**INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**
Programa de Pós-Graduação em Química

MARIA ROSANA EVARISTO DA SILVA

**Novos complexos polipiridínicos de rutênio:
explorando a aplicação em DSSC's e as
propriedades fotoquímicas**

Versão Corrigida da Tese Defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG

06/12/2017

MARIA ROSANA EVARISTO DA SILVA

**Novos complexos polipiridínicos de rutênio:
explorando a aplicação em DSSC's e as
propriedades fotoquímicas**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências-Química

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

2017

"Novos complexos polipiridínicos de rutênio: explorando a aplicação em DSSC's e as propriedades fotoquímicas"

MARIA ROSANA EVARISTO DA SILVA

**Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutora em Ciências - Área: Química.**

Aprovado(a) por:

**Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
(Orientador e Presidente)**

**Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira
IQ - USP**

**Prof. Dr. Erick Leite Bastos
IQ - USP**

**Profa. Dra. Anamaria Dias Pereira Alexiou
UPM**

**Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga
IQ - UNICAMP**

**SÃO PAULO
21 de dezembro de 2017**

*À minha mãe
pelo infinito amor e compreensão*

Agradecimentos

Uma tese é constituída a partir do esforço de não apenas uma pessoa. Muitas coisas acontecem durante o período de produção da tese. Conhecemos pessoas que nos fazem rir, pessoas que dão aquela excelente dica para melhorar um experimento e pessoas que enxugam nossas lágrimas e escutam nossas lamentações. Também há pessoas que torcem muito e enviam energias positivas mesmo estando longe. Essas pessoas contribuem imensamente com a realização do trabalho! Citar todas elas e a razão pela qual elas foram importantes na realização do trabalho daria uma quantidade imensurável de páginas. Então, tentarei de forma sucinta agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização dessa tese.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família pelo grande amor que sempre me deram e me fizeram ser quem eu sou hoje! Agradeço à minha mãe por me fazer rir de estresse ao sempre fazer a pergunta “Quando é que você vai terminar essa tese?”. Agradeço à Rosi, Raiane, José, Mikaelle, João, Milena e Antônio por sempre estarem do meu lado e torcerem por mim. Agradeço imensamente ao Michael por me ajudar a compreender as demonstrações matemáticas. Obrigada ao João pelo carinho, por tornar meus dias mais agradáveis e vibrar com cada conquista. Vocês são muito especiais na minha vida!

Agradeço ao meu orientador Henrique E. Toma pela oportunidade de crescimento científico e pessoal. Aprendi muito!

Obrigada ao professor Garry S. Hanan da Université de Montreal por me receber em seu laboratório e pelas contribuições na realização desse trabalho.

Obrigada ao professor Marcio Matsumoto pelas primeiras instruções e por apresentar ao LQSN.

Ao professor Koiti Araki pela disposição e ajudar e pelas discussões científicas.

Ao Tiago Matias e ao André Parussulo pelos primeiros ensinamentos sobre a síntese de complexos de rutênio. “Todos os seus complexos estarão prontos em um ano de doutorado”, pena que não foi assim, mas obrigada pelo incentivo! (risos).

Muito obrigada ao Robson pela infinita paciência e disposição em me explicar o funcionamento das células solares e também por me ajudar nas sínteses das nanopartículas de TiO_2 . Sua ajuda foi fundamental na conclusão desse trabalho.

Obrigada ao Maurício pela realização dos cálculos e por tirar várias dúvidas sobre química teórica.

Obrigada ao Júlio, Daniel, Juan e Fernando pelas discussões científicas, pelas dicas preciosas e principalmente pela amizade.

Ao Marcelo e ao Jorge pelas análises de Raman e por estarem sempre dispostos a me ajudar. Muito obrigada!

Ao Akira e a Vanessa pela ajuda com eletroquímica e por serem amigos sensacionais.

Obrigada à Luiza pelo companheirismo e amizade, pelas caminhadas e longos momentos de reflexão. Obrigada pelas festas surpresa que me fizeram tão bem! Ah se pudéssemos escrever uma tese sobre a tese!

Obrigada à querida Paola pelos vinhos tomados, pela amizade e confiança e por tudo que vivemos em tão pouco tempo! Obrigada por sempre estar disposta a me ajudar em todos os aspectos!

Obrigada às pessoas especiais que estiveram sempre presentes torcendo por mim e acreditando na realização desse trabalho: Ana Kelli, Natália, Laís, Samuel, Renato Amaro, Jéssica, Henrique e Keysy.

