0)
<i>cis</i> -[Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	445 (1,2); 537 (1,2)

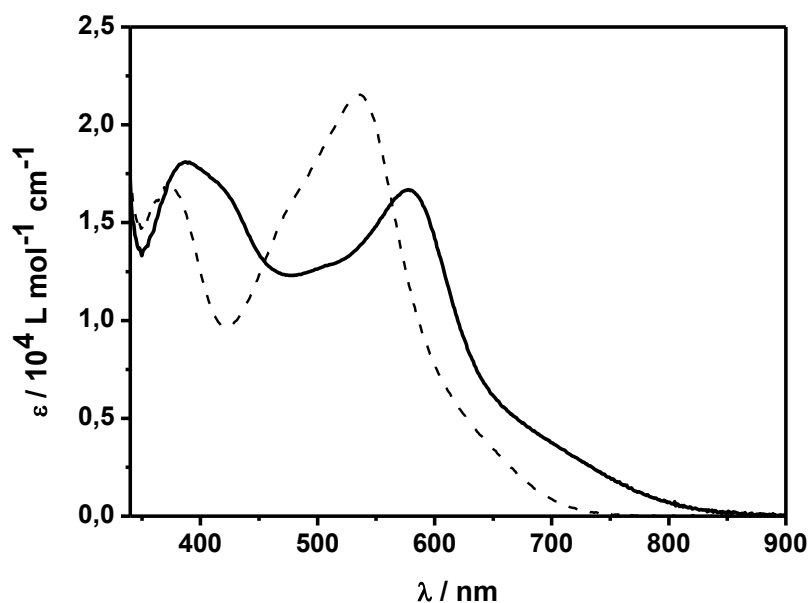


Figura 21. Espectros eletrônicos dos compostos $cis\text{-[Ru(cbz}_2\text{-phen)(dcbH}_2\text{)Cl}_2]$ (—) e $cis\text{-[Ru(cbz}_2\text{-phen)(dcbH}_2\text{)(NCS)}_2]$ (- -) em N,N'-dimetilformamida.

O composto $cis\text{-[Ru(dcbH}_2\text{)}_2\text{Cl}_2]$ foi utilizado como um padrão de comparação para os compostos *tris*-heterolépticos do tipo $cis\text{-[Ru(L)(dcbH}_2\text{)Cl}_2]$ e o composto $cis\text{-[Ru(dcbH}_2\text{)}_2\text{(NCS)}_2]$, N3 serviu como padrão de comparação para os compostos do tipo $cis\text{-[Ru(L)(dcbH}_2\text{)(NCS)}_2]$, a síntese e caracterização destes dois compostos estão no Anexo C.

A comparação dos espectros mostra que os as bandas de máxima absorção na região de menor energia dos compostos do tipo $cis\text{-[Ru(L)(dcbH}_2\text{)Cl}_2]$ apresentam um deslocamento batocrômico em relação ao composto de referência $cis\text{-[Ru(dcbH}_2\text{)}_2\text{Cl}_2]$. As absorvidades molares dos compostos *tris*-heterolépticos são semelhantes ao composto de referência com exceção do composto $cis\text{-[Ru(cbz}_2\text{-phen)(dcbH}_2\text{)Cl}_2]$ que apresenta absorvidade molar muito mais elevada ($1,7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

No caso dos compostos do tipo $cis\text{-[Ru(L)(dcbH}_2\text{)(NCS)}_2]$ a comparação com o composto de referência N3 mostra que a banda de máxima absorção na região de

menor energia sofre um deslocamento hipsocrômico, com exceção do composto $cis-[Ru(cbz_2\text{-phen})(dcbH_2)(NCS)_2]$ que não sofre nenhum deslocamento significativo. Os compostos *tris*-heterolépticos $cis-[Ru(phen)(dcbH_2)(NCS)_2]$ e $cis-[Ru(Cl_2\text{-phen})(dcbH_2)(NCS)_2]$ apresentam absorvidades molares menores do que o composto de referência ($1,2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $1,3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectivamente), enquanto os compostos $cis-[Ru(Ph_2\text{-phen})(dcbH_2)(NCS)_2]$ e $cis-[Ru(cbz_2\text{-phen})(dcbH_2)(NCS)_2]$ apresentam absorvidades molares significativamente maiores ($1,7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $2,2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ respectivamente).

4.2.2.3. Efeito da variação do substituinte do ligante auxiliar

O efeito da variação do substituinte no ligante 1,10-fenantrolina é bastante claro nos espectros, Figuras 19 e 20. As absorvidades molares dos compostos $cis-[Ru(Ph_2\text{-phen})(dcbH_2)X_2]$ e $cis-[Ru(cbz_2\text{-phen})(dcbH_2)X_2]$ são maiores em comparação com os composto $cis-[Ru(phen)(dcbH_2)X_2]$, $X = Cl^-$ ou NCS^- , devido, principalmente, à maior extensão da cadeia π -conjugada dos ligantes $Ph_2\text{-phen}$ e $cbz_2\text{-phen}$ [27,40,52-54]. As absorvidades molares das bandas de menor energia dos compostos $cis-[Ru(Cl_2\text{-phen})(dcbH_2)X_2]$ e $cis-[Ru(phen)(dcbH_2)X_2]$ são semelhantes [55].

Dessa forma, observa-se que a absorvidade molar dos compostos aumenta à medida que é empregado um substituinte com cadeia π -conjugada mais extensa. A extensão da conjugação aumenta na ordem: $phen \approx Cl_2\text{-phen} < Ph_2\text{-phen} < cbz_2\text{-phen}$, que é a mesma ordem observada para o aumento das absorvidades molares dos compostos. A posição da banda de menor energia dos compostos também sofre um pequeno deslocamento em função do substituinte do ligante

1,10-fenantrolina, Figura 22, esse deslocamento também está relacionado com a extensão da conjugação dos substituintes, visto que o aumento da cadeia π -conjugada faz com que o orbital LUMO do ligante fique mais próximo ao orbital HOMO do metal e conseqüentemente é necessário menor energia para promover a transição de elétrons. Sendo assim, é possível obter uma fina modulação dos espectros eletrônicos dos corantes em função do substituinte do ligante 1,10-fenantrolina.

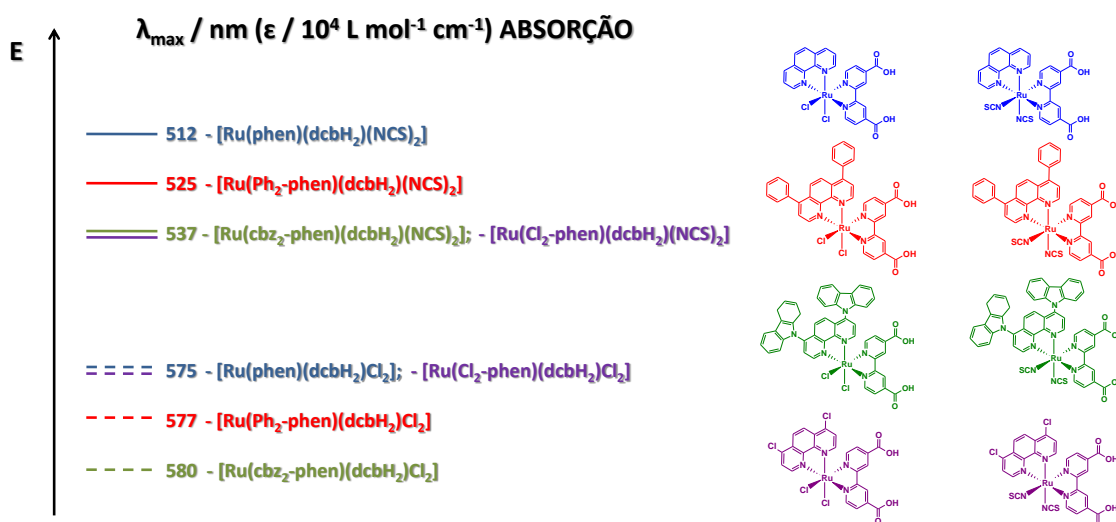


Figura 22. Diagrama simplificado dos comprimentos de onda da banda de menor energia dos espectros eletrônicos dos compostos *tris*-heterolépticos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)X₂], L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen.

4.2.2.4. Efeito da protonação dos grupos carboxílicos do ligante ácido – 4,4'-dicarboxílico – 2,2'-bipiridina

O grau de protonação dos ácidos carboxílicos do ligante dcbH₂ também tem grande influência no espectro eletrônico dos compostos, entre outras propriedades [51]. Para verificar o grau dessa influência foram medidos os espectros eletrônicos dos compostos TBA₂ *cis*-[Ru(L)(dcb)Cl₂], Figura 23, e dos compostos TBA₂ *cis*-[Ru(L)(dcb)(NCS)₂], Figura 24, L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen ou Cl₂-phen,

em metanol. Os máximos de absorção e absorvidades molares destes compostos estão listados na Tabela 5.

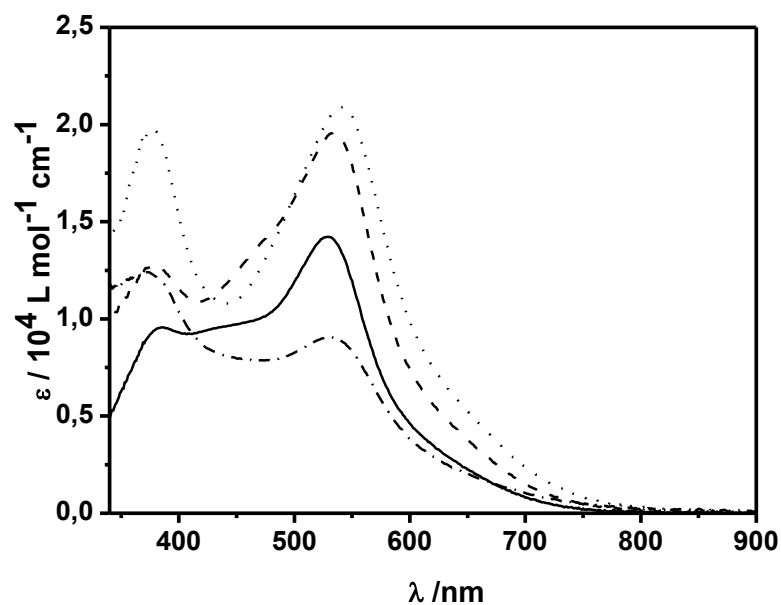


Figura 23. Espectros eletrônicos dos compostos $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (—), $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (- - -), $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (.....) e $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ (- · - ·) em metanol.

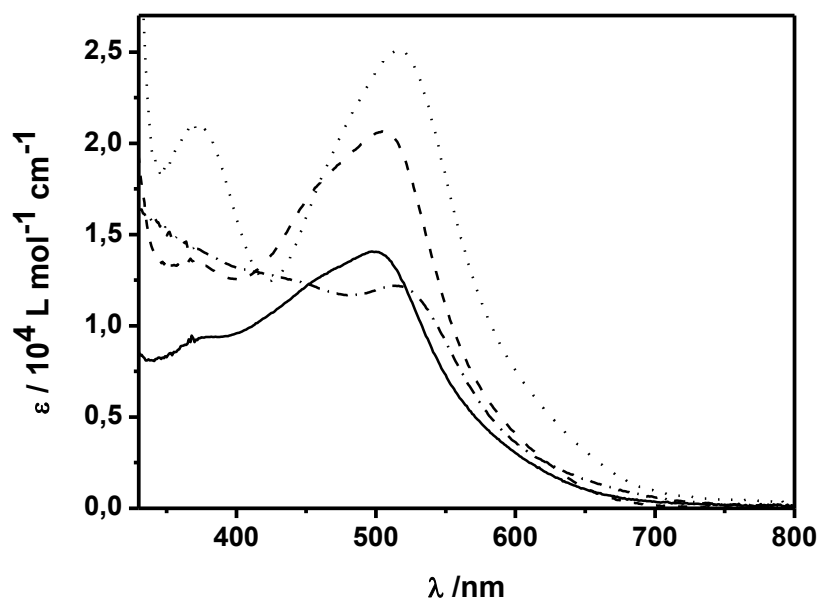


Figura 24. Espectros eletrônicos dos compostos $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (—), $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (- - -), $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (.....) e $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ (- · - ·) em metanol.

Tabela 5. Máximos de absorção e absorvidades molares dos TBA₂ *cis*-[Ru(L)(dcb)X₂] em metanol, L= phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen ou Cl₂-phen e X = Cl⁻ ou NCS⁻.

COMPOSTO	λ / nm (ϵ / 10 ⁴ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(phen)(dcb)Cl ₂]	385 (1,0); 530 (1,4)
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(phen)(dcb) (NCS) ₂]	375 (0,9); 500 (1,4)
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcb)Cl ₂]	380 (1,3); 537 (1,9)
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcb)(NCS) ₂]	365 (1,4); 505 (2,0)
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcb)Cl ₂]	375 (2,0); 540 (2,1)
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcb)(NCS) ₂]	375 (2,1); 517 (2,5)
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcb)Cl ₂]	375 (1,2); 533 (0,9)
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcb)(NCS) ₂]	445 (1,2); 517 (1,2)

Os espectros eletrônicos dos compostos desprotonados (TBA₂ *cis*-[Ru(L)(dcb)X₂]) também possuem duas bandas atribuídas à transição MLCT $d\pi_{Ru} \rightarrow \pi^*_{Ligantes\ polipiridínicos}$. No entanto, apresentam um significativo deslocamento hipsocrômico que é devido a um aumento da energia do LUMO do ligante dcbH₂. Como consequência as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $d\pi \rightarrow \pi^*$ ocorrem em região de maior energia [14].

A comparação dos compostos do tipo TBA₂ *cis*-[Ru(L)(dcb)Cl₂] com o TBA₄ *cis*-[Ru(dcb)₂Cl₂] (ANEXO C) não mostra nenhum deslocamento significativo da banda de máxima absorção na região de menor energia. A absorvidade molar dos compostos TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)Cl₂] e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)Cl₂] são muito maiores quando comparadas com o composto de referência (1,9x10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹ e 2,1x10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹ respectivamente).

Os espectros eletrônicos dos compostos TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)(NCS)₂] e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)(NCS)₂] não apresentam deslocamento significativo em suas bandas de menor energia em comparação ao composto de referência. Já os compostos TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)(NCS)₂] e TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂] apresentam um

deslocamento hipsocrômico em comparação com o N719. As absorvidades molares dos compostos TBA_2 *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂] e TBA_2 *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)(NCS)₂] apresentam absorvidades molares muito maiores do que o composto de referência ($2,0 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e $2,5 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹).

4.2.3. Adsorção sobre filme de TiO₂

A técnica de espectroscopia eletrônica também foi empregada para avaliar a adsorção dos corantes sobre filmes de TiO₂. As principais características espectrais dos compostos protonados e desprotonados tanto em solução (utilizando metanol como solvente), quanto adsorvidos à superfície dos filmes de TiO₂ estão listados na Tabela 6. Dessa forma foi possível observar o deslocamento dos máximos de absorção dos compostos após sensibilizarem os filmes de TiO₂. Os espectros eletrônicos dos filmes sensibilizados estão no Anexo D.

Tabela 6. Máximos de absorção dos compostos *tris*-heterolépticos, protonados e desprotonados, em solução metanólica e adsorvidos em filmes de TiO₂

COMPOSTO	MEIO	λ / nm
<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ Cl ₂]	Solução	390, 540
	TiO ₂	400, 540
TBA ₄ <i>cis</i> - [Ru(dcb) ₂ Cl ₂]	Solução	380; 520
	TiO ₂	—; 520
<i>cis</i> - [Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂]	Solução	377; 517
	TiO ₂	385; 520
TBA ₄ <i>cis</i> - [Ru(dcb) ₂ (NCS) ₂]	Solução	377; 515
	TiO ₂	—; 513
<i>cis</i> - [Ru(phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	Solução	435; 545
	TiO ₂	425; 525
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(phen)(dcb)Cl ₂]	Solução	385; 530
	TiO ₂	410; 515

Continua

Continuação

COMPOSTO	MEIO	λ / nm
<i>cis</i> - [Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	Solução	430; 515
	TiO ₂	430; 510
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(phen)(dcb)(NCS) ₂]	Solução	370; 505
	TiO ₂	406; 510
<i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	Solução	382; 540
	TiO ₂	—; 530
TBA ₂ <i>cis</i> -[Ru(Ph ₂ -phen)(dcb)Cl ₂]	Solução	378; 535
	TiO ₂	—; 517
<i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	Solução	385; 515
	TiO ₂	—; 505
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcb)(NCS) ₂]	Solução	370; 505
	TiO ₂	370; 505
<i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	Solução	390; 547
	TiO ₂	—; 527
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcb)Cl ₂]	Solução	377; 540
	TiO ₂	—; 526
<i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	Solução	371; 515
	TiO ₂	—; 515
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcb)(NCS) ₂]	Solução	371; 515
	TiO ₂	—; 515
<i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	Solução	370; 535
	TiO ₂	—; 533
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcb)Cl ₂]	Solução	370; 535
	TiO ₂	—; 533
<i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	Solução	360; 517
	TiO ₂	—; 517
TBA ₂ <i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcb)(NCS) ₂]	Solução	360; 517
	TiO ₂	—; 517

O máximo de absorção na região de menor energia não sofre nenhuma variação quando o corante é adsorvido ao TiO₂. Essa observação pode ser entendida como uma pequena ou negligenciável presença de agregados de

moléculas do corante sobre o filme de TiO₂ [35]. O mesmo comportamento é observado para os corantes *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂], TBA₄ *cis*- [Ru(dcb)₂Cl₂], *cis*- [Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] e TBA₄ *cis*- [Ru(dcb)₂(NCS)₂], que foram utilizados como padrões para comparação dos resultados obtidos.

No caso dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂], TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)Cl₂], *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂], TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)Cl₂] e *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] os máximos de absorção observados na região de menor energia do espectro eletrônico apresentam deslocamentos hipsocrômicos significativos em relação ao espectro eletrônico dos respectivos compostos em solução. Essa observação contraria o que é esperado para os compostos *tris*-heterolépticos baseados em bipyridina e derivados, nos quais observam-se que a adsorção sobre o filme de TiO₂ provoca um deslocamento batocrômico da banda de máxima absorção na região de menor energia em comparação ao espectro eletrônico do corante em solução [14,42]. Esse comportamento foi atribuído ao fato de que no filme os grupos carboxílicos ligam-se à superfície do TiO₂ no qual o Ti⁴⁺ atua como um aceptor de elétrons similar ao próton causando uma discreta diminuição no LUMO do dcbH₂ [14,42]. Visto que o estudo de compostos *tris*-heterolépticos baseados no ligante 1,10-fenantrolina e derivados ainda é incipiente [27,35,45], não há relatos de estudos que possam oferecer alguma elucidação para esta observação.

4.3. Espectros vibracionais

4.3.1. 1,10-fenantrolina e seus derivados

Os espectros vibracionais dos ligantes 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina e 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina, estão na

Figura 25 e a atribuição dos principais modos vibracionais dos ligantes derivados da 1,10-fenantrolina estão listados na Tabela 7.

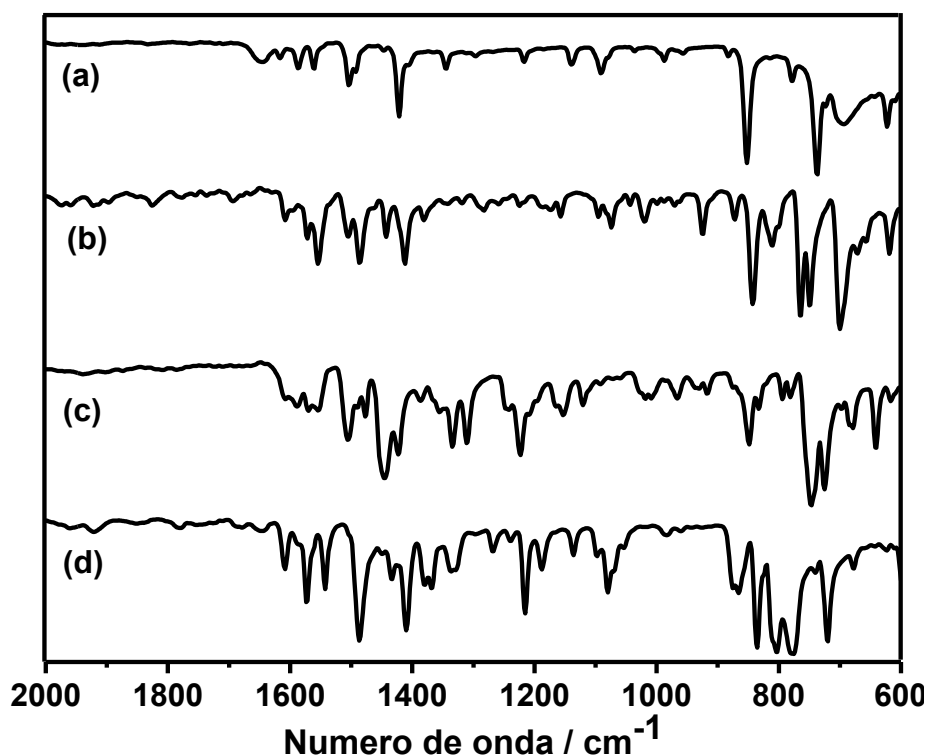


Figura 25. Espectro vibracional dos ligantes: 1,10-fenantrolina (a), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (b), 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina (c) e 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina (d).

