

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Wendel Magalhães Wierzba

Síntese e caracterização do ligante 4,4'-diformil-2,2'- bipiridina e seu uso em alguns complexos de Ru(II)

Santo André
OUTUBRO – 2020

Wendel Magalhães Wierzba

Síntese e caracterização do ligante 4,4'-diformil-2,2'- bipiridina e seu uso em alguns complexos de Ru(II)

Monografia de Trabalho de Conclusão de
Curso, apresentado ao Bacharelado em
Química da UFABC para obtenção do título
de Bacharel em Química
Orientador: André Sarto Polo

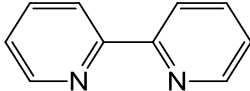
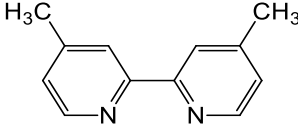
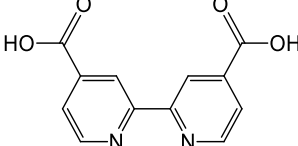
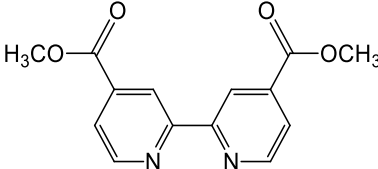
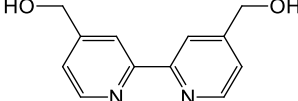
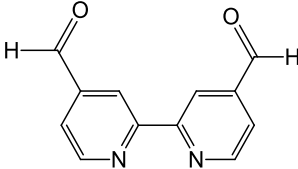
Wendel Wierzba

Wendel Magalhães Wierzba

André Polo

Prof. Dr. André Sarto Polo

Lista de compostos

Nome	Abreviatura	Estrutura
2,2'-bipiridina	<i>bpy</i>	
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	<i>Me₂-bpy</i>	
Ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina	<i>dcbH₂</i>	
4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina	<i>dmc bpy</i>	
4,4'-Bis(hidroximetil)-2,2'-bipiridina	<i>(OH)₂-bpy</i>	
4,4'-diformil-2,2'-bipiridina	<i>(CHO)₂-bpy</i>	

Resumo

Compostos polipiridínicos de rutênio(II) possuem propriedades químicas, eletroquímicas e fotofísicas que são reconhecidamente adequadas para o uso dos compostos em uma ampla variedade de dispositivos como sensores luminescentes, dispositivos fotoinduzidos e dispositivos para conversão de luz em eletricidade. Neste trabalho, são apresentadas cada uma das etapas da rota sintética realizadas para preparação dos compostos de coordenação $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3]^{2+}$, *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ e *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)(\text{Cl})_2]$. Também são apresentadas cada uma das etapas das rotas sintéticas adotadas para a síntese do ligante 4,4'-diformil-2,2'-bpy, utilizado nos complexos. As propriedades químicas, eletroquímicas e fotofísicas dos compostos de coordenação foram avaliadas. Todos apresentaram bandas de absorção nas regiões do UV e do visível com altas intensidades. Verificou-se a influência do caráter retirador de elétrons do substituinte aldeído pelo deslocamento batocrômico da banda MLCT para o complexo homoléptico. A influência do substituinte retirador de elétrons também foi identificada através dos experimentos eletroquímicos, destacando a capacidade de modular propriedades eletrônicas e eletroquímicas através dos substituintes, o que é essencial no preparo de dispositivos de conversão de energia. Estas características foram avaliadas visando a utilização em dispositivos de conversão de energia solar como células solares sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês *Dye-Sensitized Solar Cells*), células orgânicas de perovskitas ou em estudos de fotorredução de CO_2 .

Abstract

Polypyridine ruthenium(II) compounds have chemical, electrochemical and photophysical properties that are well known to be suitable for their use in a wide variety of devices such as luminescent sensors, photoinduced devices and DSSCs (dye-sensitized solar cells). In this work, each step of the synthetic route of the compound 4,4'-diformil-2,2'-bipyridine is presented. The ligand 4,4'-diformil-2,2'-bipyridine was used in the synthesis of three Ru(II) coordination compounds: $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ e *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)(\text{Cl})_2]$. Their chemical, electrochemical and photophysical properties were evaluated. All compounds showed absorption bands in the UV and visible regions with high intensities. The influence of the electron-withdrawing aldehyde substituent was verified by the bathochromic displacement of the MLCT band for the homoleptic complex. This electron-withdrawing substituent influence was also identified through electrochemical experiments, highlighting the ability to modulate electronic and electrochemical properties through substituents, which is essential in the preparation of energy conversion devices. These properties were evaluated to be used in solar energy conversion devices such as DSSCs, organic perovskite cells or CO₂ photoreduction studies.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos	2
3. Metodologia	2
3.1. Aparelhagem e técnicas experimentais.....	2
3.2. Etapas sintéticas	3
4. Resultados e discussão	9
4.1. Obtenção e caracterização do ligante (CHO) ₂ -bpy	9
4.2. Compostos de coordenação de Ru(II)	17
5. Conclusão	28
6. Referências.....	30

1. Introdução

O aproveitamento da energia do Sol vem sendo cada vez mais incentivado por ser uma fonte de energia limpa e praticamente inesgotável. Com os meios adequados de conversão, a energia solar pode suprir a demanda energética da Terra para até 2050, ao cobrir 0,16% da superfície seca do planeta com dispositivos que sejam capazes de realizar conversão com pelo menos 10% de eficiência¹. Por causa desta possibilidade, o estudo e desenvolvimento de sistemas capazes de converter energia solar em energia elétrica é muito interessante.

Neste contexto, compostos polipiridínicos de rutênio(II) têm sido extensivamente estudados e aplicados, por exemplo, em sistemas como células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs – do inglês Dye-Sensitized Solar Cells)²⁻³. Além disso, este tipo de composto também é interessante por terem características aplicáveis em dispositivos emissores de luz como OLED's⁴⁻⁵, estruturas biológicas⁶⁻⁷ ou sensores luminescentes⁸⁻⁹.

A aplicação dos compostos polipiridínicos de Ru(II) nesses sistemas é investigada devido às suas propriedades químicas, fotoquímicas e fotofísicas, tais como absorção de luz na região do visível, geralmente comportamento eletroquímico reversível e tempos de vida do estado excitado longos suficientes para realização de outros processos químicos. Estas propriedades podem ainda ser finamente ajustadas através de modificações nos diferentes componentes desse composto de coordenação, como a mudança de ligantes por sua substituição ou mesmo modificações sistemáticas neles¹⁰⁻¹⁴. A utilização de ligantes adequados pode tornar os compostos de Ru(II) adequados para novas aplicações.

Uma das possibilidades é utilizar ligantes com substituintes aldeído em diferentes posições de um de seus ligantes, como a 2,2-bipiridina. Por exemplo, a utilização deste grupo permite a reação com fulerenos e formação de polímeros, denominados poli-fulerenos¹⁵. A reação que leva a formação destes polímeros é uma das vertentes que tem sido explorada em eletrônica molecular fotovoltaica¹⁶. Estes compostos podem ser usados para reduzir a agregação de fases contendo fulerenos em células solares orgânicas¹⁷⁻¹⁸. Esta redução é dada por sua maior solubilização na matriz sem perder suas propriedades¹⁹. Estes polímeros podem também serem usados em camadas transportadoras de buracos em células solares de perovskitas e resultam em um aumento na eficiência destes dispositivos²⁰.

Nesse contexto, o foco deste trabalho foi sintetizar e caracterizar compostos de Ru(II) que usem o 4,4'-diformil-2,2'-bipiridina como ligante. Estes compostos tiveram suas propriedades

químicas, eletroquímicas e fotoquímicas avaliadas visando sua possível aplicação em dispositivos capazes de converter luz em energia como DSSCs, células orgânicas e perovisktas.

2. Objetivos

O objetivo geral desse projeto é sintetizar e caracterizar compostos de Ru(II) que usem o ligante 4,4'-diformil-2,2'-bpy. Também é objetivo deste projeto investigar as propriedades químicas, fotoquímicas, fotofísicas e eletroquímicas dos compostos polipiridínicos de rutênio(II) preparados relacionando-os com sua possível aplicação para conversão de energia.

São objetivos específicos deste projeto sintetizar o ligante 4,4'-diformil-2,2'-bipiridina a partir da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, usando uma rota com várias etapas. Identificar os produtos obtidos em cada uma das etapas e verificar as suas purezas. Por fim, usar o (CHO)₂-bpy obtido para sintetizar os complexos [Ru((CHO)₂-bpy)₃]²⁺, *cis*-[Ru((CHO)₂-bpy)₂Cl₂] e *cis*-[Ru((CHO)₂-bpy)(dcbH₂)(Cl)₂]. Por fim, caracterizar todos os compostos preparados através de análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica na região do UV-vis e voltametria cíclica.

3. Metodologia

3.1. Aparelhagem e técnicas experimentais

3.1.1 Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro modelo 8453 da Agilent. O equipamento realiza varreduras de 190 a 1100 nm utilizando um arranjo de diodos. Os espectros foram obtidos em cubetas de quartzo fundido de 1,000 cm.

3.1.2 Espectroscopia de emissão

Os espectros de emissão foram obtidos em uma cubeta de quartzo com 4 faces polidas e de 1,000 cm de caminho óptico no espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian que utiliza uma lâmpada de xenônio como fonte de radiação, realiza varreduras de 190 a 1100 nm e a velocidade de varredura pode ser ajustada entre 0,01 a 24000 nm min⁻¹. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente em acetonitrila após purgar as amostras com argônio por 30 minutos.

3.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos compostos sintetizados foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer Spectrum Two L160000A, empregando-se acessório de reflectância total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*, ATR), com varredura de 4000 a 500 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans.

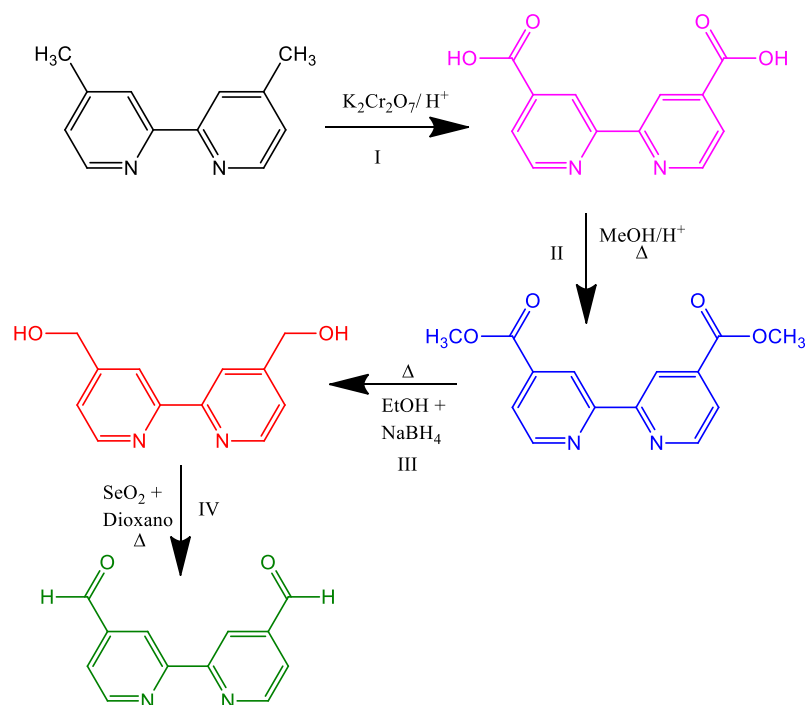
3.1.4 Voltametria cíclica e de pulso diferencial

As características eletroquímicas dos compostos preparados foram avaliadas por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, utilizando um potenciostato/galvanostato μ autolab tipo III, usando um arranjo composto por um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (Metrohm), um eletrodo auxiliar de platina (Metrohm) e um fio de prata como eletrodo de pseudo-referência. Os compostos foram dissolvidos em acetonitrila ou metanol, Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio 0,1 mol L^{-1} (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) foi utilizado como eletrólito de suporte. O par Ferroceno/Ferroceno⁺ foi utilizado como padrão interno. As soluções foram previamente purgadas com argônio por 10 minutos e durante a realização da medida o fluxo de argônio foi mantido sobre a solução em análise. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e os de pulso diferencial com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Todos os potenciais são reportados versus o eletrodo normal de hidrogênio (NHE), utilizando $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0,67$ vs NHE a 298 K em acetonitrila e 0,61 vs NHE a 298 K em metanol.²¹⁻²³

3.2. Etapas sintéticas

3.2.1 Síntese dos ligantes

A síntese do 4,4'-diformil-2,2'-bipiridina foi baseada nos procedimentos descritos na literatura²⁴⁻²⁶ e realizada com pequenas modificações. Esta é uma preparação em várias etapas, Esquema 1. Cada uma das etapas tem o seu procedimento descrito a seguir.



Esquema 1

Síntese do ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, dcbH₂ (etapa I)

O ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina, dcbH₂, foi preparado com pequenas modificações no procedimento descrito na literatura²⁷. Inicialmente, 3,36 g (18,2 mmol) de Me₂-bpy (Sigma-Aldrich, 99%) foram lentamente adicionados a uma solução de 12,28 g (41,74 mmol) de K₂Cr₂O₇ (Synth, 99,5%) em 45 mL de H₂SO₄ concentrado (Sigma-Aldrich, 97%) e a mistura foi agitada por 30 minutos em um banho de gelo. À solução resultante foram adicionados 430 mL de água deionizada gelada e o precipitado foi filtrado e lavado com água. O sólido foi coletado por filtração sob pressão reduzida e dissolvido em água com adição de NaOH 10% (Sigma-Aldrich, >98%) até pH 10. O produto final foi precipitado pela adição de solução 2 mol L⁻¹ de HCl (Synth, 36,5%) à solução até atingir pH 2 e o sólido branco resultante foi coletado, lavado com água e seco em dessecador.