Ao Alceu por ser uma pessoa incrível e sempre estar disposto a ajudar!

Obrigada ao Bil por me ajudar na realização dos últimos espectros UV-Vis!

Obrigada aos colegas de Laboratório que tornaram meus dias mais agradáveis: Josué, Cicero, Geovane, Bruno, Ana Paula, Sabrina, Roberta, Alexsander, Ulisses, Daiana, Mayara, Helton, Delmárcio e Daniel (Peru)

Aos funcionários da central analítica pela disposição em realizar os experimentos de RMN, CHN e Massas

Finalmente, agradeço à Capes pela bolsa concedida.

*Eu penso e penso, durante meses e anos, e em noventa e nove vezes a conclusão
está errada. Na centésima vez eu acerto.*

Albert Einstein

Resumo

SILVA, M. R. E. *Novos complexos polipirínicos de rutênio: explorando a aplicação em DSSC's e as propriedades fotoquímicas*. Tese de Doutorado, 2017. 157 p
Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Os complexos polipiridínicos de rutênio estão entre os melhores sistemas conhecidos, usados em fotocatalise e dispositivos fotoeletroquímicos, como na fotodecomposição da água e células solares sensibilizadas por corantes. Neste particular, ainda persiste o grande desafio de aumentar a capacidade de coleta de luz e melhorar os parâmetros críticos, V_{oc} e J_{sc} , das células, expandindo a absorção da luz para a região do vermelho no espectro solar, porém sem reduzir ou comprometer o potencial redox do corante. Para isso, ligantes auxiliares, como SCN^- tem sido usados como estratégia para trabalhar o nível HOMO do corante, de modo a deslocar a banda de absorção dos complexos para o vermelho. Entretanto, ligantes como o tiocianato são susceptíveis a reações de substituição, e o desempenho de outros ligantes sulfurados pode ser um importante aspecto a ser investigado. Além disso, ligantes π -receptores adequados, como a 4,4'-dimetil,1-10-bipiridina (dmb), podem atuar na transferência vetorial de energia, aumentando o fluxo da fotoinjeção. Dessa forma, nesta tese introduziu-se um novo sistema, especialmente projetado, empregando a mono e tricarboxiterpiridina (mctpy e tctpy respectivamente) como elementos de ligação e fotoinjeção no TiO_2 ; a dmb como componente vetorial, e a 4-mercaptopiridina (merc) como agente coadjuvante. Os complexos $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ e $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$, incluindo o derivado de 4,4'-bipyridina para fins comparativos, foram sintetizados e caracterizados, e seu comportamento fotoeletroquímico extensamente investigado. Foi ainda observado um inesperado processo de fotooxidação da 4-mercaptopiridina no complexo, na presença de ar, cuja investigação acabou fornecendo provas de sua ligação no complexo, por meio do átomo de enxofre. Os novos agentes fotosensibilizadores conduziram a resultados interessantes em relação ao design proposto, mas que poderão ser aperfeiçoados aumentando-se a concentração dos agentes, e diminuindo as reações de recombinação na interface.

Abstract

SILVA, M. R. E. *New ruthenium polypyridine complexes: exploring application in DSSC's and photochemical properties*. PhD Thesis, 2017. 157 p. Graduate Program in Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo.

Ruthenium polypyridine complexes are amongst the best systems ever known for photocatalysis and photoelectrochemical devices, such as in water splitting and in dye sensitized solar cells. In this particular regard, a great current challenge is to improve light harvesting and the V_{oc} and J_{sc} parameters, by enhancing light absorption in the near-infrared without substantially reducing the redox potential of the dye. For this purpose, ancillary ligands, such as SCN^- have been commonly employed for tunneling the HOMO level, and shift the absorption band to the red. However, thiocyanate ligands are susceptible to substitution reactions, and the behavior of other sulfur donor ligands such as 4-mercaptopyridine, becomes an important aspect to be investigated. In addition, suitable π -acceptor ligands, such as dimethyl bipyridine, can also promote vectorial energy transfer and improve the photoinjection performance. Accordingly, this thesis is focused on a new, specially designed ruthenium dye, encompassing mono and tricarboxyterpyridine, (mctpy and tctpy, respectively), as nanocrystalline TiO_2 binder and photoinjecting elements; 4,4'-dimethyl-1,10-bipyridine (dmb) for vectorial energy transfer, and 4-mercaptopyridine (mer) as ancillary ligand. The $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ and $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ complexes, and the 4,4'-bipyridine derivative (for comparison purposes), were synthesized and characterized, and their photoelectrochemical behavior extensively investigated. An unexpected photooxidation of the 4-mercaptopyridine ligand in the presence of air has also been observed and elucidated, providing important clues for its binding in the complex through the sulfur atom. The new photosensitizing agents led to rather interesting results in relation to the proposed design, but which can be further improved by handling with the dyes concentration and recombination reactions at the interface.