Tabela 7. Atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho dos ligantes phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen, Cl₂-phen.

ATRIBUIÇÃO	NÚMERO DE ONDA / cm ⁻¹			
	phen	Ph ₂ -phen	cbz ₂ -phen	Cl ₂ -phen
$\nu(CC)$	1600-1502	1606-1506	1608-1506	1608-1542
$\nu(CN)$	1342	1332	1409	1407
$\delta(CH)$	777-692	750-725	767-703	773-719

Os espectros vibracionais dos ligantes apresentam bandas características dos compostos polipiridínicos, muito semelhantes ao que foi observado para o ligante dcbH₂. São observadas bandas entre 1608-1502 cm⁻¹ referentes à respiração do

anel $\nu(CC)$, bandas entre 1407-1332 cm^{-1} referentes ao $\nu(CN)$ e bandas referentes à deformação angular das ligações C – H $\delta(CH)$ entre 777-692 cm^{-1} .

4.3.2. Espectros vibracionais dos compostos cis -[Ru(L)(dcbH₂)X₂], L = 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina ou 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina e X = Cl⁻ ou NCS⁻.

4.3.2.1. Características gerais dos espectros vibracionais.

Os espectros vibracionais dos compostos cis -[Ru(L)(dcbH₂)Cl₂], Figura 26, e dos compostos cis -[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂], Figura 27, L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen, apresentam uma banda referente ao modo vibracional $\nu(C=O)$ (em torno de 1700 cm^{-1}) que indica a presença do ligante dcbH₂ coordenado ao complexo. As bandas referentes ao esqueleto dos ligantes polipiridínicos dcbH₂, phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen $\nu(CC)$ (em torno de 1600 – 1550 cm^{-1}), $\nu(CN)$ (em torno de 1400 cm^{-1}) e $\delta(CH)$ (em torno de 750 cm^{-1}), também estão presentes em todos os espectros indicando a coordenação destes ligantes. No entanto essas bandas aparecem na mesma região para todos os ligantes e isso dificulta a distinção entre o ligante dcbH₂ e o ligante derivado da 1,10-fenantrolina. Em geral as bandas referentes aos ligantes polipiridínicos do complexo não sofrem um deslocamento muito pronunciado em relação aos ligantes livres, no entanto estes pequenos deslocamentos indicam que houve a coordenação dos ligantes [57]. A atribuição dos principais modos vibracionais dos compostos está listada nas Tabelas 8 e 9.

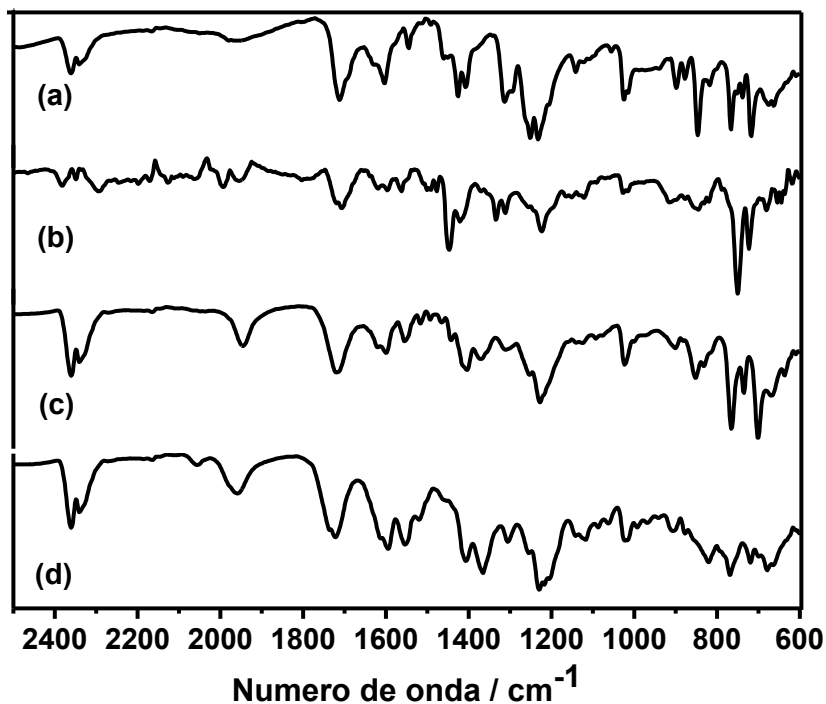


Figura 26. Espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] (a), *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (b), *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (c) e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (d).

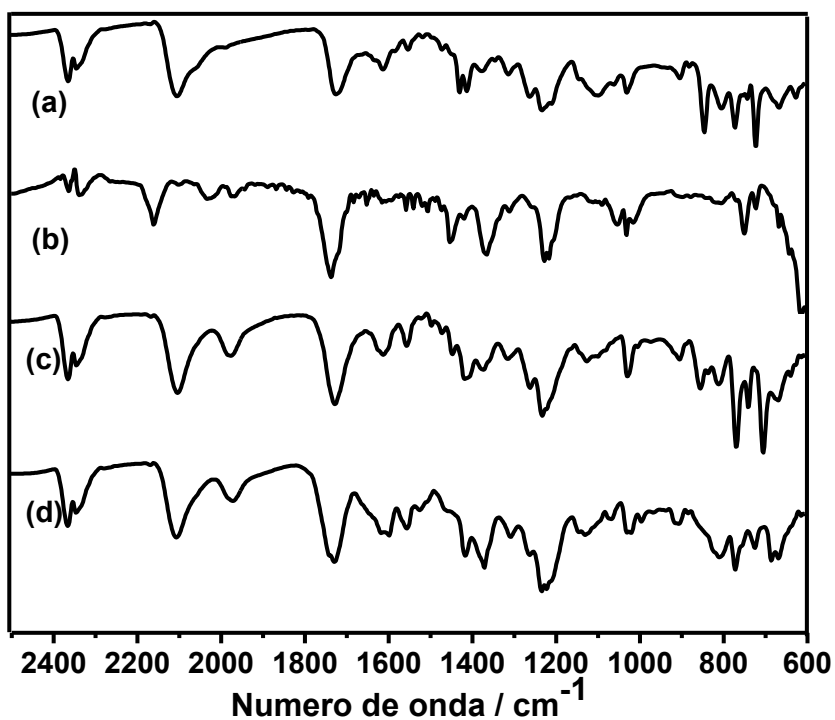


Figura 27. Espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (a), *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (b), *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (c) e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (d).

Tabela 8. Atribuições dos modos vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)Cl₂], L= phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen.

ATRIBUIÇÃO	NÚMERO DE ONDA / cm ⁻¹			
	<i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)Cl ₂]			
	L = phen	L = Ph ₂ -phen	L = cbz ₂ -phen*	L = Cl ₂ -phen
$\nu(\text{C=O})$	1708	1704	1718	1724
$\nu(\text{CC})$	1602-1544	1621-1562	1618-1552	1606-1552
$\nu(\text{CN})$	1423	1446	1400	1403
$\delta(\text{CH})$	767-717	752-721	763-701	767-717

Tabela 9. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂], L= phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen.

ATRIBUIÇÃO	NÚMERO DE ONDA / cm ⁻¹			
	<i>cis</i> -[Ru(L)(dcbH ₂)(NCS) ₂]			
	L = phen	L = Ph ₂ -phen	L = cbz ₂ -phen*	L = Cl ₂ -phen
$\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}$	2096	2161	2100	2102
$\nu(\text{C=O})$	1718	1735	1722	1726
$\nu(\text{CC})$	1610-1546	1650-1540	1606-1550	1612-1550
$\nu(\text{CN})$	1423	1448	1411	1413
$\delta(\text{CH})$	767-719	752-723	761-700	767-719

4.3.2.1. Efeito da substituição dos ligantes cloro pelos ligantes isotiocianato

A principal diferença dos espectros dos compostos do tipo *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂], é a presença de uma banda em torno de 2100 cm⁻¹ que é característica do modo vibracional $\nu(\text{CN})$ do ligante isotiocianato. A presença desta única banda sugere que apenas um modo de ligação do isotiocianato foi formado preferencialmente. O procedimento experimental adotado favorece a formação da ligação **M-NCS**, além disso, o impedimento estérico, devido a presença de ligantes bidentados e o caráter π -receptor desses ligantes favorecem a formação deste tipo de ligação [57,58].

4.3.3. Adsorção sobre o filmes de TiO₂

Os espectros vibracionais foram empregados para avaliar a adsorção dos corantes sobre filmes de TiO₂. A análise desses espectros tornou possível sugerir os modos de ligação do grupo carboxílico do ligante dcbH₂ à superfície do semicondutor. A Tabela 10, mostra as principais características espectrais dos compostos protonados e desprotonados, tanto sólido (Medida realizada empregando-se a técnica de ATR), quanto adsorvidos à superfície de TiO₂ (Medida realizada empregando-se a técnica de reflectância difusa). Os espectros vibracionais estão no Anexo E.

Tabela 10. Comparação das características espectrais dos compostos investigados nas suas formas desprotonadas e protonadas tanto em estado sólido como adsorvido ao filme de TiO₂

COMPOSTO	MEIO	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{COO}^+)_{\text{ass}}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$
<i>dcbH₂</i>	<i>Sólido</i>	1714	—	—
	<i>Filme</i>	—	1594	1386
<i>TBA₂ dcb</i>	<i>Sólido</i>	—	1634	1394
	<i>Filme</i>	—	1635	1297
<i>cis-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂]</i>	<i>Sólido</i>	1720	—	—
	<i>Filme</i>	1720	1606	1382
<i>TBA₂ cis- [Ru(dcb)₂Cl₂]</i>	<i>Sólido</i>	—	1612	1359
	<i>Filme</i>	—	1600	1374
<i>cis- [Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂]</i>	<i>Sólido</i>	1714	—	—
	<i>Filme</i>	1722	1610	1382
<i>TBA₂ cis- [Ru(dcb)₂(NCS)₂]</i>	<i>Sólido</i>	—	1620	1365
	<i>Filme</i>	—	1602	1373
<i>cis- [Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂]</i>	<i>Sólido</i>	1712	—	—
	<i>Filme</i>	—	1604	1382
<i>TBA₂ cis- [Ru(phen)(dcb)Cl₂]</i>	<i>Sólido</i>	—	1606	1361
	<i>Filme</i>	—	1600	1313

Continua

COMPOSTO	MEIO	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{ass}}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$
<i>cis-</i> [Ru(<i>phen</i>)(<i>dcbH</i> ₂)(NCS) ₂]	Sólido	1722	—	—
	Filme	1725	1602	1378
<i>TBA</i> ₂ <i>cis-</i> [Ru(<i>phen</i>)(<i>dcb</i>)(NCS) ₂]	Sólido	—	1612	1353
	Filme	—	1604	1373
<i>cis-</i> [Ru(<i>Ph</i> ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcbH</i> ₂)Cl ₂]	Sólido	1706	—	—
	Filme	—	1610	1386
<i>TBA</i> ₂ <i>cis-</i> [Ru(<i>Ph</i> ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcb</i>)Cl ₂]	Sólido	—	1612	1353
	Filme	—	1606	1371
<i>cis-</i> [Ru(<i>Ph</i> ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcbH</i> ₂)(NCS) ₂]	Sólido	1737	—	—
	Filme	—	1600	1382
<i>TBA</i> ₂ <i>cis-</i> [Ru(<i>Ph</i> ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcb</i>)(NCS) ₂]	Sólido	—	1610	1353
	Filme	—	1600	1378
<i>cis-</i> [Ru(<i>cbz</i> ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcbH</i> ₂)Cl ₂]	Sólido	1718	—	—
	Filme	—	1621	137
<i>TBA</i> ₂ <i>cis-</i> [Ru(<i>cbz</i> ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcbH</i> ₂)Cl ₂]	Sólido	—	1614	1361
	Filme	—	1621	1371
<i>cis-</i> [Ru(<i>cbz</i> ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcbH</i> ₂)(NCS) ₂]	Sólido	1737	—	—
	Filme	—	1614	1378
<i>TBA</i> ₂ <i>cis-</i> [Ru(<i>cbz</i> ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcbH</i> ₂)(NCS) ₂]	Sólido	1733	1610	1373
	Filme	—	1594	1375
<i>cis-</i> [Ru(Cl ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcbH</i> ₂)Cl ₂]	Sólido	1724	—	—
	Filme	—	1616	1376
<i>TBA</i> ₂ <i>cis-</i> [Ru(Cl ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcb</i>)Cl ₂]	Sólido	1735	1618	1373
	Filme	—	1648	1376
<i>cis-</i> [Ru(Cl ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcbH</i> ₂)(NCS) ₂]	Sólido	1724	—	—
	Filme	—	1619	1384
<i>TBA</i> ₂ <i>cis-</i> [Ru(Cl ₂ - <i>phen</i>)(<i>dcb</i>)(NCS) ₂]	Sólido	1735	1610	1371
	Filme	—	1600	1371

A adsorção dos compostos *tris*-heterolépticos sintetizados à superfície do TiO₂ ocorre através do ligante *dcbH*₂ ou através dos dois grupos carboxílicos podendo utilizar um ou dois grupos carboxílicos presentes. Esses grupos podem

estar ligados da maneira unidentado, bidentado ou em ponte, à superfície do TiO_2 [42], Figura 28.

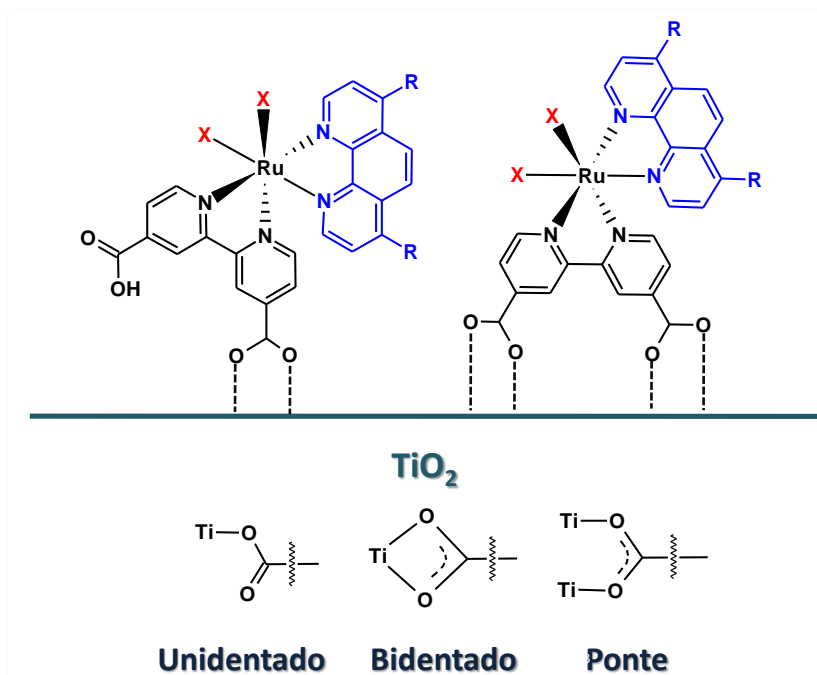


Figura 28. Modos de ligação dos compostos *tris*-heterolépticos à superfície do TiO_2 .

O modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$ é observado quando o grupo carboxílico encontra-se protonado, enquanto os modos vibracionais $\nu(\text{COO}^-)_{\text{ass}}$ e $\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$ são característicos de grupos carboxílicos desprotonados [58]. Essas características possibilitam inferir a respeito do modo de ligação dos grupos carboxílicos dos compostos à superfície do TiO_2 [26,42] através da análise dos modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{COO}^-)_{\text{ass}}$ e $\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$, Tabela 10.

Os filmes obtidos com todos os compostos desprotonados, inclusive o filme com o ligante TBA_2dcb , não apresentam a banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, dessa forma espera-se que, nestes casos, todos os grupos carboxílicos estejam desprotonados. Com isso é possível sugerir que estes compostos devem estar ligados à superfície do TiO_2 através dos dois grupos carboxílicos, cada um deles no modo bidentado ou ponte.

Os filmes obtidos com os compostos protonados *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂], *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂], *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂], *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], inclusive o filme obtido somente com o ligante dcbH₂ também não apresentaram a banda referente ao estiramento ν (C=O), o que sugere os mesmos modos de ligação que os compostos desprotonados.

No caso dos filmes obtidos com os compostos protonados *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂], *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] a análise dos espectros vibracionais dos filmes não foi muito útil para a elucidação do modo de ligação desses corantes ao filme de TiO₂. Uma vez que os três modos vibracionais, ν (C=O), ν (COO⁻)_{ass} e ν (COO⁻)_{sim}, foram observados, os compostos podem estar adsorvidos através de um ou dois grupos carboxílicos, através dos modos unidentado, bidentado ou ponte.

4.4. Espectros de Emissão

Os espectros de emissão dos compostos TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)(NCS)₂], TBA₂ *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂] e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)(NCS)₂] obtidos em metanol, Figura 29, apresentam bandas largas e não estruturadas, típicas de emissão proveniente do estado excitado de mais baixa energia ³MLCT, como observado para outros compostos [16,51].

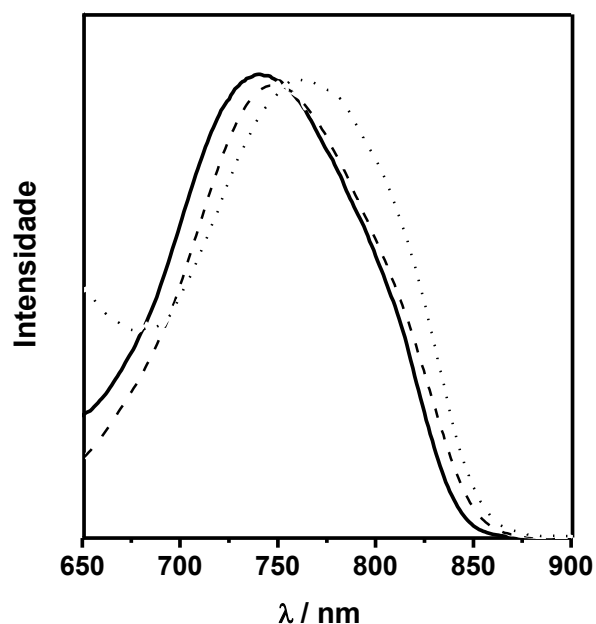


Figura 29. Espectros de emissão dos compostos TBA_2 *cis*-[Ru(phen)(dcb)(NCS)₂] (—), TBA_2 *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (- - -) e TBA_2 *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (.....) em metanol.

Os máximos dos espectros de emissão dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)X₂] e TBA_2 *cis*-[Ru(L)(dcb)X₂], L=phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen ou Cl₂-phen e X = Cl⁻ ou NCS⁻, bem como os rendimentos quânticos de emissão quando foram possíveis de serem determinados e os valores da energia de gap calculados, estão na Tabela 11.

Tabela 11. Máximos de emissão e rendimentos quânticos de emissão dos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)X₂] e TBA_2 *cis*-[Ru(L)(dcb)X₂], L=phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen ou Cl₂-phen e X = Cl⁻ ou NCS⁻. λ_{exc} = 500 nm em metanol a 289 K.

COMPOSTO	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	E (0-0) / eV
TBA_2 <i>cis</i> - [Ru(phen)(dcb)Cl ₂]	800	—
TBA_2 <i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcb)Cl ₂]	805	—
TBA_2 <i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcb)Cl ₂]	810	—
TBA_2 <i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcb)Cl ₂]	795	—
TBA_2 <i>cis</i> - [Ru(phen)(dcb)(NCS) ₂]	740	1,92
TBA_2 <i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcb) (NCS) ₂]	750	1,90
TBA_2 <i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcb) (NCS) ₂]	760	1,80
TBA_2 <i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcb) (NCS) ₂]	780	—

Pode-se observar um deslocamento do comprimento de onda de máxima emissão de acordo com o substituinte do ligante 1,10-fenantrolina. Os compostos que empregam o ligante Ph₂-phen apresentam máximo de emissão em regiões de menor energia quando comparados aos compostos análogos empregando o ligante phen, e os compostos que empregam o ligante cbz₂-phen apresentam máximo de emissão em regiões de energia ainda menores. O mesmo padrão é observado nos espectros de absorção.