Desta forma, foi obtido o composto dcbH₂ (Rendimento = 93%. *Anal. Calc.* para C₁₂H₈N₂O₄: C, 58,97%; H, 3,28%; N, 11,47%. Obtido: C, 57,74%; H, 3,24%; N, 11,08%).

Síntese do 4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina, dmc bpy (etapa II)

O 4,4'-dimetoxicarbonil-2,2'-bipiridina, dmc bpy, foi preparado seguindo os procedimentos descritos na literatura²⁴. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 2,55 g (10,44 mmol) do dcbH₂, previamente preparado, 37 mL de metanol (Merck, P.A.) e 5 mL de H₂SO₄ concentrado (Sigma-Aldrich, 97%). A mistura foi aquecida à temperatura de ebulição e o refluxo foi mantido por 24 horas. Após este período, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, adicionou-se água deionizada e

o pH da solução foi ajustado em 8 pela adição de uma solução aquosa de NaOH 25%. A seguir, o produto de interesse foi extraído com 3 porções de 60 mL de diclorometano (Synth, 100%) cada. A fase orgânica foi seca com aproximadamente 2 g de Na₂SO₄ anidro (Synth, P.A.), filtrada e rotoevaporada para obtenção do sólido branco, que foi recristalizado a partir de tolueno (Synth, 100%) para obtenção do diéster de interesse. Desta forma, foi preparado o composto dmcbpy (Rendimento = 86%. *Anal. Calc.* para C₁₄H₁₂N₂O₄: C, 61,72%; N, 10,28%; H, 4,41%. Obtido: C, 61,66%, N, 9,92%; H, 4,36%).

Síntese do 4,4'-Bis(hidroximetil)-2,2'-bipiridina, (OH)₂-bpy (etapa III)

O 4,4'-Bis(hidroximetil)-2,2'-bipiridina, (OH)₂-bpy, foi preparado seguindo os procedimentos descritos na literatura²⁴⁻²⁵.

1,85 g (6,79 mmol) do diéster previamente foi suspenso em 140 mL de etanol absoluto (Merck, 100%) e 5,55 g (0,15 mol) de borohidreto de sódio (Sigma-Aldrich, 98%) foi adicionado à uma mistura, que permaneceu sob refluxo por 3 horas. Após atingir a temperatura ambiente, uma solução aquosa saturada de cloreto de amônio (Synth, 100%) foi adicionada a mistura. O etanol restante foi rotoevaporado e o precipitado foi dissolvido em aproximadamente 30 mL de água deionizada. O composto foi extraído da solução resultante com 5 porções de 140 mL de acetato de etila (Synth, 100%) cada. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ e rotoevaporada até a secura. Desta forma, foi preparado o composto (OH)₂-bpy (Rendimento = 95%. *Anal. Calc.* para C₁₂H₁₂N₂O₂: C, 66,59%; N, 12,95%; H, 5,55%. Obtido C, 67,12%; N, 14,79%; H, 5,90%).

Síntese do 4,4'-diformil-2,2'-bipiridina, (CHO)₂-bpy (etapa IV)

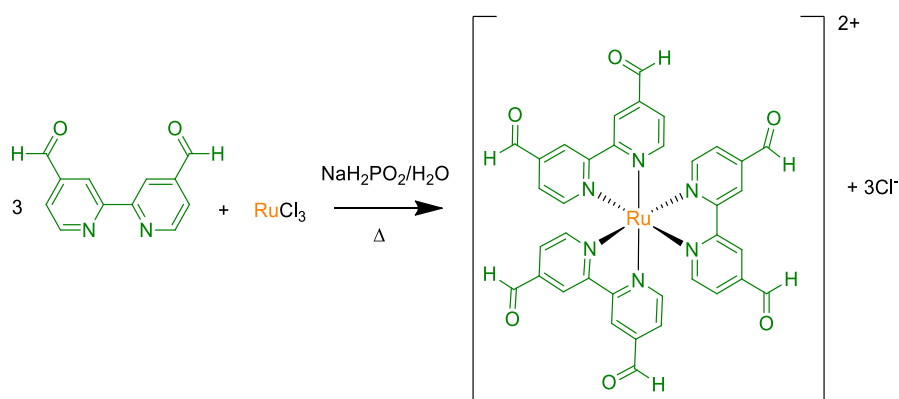
O 4,4'-diformil-2,2'-bipiridina, (CHO)₂-bpy, foi preparado seguindo os procedimentos descritos na literatura²⁴. Uma mistura contendo 1,09 g (5,04 mmol) do diálcool anteriormente obtido, 0,70 mg (6,3 mmol) dióxido de selênio (Sigma-Aldrich, 98%) e 28 mL de dioxano (Synth, 99%) previamente seco com peneira molecular de 4Å²⁸, foi submetida à temperatura de 80°C por 6 horas. A mistura quente foi diluída com 28 mL de dioxano e o precipitado preto foi removido por filtração. O sólido foi lavado com duas porções de dioxano de 11 mL cada e a solução de lavagem foi combinada com o filtrado e o solvente foi removido por rotoevaporação. Uma solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio foi adicionada ao sólido e o produto foi extraído com a adição de 3 porções de 82 mL de diclorometano (Synth, 100%), lavado com água e seco com Na₂SO₄. A mistura resultante foi rotoevaporada até a secura para coletar um sólido.

O sólido obtido foi dissolvido em uma mistura à 40 °C de clorofórmio/tetraidrofurano (Synth, 100%) na proporção de 1:1 v/v e foi aplicada a uma coluna de sílica gel (Sigma-Aldrich, 60 Å 230-240 mesh) sob aquecimento. A eluição com a mistura de clorofórmio/tetraidrofurano foi acompanhada por cromatografia de camada delgada (TLC) e espectrofotometria. As frações similares foram combinadas e rotoevaporadas para obtenção do produto de interesse. Desta forma, o composto (CHO)₂-bpy foi preparado (Rendimento = 80%. *Anal. Calc.* para C₁₂H₈N₂O₂: C, 67,92%; N, 13,20%; H, 3,80%. Obtido: C, 67,04%, N, 12,66%; H, 3,87%).

3.2.2 Síntese dos compostos de coordenação

Síntese do [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂

A síntese do [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂ foi baseada nos procedimentos descritos na literatura²⁹ e realizada com pequenas modificações, Esquema 2.



Esquema 2

Inicialmente, 0,12 g (0,47 mmol Ru) de RuCl₃.xH₂O (Sigma-Aldrich, 39% Ru) e 0,50 g (4,70 mmol) de NaH₂PO₂.H₂O (Vetec) foram adicionados em 20 mL de água destilada e a mistura foi aquecida até o refluxo. A seguir, adicionou-se 0,30 g (1,41 mmol) de (CHO)₂-bpy previamente preparados à mistura, que foi mantida sob refluxo e agitação por 3h e as modificações foram acompanhadas por meio dos espectros eletrônicos.

Após o término da reação, filtrou-se a mistura por filtração simples, adicionou-se 1,53 g (9,4 mmol) de NH₄PF₆ e a mistura foi mantida em geladeira por 24h. Posteriormente, filtrou-se o precipitado por filtração sob pressão reduzida, lavou-se com solução aquosa gelada 10% de acetona (Synth) (2 x 10 mL), seguido por 40 mL de acetona e, por fim o sólido obtido foi seco em estufa à vácuo (T = 65 ° C) por 48 h. Desta forma, foi obtido o composto [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂ (Rendimento = 31%. *Anal. Calc.* para C₃₆H₂₄N₆O₆P₂F₁₂Ru.4H₂O: C, 39,32%; H, 2,93%; N, 7,64%. Obtido: C, 39,14%; H, 3,51%; N, 7,36%).

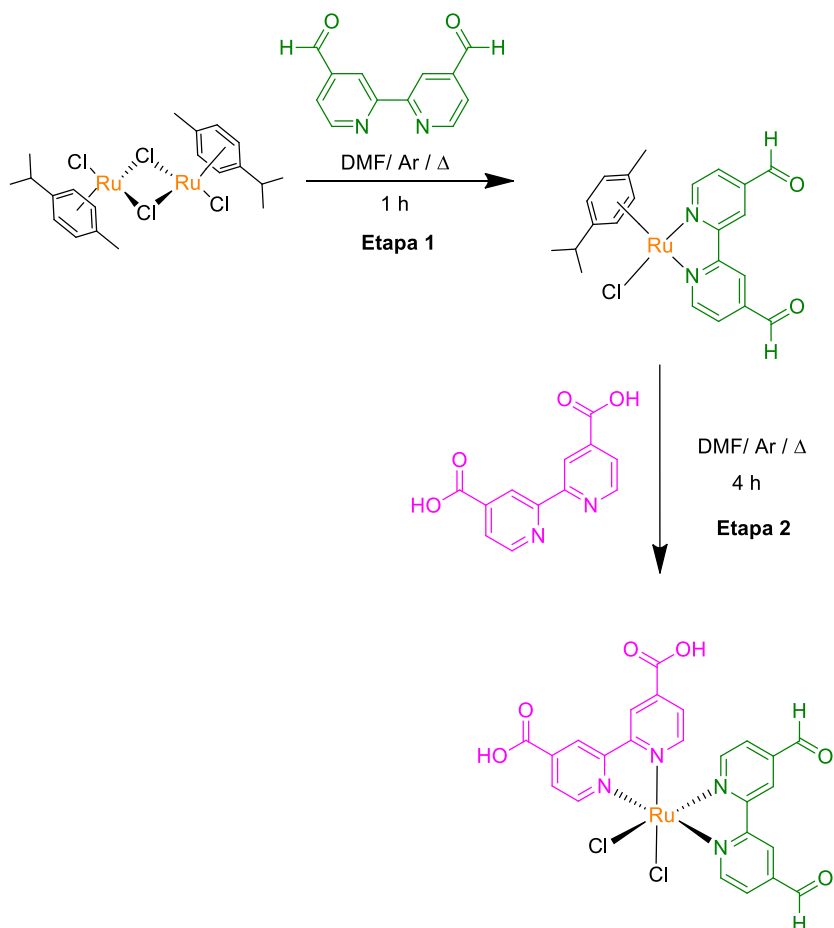
Síntese do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$

Inicialmente, 0,23 g (0,90mmol Ru) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e 0,95 g (9,00 mmol) de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram adicionados respectivamente em 20 mL de água destilada e a mistura foi aquecida até o refluxo. Em seguida, adicionaram-se 0,42 g (2,70 mmol) de 2,2'-bipiridina à mistura, que foi mantida sob refluxo e agitação por 3h e as modificações foram acompanhadas por espectro eletrônico.

Após término da reação, filtrou-se a mistura por filtração simples, adicionou-se 1,47g (9,0 mmol) de NH_4PF_6 e a mistura foi mantida em geladeira, por 24h. Posteriormente, filtrou-se o produto final por filtração à pressão reduzida, lavou-se com solução aquosa 10% de acetona gelada (2 x 10 mL) e 40 mL de acetona e por fim, foi seco em estufa à vácuo. Desta forma, foi obtido o composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Rendimento = 52%). Os dados espectrais foram condizentes com os disponíveis na literatura³⁰⁻³².

Síntese do *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$

A síntese do *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ foi realizada com algumas modificações no procedimento descrito na literatura^{13-14, 33}, e ilustrada no Esquema 3.

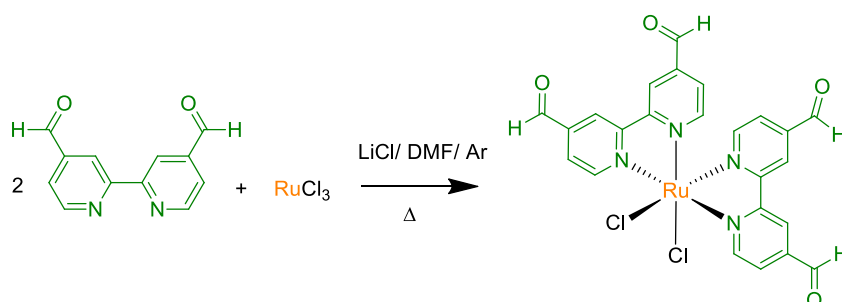


Esquema 3

Inicialmente, 0,20 g (0,33 mmol) de $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ (Strem, 98%) foram dissolvidos em 70 mL dimetilformamida (DMF; Synth, 99,8%) e 0,14 g (0,66 mmol) de $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$ foram adicionados a esta solução. A mistura foi mantida a 80 °C por 1 h, sob atmosfera inerte e acompanhada por espectro eletrônico. A seguir, 0,16 g (0,66 mmol) de dcbH_2 foram adicionados e a temperatura foi aumentada para 160 °C. A mistura foi mantida nessa temperatura por 4 h para que a síntese se completasse. A síntese foi acompanhada por meio dos espectros eletrônicos. Após este período, o solvente foi rotoevaporado, adicionou-se quantidade suficiente de HCl 2,0 mol L⁻¹ para que o meio atingisse pH 2 para precipitar um sólido e manteve-se a mistura sob agitação durante a noite. A mistura foi filtrada, o sólido foi lavado com HCl 2,0 mol L⁻¹, água destilada, éter etílico (Synth, 98%) e seco em estufa a vácuo (T = 65 °C) por 48 h. Desta maneira foi preparado o composto *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (Rendimento = 58%. *Anal. Calc.* para C₂₄H₁₆Cl₂N₄O₆Ru.1H₂O: C, 44,59%; H, 2,81%; N, 8,67%. Obtido: C, 45,87%; H, 3,59%; N, 8,57%).