Lista de Figuras

Figura 1: Fontes de energia consumidas em 2016 no Brasil e no mundo.....	22
Figura 2: Espectro da radiação solar.....	23
Figura 3: Definição de massa de ar (AM) global (G)[8]	24
Figura 4: Número de publicações publicadas por ano a partir de buscas no ISI Web of Knowledge com as palavras chaves “dye sensitized” e “solar”	26
Figura 5: Célula dólara montada no laboratório área de 0,25cm ²	27
Figura 6: Mecanismos de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante	28
Figura 7: Níveis de energia dos componentes de uma célula solar sensibilizada pelo corante N3. Adaptado de [15].....	29
Figura 8: Corantes mais utilizados em células solares sensibilizadas por corante ...	32
Figura 9: Valores de IPCE para os corantes N3 e Black Dye.	33
Figura 10: Estrutura molecular do ligante 2, 2': 6', 2'' terpiridina com configuração cis e configuração trans ligada ao átomo do metal.....	34
Figura 11: Mecanismo de formação de terpiridinas funcionalizadas com grupos carboxílicos com base na metodologia de Kröhnke sendo R=COOCH ₃ , COOC ₂ CH ₃ , ou H [44].....	35
Figura 12: Reação de síntese de 4,4' dimetil-2,2'-bipiridina.....	36
Figura 13: Estrutura de complexo contendo ligantes doadores[61].....	39
Figura 14: Ligantes utilizados na sínteses de complexos [Ru(dcbpy) ₂ (L)] ou [Ru(dcphen) ₂ (L)].....	39
Figura 15: Complexo sintetizado com ligante 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina[63]	40
Figura 16: ligante 4-mercaptopiridina	40
Figura 17: Rota sintética do ligante 4'-(2-furanyl)-2,2':6',2''-Terpiridina - futpy [65]	44
Figura 18: Rota sintética do ligante 4'-monocarboxi-2,2':6',2''-terpyridina - mctpy [65]	44
Figura 19: Rota sintética do Ligante 2, 2': 6', 2'' -metoxycarbonilterpiridina[64]	45
Figura 20: Rota sintética do composto 2- acetilisonicotinato de etila [43],[66]	46
Figura 21: Rota sintética do ligante 4' furil-2,2':6',2''-terpiridina-4,4''dicarboxilato[43]46	
Figura 22: Rota sintética do ligante 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-terpiridina - tctpy [43]	47

Figura 23: Rota sintética do ligante 4,4'-trimetilester-2,2':6',2''-Terpiridina - tmetpy [64]-[67].....	47
Figura 24: Rota sintética do complexo [Ru(tmetpy)]Cl ₃ [67]	48
Figura 25: Rota sintética do complexo [Ru(metpy)]Cl ₃ [64]	48
Figura 26: Rota sintética do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(H ₂ O)](PF ₆) ₂ [68]	49
Figura 27: Síntese do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(H ₂ O)](PF ₆) ₂ [68]	50
Figura 28: Síntese do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF ₆) ₂	50
Figura 29: Síntese do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂	51
Figura 30: Rota sintética do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂	52
Figura 31: A) Preparação sol-gel das nanopartículas de TiO ₂ anatase e B) filme de nanopartículas anatase	53
Figura 32: Etapas de montagem das células solares: a) Delimitação da área; b) aplicação da pasta de TiO ₂ ; c) Espalhamento da pasta por spin coating; d) remoção da máscara; e) adsorção do corante; f) espaçador termoplástico Surlyn®; g) contraeletrodo de platina; h) célula solar pronta.....	123
Figura 33: Espectro ¹ H - RMN (CDCl ₃) do composto 2 – acetilisonicotinato de etila	59
Figura 34: Espectro de ¹ H - RMN (D ₂ O/NaOD) do ligante 4' furil- 4,4''-dicarboxi-2,2':6',2''-terpiridina.....	60
Figura 35: Espectro de ¹ H - RMN (D ₂ O/NaOD) do ligante 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-Terpiridina	61
Figura 36: Espectro ¹ H - RMN (CDCl ₃) do ligante 4,4'-trimetilester-2,2':6',2''-Terpiridina	62
Figura 37: Espectro de ¹ H - RMN (CDCl ₃) do ligante 4'-(2-furanil)-2,2':6',2''-Terpiridina	63
Figura 38: Espectro de ¹ H - RMN (D ₂ O/NaOD) do ligante 4'-monocarboxi-2,2':6',2''-Terpyridina	64
Figura 39: Espectro de ¹ H - RMN (CDCl ₃) do ligante 4, metil ester - 2,2':6',2''-Terpiridina	65
Figura 40: Espectros Raman dos complexos A) [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ ; B) [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ e C) [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF ₆) ₂ (Laser 488 nm)	66
Figura 41: Estrutura geométrica dos complexo [Ru(tctpy)(dmb)(H ₂ O)](PF ₆) ₂ para evidenciar a geometria dos ligantes terpiridina e biperidina quando coordenados ao átomo do metal.....	68