No caso dos compostos baseados no ligante Cl₂-phen não foi observada uma tendência clara, visto que o máximo de emissão do composto TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)Cl₂] encontra-se em uma região de maior energia em comparação com o composto TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)Cl₂], enquanto o máximo de emissão do composto TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)(NCS)₂] encontra-se numa região de menor energia em comparação com os demais compostos do tipo TBA₂ *cis*-[Ru(L)(dcb)(NCS)₂].

Dessa forma observa-se que as propriedades de emissão podem ser finamente moduladas através da variação do substituinte do ligante 1,10-fenantrolina, Figura 30.

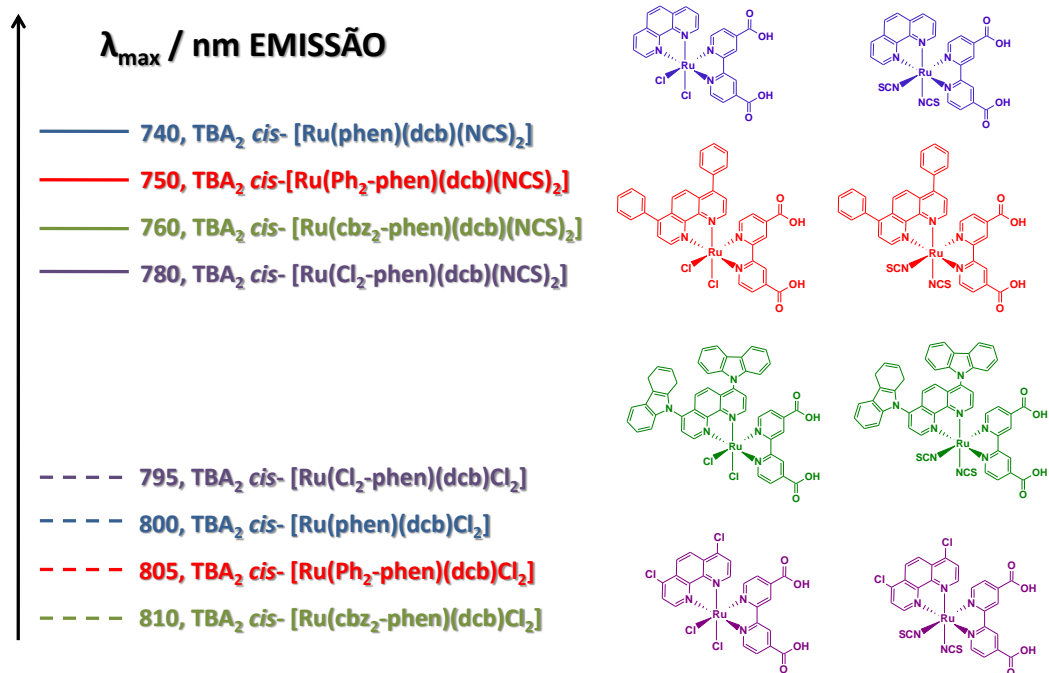


Figura 30. Diagrama simplificado dos níveis de energia dos espectros de emissão dos compostos *tris*-heterolépticos $\text{TBA}_2 \text{ cis-} [\text{Ru}(\text{L})(\text{dcb})\text{X}_2]$, L = phen, $\text{Ph}_2\text{-phen}$, $\text{cbz}_2\text{-phen}$ e $\text{Cl}_2\text{-phen}$.

4.5. Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico dos compostos foram investigados por voltametria cíclica, como exemplificado pelo *cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2], Figura 31. Tal comportamento tem indicio de ser quase-reversível, como observado para outros compostos [27,45], uma vez que a equação de Nernst esta muito próxima de ser satisfeita [59]. O mesmo comportamento é observado para os demais complexos *tris*-heterolépticos sintetizados, Anexo F.*

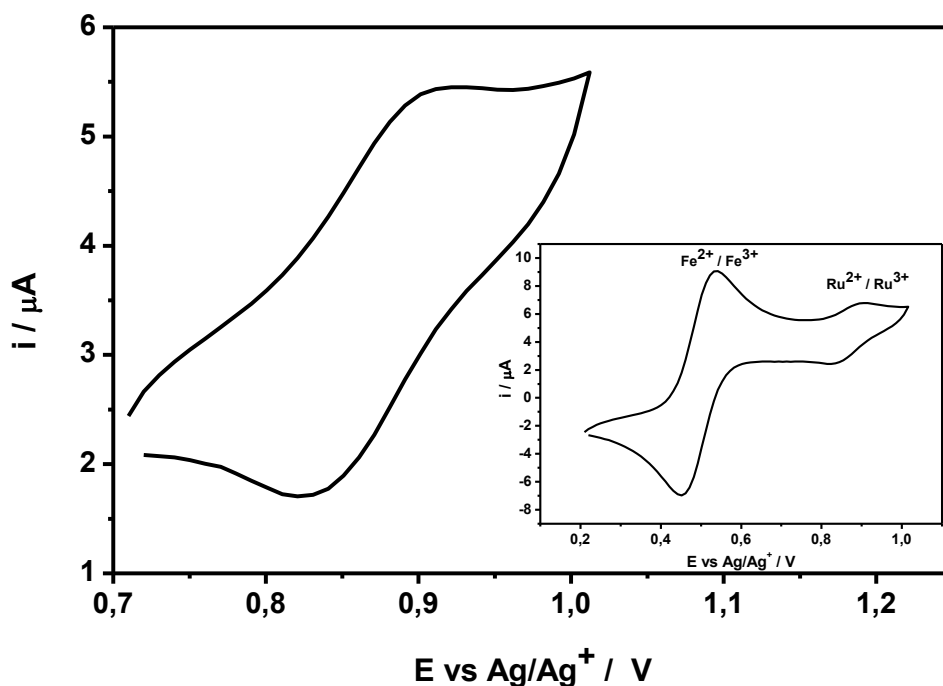


Figura 31. Voltamograma cíclico do composto $\text{cis-[Ru(phen)(dcbH}_2\text{)(NCS)}_2\text{]}$ e do composto na presença de ferroceno (inset). $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $[\text{TBAClO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

Observou-se que os potenciais de oxidação e redução variam em função do substituinte no ligante phen, Tabela 12.

Tabela 12. Propriedades eletroquímicas dos compostos $\text{cis-[Ru(L)(dcbH}_2\text{)X}_2\text{]}$, L = phen, $\text{Ph}_2\text{-phen}$, $\text{cbz}_2\text{-phen}$ ou $\text{Cl}_2\text{-phen}$ e X = Cl^- ou NCS^- .

COMPOSTO	E_{OX} / V	$E_{\text{RED}} / \text{V}$	$\Delta E_p / \text{V}$	$E_{1/2} / \text{V}$	$E(\text{S}^+/\text{S}^*) / \text{V}$
$\text{cis-[Ru(phen)(dcbH}_2\text{)Cl}_2\text{]}$	0,85	0,74	0,11	0,83	—
$\text{cis-[Ru(Ph}_2\text{-phen)(dcbH}_2\text{)Cl}_2\text{]}$	0,88	0,79	0,090	0,86	—
$\text{cis-[Ru(cbz}_2\text{-phen)(dcbH}_2\text{)Cl}_2\text{]}$	0,92	0,82	0,10	0,89	—
$\text{cis-[Ru(Cl}_2\text{-phen)(dcbH}_2\text{)Cl}_2\text{]}$	0,83	0,73	0,10	0,80	—
$\text{cis-[Ru(phen)(dcbH}_2\text{)(NCS)}_2\text{]}$	0,90	0,82	0,080	0,88	-1,0
$\text{cis-[Ru(Ph}_2\text{-phen)(dcbH}_2\text{)(NCS)}_2\text{]}$	0,91	0,81	0,10	0,89	-1,0
$\text{cis-[Ru(cbz}_2\text{-phen)(dcbH}_2\text{)(NCS)}_2\text{]}$	0,96	0,84	0,11	0,92	-0,88
$\text{cis-[Ru(Cl}_2\text{-phen)(dcbH}_2\text{)(NCS)}_2\text{]}$	0,87	0,79	0,080	0,85	—

Ferroceno: $E_{\text{OX}} = 0,54 \text{ V}$; $E_{\text{RED}} = 0,45 \text{ V}$ e $\Delta E_p = 0,09 \text{ V}$.

Os compostos baseados nos ligantes Ph₂-phen e cbz₂-phen apresentam potenciais redox, E_{1/2} mais positivos que os observados para os compostos com o ligante phen. Os compostos baseados no ligante Cl₂-phen apresentam potenciais redox menos positivos em relação aos compostos com o ligante phen. Esse comportamento se deve ao maior efeito doador de elétrons dos substituintes cloro em comparação aos hidrogênios [55].

A substituição dos ligantes cloros, pelos ligantes isotiocianatos, também promove um deslocamento dos potenciais de oxidação e redução para regiões mais positivas, devido ao maior caráter doador de elétrons dos ligantes cloros em comparação aos ligantes isotiocianatos [28].

Dessa forma é possível observar que a utilização de diferentes substituintes no ligante 1,10-fenantrolina possibilita a modulação dos potenciais redox dos compostos em função do substituinte do ligante 1,10-fenantrolina, Figura 32.

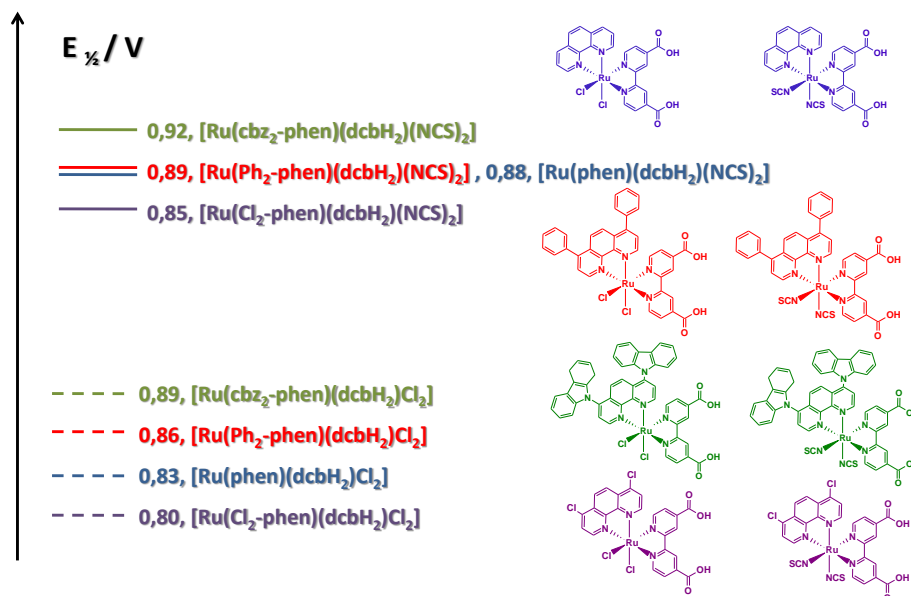


Figura 32. Diagrama simplificado dos níveis de energia dos potenciais redox dos compostos *tris*-heterolépticos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)X₂], L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen e Cl₂-phen.

Os potenciais de oxidação do estado excitado, $E(S^+/S^*)$, dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] são mais negativos que a banda de condução do semicondutor, $E_{BC}(TiO_2) = -0,4 \text{ V vs NHE}$ [27], e os potenciais de oxidação do estado fundamental são mais positivos do que o mediador redox, $E(I^+/I_3^-) = +0,4 \text{ V vs NHE}$ [27]. Essas observações indicam que os compostos possuem potencial redox do estado excitado com energia suficiente para injetar elétrons na banda de condução do TiO₂ e potencial redox do estado fundamental com energia suficiente para serem reduzido pelo mediador. Essas são características fundamentais para que um corante seja empregado como sensibilizador para DSSCs.

4.6. Modulação das propriedades em função do substituinte

A variação das propriedades fotoquímicas e fotofísicas de compostos polipiridínicos de rutênio(II) em função da variação do ligante já é bem conhecida na literatura [15,16]. No caso da série de compostos *tris*-heterolépticos sintetizados, a fina modulação das bandas de absorção, emissão e potenciais redox pode ser observada em função da variação dos substituintes do ligante 1,10-fenantrolina, Figura 33. Essa modulação se dá preferencialmente devido ao aumento da cadeia conjugada e maior caráter retirador de elétrons dos ligantes em virtude a utilização dos substituintes fenil e carbazol.

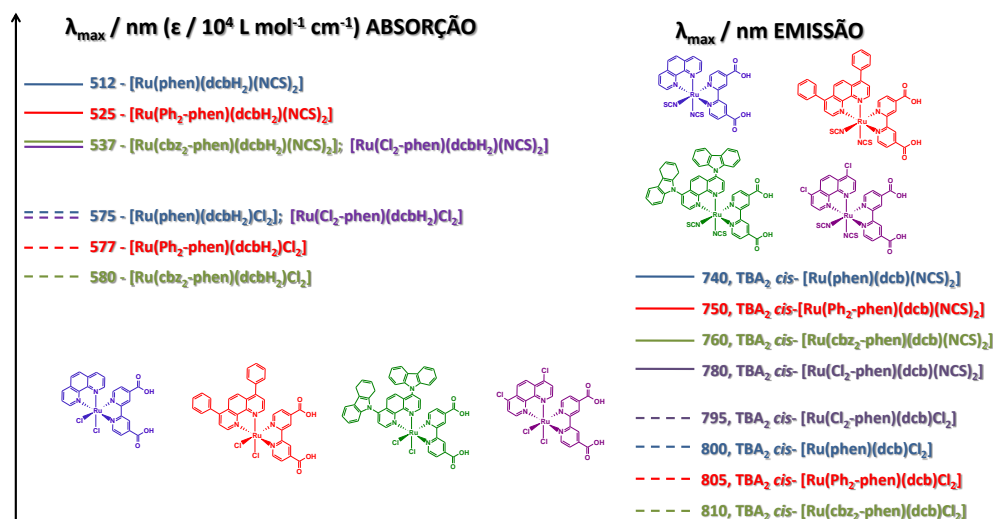


Figura 33. Diagrama simplificado com os comprimentos de onda da banda de menor energia dos espectros eletrônicos e comprimentos de onda de máxima emissão dos compostos *tris*-heterolépticos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(X)₂], L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen ou Cl₂-phen e X = Cl⁻ ou NCS⁻.

Foi possível observar a modulação das propriedades dos corantes em relação à injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor e regeneração do corante oxidado pelo mediador redox, Figura 34. Observa-se que o aumento da extensão cadeia π-conjugada torna o potencial de oxidação do estado excitado menos negativo, e o potencial de oxidação do estado fundamental se torna mais positivo devido ao efeito retirador de elétrons do substituinte.

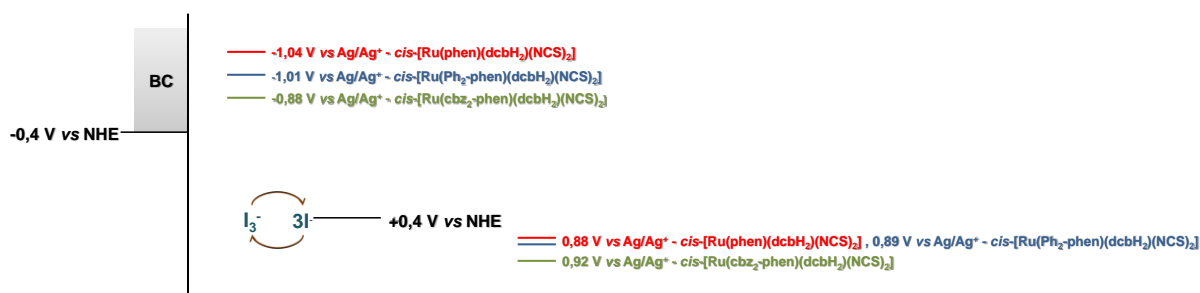


Figura 34. Diagrama simplificado dos potenciais redox do estado excitado e fundamental dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], em relação aos potenciais da banda de condução do TiO₂ e do potencial redox do mediador I₃⁻/I⁻.

4.7. Curvas de corrente-potencial

Na Figura 35 são apresentadas as curvas de corrente-potencial para células solares sensibilizadas pelos corantes cis -[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂], cis -[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], cis -[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e cis -[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], e a Tabela 13 reúne parâmetros fotoeletroquímicos determinados. O Anexo G mostra os dados preliminares de corrente de curto circuito e potencial de circuito aberto obtidos e as demais curvas corrente –potencial.

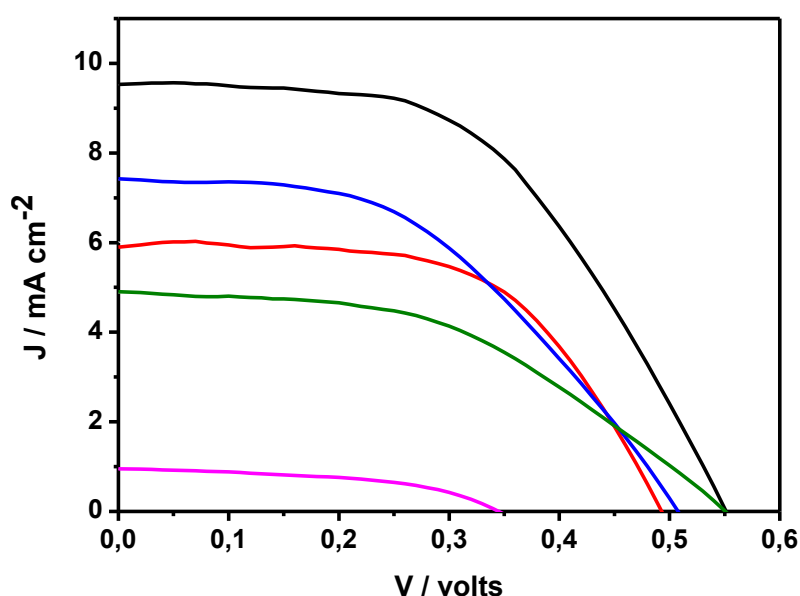


Figura 35. Curvas de corrente-potencial obtidas com células solares sensibilizadas pelos corantes cis -[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (—), cis -[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), cis -[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e cis -[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—).

Tabela 13. Parâmetros fotoeletroquímicos determinados a partir das curvas de corrente-potencial para as células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂], *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂].

COMPOSTO	J _{sc} / mA cm ⁻²	V _{oc} / volts	P _{max} / mW cm ⁻²	ff	η _{global} / %
<i>cis</i> - [Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	6,0±0,3	0,47±0,02	1,5±0,1	0,52±0,03	1,6±0,2
<i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	7,6±0,3	0,49±0,01	1,6±0,1	0,42±0,05	1,6±0,2
<i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	5,1±0,3	0,51±0,02	1,0±0,1	0,40±0,04	1,1±0,1
<i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	1,0±0,1	0,31±0,02	0,14±0,01	0,47±0,02	0,15±0,01
<i>cis</i> - [Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂]	8,5 ±0,9	0,54 ± 0,01	2,5 ± 0,2	0,55± 0,04	2,7 ± 0,2

A absorptividade molar dos compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] são consideravelmente superiores ao composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], sendo que o composto baseado no ligante cbz₂-phen exibe a maior absorptividade molar entre os três compostos. Já o composto *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] possui absorptividade molar inferior aos três compostos anteriormente mencionados. Em vista destas propriedades esperava-se que o composto *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresentasse eficiência de conversão superior aos demais compostos, seguido pelos compostos baseados nos ligantes Ph₂-phen, phen e Cl₂-phen.

A partir dos dados da Tabela 13 nota-se a variação dos parâmetros J_{sc} em função dos ligantes para os compostos *tris*-heterolépticos. Observa-se que o maior valor de J_{sc} é obtido para o composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], seguido pelos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], sendo que este último apresenta um valor muito inferior aos demais.

A eficiência global das células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] são iguais, 1,7% e 1,6% respectivamente, enquanto a eficiência observada para a célula sensibilizada

pelo corante cis -[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] é menor que os primeiros, 1,1%, e a célula solar sensibilizada pelo corante cis -[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta eficiência muito inferior às demais, 0,15%.

Esse fenômeno pode estar associado à menor solubilidade dos compostos em solventes polares próticos, como o etanol que foi empregado nas soluções utilizadas para preparação dos filmes sensibilizados. A solubilidade diminui na sequência cis -[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] > cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] > cis -[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂], e uma consequência da diminuição da solubilidade é a formação de agregados na superfície do filme sensibilizado, o que pode aumentar a recombinação. No caso do composto baseado no ligante Cl₂-phen essa observação não deve estar associada à agregação como consequência da baixa solubilidade como descrito anteriormente, visto que a solubilidade desse composto em etanol é semelhante à observada para o composto com o ligante phen.