Síntese do *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$

O composto foi sintetizado com algumas modificações em relação ao procedimento descrito na literatura³⁴⁻³⁵, e é ilustrado no Esquema 4.



Esquema 4

Inicialmente 0,10 g (0,38 mmol Ru) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 20 mL de DMF (Synth, 99%) e aqueceu-se a mistura até 90 °C. Adicionaram-se 0,11 g (2,64 mmol) de LiCl (Sigma-Aldrich, 99%) e 0,16 g (0,76 mmol) de $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$ à solução. A reação foi mantida em refluxo sob atmosfera inerte de argônio por 8 h acompanhando-se por espectro eletrônico. Após a mistura atingir a temperatura ambiente, adicionou-se 20 mL de acetona (Merck, 99,9%) e agitou-se durante a noite. O sólido precipitado foi coletado por filtração à pressão reduzida, lavado com éter etílico (Synth, 98%), água destilada e seco em estufa a vácuo (T = 65 °C) por 12h. Desta maneira foi preparado o composto *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ (Rendimento = 75%. *Anal. Calc.* para C₂₄H₁₆Cl₂N₄O₄Ru.8H₂O: C, 38,93%; H, 4,36%; N, 7,57%. Obtido: C, 37,92%; H, 4,85%; N, 8,90%).

4. Resultados e discussão

Para facilitar a compreensão, os resultados e discussões foram separados em duas partes: discussão sobre as etapas sintéticas e caracterizações para obtenção do (CHO)₂-bpy; e discussão sobre as etapas sintéticas e caracterizações para obtenção dos compostos de coordenação.

4.1. Obtenção e caracterização do ligante (CHO)₂-bpy

Cada uma das etapas para a obtenção do ligante (CHO)₂-bpy foi realizada diversas vezes e foram estudadas e modificadas, quando necessário, para melhorar os seus rendimentos. Com isso acabaram sendo obtidos rendimentos de reação superiores aos descritos na literatura²⁴⁻²⁶. A parte experimental descreveu apenas cada síntese em condições já otimizadas. Os estudos e investigações para chegar a estas condições são apresentados e discutidos a seguir.

4.1.1 Síntese dos ligantes

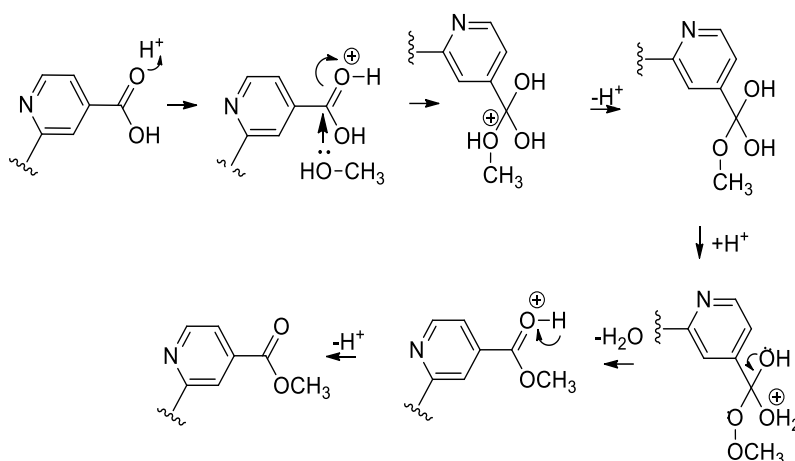
Síntese do dcbH₂

A síntese do dcbH₂ ocorre pela oxidação dos grupos metila do Me₂-bpy a ácidos carboxílicos. Para isso, utilizou-se um excesso de dicromato em relação ao Me₂-bpy para garantir a oxidação dos grupos de interesse. A modificação no procedimento descrito²⁷ iniciou-se com a lavagem do precipitado obtido após a precipitação do produto de reação com água gelada. Esta primeira filtração é essencial para que os íons cromato resultantes da reação redox e os íons dicromato que sobraram sejam em grande parte separados do produto de interesse. A lavagem adequada destes sólidos otimiza muito as demais etapas de purificação.

A purificação do composto inicia-se ao elevar o pH da mistura à 8. Nesta situação, os grupos de ácido carboxílico do produto de interesse são deprotonados, aumentando sua interação com o meio aquoso e, como consequência, sua dissolução em H₂O. Nesta condição, o composto de partida Me₂-bpy é insolúvel, assim como a contaminação por íons cromo(III) que, nesta condição, está na forma do hidróxido insolúvel, Cr(OH)₃, e acabam sendo eliminados na etapa de filtração. Após a filtração, a modificação no pH implica na protonação dos ácidos carboxílicos do dcbH₂ e consequentemente, na sua precipitação e separação do meio aquoso.

Síntese da dmcbpy

Esta etapa baseia-se em uma reação de esterificação ácida, descrita pelo Esquema 5.



Esquema 5

O meio ácido é necessário pois, como pode ser visto no Esquema 5, ocorre a protonação do oxigênio carbonílico, que aumenta o caráter eletrofílico do carbono carbonílico, facilitando o ataque do álcool presente no meio a este carbono, dando início ao mecanismo de esterificação.

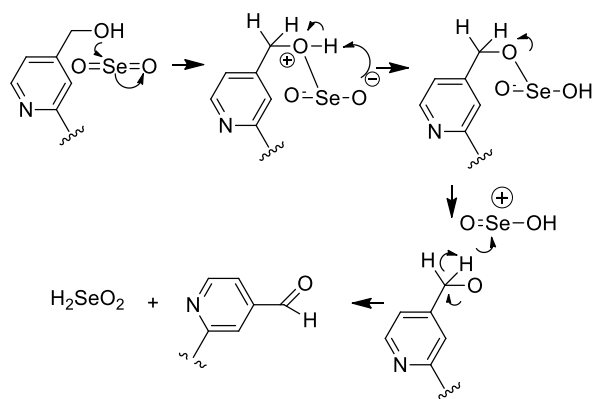
A etapa de purificação inicia-se com a adição de base ao meio para solubilização da possível impureza de reagente (dcbH_2) em meio aquoso. O composto de interesse foi isolado na etapa de extração líquido-líquido, no qual possui maior afinidade pelo diclorometano do que pelo meio aquoso. Desta maneira foi possível obter o composto puro.

Síntese da $(\text{OH})_2\text{-bpy}$

A preparação da $(\text{OH})_2\text{-bpy}$ é feita a partir da redução do diéster com boridreto de sódio. O mecanismo mais aceito pela literatura para este tipo de reação envolve a reação do oxigênio carbonílico com o Na^+ , tornando o carbono carbonílico mais eletrofílico. Desta maneira, a transferência dos hidretos liberando o alcóxido correspondente é facilitada. Posteriormente à adição do NH_4Cl , o íon Na^+ é liberado e forma-se o álcool de interesse³⁶.

Síntese da $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$

O mecanismo reacional presente na síntese do ligante $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$ é descrito no Esquema 6 abaixo.



Esquema 6

Ao analisar o mecanismo, notou-se que a água presente no solvente usado poderia gerar outros subprodutos, prejudicando o rendimento da síntese³⁷. Por esta razão, nas sínteses seguintes deste composto, o solvente foi submetido à secagem com peneira molecular de 4Å²⁸. Com esta modificação já foram obtidos rendimentos similares e, em alguns casos, superiores ao existente na literatura.

A etapa de purificação inicia-se com a adição de bicarbonato de sódio que, em virtude de seu caráter básico, propicia a dissolução de um possível subproduto como um ácido carboxílico, caso ainda houvesse água no meio reacional. O composto de interesse foi isolado na etapa de extração líquido-líquido, no qual possui maior afinidade pelo diclorometano do que pelo meio aquoso.

A purificação final do composto foi feita por cromatografia líquida usando sílica gel como fase estacionária, que em virtude da diferença das interações do (CHO)₂-bpy e de possíveis impurezas como o (OH)₂-bpy com as fases estacionária e móvel da coluna, a separação acaba sendo possível. O procedimento de manter a coluna cromatográfica aquecida resulta no aumento de eficiência da separação³⁸. O acompanhamento da separação foi feito através de cromatografia de camada delgada (TLC) e espectrofotometria eletrônica com o intuito de verificar a composição das frações coletadas e coletar as que não apresentavam a banda característica já observada para (OH)₂-bpy.

4.1.2 Caracterização dos ligantes e suas propriedades espectrais

Os ligantes preparados foram caracterizados por espectros vibracionais na região do infravermelho, espectros de ressonância magnética nuclear e por espectros eletrônicos.

Espectros de infravermelho

A região do infravermelho vibracional do espectro eletromagnético compreende comprimento de onda entre 2,5 μm e 25 μm (4000 a 400 cm⁻¹), no qual as moléculas, quando

absorvem radiação no infravermelho, são excitadas a um estado vibracional de maior energia. Uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas de radiação do infravermelho, que engloba, por exemplo, frequências vibracionais de estiramento, dobramento e deformações das ligações, na maioria das moléculas covalentes³⁹. Estes modos vibracionais são ativos no FTIR quando são excitadas, dependendo da energia absorvida e da estrutura da molécula.

Os espectros vibracionais dos compostos apresentaram picos característicos de seus grupos funcionais como é observado na Figura 1, onde é possível identificar as alterações de grupos funcionais condizentes com o que é esperado pelas reações da rota sintética seguida.

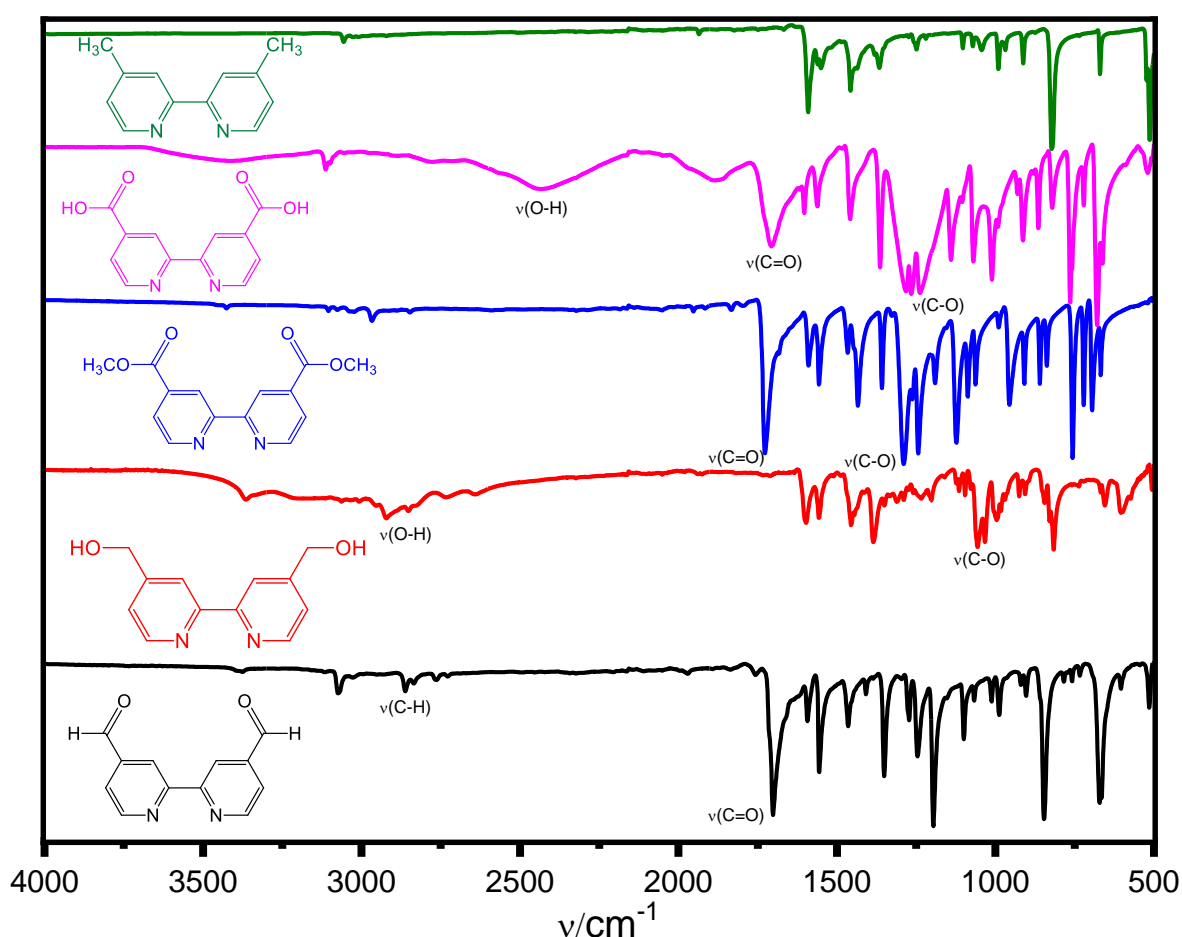


Figura 1. Espectros vibracionais dos compostos Me₂-bpy (–), dcbH₂ (–), dmc bpy (–), (OH)₂-bpy (–), (CHO)₂-bpy (–).