Figura 42: Espectro de ^1H – RMN – 300MHz da região aromática do complexo 1 obtido em acetona – d_6 sendo $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ e $\text{R}'''=\text{COOCH}_3$	69
Figura 43: Espectro de ^1H – RMN – 300MHz da região aromática do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ obtido em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ sendo $\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{COOH}$	70
Figura 44: Espectro de ^1H – RMN – 300MHz do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ obtido em acetonitrila- d_3 , sendo $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ e $\text{R}'''=\text{COOH}$	71
Figura 45: Espectro de ^1H – RMN – 300MHz do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ obtido em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ sendo $\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{COOH}$	72
Figura 46: Espectro de ^1H – RMN – 300MHz do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ obtido em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ sendo $\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{COOH}$	73
Figura 47: Espectro de ESI-MS do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$	74
Figura 48: Distribuição isotópica do pico molecular m/z 673,21	75
Figura 49: Espectro de ESI-MS do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$	75
Figura 50: Distribuição isotópica do pico molecular m/z 761,28	76
Figura 51: Espectro de ESI-MS do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	76
Figura 52: Distribuição isotópica do pico molecular m/z 804,11	77
Figura 53: Diagrama simplificado de orbital para complexos $\text{Ru}(\text{LL})_3^{2+}$ na simetria octaédrica mostrando três tipos de transições ocorrendo.	77
Figura 54: Espectros de absorção dos complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ em acetonitrila	78
Figura 55: Possíveis formas de equilíbrio do ligante 4-mercaptopiridina	79
Figura 56: Espectro de Absorção e emissão do complexo A) $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em acetona, B) $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em metanol e C) $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ em metanol; D) Espectros de emissão dos complexos com intensidade normalizada em acetona para o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e metanol para o complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	80
Figura 57: pK_a dos ligantes A) 4,4' bibpiridina e B) 4-mercaptopiridina simulados com MarvinSketch 15.5.4.0	83
Figura 58: Espectros de absorção do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})]^{2+}$: A) em pH 10.16 e 1.40 em água; B) e em diferentes pH; C) Gráfico de absorbância vs pH nos	

comprimentos de onda 487, 427 e 340 nm; D) Estrutura com seus respectivos valores de pKa.	84
Figura 59: Espectros de absorção do complexo $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)]^{2+}$; A) em pH 10.2 e 1.0 em água; B) e em diferentes pH; C) Gráfico de absorbância vs pH nos comprimentos de onda 248, 319 e 340 nm; D) Estrutura com seus respectivos valores de pKa.	85
Figura 60: Espectros de absorção do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)]^{2+}$; A) em pH 10.2 e 1.0 em água; B) e em diferentes pH; C) Gráfico de absorbância vs pH nos comprimentos de onda 344, 329 e 403 nm; D) Estrutura com seus respectivos valores de pKa.	87
Figura 61: Modelagem MM ⁺ /ZINDO-S do complexo $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)]$ nas formas totalmente protonada (A), parcialmente (B), ou totalmente desprotonada	88
Figura 62: Modelagem MM ⁺ /ZINDO-S do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)]$ nas formas completamente protonada (A), parcialmente (B) e totalmente desprotonada (C).	89
Figura 63: Modelagem MM ⁺ /ZINDO-S do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(bpy)]$ nas formas completamente protonada (A), parcialmente (B) e totalmente desprotonada (C).	91
Figura 64: A) Voltametria do complexo $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)]^{2+}$ em diferentes solventes B) Diferentes velocidades de varredura em metanol; C) I_{pa} vs $v^{1/2}$. Valores vs EPH com eletrodo de carbono.....	93
Figura 65: A) Voltametria do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)]^{2+}$ em diferentes solventes B) Diferentes velocidades de varredura em metanol; C) I_{pa} vs $v^{1/2}$. Valores vs EPH com eletrodo de carbono.....	96
Figura 66: Primeira (linha preta tracejada) e segunda (linha vermelha) varredura eletroquímica do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ em DMF.	97
Figura 67: A) Voltametria cíclica e de onda quadrada do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(bpy)]^{2+}$ em metanol B) Diferentes velocidades de varredura em metanol; C) I_{pa} vs $v^{1/2}$. Valores vs EPH com eletrodo de carbono.....	98
Figura 68: Espectroeletróquímica do complexo A) $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ em metanol B) complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ em metanol.....	99
Figura 69: Diagrama de Jablonski; A= Absorção; IC= Conversão Interna; P= fosforescência; ISC=curzamente intersistema; n.r.= desativação não radioativa. Adaptado de [98].....	101