A célula solar sensibilizada pelo corante N3 (cis -[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂]), apresenta eficiência superior aos compostos *tris*-heterolépticos sintetizados, 2,7% nas mesmas condições. Esse resultado contraria o que era esperado, visto que as absorvidades molares dos compostos cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e cis -[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] são significativamente maiores que o N3.

4.8. Espectros de ação de fotocorrente

Os espectros de ação de fotocorrente determinados para as células solares sensibilizadas pelos corantes cis -[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂], L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen, Cl₂-phen, Figura 36, são similares aos espectros eletrônicos dos filmes de TiO₂ sensibilizados pelos corantes correspondentes.

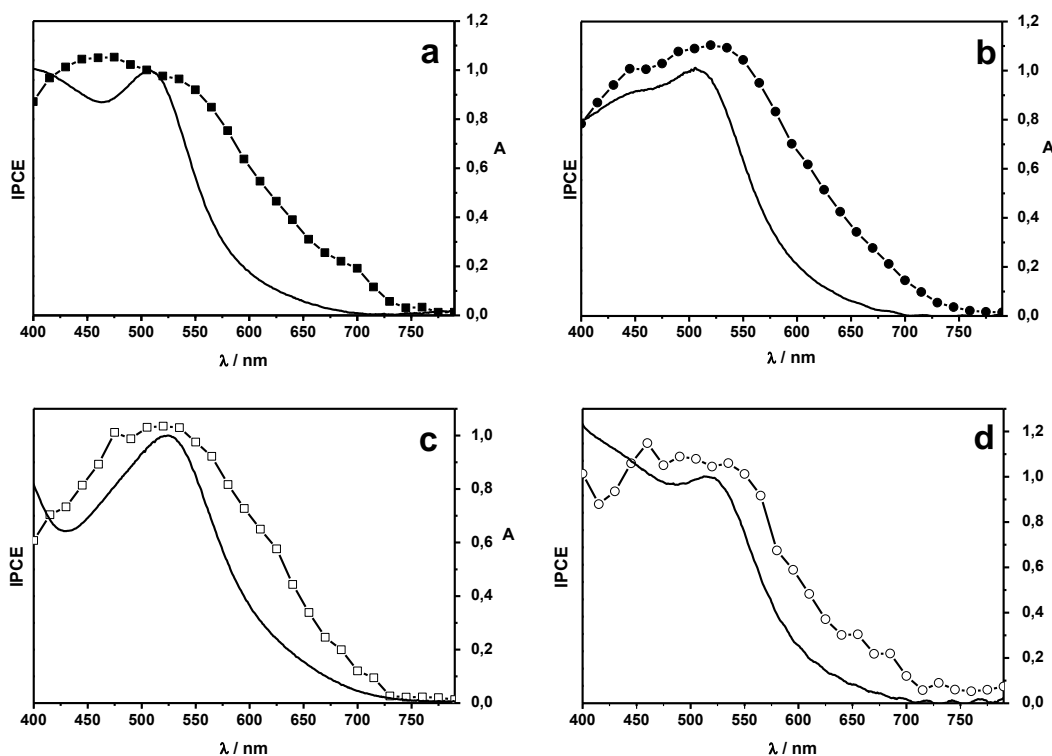


Figura 36. Espectros de IPCE ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos compostos *tris*-heterolépticos, e espectros eletrônicos dos compostos adsorvidos à filmes de TiO₂: *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (a), *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (b), *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (c) e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (d).

A intensidade do espectro de ação de fotocorrente do composto *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] é bastante similar à do composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], enquanto a intensidade do espectro de ação do composto *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] é menor, Figura 37.

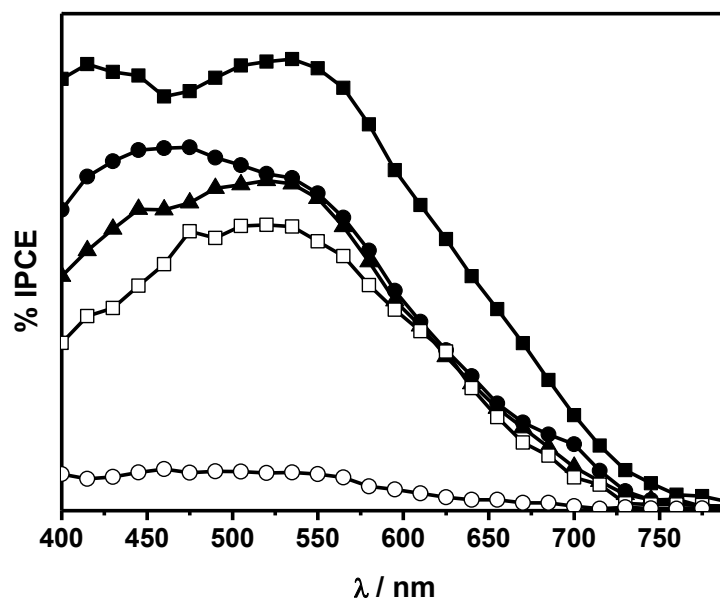


Figura 37. Espectros de ação de fotocorrente das células solares sensibilizadas pelos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (■), *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (●), *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (▲), *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (□) e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (○). Área ativa do filme 0,25 cm².

A intensidade dos espectros de ação de fotocorrente do composto baseado no ligante *Cl₂-phen* é significativamente menor em comparação ao composto *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂].

5. CONCLUSÕES

A metodologia *one pot* mostrou-se mais eficiente por gerar uma menor quantidade de subprodutos e por ser mais reprodutível. Usando esta metodologia, os compostos *tris*-heterolépticos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(X)₂], L = phen, Ph₂-phen ou cbz₂-phen e X = Cl⁻ ou NCS⁻ puderam ser obtidos com altos rendimentos.

A utilização dos ligantes 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina provoca um aumento da absorvidade molar dos compostos e um deslocamento batocrômico dos espectros eletrônicos. Essas propriedades são atribuídas ao aumento da extensão da cadeia π-conjugada devido à introdução dos substituintes fenil e carbazol. Os compostos desprotonados apresentam um deslocamento hipsocrômico em relação aos seus análogos protonados devido ao aumento da energia do orbital LUMO do ligante

Também se observou que a introdução do ligante **NCS⁻** no lugar do ligante **Cl⁻** provoca um deslocamento do espectro para região de maior energia devido ao maior caráter doador de elétrons dos ligantes cloro em comparação aos ligantes isotiocianato. O mesmo é observado nos espectros de emissão, onde os máximos de emissão dos compostos do tipo TBA₂ *cis*-[Ru(L)(dcb)Cl₂] ocorrem em regiões de mais baixa energia em relação aos compostos do tipo TBA₂ *cis*-[Ru(L)(dcb)(NCS)₂]. A utilização dos ligantes 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e 4,7-dicarbazol-1,10-fenantrolina provoca um deslocamento batocrômico dos máximos de devido ao aumento da extensão da cadeia π-conjugada devido à introdução dos substituintes fenil e carbazol.

Os ensaios de adsorção mostraram que o espectro eletrônico dos corantes adsorvidos sobre filmes de TiO₂, em geral, não sofrem deslocamento significativo em relação ao corante em solução metanólica, o que pode ser atribuído à pouca

agregação do corante sobre o filme. Os espectros vibracionais dos filmes sensibilizados revelam que quando é empregado o corante desprotonado o ancoramento ocorre através dos dois grupos carboxílicos do ligante dcbH₂, e o modo de ligação pode ser bidentado ou ponte. Com exceção dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂], *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂], os demais compostos protonados apresentaram o mesmo comportamento dos compostos desprotonados. Nos corantes que correspondem à exceção não foi possível identificar um modo de ligação preferencial.

Foi observado que nenhum dos compostos *tris*-heterolépticos sintetizados apresentam eficiência de conversão superior ao N3. A comparação entre os compostos *tris*-heterolépticos também não seguiu a tendência prevista, observou-se que a eficiência global das células solares sensibilizadas pelos corantes *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] são iguais, 1,7% e 1,6% respectivamente, enquanto a eficiência observada para a célula sensibilizada pelo corante *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] é 1,1%, e por fim a célula solar sensibilizada pelo corante *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] apresenta eficiência muito inferior as demais, 0,15%. Essas observações podem estar associadas à agregação de moléculas dos corantes sobre o filme de TiO₂ em decorrência da diminuição da solubilidade dos corantes em etanol em função do aumento da cadeia π-conjugada dos ligantes auxiliares.

Através de todos os resultados obtidos pode-se concluir que a utilização de ligantes com diferentes substituintes permite a fina modulação das propriedades fotoquímicas, fotofísicas e eletroquímicas desta classe de compostos.

6. REFERÊNCIAS

1. N. Armaroli e V. Balzani; *"The future of energy supply: Challenges and opportunities"*; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 46, 52-66, 2007.
2. Agência Internacional de Energia (IEA); *"Cenário de referência do estudo World Outlook 2010"*. Disponível em: <<http://www.iea.org>>. Acesso em: 02 de maio de 2011.
3. P. V. Kamat; *"Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion"*; J. Phys. Chem. C, 111, 2834-2860, 2007.
4. T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teet e D.G. Nocera; *"Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds"*; Chem. Rev., 110, 6474-6502, 2010.
5. C. G. Garcia, A. S. Polo e N. Y. Murakami Iha; *"Photoelectrochemical solar cell using extract of Eugenia jambolana Lam as a natural sensitizer"*; An. Acad. Bras. Cienc., 75, 163-165, 2003.
6. M. Grätzel; *"Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight"*; Chem. Lett., 34, 8-13, 2005.
7. A. S. Polo e N. Y. Murakami Iha; *"Blue sensitizers for solar cells: Natural dyes from Calafate and Jaboticaba"*; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90, 1936-1944, 2006.
8. A. S. Polo, M. C. Santos, R. F. B. de Souza e W. A. Alves; *"Pt-Ru-TiO₂ photoelectrocatalysts for methanol oxidation"*; J. Power Sources, 196, 872-876, 2011.
9. M. Grätzel; *"The advent of mesoscopic injection solar cells"*; Prog. Photovoltaics, 14, 429-442, 2006.
10. H. Tributsch; *"Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis"*; Photochem. Photobiol., 16, 261-269, 1972.
11. B. O'Regan e M. Grätzel; *"A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films"*; Nature, 353, 737-740, 1991.
12. M. Grätzel; *"Photoelectrochemical cells"*; Nature, 414, 338-344, 2001.
13. J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien e G. E. Tulloch; *"Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance"*; Prog. Photovoltaics, 15, 1-18, 2007.

14. M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, J. J. Lagref, P. Liska, P. Comte, C. Barolo, G. Viscardi, K. Schenk e M. Grätzel; *“Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell”*; *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1317-1328, 2004.
15. J. G. Vos e J. M. Kelly; *“Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again”*; *Dalton Trans.*, 4869-4883, 2006.
16. G. Lemercier, A. Bonne, M. Four, e L. M. Lawson-Daku; *“³MLCT excited states in Ru(II) complexes: Reactivity and related two-photon absorption applications in the near-infrared spectral range”*; *C. R. Chimie*, 11, 709-715, 2008.
17. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos e M. Grätzel; *“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 TiO₂ electrodes”*; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382-6390, 1993.
18. M. K. Nazeeruddin e M. Grätzel; *“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*, 145, 79-86, 2001.
19. C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen e K. C. Ho; *“A ruthenium complex with superhigh light-harvesting capacity for dye-sensitized solar cells”*; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 45, 5822-5825, 2006.
20. Y. Cao, Y. Bai, Q. J. Yu, Y. M. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. F. Gao e P. Wang; *“Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio)thiophene conjugated bipyridine”*; *J. Phys. Chem. C*, 113, 6290-6297, 2009.
21. X. J. Liv, F. F. Wang e Y. H. Li; *“Studies of an extremely high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer in dye-sensitized solar cells”*; *Acs App. Mater.*, 2, 1980-1986, 2010.
22. D. B. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin e M. Grätzel; *“High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells”*; *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4146-4154, 2006.
23. F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. K. Wang, X. Y. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin e M. Grätzel; *“Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells”*; *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10720-10728, 2008.

24. C. Y. Chen, M. K. Wang, J. K. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. H. Ngoc-le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin e M. Grätzel; *“Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells”*; *Acs Nano*, 3, 3103-3109, 2009.
25. C. Y. Chen, N. Pootrakulchote, S. J. Wu, M. K. Wang, J. Y. Li, J. H. Tsai, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin e M. Grätzel; *“New ruthenium sensitizer with carbazole antennas for efficient and stable thin-film dye-sensitized solar cells”*; *J. Phys. Chem. C*, 113, 20752-20757, 2009.
26. Q. J. Yu, S. Liu, M. Zhang, N. Cai, Y. Wang e P. Wang; *“An extremely high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer in dye-sensitized solar cells: the effects of π -conjugation extension”*; *J. Phys. Chem. C*, 113, 14559-14566, 2009.
27. Y. L. Sun, A. C. Onicha, M. Myahkostupov e F. N. Castellano; *“Viable alternative to N719 for dye-sensitized solar cells”*; *Acs App. Mater.*, 2, 2039-2045, 2010.
28. M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. De Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai e M. Grätzel; *“A high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer and its application in dye-sensitized solar cell”*; *J. Photochem. Photobiol. A*, 185, 331-337, 2007.
29. K. J. Jiang, J. B. Xia, N. Masaki, S. Noda e S. Yanagida; *“Efficient sensitization of nanocrystalline TiO_2 films with high molar extinction coefficient ruthenium complex”*; *Inorg. Chim. Acta*, 361, 783-785, 2008.
30. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi e M. Grätzel; *“A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte”*; *Nature Mater.*, 2, 402-407, 2003.
31. S. J. Wu, C. Y. Chen, J. G. Chen, J. Y. Li, Y. L. Tung, K. C. Ho e C. G. Wu; *“An efficient light-harvesting ruthenium dye for solar cell application”*; *Dyes and Pigments*, 84, 95-101, 2010.
32. A. Abbotto, C. Barolo, L. Bellotto, F. De Angelis, M. Grätzel, N. Manfredi, C. Marinzi, S. Fantacci, J. H. Yum e M. K. Nazeeruddin; *“Electron-rich heteroaromatic conjugated bipyridine based ruthenium sensitizer for efficient dye-sensitized solar cells”*; *Chem. Commun.*, 5318-5320, 2008.
33. J. H. Yum, I. Jung, C. Baik, J. Ko, M. K. Nazeeruddin e M. Grätzel; *“High efficient donor-acceptor ruthenium complex for dye-sensitized solar cell applications”*; *Energy Environ. Sci.*, 2, 100-102, 2009.
34. K. Willinger, K. Fischer, R. Kisselev e M. Thelakkat; *“Synthesis, spectral, electrochemical and photovoltaic properties of novel heteroleptic polypyridyl ruthenium(II) donor-antenna dyes”*; *J. Mater. Chem.*, 19, 5364-5376, 2009.

35. A. Reynal, A. Forneli, E. Martinez-Ferrero, A. Sanchez-Diaz, A. Vidal-Ferran e E. Palomares; “*A phenanthroline heteroleptic ruthenium complex and its application to dye-sensitized solar cells*”; Eur. J Inorg. Chem., 1955-1958, 2008.
36. C. A. Mitsopoulou, I. Veroni, A. I. Philippopoulos e P. Falaras; “*Synthesis, characterization and sensitization properties of two novel mono and bis carboxyl-dipyrido-phenazine ruthenium(II) charge transfer complexes*”; J. Photochem. Photobiol. A, 191, 6-12, 2007.
37. S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel e V. Shklover; “*Stepwise assembly of tris-heteroleptic polypyridyl complexes of ruthenium(II)*”; Inorg. Chem., 37, 5251-5259, 1998.
38. C. Y. Chen, S. J. Wu, J. Y. Li, C. G. Wu, J. G. Chen e K. C. Ho; “*A new route to enhance the light-harvesting capability of ruthenium complexes for dye-sensitized solar cells*”; Adv. Mater., 19, 3888+, 2007.
39. C. Sahin, C. Tozlu, K. Ocakoglu, C. Zafer, C. Varlikli e S. Icli; “*Synthesis of an amphiphilic ruthenium complex with swallow-tail bipyridyl ligand and its application in nc-DSC*”; Inorg. Chim. Acta, 361, 671-676, 2008.
40. J-Y. Li, C-Y. Chen, J-G. Chen, C-J. Tan, K-M. Lee, S-J. Wu, Y-L. Tung, H-H. Tsai, K-C. Ho e C-G. Wu; “*Heteroleptic ruthenium antenna-dye for high-voltage dye-sensitized solar cells*”; J. Mater. Chem., 20, 7158-7164, 2010.
41. P. Wang, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin e M. Grätzel; “*Amphiphilic polypyridyl ruthenium complexes with substituted 2,2'-dipyridylamine ligands for nanocrystalline dye-sensitized solar cells*”; Chem. Mater., 16, 3246-3251, 2004.
42. C. Klein, K. Nazeeruddin, D. Di Censo, P. Liska e M. Gratzel; “*Amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cells*”; Inorg. Chem., 43, 4216-4226, 2004.
43. F. F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. K. Wang, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin e M. Grätzel; “*A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell*”; Chem. Commun., 2635-2637, 2008.
44. T. I. Ryu, M. Song, M. J. Lee, S. H. Jin, S. Kang, J. K. Lee, J. W. Lee, C. W. Lee e Y. S. Gal; “*Synthesis and photovoltaic properties of novel ruthenium(II) sensitizers for dye-sensitized solar cell applications*”; Bull. Kor.Chem.Soc., 30, 2329-2337, 2009.
45. N. Onozawa-Komatsuzaki, O. Kitao, M. Yanagida, Y. Himeda, H. Sugihara e K. Kasuga; “*Molecular and electronic ground and excited structures of heteroleptic*

ruthenium polypyridyl dyes for nanocrystalline TiO₂ solar cells"; New J. Chem., 30, 689-697, 2006.

46. K. Hara, H. Sugihara, Y. Tachibana, A. Islam, M. Yanagida, K. Sayama, H. Arakawa, G. Fujihashi, T. Horiguchi e T. Kinoshita; "Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on ruthenium(II) phenanthroline complex photosensitizers"; Langmuir, 17, 5992-5999, 2001.

47. P. A. Anderson, G. B. Deacon, K. H. Haarmann, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. A. Reitsma, B. W. Skelton, G. F. Strouse e N. C. Thomas; "Designed synthesis of mononuclear tris(heteroleptic) ruthenium complexes containing bidentate polypyridyl ligands"; Inorg. Chem., 34, 6145-6157, 1995.

48. N. Nickita, M. J. Belousoff, A. I. Bhatt, A. M. Bond, G. B. Deacon, G. Gasser e L. Spiccia; "Synthesis, structure, spectroscopic properties, and electrochemical oxidation of ruthenium(II) complexes incorporating monocarboxylate bipyridine ligands"; Inorg. Chem., 46, 8638-8651, 2007.

49. A. S. Polo, M. K. Itokazu e N. Y. Murakami Iha; "Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells"; Coord. Chem. Rev., 248, 1343-1361, 2004.

50. L. Spiccia, G. B. Deacon e C. M. Kepert; "Synthetic routes to homoleptic and heteroleptic ruthenium(II) complexes incorporating bidentate imine ligands"; Coord. Chem. Rev., 248, 1329-1341, 2004.

51. K. Kalyanasundaram; "Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes"; Massachusetts: Academic Press, 1992.

52. M. T. Mongelli e K. J. Brewer; "Synthesis and study of the light absorbing, redox and photophysical properties of Ru(II) and Os(II) complexes of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline containing the polyazine bridging ligand 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine"; Inorg. Chem. Commun., 9, 877-881, 2006.

53. B. Machura, A. Switlicka, M. Wolff, J. Kusz e R. Kruszynski; "Mono- and dinuclear oxorhenium(V) complexes of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline"; Polyhedron, 28, 3999-4009, 2009.

54. S. Koyuncu, I. Kaya, F. B. Koyuncu e E. Ozdemir; "Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing thiophene and carbazole units"; Synth. Met., 159, 1034-1042, 2009.

55. M. N. Ackermann e L. V. Interrante; "Ruthenium(II) complexes of modified 1,10-phenanthrolines .1. Synthesis and properties of complexes containing dipyridophenazines and a dicyanomethylene-substituted 1,10-phenanthroline"; Inorg. Chem., 23, 3904-3911, 1984.