A partir da conversão do Me₂-bpy para o dcbH₂, foi possível observar o surgimento de bandas características dos estiramentos $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C-O})$ de ácido carboxílico em de 2437 cm^{-1} , 1707 cm^{-1} e $1260\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Após a esterificação do dcbH₂, foi observado o desaparecimento da banda $\nu(\text{O-H})$ em 2437 cm^{-1} e o aumento de intensidade do estiramento $\nu(\text{C=O})$, bem como seu deslocamento para 1727 cm^{-1} , que é característico de ésteres³⁹. A etapa posterior é

da redução do éster ao álcool, e observou-se novamente o aparecimento de uma banda larga referente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$, na região de 2000 a 3600 cm^{-1} e o desaparecimento do pico ($\nu(\text{C=O}) = 1727 \text{ cm}^{-1}$). Ao final, com a obtenção do aldeído, é observado o desaparecimento desta banda e o aparecimento do estiramento $\nu(\text{C=O})$ em 1703 cm^{-1} , bem como o estiramento da ligação $\nu(\text{C-H})$ em 2861 cm^{-1} , condizente com a estrutura proposta para o composto.

Os valores encontrados para os compostos sintetizados foram bem similares aos existentes na literatura para os mesmos compostos^{26, 40-41}, verificando eficiência da rota sintética utilizada. Assim, nota-se que o FTIR é uma ferramenta bastante útil para acompanhar reações que envolvem a modificação de grupos funcionais, pois cada um deles possui uma região bem característica e variam em cada etapa da rota sintética.

Espectros de ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear (RMN) é um método espectroscópico extremamente importante para caracterização estrutural de compostos orgânicos, como os preparados neste trabalho. O espectro de RMN oferece informações sobre o número de prótons na molécula estudada como a natureza do ambiente químico imediato de cada tipo, propiciando informações necessárias para inferir a estrutura da molécula conhecida ou desconhecida^{39, 42}.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio dos compostos dmcbpy são apresentados na Figura 2 e Figura 3, respectivamente. Os deslocamentos químicos dos prótons de cada composto são apresentados na Tabela 1, assim como as constantes de acoplamento (J).

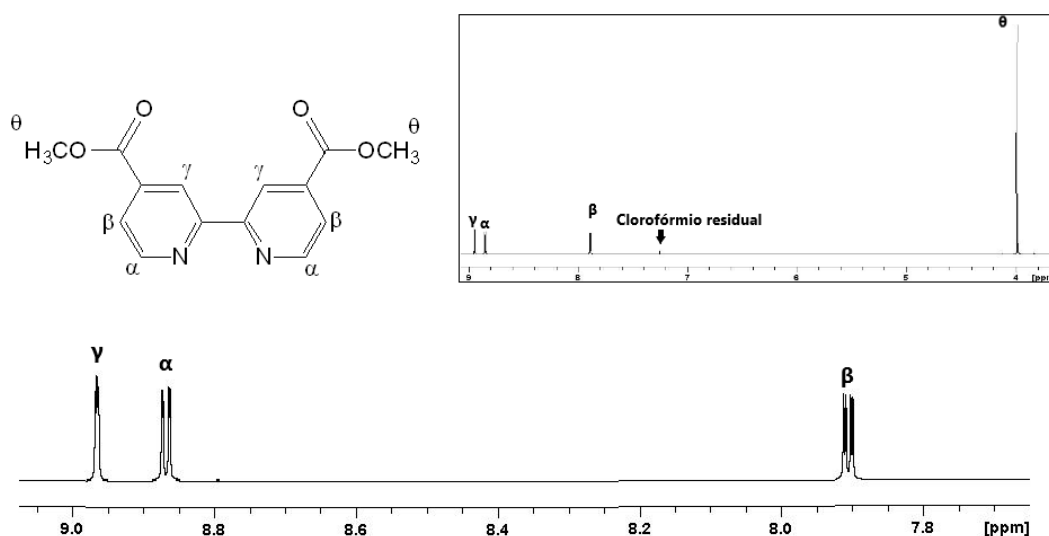


Figura 2. Espectro de ¹HRMN do composto dmcbpy em CDCl₃ (a 500 MHz, T = 300 K).

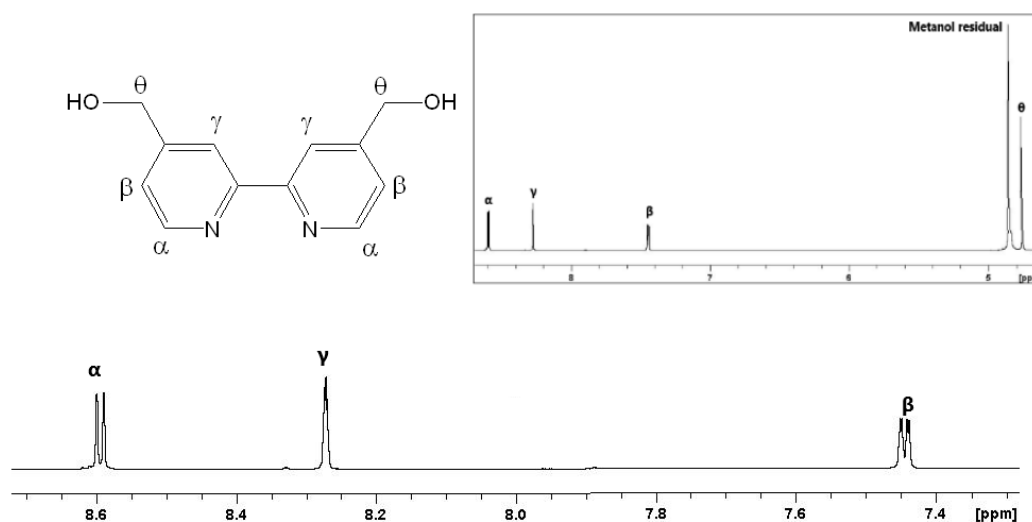


Figura 3. Espectro de $^1\text{H RMN}$ do composto $(\text{OH})_2\text{-bpy}$ em CD_3OD (a 500 MHz, $T = 300\text{ K}$).

Tabela 1. Deslocamentos químicos (δ), multiplicidade e constantes de acoplamento (J) determinadas a partir do espectro de $^1\text{H RMN}$ do dmc bpy feito em CDCl_3 e do $(\text{OH})_2\text{-bpy}$ feito em CD_3OD .

Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz	Ref
	$\text{H}_\gamma(\text{d}, 2\text{H})$	8,96	$J = 1,6$	
	$\text{H}_\alpha(\text{d}, 2\text{H})$	8,86	$J = 4,9$	
	$\text{H}_\beta(\text{dd}, 2\text{H})$	7,90	$J_1 = 4,9$ $J_2 = 1,6$	
	$\text{H}_\theta(\text{s}, 6\text{H})$	3,99		
	$\text{H}_\gamma(\text{s}, 2\text{H})$	8,93	-	
	$\text{H}_\alpha(\text{d}, 2\text{H})$	8,84	$J = 4,9$	
	$\text{H}_\beta(\text{dd}, 2\text{H})$	7,88	$J_1 = 4,9$ $J_2 = 1,5$	43
	$\text{H}_\theta(\text{s}, 6\text{H})$	3,97		
	$\text{H}_\alpha(\text{d}, 2\text{H})$	8,59	$J = 5,0$	
	$\text{H}_\gamma(\text{s}, 2\text{H})$	8,27	-	
	$\text{H}_\beta(\text{d}, 2\text{H})$	7,45	$J = 5,0$	
	$\text{H}_\theta(\text{s}, 4\text{H})$	4,75	-	
	$\text{H}_\alpha(\text{d}, 2\text{H})$	8,63	$J = 4,8$	
	$\text{H}_\gamma(\text{s}, 2\text{H})$	8,31	-	25
$\text{H}_\beta(\text{d}, 2\text{H})$	7,48	$J = 4,8$		
$\text{H}_\theta(\text{s}, 4\text{H})$	4,79	-		

Em ambos os compostos, os hidrogênios ligados ao anel piridínico apresentam valores típicos de compostos piridínicos com alto deslocamento químico, em geral perto de 7 ppm, pois são desblindados pelo grande campo anisotrópico gerado pelos elétrons do sistema π do anel³⁹.

Os hidrogênios H_{θ} no diéster são desblindados pela anisotropia do grupo adjacente (C=O)³⁹ e são desblindados devido a eletronegatividade do oxigênio ligado ao carbono, resultando em um aumento no deslocamento químico. Os hidrogênios H_{γ} sofrem com o efeito de eletronegatividade do nitrogênio do anel e levemente com o efeito de eletronegatividade dos oxigênios do grupo éster, aumentando o seu valor de deslocamento. Os hidrogênios H_{α} estão localizados a um carbono de distância do nitrogênio, resultando em um valor elevado de deslocamento em virtude da desblindagem gerada por esta proximidade. Por fim, os hidrogênios H_{β} também apresentam um valor de deslocamento químico relativamente alto em relação aos hidrogênios H_{θ} , pelos efeitos de anisotropia da carbonila e da eletronegatividade do nitrogênio próximo.

Pelos valores de deslocamento e multiplicidade foi possível atribuir os acoplamentos presentes na molécula do diéster. Os hidrogênios H_{β} se acoplam tanto aos hidrogênios H_{α} ($J = 4,9$ Hz) quanto aos hidrogênios H_{γ} ($J = 1,6$ Hz). Tal fenômeno deve ser explicado pelo motivo de que o hidrogênio H_{β} localiza-se entre o H_{α} e o H_{γ} e a proximidade entre eles permitir tais acoplamentos. Já o H_{θ} acaba não se acoplando com nenhum dos outros hidrogênios por estar distante.

Já no caso do composto (OH)₂-bpy, sabe-se que o sinal do próton hidroxila depende de alguns fatores como concentração, solvente, temperatura e impurezas ácidas³⁹. Em virtude da alta concentração desta solução, o deslocamento deve ter sido fora desta faixa observada pelo RMN. Observa-se que os hidrogênios H_{θ} são desblindados apenas pela presença do átomo de oxigênio eletronegativo e, portanto, apresenta um menor deslocamento em relação aos outros. Os demais hidrogênios são observados em região típica de hidrogênios ligados a anéis piridínicos e sofrem efeito de desblindagem pelo elemento eletronegativo nitrogênio, resultando num valor maior de deslocamento químico em relação aos H_{θ} . Os hidrogênios H_{α} são os que apresentam maior valor de deslocamento químico devido a maior proximidade com o nitrogênio eletronegativo em relação aos outros hidrogênios. Os hidrogênios H_{γ} e H_{β} sofrem efeitos parecidos de desblindagem através do nitrogênio do anel e uma leve desblindagem pelo oxigênio da hidroxila.

Em geral, os valores de deslocamento químico se apresentaram bastante parecidos com os encontrados na literatura^{25, 43}. Os valores de suas constantes de acoplamento dão informações a respeito da vizinhança dos prótons e apresentaram valores similares aos da literatura para os dois compostos, confirmando suas respectivas estruturas.

Espectros eletrônicos

A energia luminosa na região UV - visível pode ser absorvida por átomos ou moléculas fazendo com que a espécie a passe de um estado de energia mais baixa (estado fundamental) para um estado

de energia mais alta (estado eletronicamente excitado). Geralmente este processo é quantizado e a radiação eletromagnética absorvida possui energia equivalente a diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO. Uma vez que esse processo é quantizado, existem regras de seleção que devem ser consideradas. A primeira regra de seleção diz que transições devem conservar a multiplicidade de spin ($\Delta S = 0$). Esta é a regra de seleção por spin. A segunda regra de seleção diz que os estados relacionados à transição devem ter paridades opostas ($\Delta l \pm 1$), esta regra é denominada regra de seleção por simetria ou de Laporte. As regras de seleção fazem com que existam variações nas intensidades de absorção pois estão diretamente ligadas à probabilidade de elas ocorrerem. As transições proibidas muitas vezes podem ser observadas, todavia possuem absorção de intensidade muito baixa.

Os espectros eletrônicos dos compostos dcbH₂ em tampão fosfato, dmcbpy, (OH)₂-bpy e (CHO)₂-bpy em metanol, Figura 4, mostram que estes compostos absorvem com alta intensidade na região UV do espectro eletromagnético. Os seus máximos de absorção e as respectivas absorvidades molares estão descritos na Tabela 2.

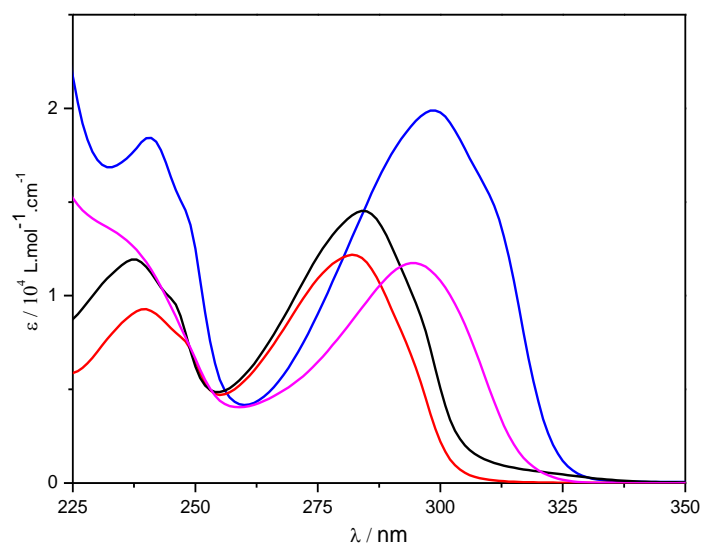


Figura 4. Espectros eletrônicos dos compostos dcbH₂ (–) em tampão fosfato (pH 8), dmcbpy (–), (OH)₂-bpy (–), (CHO)₂-bpy (–) em metanol.