Figura 70: Mecanismo de geração de oxigênio singleto. Adaptado de [97]	101
Figura 71: Mudanças espectrais da solução do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ em acetonitrila sob irradiação com luz azul (456 nm) B) Sob N ₂	104
Figura 72: Mudanças espectrais da solução do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ em DMF sob irradiação com luz azul (456 nm) B) Sob N ₂	105
Figura 73: Estrutura de raio-x do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(κS-merc-O ₂)].....	106
Figura 74: A) Estrutura teórica de [Ru(mctpy)(dmb)(κS-merc-O ₂)] obtida por DFT B) Espectro eletrônico do complexo de partida [Ru(mctpy)(dmb)(κS-merc)] ²⁺ em solução de acetonitrila (1,3 x 10 ⁻⁵ mol/L), mostrando as linhas teóricas geradas por cálculos TD-DFT (os cálculos ZINDO-S podem ser encontrados no texto) C) Mapa de Diferença de Densidade Eletrônica das transições verticais singleto, onde a superfície azul mostra diminuição da densidade eletrônica e a superfície vermelha mostra aumento da densidade eletrônica.	109
Figura 75: Espectro de ¹ H-RMN em acetonitrila-d ₃ do composto [Ru(mctpy)(dmb)(merc)] ²⁺ em t=0h (espectro preto) e após 24h de irradiação com luz branca (espectro vermelho) e ligante 4-mercaptopiridina (Espectro azul)	110
Figura 76: Espectro de ESI-MS do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)] ²⁺ antes da irradiação (linha preta) e depois da irradiação (linha vermelha).....	111
Figura 77: Espectro de ESI-MS do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(merc)] ²⁺ antes da irradiação (linha preta) e depois da irradiação (linha vermelha).....	111
Figura 78: Voltametria cíclica do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)] ²⁺ em acetonitrila (0.1 M Bu ₄ NPF ₆ ; 100mV/s) com eletrodo de carbono vs EPH antes da irradiação (linha preta tracejada) e depois da irradiação (linha vermelha).....	112
Figura 79: Espectro de Emissão do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)] ²⁺ (linha azul tracejada) e complexo [Ru(mctpy)(dmb)(κS-merc-O ₂)] (linha vermelha) em acetonitrila	113
Figura 80: Mudanças espectrais da irradiação com luz azul (456 nm) de soluções do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)] ²⁺ A) em água e B) em metanol.....	115
Figura 81: Espectro de ¹ H-RMN do composto [Ru(tctpy)(dmb)(merc)] ²⁺ em D ₂ O/NaOD. Tempo de irradiação de baixo para cima = 0h; 15 min; 30 min e 36h sob irradiação com luz azul (456 nm)	116

Figura 82: Curva I x V de uma célula solar (B) e curva P x V (A).....	118
Figura 83: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes mesoporosos de TiO ₂ – anatase em 25.000x e 75.000x	121
Figura 84: Imagem de microscopia Raman confocal de um filme mesoporoso de TiO ₂ – anatase e seu respectivo espectro Raman.....	122
Figura 85: Corante N719 utilizado como padrão de comparação	124
Figura 86: Espectro de fotoação das DSSC's preparadas com os corantes [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ (linha preta), [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ (linha vermelha), [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF ₆) ₂ (linha azul) e N719 (linha rosa) normalizadas para a concentração de N719	125
Figura 87: Espectro de fotoação das DSSC's preparadas com os corantes [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ (linha preta), [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ (linha vermelha) normalizadas para a concentração de N719.	125
Figura 88: Espectro de fotoação das DSSC's preparadas com os corantes [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ (linha preta), [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ (linha vermelha), [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF ₆) ₂ (linha azul) e N719 (linha rosa)	126
Figura 89: Deconvolução do espectro A) absorção e B) IPCE do composto [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂	127
Figura 90: Deconvolução do espectro A) absorção e B) IPCE do composto [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂	127
Figura 91: Deconvolução do espectro A) absorção e B) IPCE do composto [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF ₆) ₂	127
Figura 92: Curvas I vs V das células solares montadas	129