56. J. E. Huheey, E. A. Keiter e R. L. Keiter; *"Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity"*. New York: Harper Collins College, 4th ed, 1993.
57. K. Nakamoto; *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*. New York: John Wiley & Sons Inc, 5th ed, 1997.
58. R. M. Silverstein, F. X. Webster e D. J. Kiemle; *"Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos"*. Rio de Janeiro: LTC, 7th ed, 2007.
59. J. Heinze; *"Cyclic Voltammetry-"Electrochemical Spectroscopy"*; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23, 831-847, 1984.
60. J. R. Schoonover, K. C. Gordon, R. Argazzi, W. H. Woodruff, K. A. Peterson, C. A. Bignozzi, R. B. Dyer e T. J. Meyer; *"Application of transient infrared-spectroscopy to intramolecular energy-transfer in [(phen)(CO)₃Re(I)(NC)Ru(II)(CN)(Bpy)₂]⁺"*; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 10996-10997, 1993.
61. V. Mahalingam, N. Chitrapriya, F. R. Fronczek e K. Natarajan; *"Dimethyl sulfoxide ruthenium(II) complexes of thiosemicarbazones and semicarbazone: Synthesis, characterization and biological studies"*; *Polyhedron*, 27, 2743-2750, 2008.
62. E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W. M. Attia, M. Calligaris, G. Sava e S. Zorzet; *"cis-Dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(ii) and trans-dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide)ruthenium(II) complexes (RuX₂(DMSO)₄, X = Cl, Br) - synthesis, structure, and antitumor-activity"*; *Inorg. Chem.*, 27, 4099-4106, 1988.
63. S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Pechy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi e M. Grätzel; *"Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridyl photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films"*; *Langmuir*, 18, 952-954, 2002.
64. C. L. Donnici, D. H. M. Filho, L. L. C. Moreira, G. T. d. Reis, E. S. Cordeiro, I. M. F. d. Oliveira, S. Carvalho e E. B. Paniago; *"Synthesis of the novel 4,4'-and 6,6'-dihydroxamic-2,2'-bipyridines and mono-n-oxide-2,2'-bipyridine"*; *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 455-460, 1998.
65. P. Buglyo e E. Farkas; *"Novel half-sandwich Ru(II)-hydroxamate complexes: synthesis, characterization and equilibrium study in aqueous solution"*; *Dalton Trans.*, 8063-8070, 2009.
66. M. M. Cooke, E. H. Doeven, C. F. Hogan, J. L. Adcock, G. P. McDermott, X. A. Conlan, N. W. Barnett, F. M. Pfeffer e P. S. Francis; *"Comparison of homoleptic and heteroleptic 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline ruthenium complexes as chemiluminescence and electrochemiluminescence reagents in aqueous solution"*; *Anal. Chim. Acta*, 635, 94-101, 2009.

67. M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C. H. Fischer e M. Grätzel; *“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, 6298-6305, 1999.

ANEXOS

ANEXO A. Síntese dos composto *tris*-heterolépticos através da metodologia de várias etapas

Síntese do cis -[Ru(DMSO)₄Cl₂]

A síntese do composto *cis*-[Ru(DMSO)₄Cl₂] foi baseada na metodologia descrita na literatura [60,61].

Adicionou-se 0,94 g de RuCl₃ · X H₂O (Merck) (4,5 mmol) a 10 mL de dimetilsulfóxido (Synth) e a solução foi aquecida à temperatura de ebulição e mantida sob agitação, atmosfera de argônio por 30 minutos. Após o resfriamento da solução, observou-se a formação de um precipitado amarelo que foi filtrado e lavado com acetona e éter. O filtrado foi reduzido até quase a *secura* e observou-se novamente a precipitação do produto, que também foi filtrado e lavado com acetona e éter etílico. A massa obtida total do sólido foi de 1,4 g do composto que corresponde a um rendimento de 64%.

Síntese do cis -[Ru(phen)(DMSO)₂Cl₂]

O composto *cis*-[Ru(phen)(DMSO)₂Cl₂] foi sintetizado com algumas modificações nos procedimentos descritos na literatura [46,62].

Em 15 mL de clorofórmio (Synth) dissolveu-se 0,25 g (0,50 mmol) de *cis*-[Ru(DMSO)₄Cl₂] e adicionou-se 0,10 g (0,50 mmol) de 1,10-fenantrolina (Synth), previamente dissolvido em 5 mL de clorofórmio. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 2 horas sob atmosfera de argônio. O progresso da reação foi acompanhando o por cromatografia de camada delgada e espectros eletrônicos. Obteve-se uma solução castanho-avermelhada que foi filtrada para remoção dos

sólidos formados e o filtrado foi evaporado até a secura obtendo-se um sólido vermelho, que foi dissolvido em acetona e filtrado. O composto foi precipitado com éter etílico, filtrado e seco sob vácuo obtendo-se 0,21 g.

Síntese do cis -[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂]

O composto cis -[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] foi sintetizado com algumas modificações nos procedimentos descritos na literatura [46,62].

Em 15 mL de N,N'-dimetilformamida (Synth) dissolveu-se 0,21 g (0,40 mmol) de cis -[Ru(phen)(DMSO)₂Cl₂] e adicionou-se 0,11 g (0,45 mmol) de ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina previamente solubilizado em 10 mL de N,N'-dimetilformamida. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 4 horas sob atmosfera de argônio e o progresso da reação foi acompanhando por cromatografia de camada delgada e espectros eletrônicos. Ao final a solução foi filtrada e o filtrado foi evaporado até a secura. O sólido obtido foi dissolvido em metanol (Synth), filtrado e o composto foi precipitado com adição lenta de éter etílico. O produto foi coletado por filtração a vácuo e seco em um dessecador sob vácuo obtendo-se 0,05 g do sólido.

Síntese do cis -[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂]

O composto cis -[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] foi sintetizado com modificações nos procedimentos descritos na literatura [46,62].

Em 20 mL de N,N'-dimetilformamida (Synth) dissolveu-se 0,05 g (0,08 mmol) de cis -[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] e adicionou-se 0,02 g (0,24 mmol) de NaSCN (Merck) dissolvido em 1,5 mL de água destilada. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 4 horas sob atmosfera de argônio, acompanhando-se por cromatografia de camada delgada e espectros eletrônicos. O filtrado foi evaporado até a secura e o

sólido obtido foi lavado com água desionizada, seguido da lavagem com água pH 10 e posteriormente com água desionizada. O sólido foi seco em um dessecador sob vácuo e sílica, resultando em 0,04 g do composto.

ANEXO B. Caracterização do precursor dicloro(*p*-cimeno)rutênio(II) dímero e do ligante ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina

Síntese do ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, dcbH₂.

A síntese do ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina foi realizada utilizando o procedimento descrito na literatura [63].

A uma solução de 5,10 g (17,0 mmol) de Na₂Cr₂O₇ (Synth) dissolvido em 17,5 mL (0,30 mol) de ácido sulfúrico concentrado (Synth) foi lentamente adicionado 1,20 g (6,5 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Aldrich), sob agitação magnética. A solução inicialmente laranja tornou-se verde escura 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 e seco. O sólido foi recristalizado dissolvendo-o em solução de hidróxido de sódio 10% seguido da lenta adição de solução de ácido clorídrico 10% 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 1,3 g do composto que corresponde a um rendimento de 80% do composto mono hidratado. Os resultados da análise elementar para C₁₂H₁₀N₂O₅ são: Calculado %C 54,97; %H 3,84; %N 10,68; Experimental %C 54,82; %H 3,39; %N 10,46.

Espectros Eletrônicos

Dicloro(*p*-cimeno)rutênio(II) dímero ([Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂)

O espectro eletrônico do composto [Ru(*p*-cimeno)Cl₂], utilizado como precursor para síntese dos compostos *tris*-heterolépticos através da metodologia

one pot, foi obtido empregando-se uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em N,N'-dimetilformamida, Figura 38.

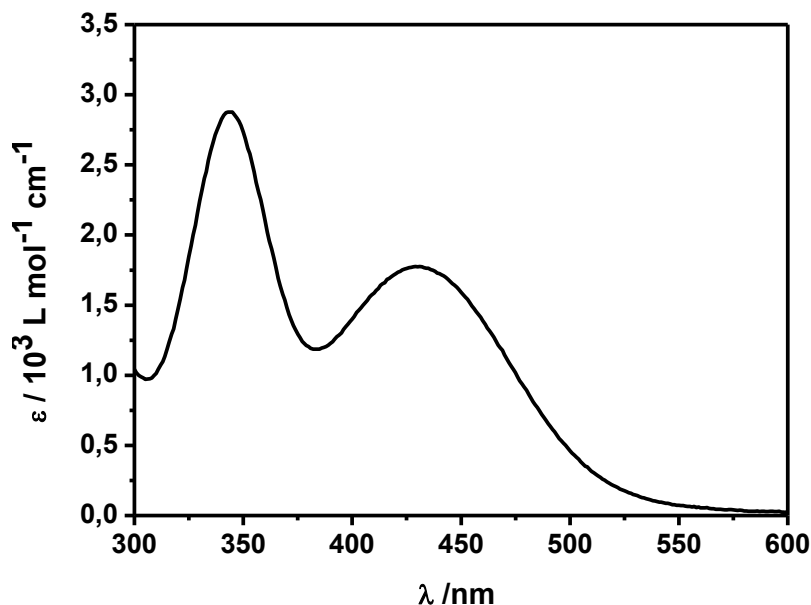


Figura 38. Espectro eletrônico do composto $[\text{Ru}(\textit{p}\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ em N,N'-dimetilformamida.

O espectro eletrônico apresenta duas bandas centradas em 345 e 439 nm com absorvidades molares de $2,9 \times 10^3$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e $1,8 \times 10^3$ L mol⁻¹ cm⁻¹ respectivamente. Essas bandas são atribuídas a transições do tipo d-d, as absorvidades molares obtidas são condizentes com este tipo de transição e estão coerentes com dados da literatura [64].

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

O espectro eletrônico do ligante ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina obtido em tampão fosfato pH 8 está na Figura 39.

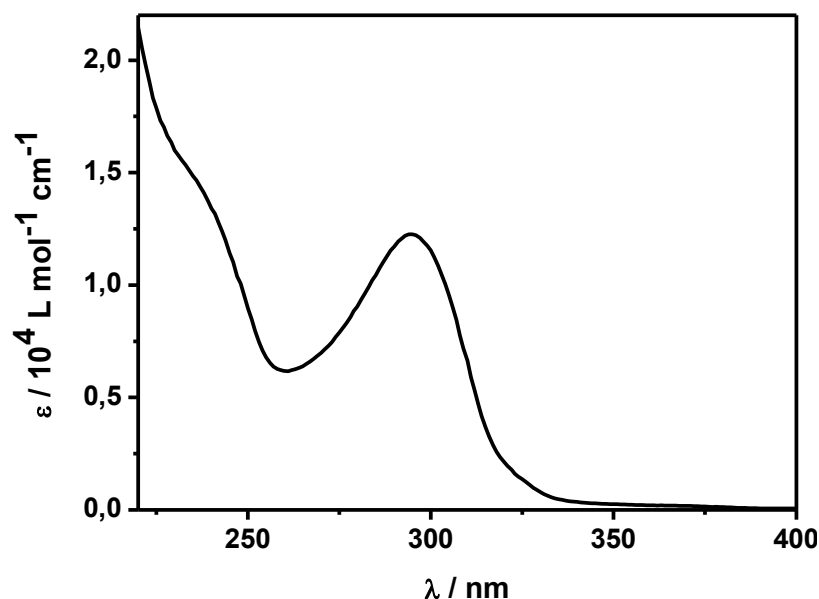


Figura 39. Espectro eletrônico do ligante ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina em tampão fosfato pH 8.

Podem ser observados um ombro em 230 nm e uma banda intensa em 290 nm que são atribuídas as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante dcbH₂ [65]. As absorvidades molares são $1,5 \times 10^4$ e $1,2 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹, respectivamente, o que é condizente com esse tipo de transição.

Espectros Vibracionais

Dicloro(*p*-cimeno)rutênio(II) dímero ([Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂)

O espectro vibracional do composto [Ru(*p*-cimeno)Cl₂], utilizado como precursor para síntese dos compostos *tris*-heterolépticos através da metodologia *one pot*, é apresentado na Figura 40 e a atribuição dos principais modos vibracionais estão listados na Tabela 14.

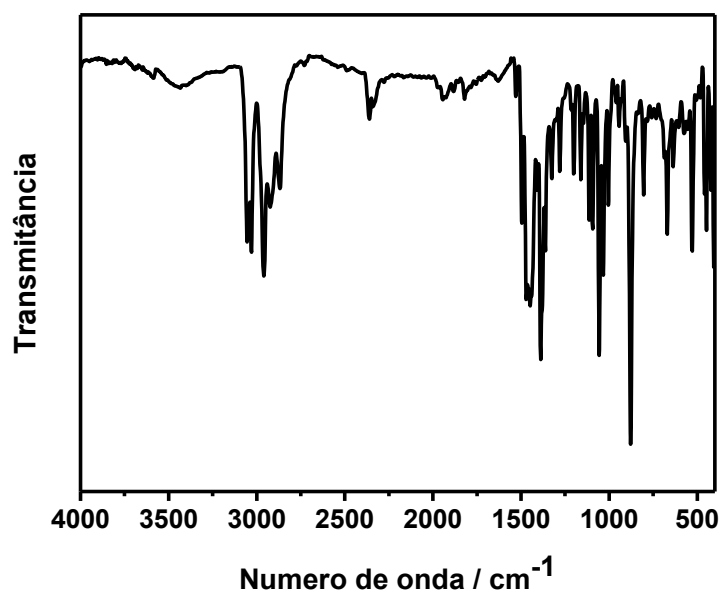


Figura 40. Espectro vibracional do composto $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$.

Tabela 14. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho do composto $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$.

ATRIBUIÇÃO	NÚMERO DE ONDA / cm^{-1}
$\nu(\text{CH}_3)_{\text{anel}}$	3030
$\nu(\text{CH}_3)_{\text{metila}}$	2965, 2913, 2863
$\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$	1492, 1438, 1386
$\delta(\text{CH})_{\text{anel (no plano)}}$	1054, 1031
$\delta(\text{CH})_{\text{anel (fora do plano)}}$	875

As bandas observadas são provenientes dos estiramentos referentes ao ligante *p*-cimeno, uma vez que, os estiramentos referentes às ligações Ru-(anel aromático) e Ru-Cl somente podem ser observadas abaixo de 400 cm^{-1} [57]. Podem ser observadas bandas características de grupos metila, $\nu(\text{CH}_3)_{\text{metila}}$, e bandas características de anel aromático $\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$, $\delta(\text{CH})_{\text{anel (no plano)}}$ e $\delta(\text{CH})_{\text{anel (fora do plano)}}$ [58]. As bandas referentes ao $\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$ estão ligeiramente deslocados para a direita em relação ao que se espera para um anel aromático, isto ocorre devido a ligação entre o anel aromático do ligante *p*-cimeno e o rutênio(II) [57].

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

O espectro vibracional do ligante $dcBH_2$ é apresentado na Figura 41, e a atribuição dos principais modos vibracionais estão listados na Tabela 15.

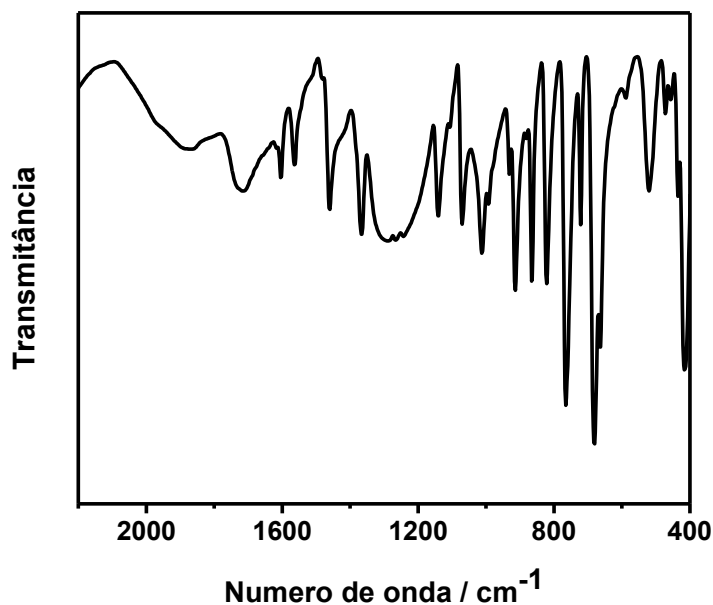


Figura 41. Espectro vibracional do ligante $dcBH_2$.

Tabela 15. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho do ligante $dcBH_2$.

ATRIBUIÇÃO	NÚMERO DE ONDA / cm^{-1}
$\nu(OH)$	3200
$\nu(C=O)$	1710
$\nu(CC)$	1602-1560
$\nu(CN)$	1457
$\delta(CN)$	912-819
$\delta(CH)$	678

O espectro vibracional do ligante $dcBH_2$ mostra bandas características do anel polipiridínico, $\nu(CC)$, $\nu(CN)$, $\delta(CN)$ e $\delta(CH)$, e bandas características do grupo ácido carboxílico $\nu(OH)$ e $\nu(C=O)$ [58].

ANEXO C. Síntese e Caracterização dos Compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] e *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂]

***Síntese do cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂]**

O composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] foi sintetizado com pequenas modificações nos procedimentos descritos na literatura [66].

Em 20 mL de dimetilsulfóxido (Synth) adicionou-se de 0,22 g de dcbH₂ (0,90 mmol) e 0,12 g de RuCl₃ · x H₂O (Merck) (0,45 mmol). A reação foi mantida em refluxo, sob agitação e atmosfera inerte por 7 horas, acompanhando o progresso da reação por cromatografia de camada delgada e espectros eletrônicos. Após resfriamento à temperatura ambiente, evaporou-se o solvente até quase a secura, foi adicionado HCl 2, mol L⁻¹ obtendo-se um precipitado que foi lavado com solução aquosa de HCl 2 mol L⁻¹ e posteriormente seco com éter etílico (Synth) e seco sob vácuo em um dessecador com sílica gel, resultando em 0,22 g (0,31 mmol) do composto que corresponde a um rendimento de 73%.

***Síntese do cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂]**

O composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂], N3 foi sintetizado com pequenas modificações nos procedimentos descritos na literatura [66,67].

Em 15 mL de N,N'-dimetilformamida (Synth), sob agitação e atmosfera inerte, adicionou-se 10 mL de uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e 0,13 g (0,20 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, acompanhando o progresso da reação por cromatografia de camada delgada e espectros eletrônicos. Após resfriamento a temperatura

ambiente, adicionou-se uma solução de HClO_4 2 mol L^{-1} até a precipitação do sólido, resultando em $0,090 \text{ g}$ ($0,14 \text{ mmol}$) do composto que corresponde a um rendimento de 63% .

Espectros Eletrônicos

Espectros eletrônicos dos compostos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]$ e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$, obtidos em $\text{N,N}'$ -Dimetilformamida, Figura 42, e principais características espectrais, Tabela 16.

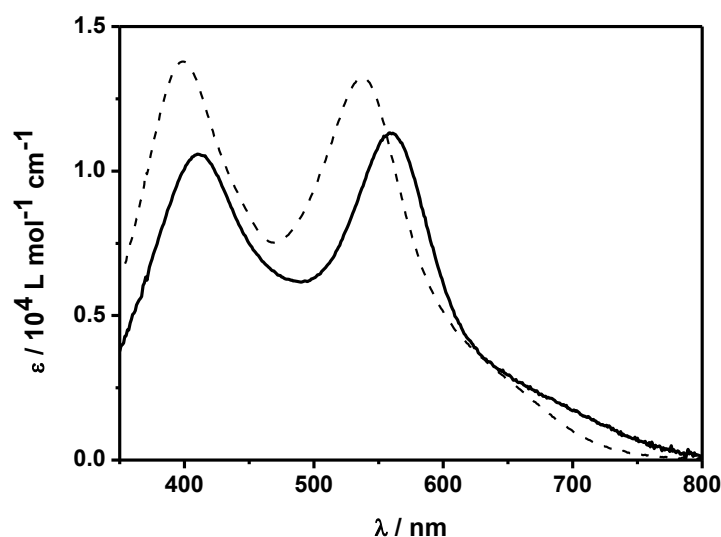


Figura 42. Espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]$ (—) ($20 \mu\text{mol L}^{-1}$) e $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ (- - -) ($60 \mu\text{mol L}^{-1}$) em etanol.

Tabela 16. Características espectrais dos compostos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]$, $\text{TBA}_4 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{dcb})_2\text{Cl}_2]$, $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ e $\text{TBA}_4 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{NCS})_2]$.

COMPOSTO	λ / nm ($\epsilon / 10^4 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
$\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]$	410 (1,0); 560 (1,1)
$\text{TBA}_4 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{dcb})_2\text{Cl}_2]$	387 (1,2); 535 (1,2)
$\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$	400 (1,4); 540 (1,3)
$\text{TBA}_4 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{NCS})_2]$	377 (1,5); 517 (1,4)

Assim como para os compostos *tris*-heterolépticos, as bandas observadas nos espectros são atribuídas a transições MLCT [51,66,67].