Tabela 2. Máximos de absorção, λ_{\max} , e absorvidades molares, ϵ , dos compostos dcbH₂ e dos compostos dmcbpy, (OH)₂-bpy, (CHO)₂-bpy.

Composto	$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Ref
dcbH ₂	294(1,18) ^a 298(1,20) ^c	b 41
dmcbpy	240(1,85), 299(1,99) ^d 242(1,10), 199(1,90) ^e	b 43

(OH) ₂ -bpy	240(0,94), 282(1,23) ^f 235(-), 285(-) ^g	b 44
(CHO) ₂ -bpy	238(1,19), 285(1,42) ^h	b

a. tampão fosfato (pH 8); b. este trabalho; c. DMF; d. metanol; e. acetonitrila; f. metanol; g. diclorometano; h. metanol

Os compostos preparados apresentam bandas na região do ultravioleta do espectro eletromagnético de elevadas absorvidades molares ($\epsilon \cong 10^4$ L. mol⁻¹cm⁻¹), características de transições totalmente permitidas por ambas as regras de seleção. Tais bandas são atribuídas às transições intraligante (*IL*, *IntraLigand*) $\pi \rightarrow \pi^*$, e que são típicas do envolvimento dos anéis aromáticos de compostos polipiridínicos⁴⁴⁻⁴⁷.

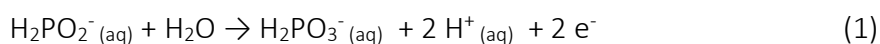
Em geral, os valores de absorvidades e comprimento de onda das transições observadas pelos compostos sintetizados estão bem próximos aos descritos na literatura para compostos similares. O espectro eletrônico do (OH)₂-bpy apresentou picos de absorção com comprimentos de onda praticamente iguais ao da literatura⁴⁴. Já para o (CHO)₂-bpy não foram encontrados dados referentes ao espectro eletrônico, todavia acredita-se que pela consistência das outras caracterizações e semelhança das bandas de absorção com os outros compostos, seu espectro eletrônico está condizente com sua estrutura.

4.2. Compostos de coordenação de Ru(II)

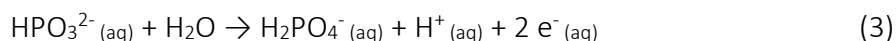
4.2.1 Síntese dos complexos

Síntese dos compostos [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂, [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ e *cis*-[Ru((CHO)₂-bpy)₂Cl₂]

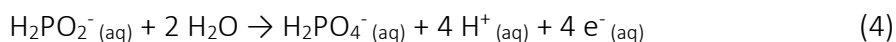
A síntese dos complexos homolépticos baseia-se na coordenação de três equivalentes dos ligantes bpy ou (CHO)₂-bpy através dos nitrogênios de suas estruturas. Para os metais da segunda e terceira série de transição, as configurações eletrônicas e grandes separações entre os orbitais $d\pi$ e $d\sigma^*$ (t_{2g} e e_g em simetria O_h) inibem a substituição do ligante⁴⁸, dessa forma, o Ru²⁺ torna-se menos reativo que o Ru³⁺. Assim sendo, a redução de rutênio(III) à rutênio(II) no início das reações torna-se necessária. O início da etapa sintética consiste na redução do Ru(III) à Ru(II) com o ânion hipofosfito. Seu mecanismo de redução é dividido em mais de uma etapa, e inicialmente envolve a formação de derivados de hipofosfito, os quais já foram estudados anteriormente pela literatura⁴⁹. As etapas de oxidação química precedentes são mostradas pelas equações abaixo:



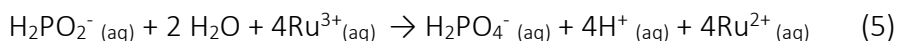
O íon hipofosfato fica em equilíbrio com o fosfito, que é menos estável. E por fim, é oxidado a fosfato:



Assim, a reação global de oxidação química do hipofosfito torna-se:



Considerando esta como semi-reação do meio reacional, junto com a semi-reação redução de Ru(III)/Ru(II), obtém-se a seguinte reação redox global:



Durante o acompanhamento de ambas as sínteses, observou-se o aparecimento da banda MLCT na região de 450 nm para bpy ou 458 nm para (CHO)₂-bpy), condizente com compostos similares ao [Ru(bpy)₃]²⁺, indicando a formação dos complexos de interesse⁵⁰. Após aproximadamente 3 horas de refluxo, já não eram mais observadas mudanças em seus espectros eletrônicos e as reações foram finalizadas. Em seguida, a adição de NH₄PF₆ em excesso teve como função precipitar os complexos sintetizados ao neutralizar suas cargas ²⁺.

A filtração realizada teve como objetivo remover traços de material não dissolvido²⁹, como traços de RuCl₃ ou (CHO)₂-bpy não consumidos durante a reação, sais de hipofosfito, cloretos ou qualquer impureza formada pela adição de diferentes íons no meio reacional.

A lavagem dos precipitados com uma mistura de água e acetona, buscou a purificação do produto bruto, minimizando perdas pela dissolução em água, o que poderia refletir nos rendimentos obtidos.

O rendimento sintético do [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂ obtido de 31% está bem abaixo dos 80% registrados na literatura²⁹, para seu análogo sem substituinte. O rendimento mais baixo pode ter ocorrido como reflexo da influência do substituinte aldeído retirador de elétrons na bipyridina, dificultando a etapa de coordenação devido a menor disponibilidade de elétrons, ou também, aumentando a solubilidade do composto final o que reflete na etapa de precipitação.

De maneira semelhante ao complexo homoléptico, a síntese do *cis*-[Ru((CHO)₂-bpy)₂Cl₂] utiliza o RuCl₃ como material de partida. Analogamente, a primeira etapa desta síntese tem como foco a redução do Ru(III) à Ru(II) para posterior coordenação do ligante bipyridínico, desta vez na ausência do agente redutor hipofosfito, utilizando DMF como solvente. A vantagem de utilizar DMF como solvente é que ele promove alta temperatura de refluxo ao mesmo tempo que age como um agente redutor para o Ru(III)⁵¹, que reduz a quantidade de contaminantes/material a ser separado por processos de purificação. O rendimento sintético desde composto foi de 75%, valor bem próximo de sínteses para compostos similares.

Síntese do *cis*-[Ru((CHO)₂-bpy)(dcbH₂)Cl₂]

A síntese do composto *tris*-heteroléptico segue a rota conhecida como “one-pot” baseada na literatura^{14, 52}. Este método mais fácil, versátil e reprodutível, além de possuir, em geral, rendimentos mais elevados que de outras rotas reportadas⁵³ é realizado através da adição sucessiva de vários ligantes em uma ordem específica – de um aceptor de elétrons à um doador de elétrons⁵¹.

Como mostrado anteriormente no esquema 2, a primeira parte inicia-se com coordenação do ligante bipyridínico substituído, o (CHO)₂-bpy, ao rutênio(II) após a clivagem de ligações da ponte estruturada entre os cloros e o metal central, que segundo a literatura¹⁴, ocorre rapidamente mesmo em própria ambiente e na ausência do ligante no meio reacional. No segundo passo mostrado no esquema 2, ocorre o deslocamento do ligante *cis* da esfera de coordenação pela entrada do segundo ligante bipyridínico, o dcbH₂. Do intermediário anterior *cis*-[Ru(*cis*-(cimenos))((CHO)₂-bpy)Cl]Cl, após a entrada do novo ligante, o íon cloreto que estava fora da esfera de coordenação acaba voltando ao centro metálico com a saída do ligante *cis*, estabilizando a carga do complexo⁵¹, formando o composto de final de interesse, *cis*-[Ru((CHO)₂-bpy)(dcbH₂)Cl₂]. Todas as mudanças descritas foram acompanhadas por espectro eletrônico e indicadas pelas semelhanças entre os espectros em cada etapa reacional de acordo com o que já foi observado pela literatura¹⁴.

A obtenção do precipitado baseou-se nas interações intermoleculares já conhecidas do ligante dcbH₂ presente na estrutura, assim, o composto final foi precipitado pela diminuição do pH da mistura, pois esta resulta na protonação dos grupos carboxilatos, minimizando a interação com as moléculas do solvente aquoso.

O rendimento da síntese do *cis*-[Ru((CHO)₂-bpy)(dcbH₂)Cl₂] foi de 58% e está abaixo do que é descrito na literatura base para compostos similares^{33, 54}. Tal fato pode ser atribuído à influência do substituinte aldeído na primeira parte da rota, pois como já foi visto na literatura para compostos semelhantes, a natureza do substituinte aceptor implica no aumento da energia de ativação da reação destes compostos, e conseqüentemente, na cinética reacional¹⁴.

A presença do ligante Cl⁻, que pode ser utilizado como ligante de ponte, possibilita o preparo de futuros compostos binucleares com rênio(I), interessantes em estudos e experimentos de fotorredução de CO₂ e avaliar a influência do substituinte aldeído nos anéis bipyridínicos para processos de transferência eletrônica.

4.2.2 Caracterização dos complexos e suas propriedades espectrais

Espectros de infravermelho

Foram medidos os espectros de infravermelho dos compostos preparados, Figura 5, com picos característicos dos grupos funcionais, a fim de observar as mudanças em função da coordenação ao comparar com os espectros de infravermelho dos ligantes individuais

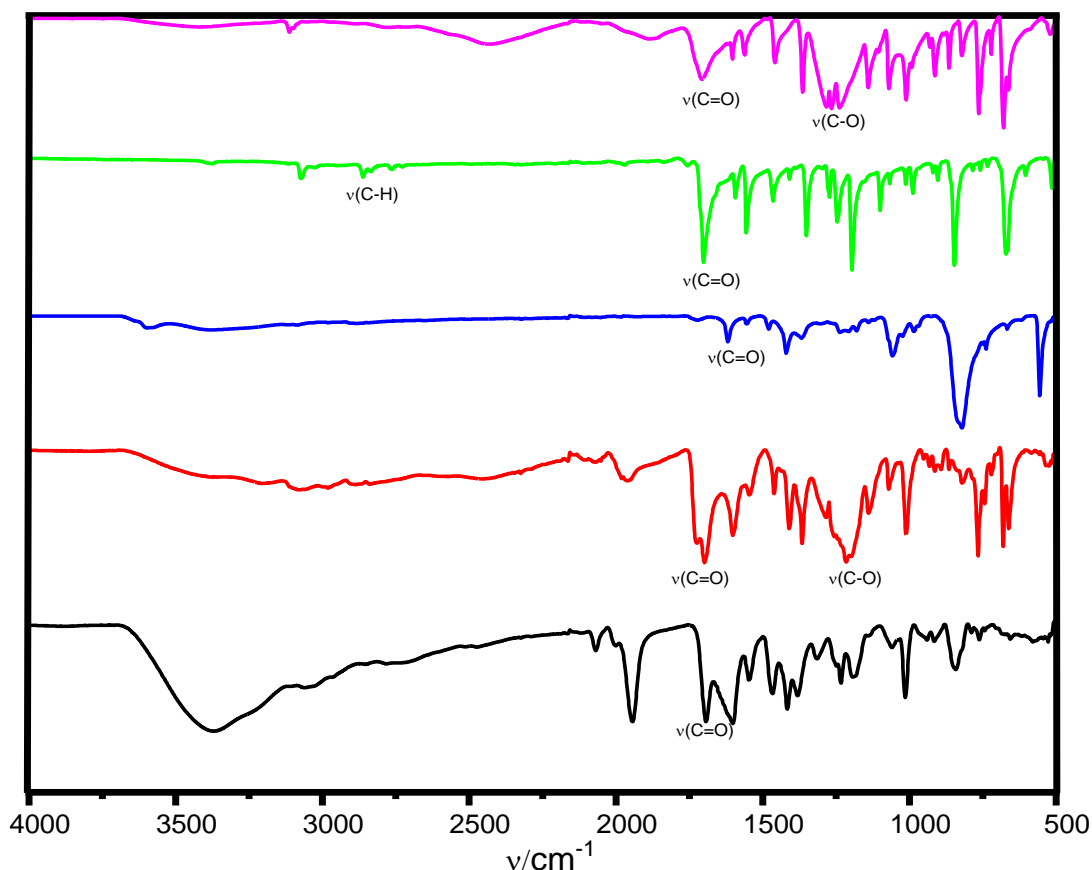


Figura 5. Espectros vibracionais dos compostos dcbH_2 (-), $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$ (-), $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (-), $\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (-), $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ (-).

O espectro de infravermelho do complexo homoléptico apresentou bandas de baixa intensidade com relação ao do $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$ isolado, todavia as frequências de vibração são bastante similares com o que já foi observado, principalmente para o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, com pequeno deslocamento para um número de onda menor de 1620 cm^{-1} . Além disso, não é possível observar claramente a frequência relativa ao estiramento da ligação $\nu(\text{C}-\text{H})$ em 2861 cm^{-1} devido à baixa intensidade obtida pelos sinais, que se assemelham a ruídos.