Lista de Abreviaturas e Siglas

EPH = Eletrodo Padrão de Hidrogênio

IPCE = Incident photon-to-current efficiency = eficiência de conversão fotônica em corrente

DSSC = Dye Sensitized Solar Cell = Célula solar sensibilizada por corante

HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital = Orbital molecular ocupado de energia mais alta

LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital = Orbital molecular vazio de menor energia

IL = Intraligand transition = Transição intraligante

MC = Metal Centered transition = Transição centrada no íon metálico

MLCT = Metal Ligand Charge Transfer = Transferência de carga metal-ligante

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

ESI-MS = Electrospray Ionization Mass Spectrometry = Espectrometria de Massa por Ionização "Electrospray"

FTO = Fluorine doped Tin Oxide = Óxido de estanho dopado com flúor

FF = Fill-Factor = Fator de preenchimento

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

DFT = Density Functional Theory = Teoria Funcional de Densidade

TD-DFT = Time-dependent density functional theory = Teoria Funcional de Densidade dependente do tempo.

Lista de compostos

4'-(2-furanyl)-2,2':6',2''-terpiridina
- **futpy**

4, metil ester - 2,2':6',2''-
terpiridina - **metpy**

4'-monocarboxi-2,2':6',2''-
terpyridina - **mctpy**

4' furil- 4,4''-dicarboxi-2,2':6',2''-
terpiridina - **fudictpy**

4,4',4''-tricarboxi-2, 2':6',2''-
terpiridina-**tctpy**

4,4',4''-trimetilester-2,2':6',2''-
terpiridina - **tmetpy**

4, 4' -bipiridina
bpy

4, 4' -dimetil-2,2' bipiridina -
dmb

4 - mercaptopiridina
merc

[Ru(metpy)]Cl₃

[Ru(tmetpy)]Cl₃

[Ru(mctpy)(dmb)(H₂O)](PF₆)₂

[Ru(tctpy)(dmb)(H₂O)](PF₆)₂

[Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF₆)₂

[Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF₆)₂

[Ru(mctpy)(dmb)(bpy)](PF₆)₂

[Ru(tcipy)(dmb)(merc-O₂)](PF₆)₂

[Ru(mctpy)(dmb)(merc-O₂)](PF₆)₂

Sumário

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS	21
1.2 ENERGIA SOLAR E CÉLULAS SOLARES	22
1.3 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE	25
1.4 SEMICONDUTOR	29
1.5 O ELETRÓLITO E CONTRAELETRODO	31
1.6 CORANTE	31
1.7 LIGANTES POLIPIRIDÍNICOS.....	33
1.8 COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO	36
2. OBJETIVOS	41
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.1 SÍNTESES.....	43
3.1.1 Síntese do composto 4'-(2-furanil)-2,2':6',2"-terpiridina – futpy.....	43
3.1.2 Síntese do composto 4'-monocarboxi-2,2':6',2"-terpiridina - mctpy.....	44
3.1.3 Síntese do composto 4, metil ester - 2,2':6',2"-terpiridina – metpy	44
3.1.4 Síntese do composto 2- acetilisonicotinato de etila	45
3.1.5 Síntese do composto 4'fúril- 4,4"-dicarboxi-2,2':6',2"-terpiridina – fudictpy 46	
3.1.6 Síntese do composto 4,4',4"-tricarboxi-2, 2':6',2"-terpiridina	46
3.1.7 Síntese do composto 4,4'4"-trimetilester-2,2':6',2"-Terpiridina – tmetpy...	47
3.1.8 Síntese do complexo [Ru(tmetpy)]Cl ₃	47
3.1.9 Síntese do complexo [Ru(metpy)]Cl ₃	48
3.1.10 Síntese do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(H ₂ O)](PF ₆) ₂	49
3.1.11 Síntese do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(H ₂ O)](PF ₆) ₂	49
3.1.12 Síntese do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF ₆) ₂	50
3.1.13 Síntese do c omplexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂	51
3.1.14 Síntese do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂	51
3.2 NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ -ANATASE	52
3.3 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TiO ₂	53
3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS FILMES DE TiO ₂	53
3.5 ELETRÓLITO	54
3.6 CONTRA-ELETRODO DE PT	54
3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	54
3.7.1 RMN.....	54
3.7.2 Eletroquímica	55
3.7.3 Espectroscopia de Absorção e Emissão.....	55
3.7.4 Raman	55
3.7.5 Espectrometria de Massas.....	55
3.7.6 Análise Elementar (CHN).....	55
3.7.7 Espectroeletroquímica	56