Para efeitos comparativos o efeito do grau de protonação dos ácidos carboxílicos do ligante $dcbH_2$ dos compostos TBA_4 *cis*- $[Ru(dcb)_2Cl_2]$ e TBA_4 *cis*- $[Ru(dcb)_2(NCS)_2]$ também foi avaliado, Figura 43.

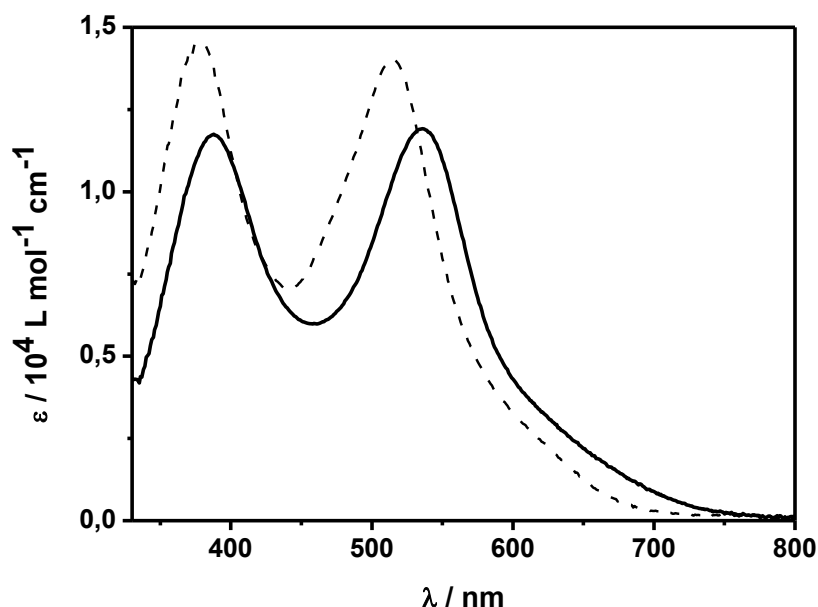


Figura 43. Espectros eletrônicos dos compostos TBA_4 $[Ru(dcb)_2Cl_2]$ (—) ($40 \mu mol L^{-1}$) e TBA_4 $[Ru(dcb)_2(NCS)_2]$ (- - -) ($31 \mu mol L^{-1}$) em metanol.

As principais características espectrais dos compostos são apresentadas na Tabela 16.

Os espectros eletrônicos dos compostos mostram duas bandas na região do UV-vis atribuídas à transição MLCT e apresentam um significativo deslocamento hipsocrômico em comparação a seus compostos análogos protonados [14]. Também é observado um pequeno aumento da absorvidade molar dos compostos desprotonados em comparação com os compostos protonados.

Espectros Vibracionais

Espectros vibracionais dos compostos *cis*- $[Ru(dcbH_2)_2Cl_2]$ e *cis*- $[Ru(dcbH_2)_2(NCS)_2]$, Figura 44 e atribuição dos principais modos vibracionais referentes aos picos dos espectros vibracionais dos compostos, Tabela 17.

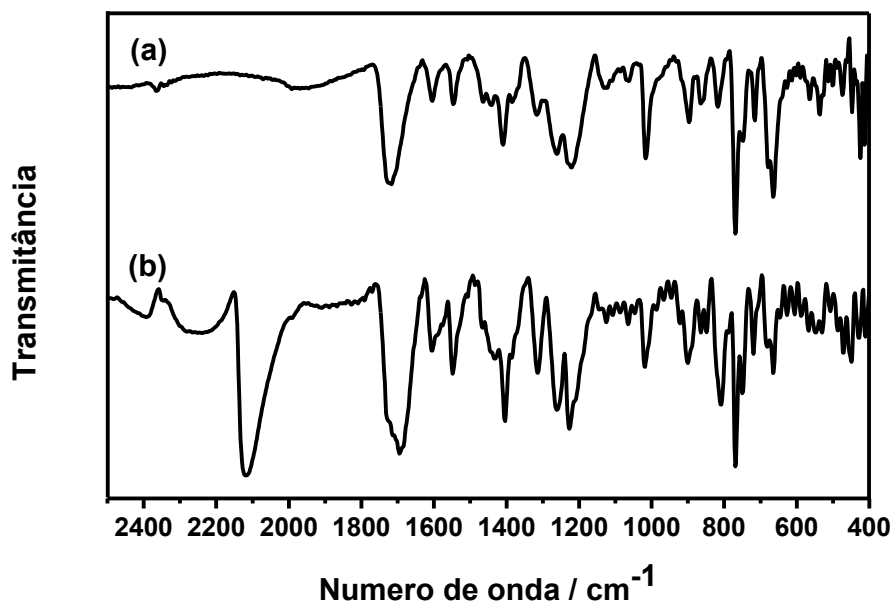


Figura 44. Espectros vibracionais dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (a) e *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (b).

Tabela 17. Atribuições dos modos vibracionais na região do infravermelho dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] e *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂].

ATRIBUIÇÃO	NÚMERO DE ONDA / cm ⁻¹	
	<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ Cl ₂]	<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂]
$\nu(\text{CN})_{\text{NCS}}$	—	2115
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1720	1697
$\nu(\text{CC})$	1602-1548	1602-1550
$\nu(\text{CN})$	1405	1403
$\delta(\text{CH})$	769-663	769-663

Os espectros dos compostos apresentam a banda característica do ligante *dcbH₂* referente ao modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) e as bandas referentes ao esqueleto do ligante *dcbH₂*, $\nu(\text{CC})$ ($\sim 1600 - 1550 \text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{CN})$ ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) e $\delta(\text{CH})$ ($\sim 750 - 660 \text{ cm}^{-1}$) [60]. Para o composto *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] observa-se também a banda característica do ligante *tiocianato* ligado através do nitrogênio **M-NCS** (em 2115 cm^{-1}) [57,58].

Ressonância Magnética Nuclear ^1H

A Figura 45, mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do composto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ em metanol deuterado (CD_3OD), e as atribuições estão compiladas na Tabela 18.

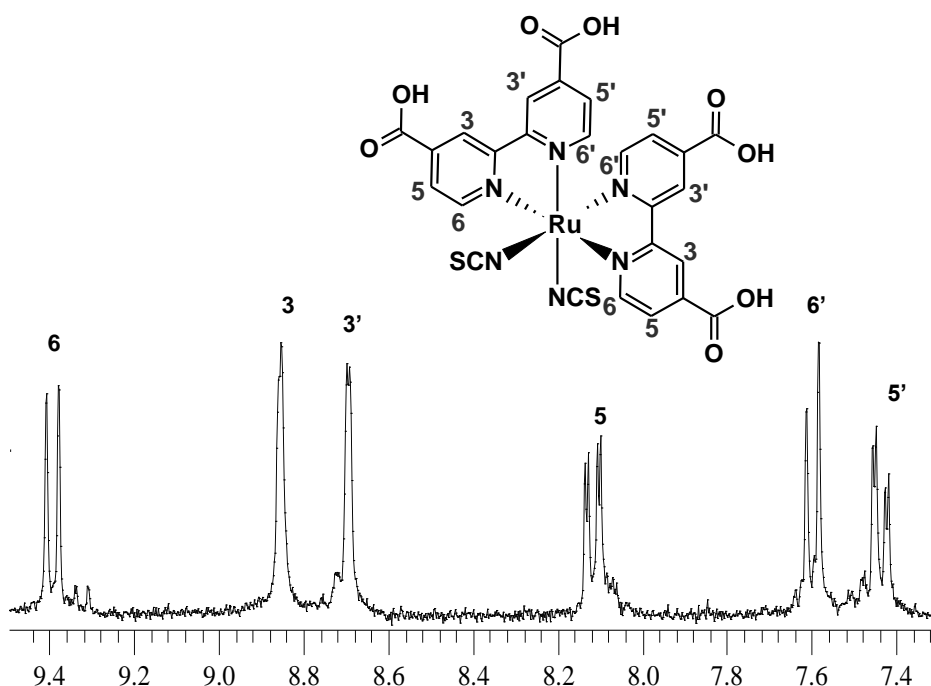


Figura 45. Região aromática do espectro de RMN de ^1H do composto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ em CD_3OD , 300 MHz.

Tabela 18. Dados de RMN ^1H da região aromática do composto $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ em solução de CD_3OD .

COMPOSTO	6	6'	5	5'	3	3'
$\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$	9,40 (d)	7,60 (d)	8,12 (dd)	7,44 (dd)	8,85 (d)	8,69 (d)

d: duplete, dd: duplo duplete

A ressonância na região aromática do espectro é devida aos prótons dos dois anéis piridínicos do ligante dcbH_2 . Nessa região os dois anéis piridínicos estão na posição *trans* aos ligantes *isotiocianato* e os dois anéis remanescentes são *trans* um em relação ao outro. Os prótons que aparecem em campo baixo são atribuídos aos anéis piridínicos que estão na posição *trans* um ao outro e os prótons que aparecem

em campo alto são atribuídos aos anéis piridínicos na posição *trans* aos ligantes *isotiocianato*. O espectro obtido está condizente com os dados encontrados na literatura [66].

ANEXO D. Espectros Eletrônicos (Ensaio de Adsorção).

As Figuras 46 a 55 mostram os espectros eletrônicos dos compostos protonados e desprotonados tanto em solução (utilizando metanol como solvente), quanto adsorvidos sobre filmes de TiO₂.

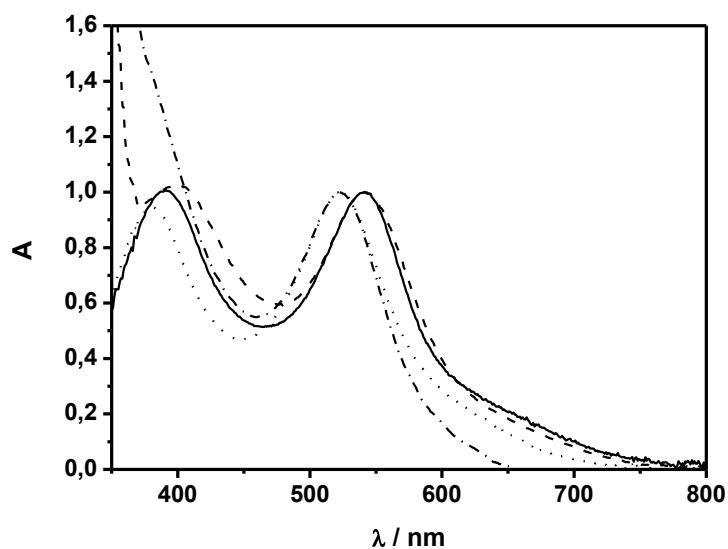


Figura 46. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(dcb)₂Cl₂] (⋯) em metanol e dos compostos TBA₂ *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (- - -) e *cis*-[Ru(dcb)₂Cl₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

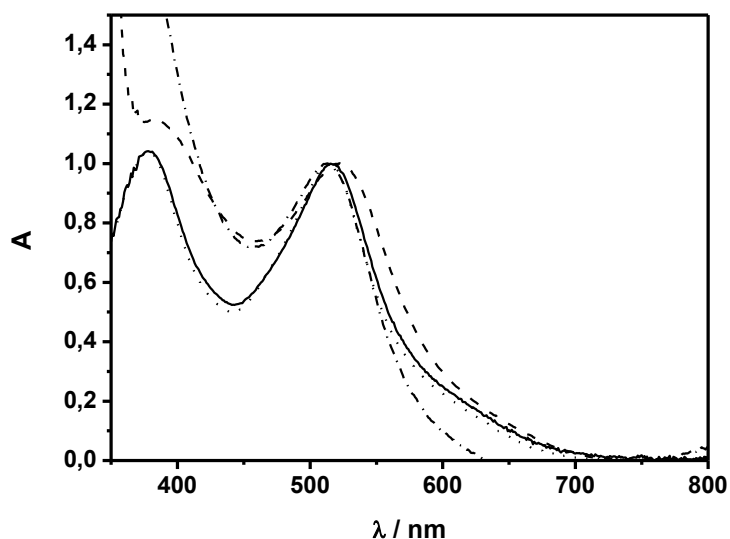


Figura 47. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(dcb)₂(NCS)₂] (⋯) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(dcb)₂(NCS)₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

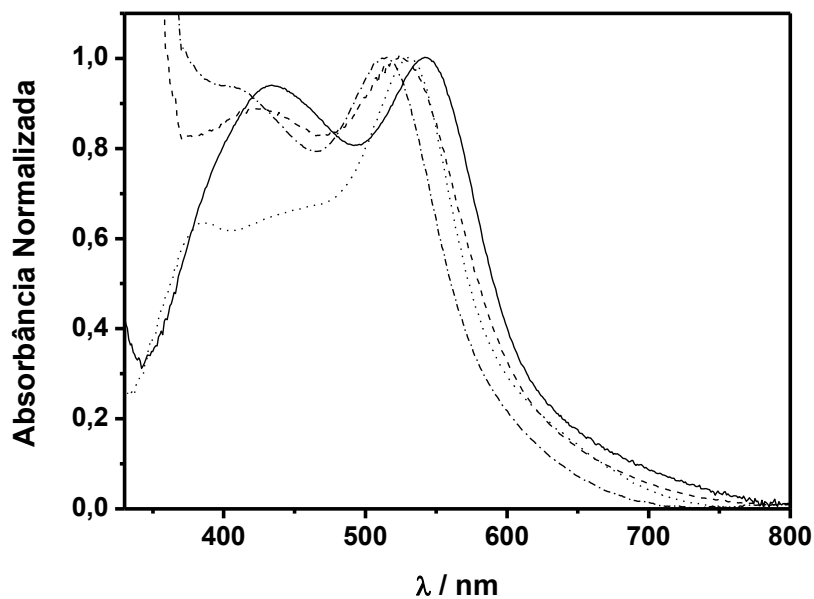


Figura 48. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)Cl₂] (····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)Cl₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

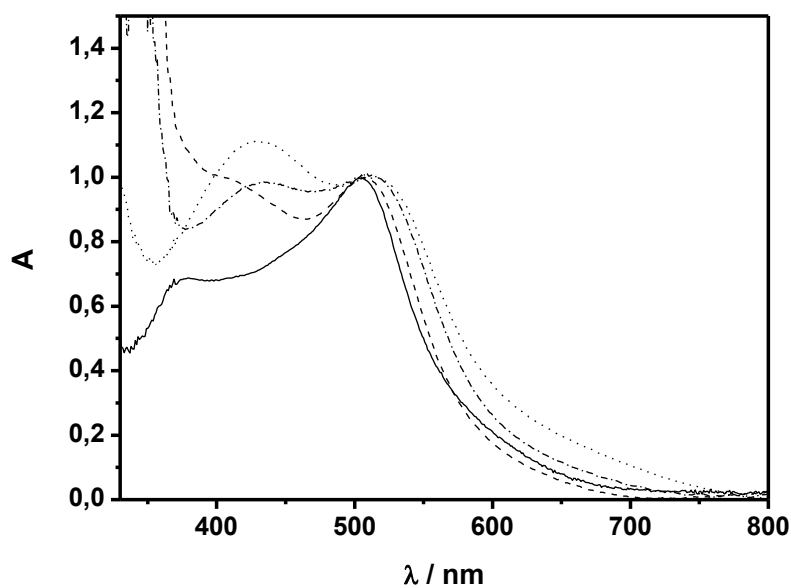


Figura 49. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)(NCS)₂] (····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(phen)(dcb)(NCS)₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

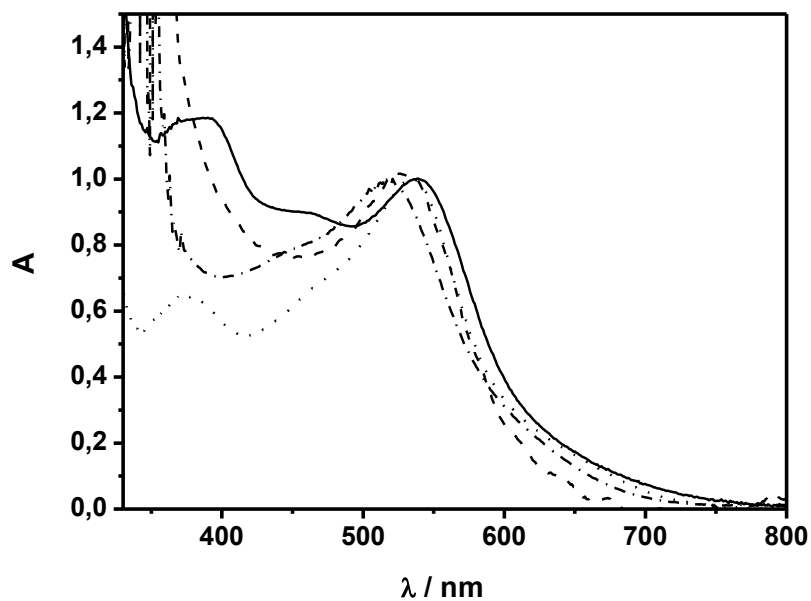


Figura 50. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) e TBA₂ cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcb)Cl₂] (····) em metanol e dos compostos cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) e TBA₂ cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcb)Cl₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

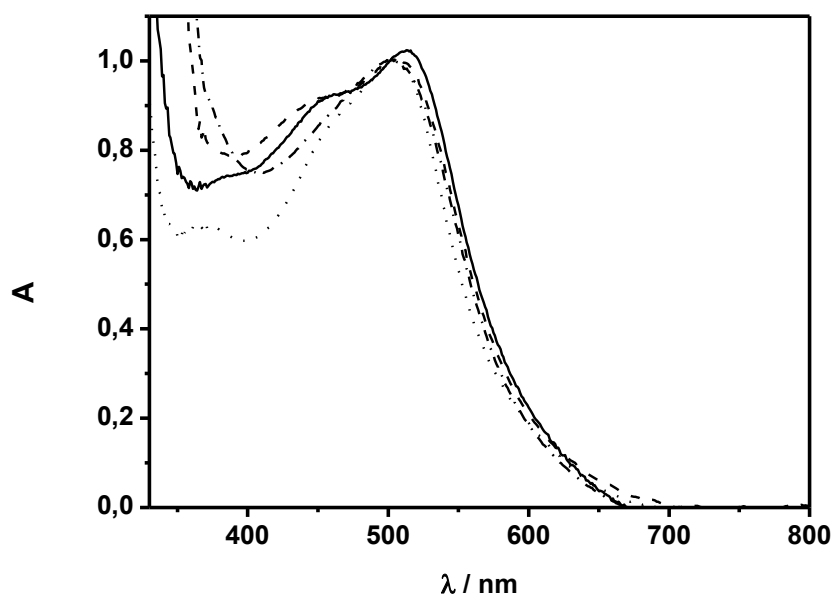


Figura 51. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e TBA₂ cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (····) em metanol e dos compostos cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ cis -[Ru(Ph₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

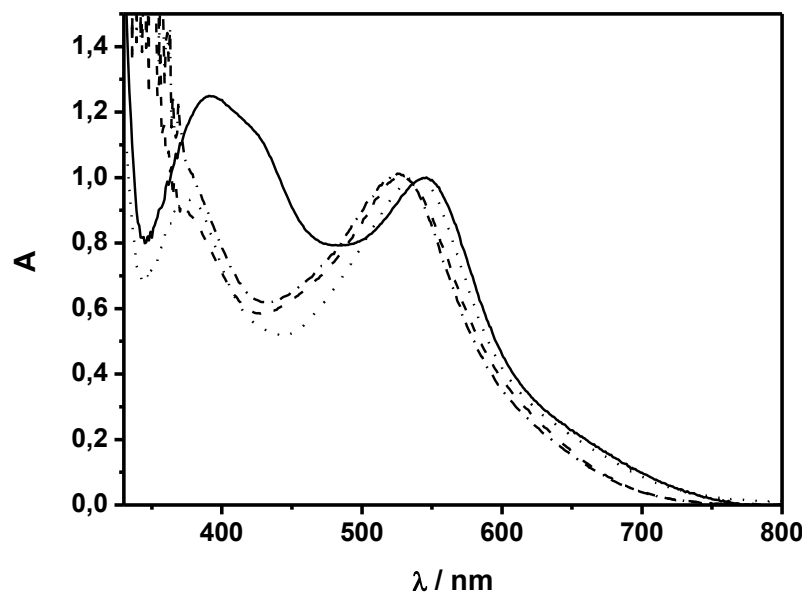


Figura 52. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)Cl₂] (····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)Cl₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