Já o espectro vibracional do complexo *tris*-heteroléptico, $\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$, apresentou bandas similares aos dos ligantes de sua composição. Apresenta bandas características $\nu(\text{C}=\text{O})$ na região de 1700 cm^{-1} , referentes às carbonilas dos ligantes $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$ e dcbH_2 . Entretanto,

como estas bandas estão localizadas na mesma região para os dois ligantes polipiridínicos coordenados, a distinção e atribuição de cada uma são dificultadas. Também é possível identificar a banda característica de $\nu(\text{C-O})$ em 1216 cm^{-1} , deslocada em relação a banda correspondente do dcbH_2 livre.

O espectro vibracional do complexo *bis*-heteroléptico, *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$, apresentou um pequeno deslocamento para menor frequência com relação ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ em 1693 cm^{-1} . Além disso, nota-se que há moléculas de H_2O mantendo o composto hidratado indicado pela larga e intensa banda em 3300 cm^{-1} , característico de estiramento $\nu(\text{O-H})$, que também foi verificado por análise elementar.

As bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C=O})$ de aldeído sofreram um brando deslocamento para maiores frequências nos compostos homoléptico e *bis*-heteroléptico. O composto *tris*-heteroléptico possui duas carbonilas diferentes, uma no grupo carboxílico e outra do grupo aldeído. Análogo para os compostos discutidos anteriormente, pode-se identificar a banda em 1697 cm^{-1} pertencente carbonila do $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$, deslocada para menor frequência em relação a este ligante livre. A seguir, a banda em 1725 cm^{-1} corresponde ao $\nu(\text{C=O})$ do dcbH_2 . Sabe-se que quando um ligante coordena com um metal, novos modos de vibração que se apresentavam para o ligante livre, podem se tornar ativos no infravermelho ou no Raman. No geral, as frequências dessas bandas novas não dependem apenas do ligante envolvido, mas também são sensíveis à natureza do metal – tamanho, carga, etc. Ao se coordenar, as bandas de infravermelho do ligante têm posição e intensidade alteradas quando comparadas ao ligante livre, dependendo da estrutura do complexo.⁵⁵⁻
⁵⁶ Assim, foram observados deslocamentos não muito pronunciados das bandas características com relação aos ligantes livres, indicando a coordenação e formação dos complexos de interesse.

Espectros eletrônicos

Os compostos preparados foram caracterizados por espectros eletrônicos de absorção com intuito de identificar suas transições eletrônicas.

Os espectros eletrônicos dos compostos $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$ em metanol, *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ em água, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3]^{2+}$ em acetonitrila e do *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ em tampão fosfato pH 8, ilustrados na Figura 6, mostram que estes compostos absorvem com alta intensidade nas regiões UV e visível do espectro eletromagnético. Os seus máximos de absorção e as respectivas absortividades molares estão na Tabela 3.

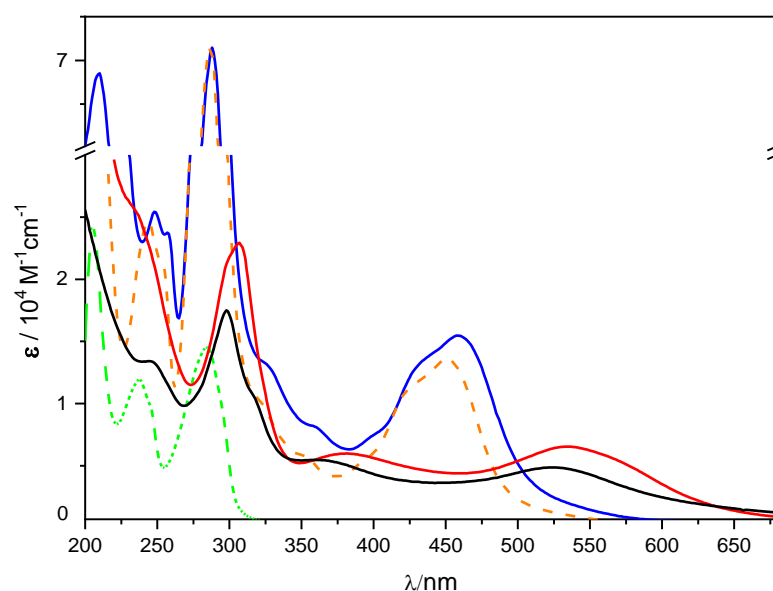


Figura 6. Espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (---) e $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3]^{2+}$ (—) em acetonitrila, $(\text{CHO})_2\text{-bpy}$ (-) em metanol, $\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ (—) em água e $\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ (---) em tampão fosfato pH 8.

Tabela 3. Máximos de absorção, λ_{max} , e absortividades molares, ϵ , dos compostos preparados e as medidas para o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ da literatura.

Composto	Solvente	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
$(\text{CHO})_2\text{-bpy}$	MeOH	285(1,45)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	CH_3CN	286 (7,14), 452 (1,37)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ literatura	CH_3CN	452(1,30) ³⁰
$[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3]^{2+}$	CH_3CN	288(7,14), 458(1,55)
$\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$	Tampão fosfato pH 8	306(2,30), 382(0,60), 535(0,66)
$\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$	H_2O	298(1,75), 525(0,49)

Observaram-se bandas de absorção nas regiões do UV e do visível com altas intensidades para todos os compostos preparados. As bandas na região de maior energia, apresentam elevadas absortividades molares, características de transições totalmente permitidas por spin ($\Delta S = 0$), e por Laporte ($\Delta l \pm 1$). Considerando a região e as absortividades molares, estas bandas são atribuídas às transições intraligante (*IL*, *IntraLigand*) $\pi \rightarrow \pi^*$ já vistas para o ligante estudado e para ligantes polipiridínicos em geral⁴⁴⁻⁴⁷. Na região de menor energia do espectro, observam-se as bandas com altas absortividades molares ($\epsilon \cong 10^4 \text{ L. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), ou seja, são totalmente permitidas pelas duas regras de seleção, são atribuídas às transições MLCT, permitidas pelas duas regras de seleção.

Ao comparar o espectro do $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3]^{2+}$ com o do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, verifica-se a influência do substituinte retirador no ligante bipyridínico com o deslocamento batocrômico da banda MLCT, ou seja, diminuição da energia de gap entre os níveis doador ($d\pi$) e o aceptor (π^*) do ligante, que é atribuído ao efeito indutivo, no qual substituintes retiradores de densidade eletrônica ($-\text{COOR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, ...) diminuem a energia de separação dos orbitais de fronteira, estabilizando assim o estado $^1\text{MLCT}$, levando a um deslocamento da banda de absorção para o vermelho^{48, 57}.

O complexo *tris*-heteroléptico preparado possui três bandas principais: uma com máximo na região do ultravioleta e as outras duas em região de menor energia. A banda na região do ultravioleta, apresenta elevada absorvidade molar ($\epsilon \cong 10^4 \text{ L. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), característica de transições totalmente permitidas pelas regras de seleção. Na região visível do espectro observam-se duas bandas de absorção referentes a transições MLCT, com relativamente alta absorvidade ($\epsilon \cong 10^3 - 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), permitidas pelas duas regras de seleção, análogas a de compostos similares já estudados na literatura.⁵⁸⁻⁵⁹ A presença de duas bandas indica a formação do complexo final de interesse, que é composto de dois ligantes bipyridínicos distintos, respectivamente às duas bandas MLCT apresentadas.

O composto *bis*-heteroléptico preparado também mostrou bandas características e esperadas de acordo com sua estrutura. A primeira banda na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, possui elevada absorvidade molar, característica de transições intraligante já citadas anteriormente. Na região de menor energia observa-se uma banda referente a transição do tipo MLCT, com relativamente alta absorvidade, semelhante a de compostos parecidos já estudados na literatura³⁴⁻³⁵. A presença de apenas uma banda nesta região indica a formação do complexo final de interesse, que é composto de um ligante bipyridínico, respectivamente à banda MLCT observada.

Voltametrias cíclica e de pulso diferencial dos compostos

O comportamento eletroquímico dos complexos foi investigado através dos experimentos de voltametria cíclica e de pulso diferencial a fim de verificar a influência do grupo formil nos potenciais redox dos compostos.

As voltametrias cíclica e de pulso diferencial destes e do par Fc/Fc^+ , são apresentados na Figura 7 e na Figura 8. Os voltamogramas cíclicos exibem picos catódicos e anódicos para os diferentes processos redox das espécies presentes nos meios. Pela análise direta dos voltamogramas obtidos, os valores de potencial de pico anódico (E_{PA}) e potencial de pico catódico (E_{PC}) foram coletados. O potencial de meia onda ($E_{1/2}$) foi calculado utilizando a eq. 6:

$$E_{1/2} = \frac{E_{PA} + E_{PC}}{2} \quad (6)$$

O potencial de meia onda também foi determinado por meio dos voltamogramas de pulso diferencial diretamente dos picos máximos observados. Os picos anódicos e catódicos, (ΔE_p) e $E_{1/2}$ são apresentados na Tabela 4.

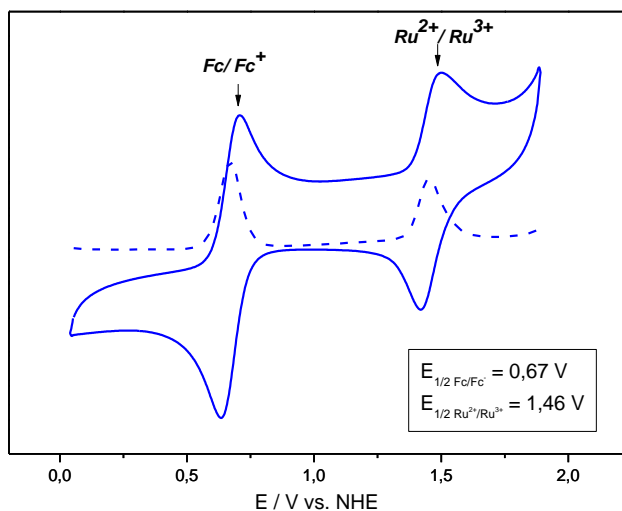


Figura 7. Voltamogramas cíclico (-) e de pulso diferencial (-- do composto $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3]^{2+}$ em acetonitrila a 298 K ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $[\text{TBAPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

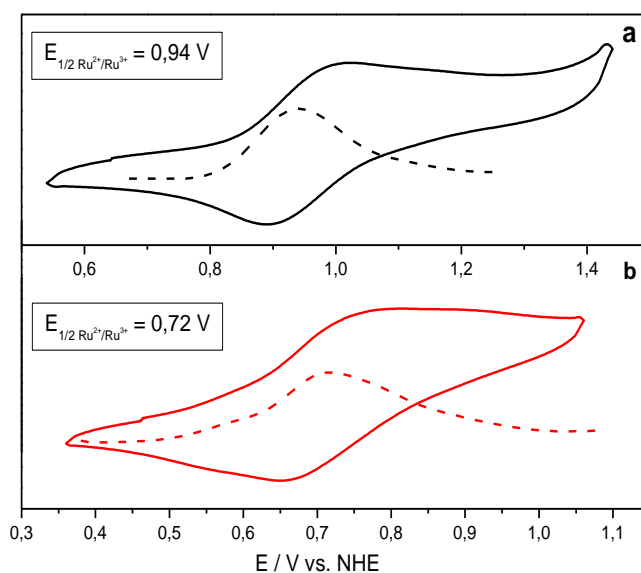


Figura 8. a) Voltamogramas cíclico (-) e de pulso diferencial (-- do composto $\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ b) voltamogramas cíclico (-) e de pulso diferencial (-- do composto $\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ em metanol a 298 K ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $[\text{TBAPF}_6] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Tabela 4. Potenciais de meia onda ($E_{1/2}$), picos catódico/anódico e separação de picos (ΔE_p) obtidos para os compostos preparados e para os compostos de referência.

Composto	Solvente	Pico anódico/catódico (V)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V vs NHE)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	CH_3CN	-	-	1,26 ⁶⁰
$[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3]^{2+}$	CH_3CN	1,50/1,42	80	1,46
<i>cis</i> - $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$	MeOH	1,0/0,88	120	0,94
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$	CH_2Cl_2	-	-	0,54 ⁶¹
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{CHO})_2\text{-Bpy}(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$	MeOH	0,78/0,67	110	0,72

Os voltamogramas cíclico e de pulso diferencial do complexo $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3]^{2+}$ apresentam os processos redox Ru(II/III), em aproximadamente 1,46 V vs NHE. O processo é reversível uma vez os picos catódico e anódico apresentam simetria entre si, e a diferença entre estes (ΔE_p) é bem próxima de 59 mV, e portanto a equação de Nerst está muito próxima de ser satisfeita.⁶²⁻⁶³ Ao comparar o potencial de meia onda determinado para o processo Ru(II/III) do composto estudado com o valor do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1,26 V vs NHE)⁶⁰, observa-se a influência indutiva do grupo formil no processo de oxidação do rutênio(II). A presença de um grupo aceptor de elétrons diminui a densidade eletrônica no centro metálico, tornando o potencial de oxidação mais positivo, e, portanto, facilitando a oxidação do centro metálico. Modificações nos valores de $E_{1/2}$ Ru(II/III) em função do ligante polipiridínico são descritas para vários compostos de rutênio⁶⁴⁻⁶⁶, indicando a capacidade de modulação do HOMO através de suas modificações.

Os complexos heteroléticos *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ e *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$ apresentam potenciais de meia onda de 0,94 e 0,72 V vs NHE, respectivamente, para os processos redox Ru(II)/Ru(III) utilizando o par Fc/Fc^+ em metanol como referência²³. Os processos redox observados são caracterizados como *quasi*-reversíveis devido as simetrias observadas entre os picos catódicos e anódicos de ambas as espécies e valores de ΔE_p distantes de 59 mV, sendo estes 120 e 110 mV nesta ordem para os compostos *bis* e *tris*-heteroléticos.