3.7.8 Modelagem Molecular.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	57
4.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	57
4.1.2 -acetilisonicotinato de etila	58
4.1.3 -4' furil- 4,4''-dicarboxi-2,2':6',2''-terpiridina – fudictpy	59
4.1.4 - 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-terpiridina – tctpy.....	60
4.1.5 -4,4'4''-trimetilester-2,2':6',2''-terpiridina - tmetpy	61
4.1.6 -4'-(2-furanil)-2,2':6',2''-terpiridina - futpy	62
4.1.7 4'-monocarboxi-2,2':6',2''-Terpyridina – mctpy	63
4.1.8 -4-metil ester - 2,2':6',2''-terpiridina - metpy	64
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO.....	65
4.2.1 Espectros Raman dos complexos [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ e [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ – Teste com nanopartículas de ouro	65
4.2.2 Espectros de RMN dos complexos	67
4.2.3 Espectros de massa dos complexos.....	74
4.2.4 Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Emissão.....	77
4.2.5 Determinação de pK _a por espectroscopia UV-Vis.....	81
4.2.6 Modelagem Molecular dos complexos [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ , [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂ e [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF ₆) ₂	87
4.2.7 Voltametria Cíclica e Espectroeletrólise.....	92
5. FOTOQUÍMICA E FOTOOXIDAÇÃO DOS COMPLEXOS.....	100
5.1 FOTOQUÍMICA DOS COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO	100
5.2 REAÇÃO DE FOTOOXIDAÇÃO DOS COMPLEXOS COM MERCAPTOPIRIDINA.....	102
5.2.1 Estudo de fotooxidação	103
5.2.2 Resultados e Discussão.....	104
5.2.3 Modelagem Molecular para o Produto de Fotooxidação.....	106
5.2.4 Aspectos mecanísticos do processo de fotooxidação.....	113
6. APLICAÇÃO DOS CORANTES SINTETIZADOS EM CÉLULAS SOLARES.117	
6.1 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UMA CÉLULA SOLAR	117
6.2 CÉLULAS SOLARES.....	120
6.3 MONTAGEM DAS CÉLULAS SOLARES	122
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	132
8. REFERÊNCIAS	135
9. ANEXOS.....	146
9.1 ESPECTROS H-H COSY.....	146
9.2 ESTUDO DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X DO COMPLEXO [Ru(MCTPY)(DMB)(MERC-O ₂)].....	149
9.3 ESPECTRO DE EMISSÃO DOS COMPLEXOS.....	152
9.4 ESPECTROS TEÓRICOS (ZINDO-S) DOS COMPLEXOS	153

INTRODUÇÃO

1.1 Energias renováveis

No atual cenário global, marcado pelo acentuado crescimento populacional e mudanças no estilo de vida da sociedade a demanda por energia elétrica torna-se cada vez maior. É notória a dependência que possuímos dessa forma de energia, estando ela presente em inúmeras atividades do dia-a-dia, seja contribuindo para a conservação dos alimentos, iluminação, aquecimento, entre outras atividades cruciais para a manutenção da qualidade de vida.

No que diz respeito às fontes utilizadas para a geração de energia elétrica, elas podem ser divididas em não renováveis e renováveis. As primeiras se referem aos recursos energéticos cuja disponibilidade na natureza é finita e suas reservas não podem ser repostas pelo homem, como o petróleo, carvão mineral, gás natural, xisto betuminoso e outros. Já as segundas, dizem respeito às fontes cujas reservas são continuamente repostas pela própria natureza, alguns exemplos são o potencial hidráulico (quedas d'água) e eólico (ventos), as marés, a radiação solar e a energia geotérmica[1].