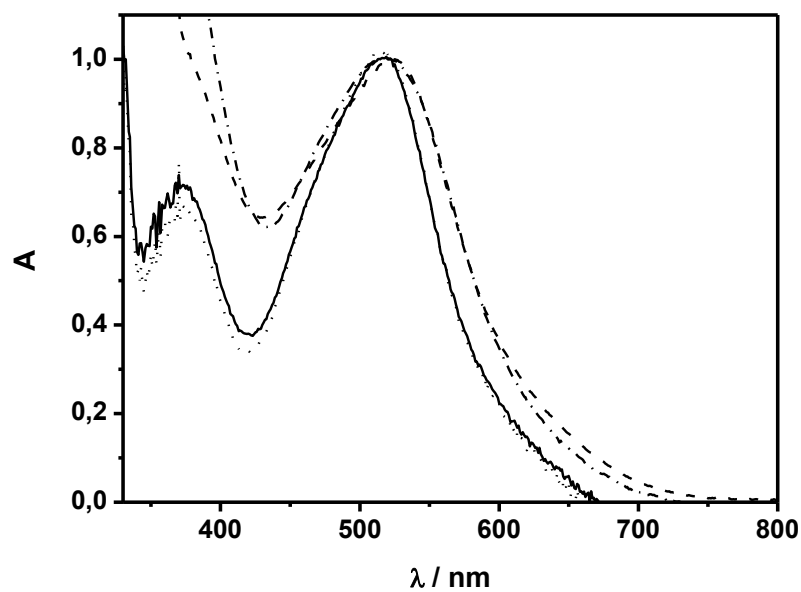


Figura 53. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

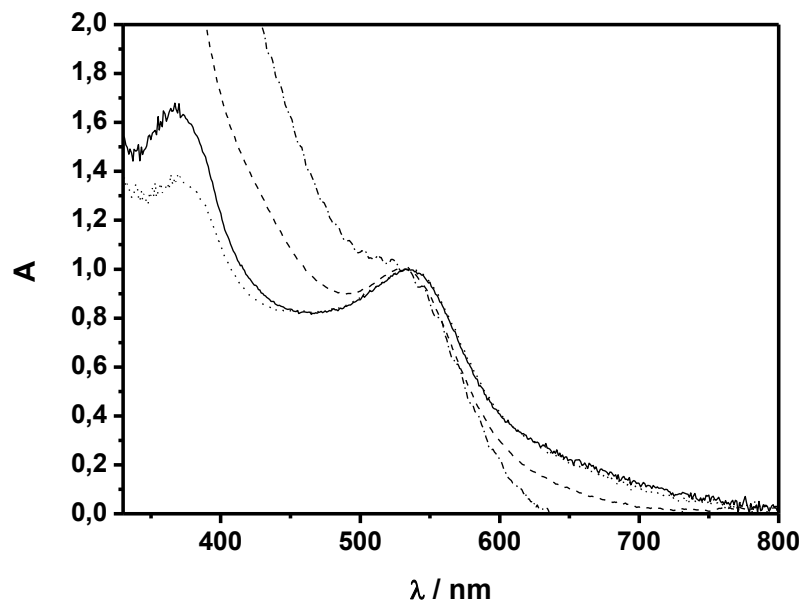


Figura 54. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)Cl₂] (····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)Cl₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

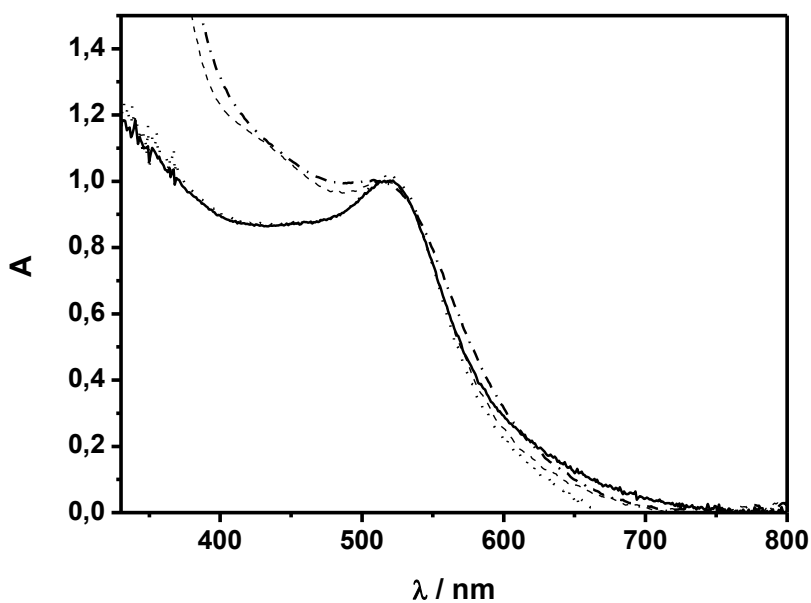


Figura 55. Espectros eletrônicos normalizados dos compostos *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (····) em metanol e dos compostos *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (- - -) e TBA₂ *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcb)(NCS)₂] (- · - ·) adsorvidos ao filme de TiO₂.

ANEXO E. Espectros Vibracionais (Ensaio de Adsorção)

Espectro vibracionais dos compostos desprotonados

As Figuras 56 a 59 mostram os espectros vibracionais dos compostos desprotonados no estado sólido (Medida realizada empregando-se a técnica ATR).

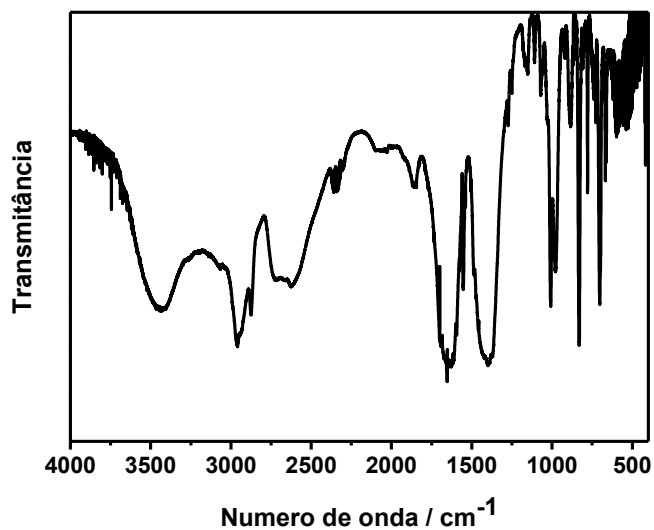


Figura 56. Espectro vibracional do TBA₂ (dcb).

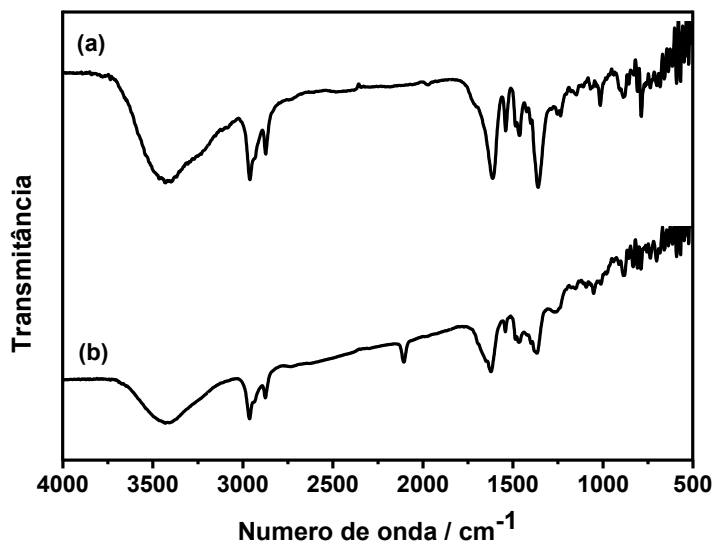


Figura 57. Espectros vibracionais dos compostos TBA₄ *cis*- [Ru(dcb)₂Cl₂] (a) e TBA₄ *cis*- [Ru(dcb)₂(NCS)₂] (b).

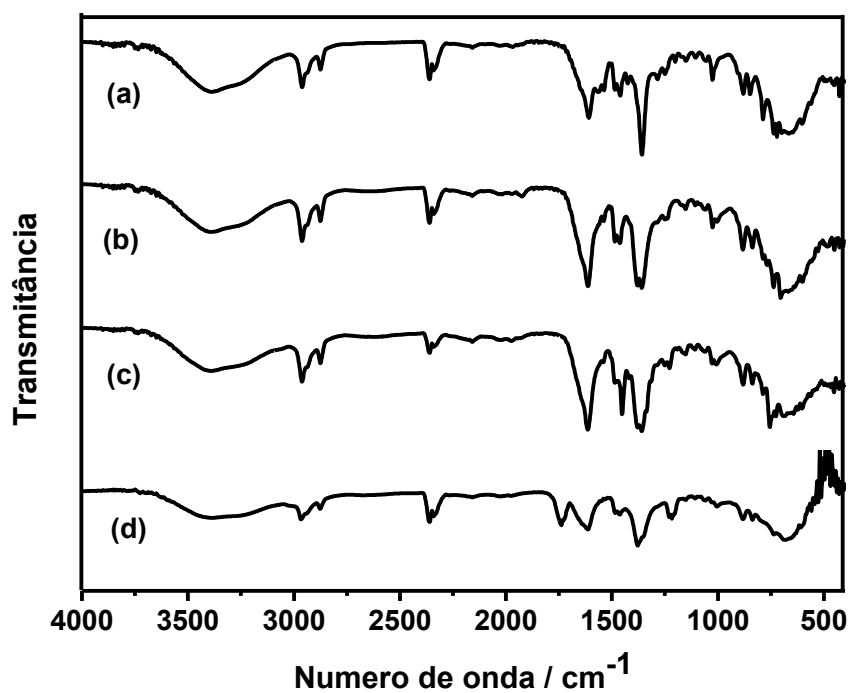


Figura 58. Espectros vibracionais dos compostos $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ **(a)**, $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ **(b)**, $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ **(c)** e $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ **(d)**.

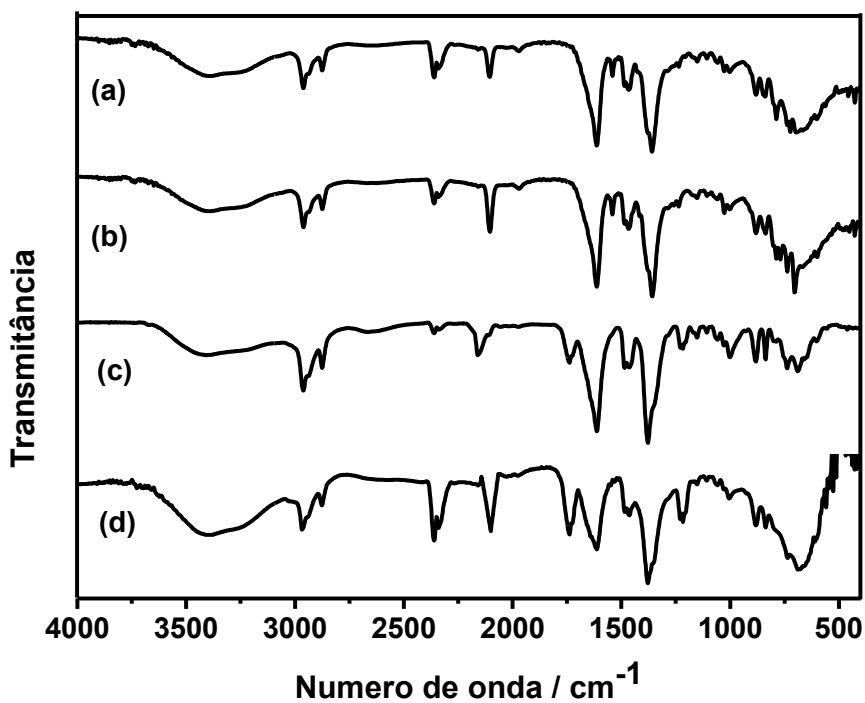


Figura 59. Espectros vibracionais dos compostos $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ **(a)**, $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ **(b)**, $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ **(c)** e $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ **(d)**.

Espectro vibracionais dos compostos adsorvidos aos filmes de TiO₂

As Figuras 60 a 66 mostram os espectros vibracionais dos compostos protonados e desprotonados adsorvidos sobre filmes de TiO₂ (Medida realizada empregando-se a técnica de reflectância difusa).

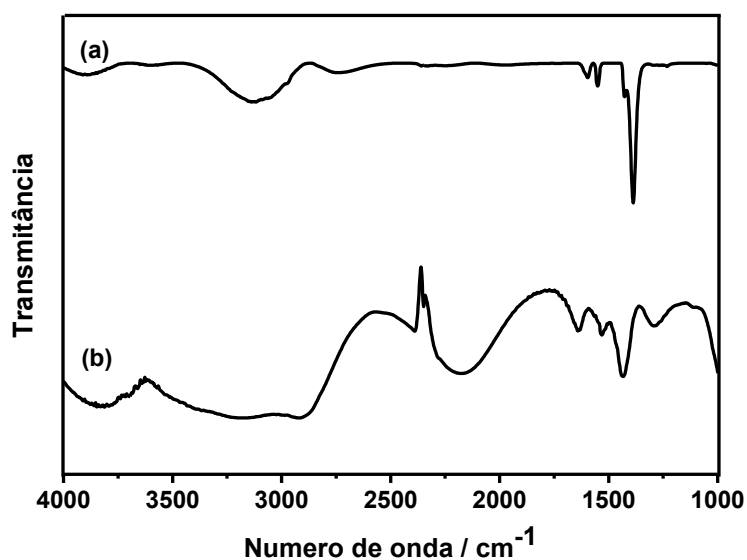


Figura 60. Espectros vibracionais do ligante dcbH₂ (a) e TBA₂ (dcb) (b) adsorvidos à filmes de TiO₂.

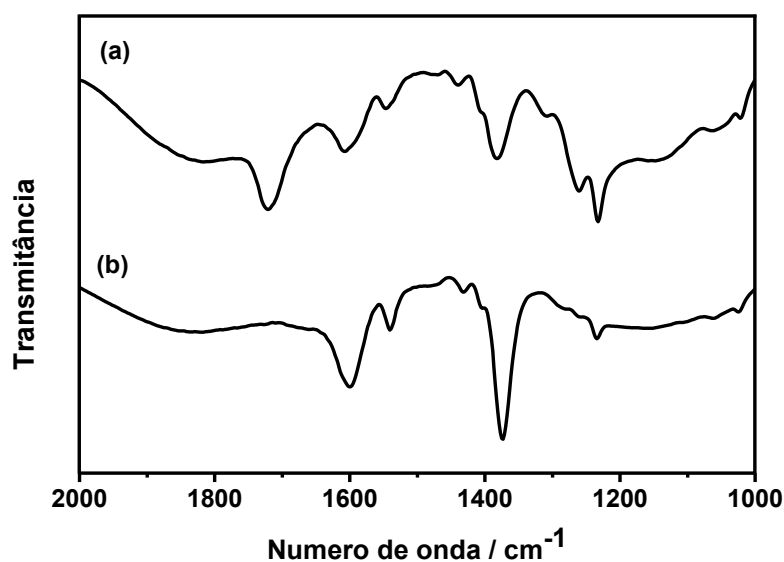


Figura 61. Espectros vibracionais dos compostos [Ru(dcbH₂)₂Cl₂] (a) e TBA₄ [Ru(dcb)₂Cl₂] (b) adsorvidos à filmes de TiO₂.

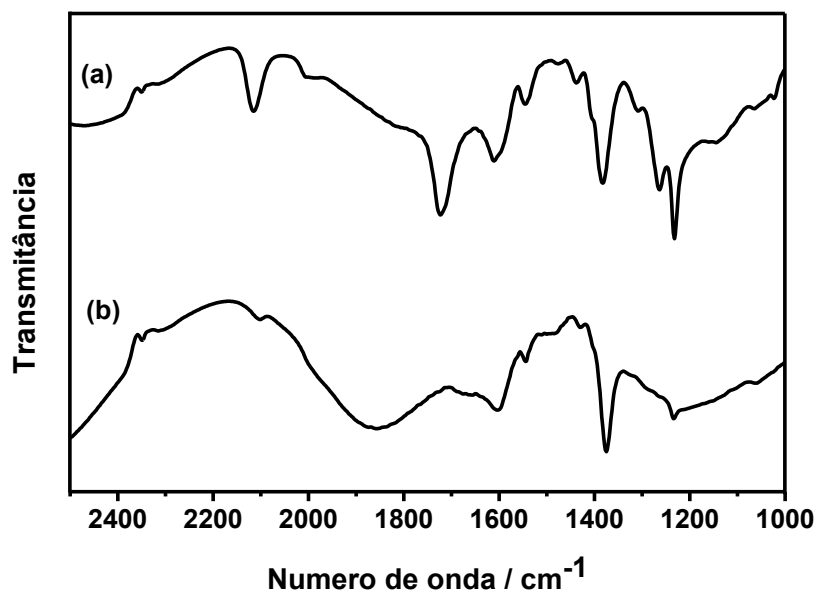


Figura 62. Espectros vibracionais dos compostos $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ **(a)** e $\text{TBA}_4 [\text{Ru}(\text{dcb})_2(\text{NCS})_2]$ **(b)** adsorvidos à filmes de TiO_2 .

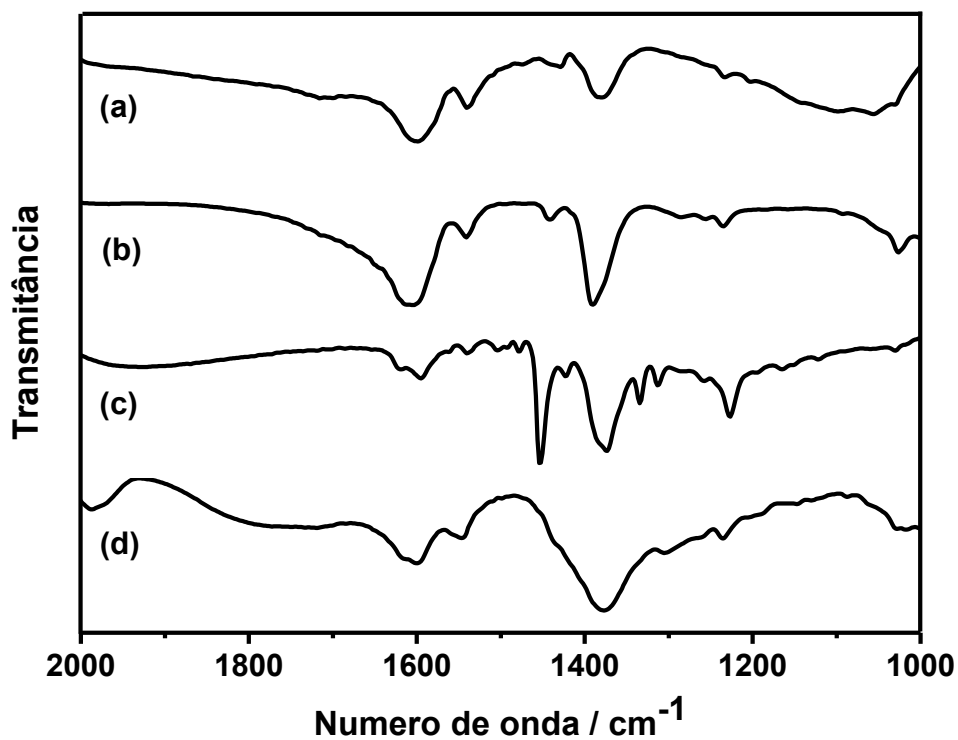


Figura 63. Espectros vibracionais dos compostos $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ **(a)**, $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ **(b)**, $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ **(c)** e $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ **(d)** adsorvidos à filmes de TiO_2 .

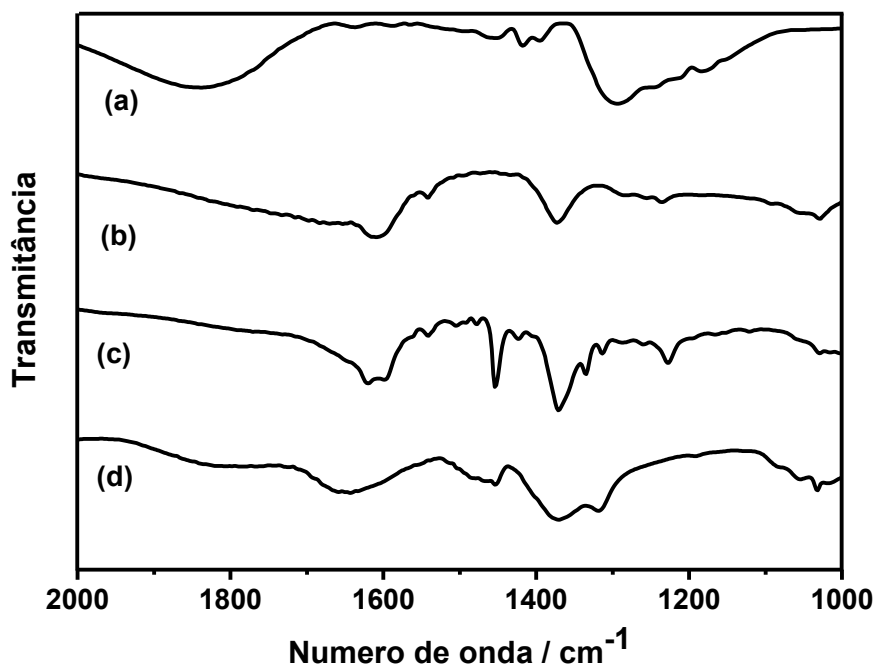


Figura 64. Espectros vibracionais dos compostos $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ **(a)**, $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ **(b)**, $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ **(c)** e $\text{TBA}_2 \text{ cis-}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})\text{Cl}_2]$ **(d)** adsorvidos à filmes de TiO_2 .