Ao comparar o *cis*- $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ com seu análogo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ observa-se a mesma tendência com relação ao grupo retirador de elétrons da bipyridina do composto homolético, de

forma que o potencial de meia onda do composto preparado é maior que o de referência, reforçando a ideia de que grupos retiradores aumentam o potencial redox das espécies. É importante ressaltar que o dado da literatura utiliza como solvente diclorometano e não metanol, o que influencia diretamente na velocidade de difusão das espécies, e conseqüentemente, no sinal medido. A mesma tendência espera-se observar para o *cis*-[Ru((CHO)₂-bpy)(dcbH₂)Cl₂], todavia não foram encontrados dados para compostos semelhantes na literatura para verificação.

Espectros de emissão

O espectro de emissão dos compostos homoléticos [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂ e [Ru(bpy)₃](PF₆)₂, são ilustrados na Figura 9, e foram utilizados para determinação do rendimento quântico de emissão através da equação 7, que representa a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos.

$$\Phi_{em} = \Phi_{padr\tilde{a}o} \frac{\int I_{amostra} * Abs_{padr\tilde{a}o}}{\int I_{padr\tilde{a}o} * Abs_{amostra}} \quad (7)$$

Os espectros apresentam de emissão bandas largas e não estruturadas provenientes do estado excitado ³MLCT, com perfis muito parecidos, diferenciando-se pelos comprimentos de onda de emissão máximos.

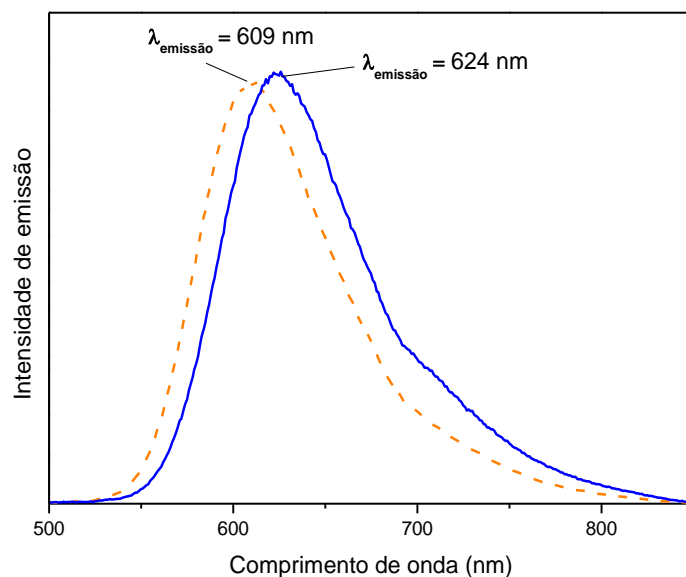


Figura 9. Espectros de emissão dos compostos [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ (---) e [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂ (—) em acetonitrila.

Através da equação 7 e com auxílio dos espectros de absorção e emissão (Figura 6 e Figura 9) determinou-se do rendimento quântico de emissão para o complexo [Ru((CHO)₂-

bpy)₃](PF₆)₂, utilizando-se como padrão o próprio [Ru(bpy)₃](PF₆)₂, sintetizado paralelamente, que possui $\phi_{em} = 0,059$ em acetonitrila³⁰. Assim determinou-se para o composto preparado o valor de $\phi_{em} = 0,07 \pm 0,01$.

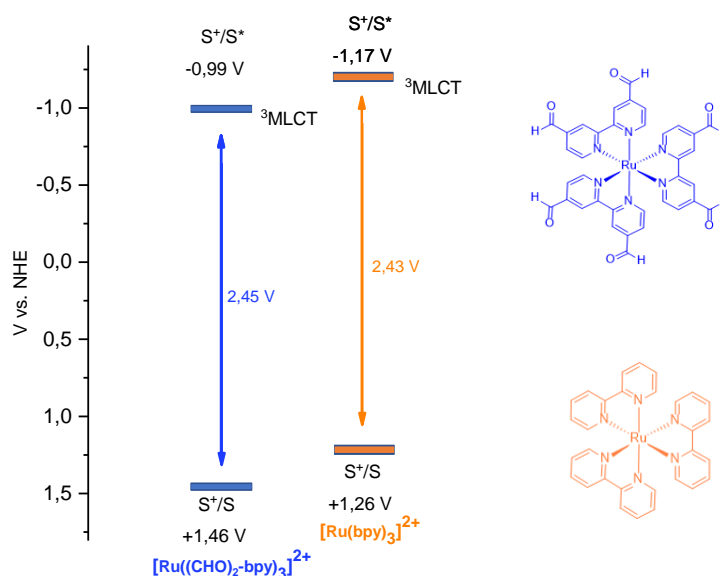
Também foram determinados os deslocamentos de Stokes de ambos os complexos (Tabela 5), que representam a diferença entre os máximos de excitação e emissão, resultante de perdas não-radiativas no retorno do elétron ao estado fundamental, e assim, reflete na diferença de energia entre os fótons absorvidos e emitidos.

Tabela 5. Máximos de excitação, λ_{exc} e de emissão, λ_{em} e correspondentes deslocamentos de Stokes para os compostos [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ e [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂.

	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	[Ru((CHO) ₂ -bpy) ₃] ²⁺
$\lambda_{exc} / \lambda_{em}$ (nm)	452 / 609	458 / 624
ν_{exc} / ν_{em} (cm ⁻¹)	22124 / 16420	24834 / 16026
Deslocamento de Stokes (cm ⁻¹)	5704	8808

O máximo de emissão do composto [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂, assim como seu máximo de absorção comentado anteriormente, se mostra deslocado para um comprimento de onda de menor energia em relação ao [Ru(bpy)₃](PF₆)₂. Isso ocorre pois a presença do grupo retirador de elétrons na bipyridina, favorece minimamente a acomodação do elétrons nos orbitais do ligante no estado excitado ³MLCT, resultando no deslocamento batocrômico do máximo de emissão do [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂. Resultados similares já foram observados na literatura, no quais grupos retiradores de elétrons em anéis aromáticos causam deslocamentos batocrômicos⁶⁷⁻⁶⁸.

Quando as propriedades fotofísicas são comparadas com as do composto homolético de referência sem substituinte, o [Ru((CHO)₂-bpy)₃]²⁺ apresentou um aumento de rendimento quântico de emissão, devida a presença do grupo aldeído na estrutura. Isso pode ser explicado através da lei do gap de energia, pois segundo ela, compostos que possuem menores valores de energia de gap apresentam maiores taxas de desativação do estado excitado por processos não-radiativos, justamente por conta desta menor separação entre os níveis de energia⁶⁹, Esquema 7. Assim, como o composto substituído possui maior separação, ele apresenta maior valor de rendimento quântico de emissão devido a menores perdas por processos não-radiativos em relação ao [Ru(bpy)₃]²⁺.



Esquema 7

Não foi observada emissão pelos compostos heteroléticos nas condições experimentais investigadas.

5. Conclusão

Foi possível sintetizar o ligante o (CHO)₂-bpy, e seus precursores. Após várias tentativas a rota sintética foi otimizada resultando em sínteses com rendimentos similares ou, em alguns casos, maiores que os da literatura. As caracterizações realizadas para os compostos confirmaram a obtenção dos produtos esperados. Tais caracterizações confirmam a eficiência da rota sintética escolhida. Os espectros FTIR mostraram alterações condizentes com as modificações nos grupos funcionais esperadas a cada reação. As análises elementares, por H RMN e por espectro eletrônico também foram condizentes com os valores esperados. Desta maneira, o objetivo de obtenção do (CHO)₂-bpy em quantidade e pureza suficiente para ser usado como ligante nas preparações dos compostos de coordenação foi atingido.

Foram sintetizados os compostos de coordenação propostos, [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂, cis-[Ru((CHO)₂-bpy)₂Cl₂] e cis-[Ru((CHO)₂-bpy)(dcbH₂)Cl₂], além do [Ru(bpy)₃](PF₆)₂. As caracterizações realizadas para os compostos confirmaram a obtenção dos produtos esperados. Tais caracterizações confirmam a eficiência das rotas sintéticas escolhidas.

Os compostos [Ru((CHO)₂-bpy)₃](PF₆)₂ e [Ru((CHO)₂-bpy)(dcbH₂)Cl₂] foram obtidos em quantidade e pureza satisfatórias, e o cis-[Ru((CHO)₂-bpy)₂Cl₂] apresentou análise elementar pouco duvidosa, todavia foi caracterizado de outras formas, obtendo resultados suficientes. Em algumas

etapas sintéticas, as primeiras tentativas de síntese não foram bem-sucedidas, apresentando rendimento muito abaixo do descrito pela literatura. Nestes casos, avaliaram-se as condições reacionais e de purificação, buscando a melhoria do processo.

Os espectros FTIR mostraram alterações condizentes a coordenação dos ligantes ao Ru(II), nos quais os grupos funcionais sofreram pequenos deslocamentos de energia, confirmando a formação dos compostos de interesse. As análises elementares, por espectro eletrônico e emissão e eletroquímica também foram condizentes com os valores esperados, considerando a influência do ligante retirador de densidade eletrônica nas propriedades eletrônicas.

Desta maneira, o objetivo deste projeto, que era a obtenção e caracterização dos compostos $[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, $\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})_2\text{Cl}_2]$ e $\text{cis-}[\text{Ru}((\text{CHO})_2\text{-bpy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$. As propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos compostos se mostraram adequadas para aplicação nos sistemas de conversão de energia solar.

6. Referências

1. Armaroli, N.; Balzani, V., The future of energy supply: Challenges and opportunities. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46* (1-2), 52-66.
2. Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S. S., Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13*, 46.
3. Tercan, M.; Dayan, O., Synthesis and DSSC Applications of Ru(II) Complexes Bearing Benzimidazole Type Ligands. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48* (1), 642-648.
4. Fantacci, S.; De Angelis, F., A computational approach to the electronic and optical properties of Ru(II) and Ir(III) polypyridyl complexes: Applications to DSC, OLED and NLO. *Coordin.Chem.Rev.* **2011**, *255* (21-22), 2704-2726.
5. Gritsienko, A. V.; Kurochkin, N. S.; Vitukhnovsky, A. G.; Selyukov, A. S.; Taydakov, I. V.; Eliseev, S. P., Radiative characteristics of nanopatch antennas based on plasmonic nanoparticles of various geometry and tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) hexafluorophosphate. *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2019**, *52* (32), 10.
6. Jiang, G. B.; Zhang, W. Y.; He, M.; Gu, Y. Y.; Bai, L.; Wang, Y. J.; Yi, Q. Y.; Du, F., Design and synthesis of new ruthenium polypyridyl complexes with potent antitumor activity in vitro. *Spectrosc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2019**, *220*, 12.
7. Ravi, C.; Vuradi, R. K.; Avudoddi, S.; Yata, P. K.; Putta, V. R.; Srinivas, G.; Merugu, R.; Satyanarayana, S., Synthesis, spectral studies, DNA binding, photocleavage, antimicrobial and anticancer activities of isoindol Ru(II) polypyridyl complexes. *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids* **2019**, 19.
8. Chen, L. C.; Wei, J. J.; Chi, Y. W.; Zhou, S. F., Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-Nanomaterial Co-Reactant Electrochemiluminescence. *Chemelectrochem* **2019**, 8.
9. Arora, A.; Kaushal, J.; Kumar, A.; Kumar, P.; Kumar, S., Ruthenium(II)-Polypyridyl-Based Sensor Bearing a DPA Unit for Selective Detection of Cu(II) Ion in Aqueous Medium. *Chemistryselect* **2019**, *4* (20), 6140-6147.
10. Muller, A. V.; Ramos, L. D.; Frin, K. P. M.; de Oliveira, K. T.; Polo, A. S., A high efficiency ruthenium(II) tris-heteroleptic dye containing 4,7-dicarbazole-1,10-phenanthroline for nanocrystalline solar cells. *Rsc Advances* **2016**, *6* (52), 46487-46494.
11. Sampaio, R. N.; Muller, A. V.; Polo, A. S.; Meyer, G. J., Correlation Between Charge Recombination and Lateral Hole-Hopping Kinetics in a Series of cis-Ru(phen')(dcb)(NCS)(2) Dye-Sensitized Solar Cells. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (39), 33446-33454.
12. Teixeira Veiga, E.; Vidal Müller, A.; Duarte Ramos, L.; Passalacqua Morelli Frin, K.; Sarto Polo, A., Interrelationship between the Ancillary Ligand Structure, Acid-Base Properties, and TiO₂ Surface Coverage of Ru(II) Dyes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (23), 2680-2688.
13. Müller, A. V.; Mendonça, P. S.; Parant, S.; Duchanois, T.; Gros, P. C.; Beley, M.; Polo, A. S., Effects of Methyl-Substituted Phenanthrolines on the Performance of Ruthenium(II) Dye-Sensitizers. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26* (11), 2224-2232.
14. Müller, A. V.; Polo, A. S., Mechanistic Insights into the Stepwise Assembly of Ruthenium(II) Tris-heteroleptic Compounds. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (21), 13829-13839.
15. Nierengarten, J. F.; Gu, T.; Hadziioannou, G.; Tsamouras, D.; Krasnikov, V., A new iterative approach for the synthesis of oligo(phenyleneethynediyl) derivatives and its application for the preparation of fullerene-oligo(phenyleneethynediyl) conjugates as active photovoltaic materials. *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87* (11), 2948-2966.
16. He, X. D.; Yin, L. X.; Li, Y. Q., Efficient design and structural modifications for tuning the photoelectric properties of small-molecule acceptors in organic solar cells. *New J. Chem.* **2019**, *43* (17), 6577-6586.

17. Santos Silva, H.; Ramanitra, H. H.; Bregadiolli, B. A.; Bégué, D.; Graeff, C. F. O.; Dagron-Lartigau, C.; Peisert, H.; Chassé, T.; Hiorns, R. C., Oligo- and poly(fullerene)s for photovoltaic applications: Modeled electronic behaviors and synthesis. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55* (8), 1345-1355.
18. Bregadiolli, B. A.; Ramanitra, H. H.; Ferreira, R. M.; Corcoles, L.; Gomes, M. S.; Kang, L.; Combe, C. M.; Silva, H. S.; Lavarda, F. C.; Bégué, D.; Dagron-Lartigau, C.; Rocco, M. L. M.; Luscombe, C. K.; Olivati, C. A.; Graeff, C. F.; Hiorns, R. C., Towards the synthesis of poly(azafulleroid)s: main chain fullerene oligomers for organic photovoltaic devices. *Polym. Int.* **2017**, *66* (10), 1364-1371.
19. Silva, H. S.; Ramanitra, H. H.; Bregadiolli, B. A.; Bégue, D.; Graeff, C. F. O.; Dagron-Lartigau, C.; Peisert, H.; Chasse, T.; Hiorns, R. C., Oligo- and Poly(fullerene)s for Photovoltaic Applications: Modeled Electronic Behaviors and Synthesis. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2017**, *55* (8), 1345-1355.
20. Tao, C.; Neutzner, S.; Colella, L.; Marras, S.; Srimath Kandada, A. R.; Gandini, M.; Bastiani, M. D.; Pace, G.; Manna, L.; Caironi, M.; Bertarelli, C.; Petrozza, A., 17.6% stabilized efficiency in low-temperature processed planar perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (8), 2365-2370.
21. Crabtree, R. H., *Energy Production and Storage: Inorganic Chemical Strategies for a Warming World*. Wiley: 2013.
22. Connelly, N. G.; Geiger, W. E., Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (2), 877-910.
23. Xiong, P.; Xu, H.-H.; Song, J.; Xu, H.-C., Electrochemical Difluoromethylation of Alkynes. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (7), 2460-2464.
24. Dellaciana, L.; Dressick, W. J.; Vonzelewsky, A., SYNTHESIS OF 4,4'-DIVINYL-2,2'-BIPYRIDINE. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27* (2), 163-165.
25. Dupau, P.; Renouard, T.; LeBozec, H., Straightforward synthesis of 4-formyl- and 4,4'-diformyl-2,2'-bipyridines: Access to new dialkenyl substituted bipyridyl ligands. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (42), 7503-7506.
26. Donnici, C. L.; Máximo Filho, D. H.; Moreira, L. L. C.; Reis, G. T. d.; Cordeiro, E. S.; Oliveira, I. M. F. d.; Carvalho, S.; Paniago, E. B., Synthesis of the Novel 4,4' - and 6,6' - Dihydroxamic - 2,2' - Bipyridines and Improved Routes to 4,4' - and 6,6' - Substituted 2,2' -Bipyridines and Mono-N-Oxide-2,2' -Bipyridine. *Jour. of the Bra. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 455-460.
27. Donnici, C. L.; Máximo Filho, D. H.; Moreira, L. L. C.; Reis, G. T. d.; Cordeiro, E. S.; Oliveira, I. M. F. d.; Carvalho, S.; Paniago, E. B., Synthesis of the Novel 4,4'- and 6,6'- Dihydroxamic - 2,2'- Bipyridines and Improved Routes to 4,4'- and 6,6'- Substituted 2,2'-Bipyridines and Mono-N-Oxide-2,2'-Bipyridine. *Jour. of the Bra. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 455-460.
28. Burfield, D. R.; Lee, K. H.; Smithers, R. H., DESICCANT EFFICIENCY IN SOLVENT DRYING - REAPPRAISAL BY APPLICATION OF A NOVEL METHOD FOR SOLVENT WATER ASSAY. *J. Org. Chem.* **1977**, *42* (18), 3060-3065.
29. Broomhead, J. A.; Young, C. G., TRIS(2,2'-BIPYRIDINE)RUTHENIUM(II) DICHLORIDE HEXAHYDRATE. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 127-128.
30. Katsumi, N., Solvent Effect on the Nonradiative Deactivation of the Excited State of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Ion. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1982**, *55* (5), 1639-1640.
31. Ghosh, A.; Mandoli, A.; Damdoaran, K.; Yadav, N.; Ghosh, T.; Jha, B.; Thomas, J.; Das, A., DNA binding and cleavage properties of a newly synthesised Ru(II)-polypyridyl complex. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2009**, 9312-21.
32. Xu, S.; Smith, J. E. T.; Weber, J. M., The electronic spectrum of cryogenic ruthenium-tris-bipyridine dications in vacuo. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145* (2), 024304.
33. Carvalho, F.; Liandra-Salvador, E.; Bettanin, F.; Souza, J. S.; Homem-de-Mello, P.; Polo, A. S., Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a tris-heteroleptic ruthenium(II) complex having 4,7-dimethyl-1, 10-phenanthroline. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *414*, 145-152.

34. Adamson, K.; Dolan, C.; Moran, N.; Forster, R. J.; Keyes, T. E., RGD Labeled Ru(II) Polypyridyl Conjugates for Platelet Integrin $\alpha\text{IIb}\beta\text{3}$ Recognition and as Reporters of Integrin Conformation. *Bioconjugate Chemistry* **2014**, *25* (5), 928-944.
35. Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J., Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium. *Inorganic Chemistry* **1978**, *17* (12), 3334-3341.
36. Alves, P. B.; Victor, M. M., Reação da cânfora com boroidreto de sódio: uma estratégia para o estudo da estereoquímica da reação de redução. *Química Nova* **2010**, *33*, 2274-2278.
37. Guthrie, J. P., Carbonyl Addition Reactions: Factors Affecting the Hydrate–Hemiacetal and Hemiacetal–Acetal Equilibrium Constants. *Canadian Jour. of Chem.* **1975**, *53* (6), 898-906.
38. Greibrokk, T.; Andersen, T., High-temperature liquid chromatography. *Jour. of Chromat. A* **2003**, *1000* (1), 743-755.
39. Pavia, D. L., Gary M.; Kriz, George S., Jr., Introduction to Spectroscopy. *Jour. of Chem. Edu.* **1979**, *56*.
40. Bregadiolli, B. A.; Ramanitra, H. H.; Ferreira, R. M.; Corcoles, L.; Gomes, M. S.; Kang, L.; Combe, C. M. S.; Silva, H. S.; Lavarda, F. C.; Begue, D.; Dagron-Lartigau, C.; Rocco, M. L. M.; Luscombe, C. K.; Olivati, C. A.; Graeff, C. F. O.; Hiorns, R. C., Towards the synthesis of poly(azafulleroid)s: main chain fullerene oligomers for organic photovoltaic devices. *Polym. Int.* **2017**, *66* (10), 1364-1371.
41. Muller, A. V., Investigação sobre a cinética de formação de compostos trisheterolépticos de Ru(II) com potencial aplicação em conversão de energia. **2017**, 152.
42. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M., A Binary Ionic Liquid Electrolyte to Achieve $\geq 7\%$ Power Conversion Efficiencies in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. of Mater.* **2004**, *16* (14), 2694-2696.
43. Amaral, R. C.; Murakami Iha, N. Y., Molecular engineered rhenium(i) carbonyl complexes to promote photoisomerization of coordinated stilbene-like ligands in the visible region. *Dalt. Transac.* **2018**, *47* (37), 13081-13087.
44. Yadav, Y. J.; Mastropietro, T. F.; Szerb, E. I.; Talarico, A. M.; Pirillo, S.; Pucci, D.; Crispini, A.; Ghedini, M., 2,2'-Bipyridine Zn(ii) complexes: effect of the 4,4' substituents on the crystalline solid state properties. *New J. Chem.* **2013**, *37* (5), 1486-1493.
45. Onozawa-Komatsuzaki, N.; Kitao, O.; Yanagida, M.; Himeda, Y.; Sugihara, H.; Kasuga, K., Molecular and electronic ground and excited structures of heteroleptic ruthenium polypyridyl dyes for nanocrystalline TiO₂ solar cells. *New Jour. of Chem* **2006**, *30* (5), 689-697.
46. Sun, Y.; Onicha, A. C.; Myahkostupov, M.; Castellano, F. N., Viable Alternative to N719 for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS App. Mat. & Inter.* **2010**, *2* (7), 2039-2045.
47. Carvalho, F.; Liandra-Salvador, E.; Bettanin, F.; Souza, J. S.; Homem-de-Mello, P.; Polo, A. S., Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a tris-heteroleptic ruthenium(II) complex having 4,7-dimethyl-1, 10-phenanthroline. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *414*, 145-152.
48. Thompson David, W.; Ito, A.; Meyer Thomas, J., [Ru(bpy)₃]²⁺* and other remarkable metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states. In *Pure and Applied Chemistry*, 2013; Vol. 85, p 1257.
49. Mimani, T.; Mayanna, S. M., Study of the role of sodium hypophosphite in electroless nickel bath solution. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* **1997**, *109* (3), 203-209.
50. F. Mongey, K.; Vos, J. G.; MacCraith, B. D.; McDonagh, C. M.; Coates, C.; McGarvey, J. J., Photophysics of mixed-ligand polypyridyl ruthenium(II) complexes immobilised in silica sol-gel monoliths. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7* (8), 1473-1479.
51. McCleverty, J. A., Meyer, T. J., *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Constable, E., Ed. Elsevier: Elsevier Science, 2003; p 8400.
52. Maxwell, K. A.; Sykora, M.; DeSimone, J. M.; Meyer, T. J., One-Pot Synthesis and Characterization of a Chromophore–Donor–Acceptor Assembly. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (1), 71-75.

53. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Gratzel, M., A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nature materials* **2003**, *2* (6), 402-7.
54. Müller, A. V. Investigação sobre a cinética de formação de compostos tris-heterol pticos de Ru(II) com potencial aplicação em conversão de energia. Universidade Federal do ABC, 2017.
55. Socrates, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies : tables and charts*. Wiley: Chichester, 2004.
56. Fujita, J.; Nakamoto, K.; Kobayashi, M., Infrared Spectra of Metallic Complexes. I. The Effect of Co rdination on the Infrared Spectra of Ammine, Rhodanato and Azido Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78* (14), 3295-3297.
57. Muthu Mareeswaran, P.; Rajkumar, E.; Veerasamy, S.; Rajagopal, S., Electron transfer reactions of ruthenium(II)-bipyridine complexes carrying tyrosine moiety with quinones. *Luminescence : the journal of biological and chemical luminescence* **2014**, *29*.
58. Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Pechy, P.; Quagliotto, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Gratzel, M., Design, Synthesis, and Application of Amphiphilic Ruthenium Polypyridyl Photosensitizers in Solar Cells Based on Nanocrystalline TiO₂ Films. *Langmuir* **2002**, *18* (3), 952-954.
59. Freedman, D. A.; Evju, J. K.; Pomije, M. K.; Mann, K. R., Convenient Synthesis of Tris-Heteroleptic Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (22), 5711-5715.
60. Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A., Characterization of the Excited State Properties of Some New Photosensitizers of the Ruthenium (Polypyridine) Family. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64* (7), 2175-2182.
61. Johnson, E. C.; Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J., Synthesis and properties of the chloro-bridged dimer [(bpy)₂RuCl]₂²⁺ and its transient 3+ mixed-valence ion. *Inorganic Chemistry* **1978**, *17* (8), 2211-2215.
62. Zanello, P., Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Applications. *Royal Society of Chemistry* **2003**.
63. Heinze, J., Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. New Analytical Methods (25). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23* (11), 831-847.
64. Nakada, A.; Koike, K.; Nakashima, T.; Morimoto, T.; Ishitani, O., Photocatalytic CO₂ Reduction to Formic Acid Using a Ru(II)–Re(I) Supramolecular Complex in an Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (4), 1800-1807.
65. Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R., A highly stable polypyridyl-based cobalt catalyst for homo- and heterogeneous photocatalytic water reduction. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (2), 334-337.
66. Lever, A. B. P., Electrochemical parametrization of metal complex redox potentials, using the ruthenium(III)/ruthenium(II) couple to generate a ligand electrochemical series. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29* (6), 1271-1285.
67. Ibnaouf, K. H.; Elzupir, A. O.; AlSalhi, M. S.; Alaamer, A. S., Influence of functional groups on the photophysical properties of dimethylamino chalcones as laser dyes. *Optical Materials* **2018**, *76*, 216-221.
68. Peng, X.; Deng, J.-G.; Xu, H.-B., Substituent and solvent effects on the fluorescent and photochromic properties of 2-(2-pyridyl)imidazole containing diarylethene derivatives. *RSC Advances* **2013**, *3* (46), 24146-24153.
69. Bixon, M.; Jortner, J.; Cortes, J.; Heitele, H.; Michel-Beyerle, M. E., Energy Gap Law for Nonradiative and Radiative Charge Transfer in Isolated and in Solvated Supermolecules. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (30), 7289-7299.