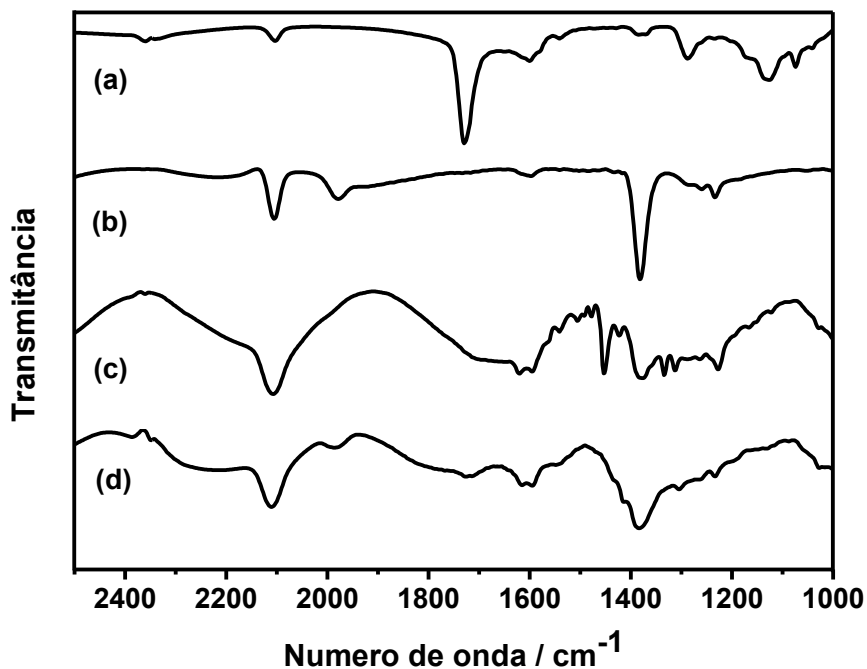


Figura 65. Espectros vibracionais dos compostos $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ **(a)**, $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ **(b)**, $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ **(c)** e $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$ **(d)** adsorvidos à filmes de TiO_2 .

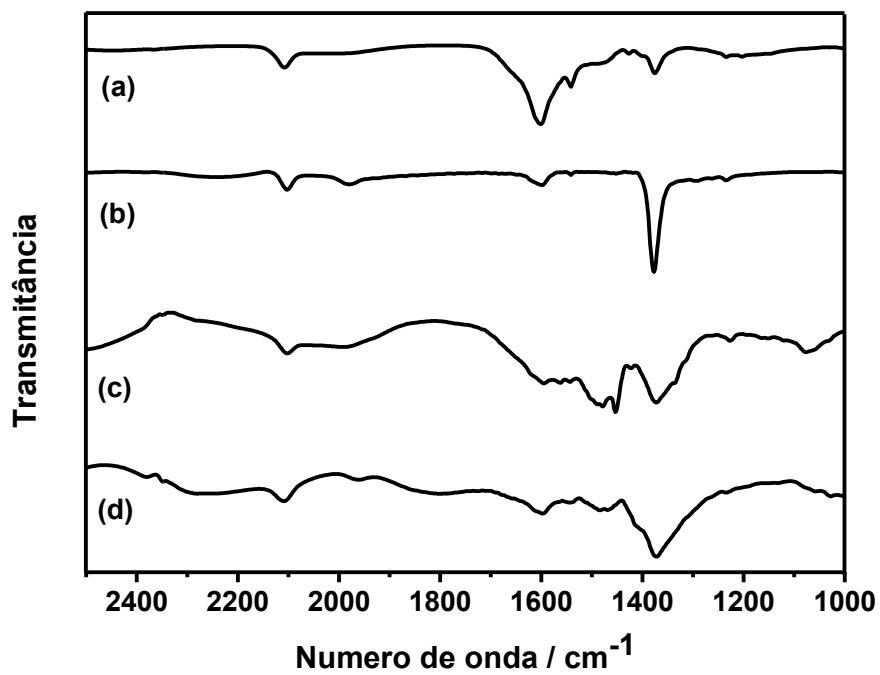


Figura 66. Espectros vibracionais dos compostos $\text{TBA}_2 \text{ cis}[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ **(a)**, $\text{TBA}_2 \text{ cis}[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ **(b)**, $\text{TBA}_2 \text{ cis}[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ **(c)** e $\text{TBA}_2 \text{ cis}[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcb})(\text{NCS})_2]$ **(d)** adsorvidos à filmes de TiO_2 .

ANEXO F. Voltamogramas cíclicos

As Figuras 67 e 68 mostram os voltamogramas, dos compostos *tris*-heteroléticos sintetizados na presença de ferroceno como referência.

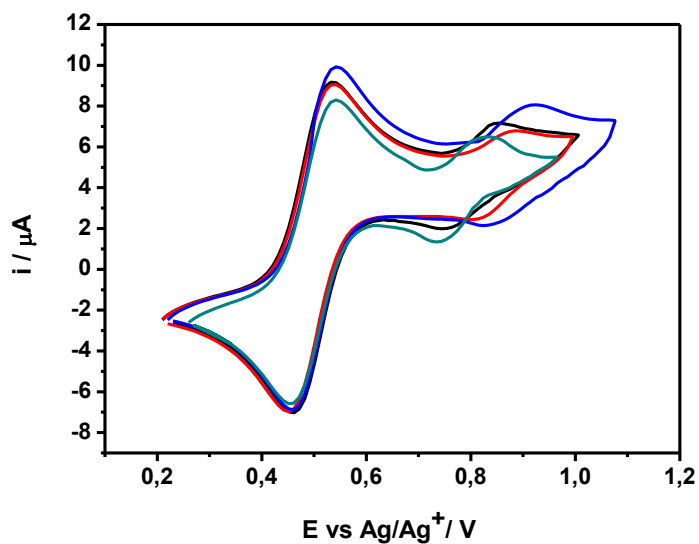


Figura 67. Voltamogramas cíclicos dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)Cl₂] (—), *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (—), *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)Cl₂] (—) na presença de ferroceno. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Perclorato de tetrabutilamônio: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

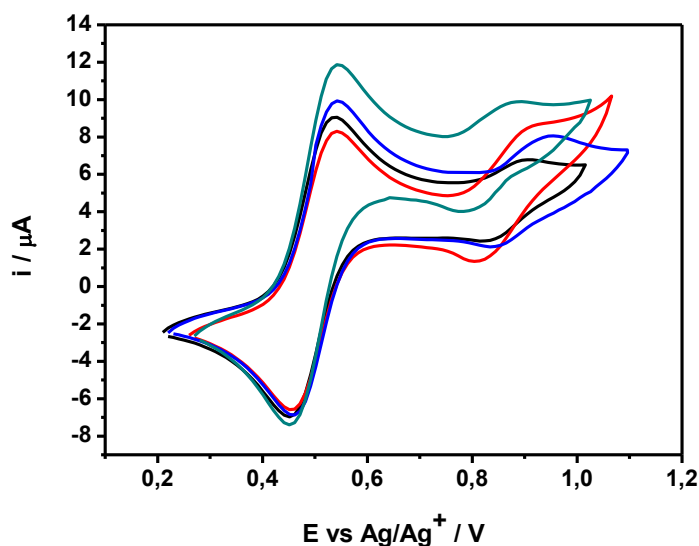


Figura 68. Voltamogramas cíclicos dos compostos *cis*-[Ru(phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—), *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) e *cis*-[Ru(Cl₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] (—) na presença de ferroceno. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Perclorato de tetrabutilamônio: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.

ANEXO G. Ensaio fotoeletroquímicos preliminares e curvas de corrente-potencial

Ensaio fotoeletroquímicos preliminares

Os resultados dos ensaios fotoeletroquímicos preliminares realizados utilizando-se DSSCs sensibilizadas pelos compostos *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(X)₂], L = phen, Ph₂-phen, cbz₂-phen ou Cl₂-phen e X = Cl⁻ ou NCS⁻, e pelos compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂Cl₂] e *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂], N3 que foram usados como padrão de comparação estão na Tabela 19.

Tabela 19. Parâmetros fotoeletroquímicos preliminares obtidos com as células sensibilizadas pelos corantes de rutênio(II).

COMPOSTO	J / mA cm ⁻²	V / volts
<i>cis</i> - [Ru(dcbH ₂) ₂ Cl ₂]	0,529	0,210
<i>cis</i> - [Ru(phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	0,127	0,184
<i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	0,107	0,170
<i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	0,534	0,277
<i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)Cl ₂]	0,0540	0,0902
<i>cis</i> - [Ru(dcbH ₂) ₂ (NCS) ₂]	2,04	0,336
<i>cis</i> - [Ru(phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	0,780	0,334
<i>cis</i> - [Ru(Ph ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	2,10	0,374
<i>cis</i> - [Ru(cbz ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	2,31	0,402
<i>cis</i> - [Ru(Cl ₂ -phen)(dcbH ₂)(NCS) ₂]	0,588	0,210

Pode-se observar que as DSSCs sensibilizadas pelos compostos do tipo *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)Cl₂] apresentam J_{SC} e V_{oc} menores do que os compostos do tipo *cis*-[Ru(L)(dcbH₂)(NCS)₂]. Este comportamento também é observado para os compostos *cis*-[Ru(dcbH₂)₂X₂] [17] e é atribuído à modificações que o NCS realiza nos orbitais

t_{2g} do rutênio(II) e possivelmente à estabilização da espécie oxidada que começa a ser gerada no metal após a injeção do elétron na banda de condução do semicondutor [28].

Os melhores resultados obtidos para os compostos *cis*-[Ru(Ph₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] e *cis*-[Ru(cbz₂-phen)(dcbH₂)(NCS)₂] em relação ao composto N3 provavelmente estão relacionados à estrutura conjugada mais extensa dos ligantes derivados da fenantrolina [36].

Curvas corrente potencial

As Figuras 69 a 73 mostram as curvas de corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelos corantes *tris*-heterolépticos sintetizados e pelos composto de referência N3.

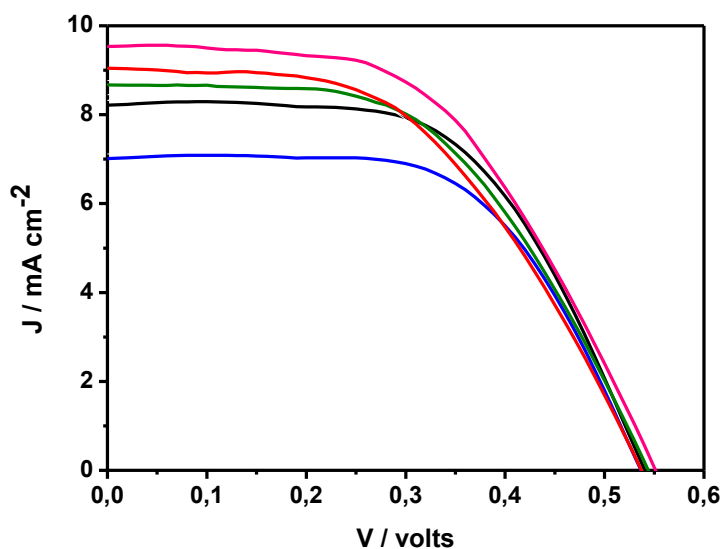


Figura 69. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(NCS)₂].

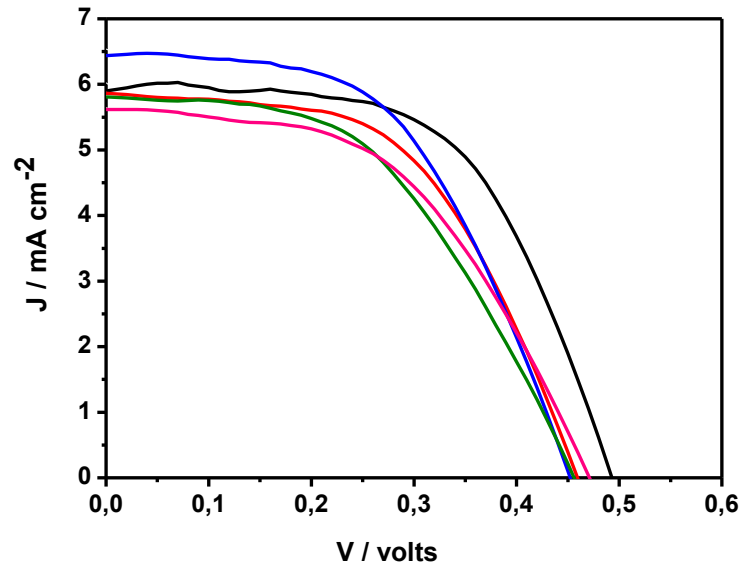


Figura 70. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$.

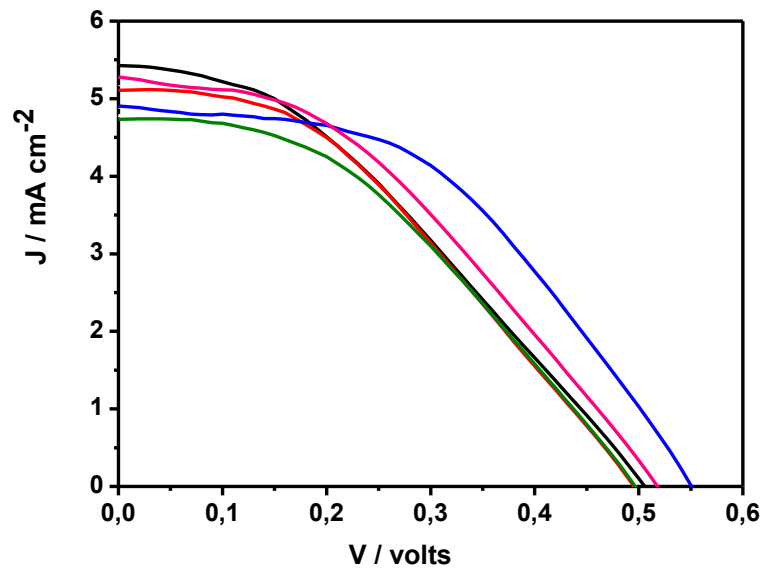


Figura 71. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante *cis*- $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$.

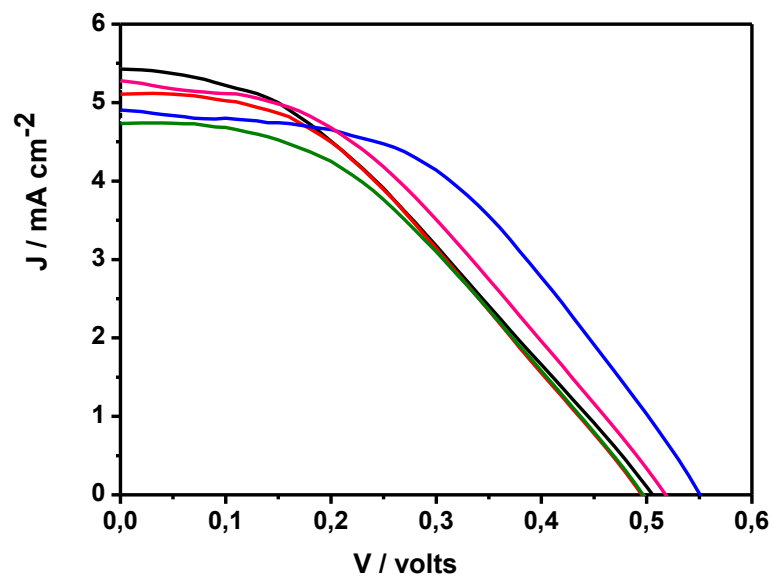


Figura 72. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante *cis*- $[\text{Ru}(\text{cbz}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$.

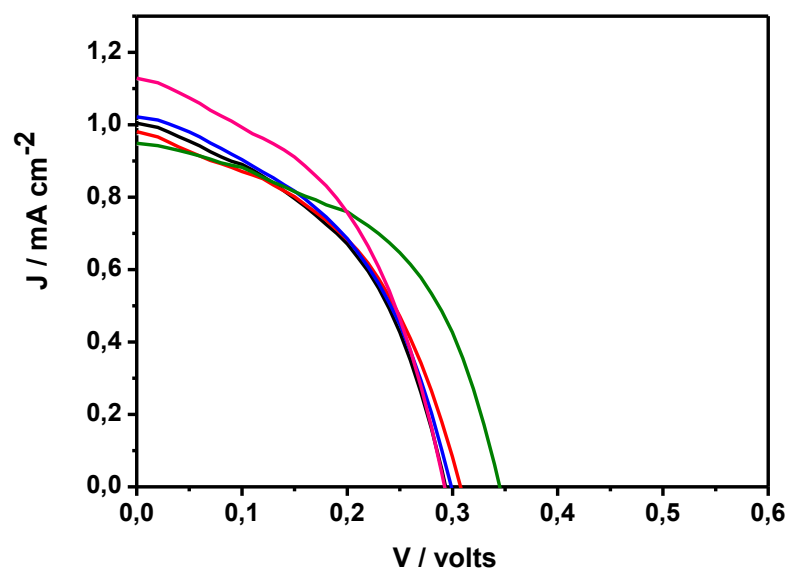


Figura 73. Curvas corrente-potencial obtidas para as células solares sensibilizadas pelo corante *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

JULIANA DOS SANTOS DE SOUZA

Nascimento: 05/03/1986, Mauá, SP.

EDUCAÇÃO

ETE Júlio de Mesquita, Santo André, 2001.

Ensino Médio.

SENAI Mario Amato, São Bernardo do Campo, 2001.

Técnico em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, Araraquara, 2005.

Bacharel em Química

ATIVIDADES ACADÊMICAS

Bolsista de Mestrado, UFABC – 2009-2010.

Bolsista de Mestrado, UFABC – 2010-2011.

Monitoria – Termoquímica, Curso de Graduação Bacharelado em Química – 2009.

Monitoria – Química de Coordenação, Curso de Graduação Bacharelado em Química – 2010.

PUBLICAÇÕES

▪ Resumos em Congressos

JULIANA S. DE SOUZA, LEILANE O. M. DE ANDRADE, ALEXANDRE O. CREPALDI, KARINA P. M. FRIN, ANDRÉ S. POLO. Development of dye-sensitized nanocrystalline solar cells at UFABC. *International Workshop on Nanomaterials and Functional Materials* – Campinas – SP – 2009.

JULIANA S. DE SOUZA, ANDRÉ S. POLO. Síntese e Caracterização de complexos tris-heterolépticos de rutênio(II) empregando a 1,10-fenantrolina e seus derivados para conversão de energia. *I Workshop – Ciência & Tecnologia Química* – Santo André – SP – 2009.

JULIANA S. DE SOUZA, KLEBER T. DE OLIVEIRA, ANDRÉ S. POLO. Síntese, caracterização e avaliação fotoeletroquímica preliminar do novo corante sensibilizador $[\text{Ru}(\text{phencbz})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ – *33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* – Águas de Lindóia – SP – 2010.

JULIANA S. DE SOUZA, ANDRÉ S. POLO. Síntese e caracterização dos corantes sensibilizadores $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{-phen})(\text{dcbH}_2)\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ ou NCS^-) dcbH_2 – *33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* – Águas de Lindóia – SP – 2010.

JULIANA S. DE SOUZA, ANDRÉ S. POLO. Novel tris-heteroleptic ruthenium(II) sensitizers based on phenanthroline derivatives for dye-sensitized solar cells – *IX Encontro da SBPMat* – Ouro Preto – MG – 2010.

ANDRÉ S. POLO, JULIANA S. DE SOUZA. Dye-sensitized solar cells based on tris-heteroleptic ruthenium(II) sensitizers having phenanthroline derivatives - *Nanoscale Materials and Devices for Energy Conversion, Storage and Biosensors* – Natal – RN – 2011.