Nesse contexto, analisando o consumo energético brasileiro, de acordo com o Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional[2], que apresenta dados acerca da contabilização da oferta, transformação e consumo final de energia no país, tendo como base o ano de 2016, podemos observar que 57% da matriz energética brasileira corresponde a fontes não renováveis, sendo os 43% restantes referentes as reservas renováveis (Figura 1). Considerando especificamente o consumo de energia elétrica, dentre as fontes renováveis disponíveis temos dois extremos, 68% da demanda é suprida por energia hidroelétrica e apenas 0,01% por solar fotovoltaica, porcentagem baixa, embora o uso dessa fonte venha crescendo nos últimos anos.

Demanda Energética Nacional

Figura 1: Demanda Energética Brasileira

Associado ao uso e geração de energia estão os impactos ambientais decorrentes de toda sua cadeia produtiva, característica presente quando lidamos com fontes renováveis e não renováveis. Diante dessa questão, as fontes de energia de origem fóssil se destacam, tendo em vista a quantidade de gases poluentes como óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de enxofre e gás carbônico liberados na atmosfera durante seu uso e extração. Quando combinados com água da chuva, esses óxidos produzem ácidos que atingem o solo na forma de chuvas ácidas. Além disso, o gás carbônico, produto da queima do combustível fóssil, é um dos principais gases do efeito estufa[3]. Esses fatores associados ou isoladamente, também contribuem para a degradação da saúde humana. Diante dessas questões, torna-se essencial ao se pensar em geração de energia, buscar as fontes que minimizem os impactos causados no meio ambiente, priorizando o uso de recursos renováveis, como a energia solar fotovoltaica, cujos danos a natureza no processo de conversão em energia elétrica, são quase nulos, ao se comparar com as fontes não-renováveis.

1.2 Energia Solar e Células Solares

No Sol ocorrem reações nucleares[3] cuja energia chega à Terra na forma radiação ultravioleta (280-400 nm), visível (380-780 nm) e infravermelho (700 nm a 1

mm) sendo que a maior parte dessa radiação encontra-se na faixa do visível e do infravermelho conforme indicado na Figura 2. Da energia que chega à Terra, uma parte é absorvida por moléculas de água, O₂ e O₃ e outra parte é refletida pelas nuvens. O restante, sofre processos de reflexão e absorção quando chegam à superfície terrestre, porém se aproveitada, pode ser usada na conversão de energia elétrica[4].

Figura 2: Espectro da radiação solar

A intensidade da radiação solar incidente depende do percurso (AM-Air Mass) que ela faz até chegar à superfície terrestre. O percurso – AM - é definido de acordo com o ângulo de elevação do sol:

$$AM = \frac{1}{\cos \varphi} \quad \text{Equação 1}$$

onde φ é igual o ângulo de inclinação do sol[5]. O percurso AM 1 é definido quando o sol está perpendicularmente alinhado com a superfície terrestre enquanto que a condição AM 1.5 é dada quando o sol está num ângulo de 48,2 graus (Figura 3). A radiação a AM1.5 corresponde a uma irradiação de 900 W/m², mas esse valor é padronizado para 1000 W/m² ou 1 kW/m²[6]. Essa informação é importante uma vez que a maioria dos equipamentos de análise dos parâmetros de eficiência de células solares são padronizados com iluminação AM 1.5

Figura 3: Definição de massa de ar (AM) global (G)[7]

Atualmente, a conversão de energia solar em elétrica se dá principalmente, por meio de células solares compostas de silício cristalino ou policristalino[1] as quais apresentam uma eficiência de conversão de energia entre 17 a 26% [2][8]. Esse tipo de célula solar tem seu funcionamento baseado na junção de semicondutores de silício do tipo p e silício do tipo n. Seu desenvolvimento foi realizado inicialmente para suprir as necessidades energéticas de satélites, entretanto, na década de 90 sua fabricação e comercialização foi significativamente impulsionada[8]. Porém, o elevado preço de produção comparado às fontes fósseis de energia comprometeu sua utilização em grande escala, uma vez que o silício aplicado em células solares exige um grau de pureza de 99.999999999%[9] e esse processo de purificação é muito caro.

As células solares de silício tradicionais são conhecidas como células solares de primeira geração e a eficiência está entre 15-20%. Células solares de filmes finos ou de segunda geração são aquelas com tecnologia mais barata é composta de silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe) ou seleneto de gálio irídio e cobre (CIGS)[10]. A terceira geração de células solares inclui células solares produzidas com o objetivo de reduzir o custo das células solares da tecnologia da segunda geração em paralelo com o aumento da eficiência do dispositivo procurando manter as vantagens de custo econômico e ambiental da técnica de deposição de filmes finos[11]. São exemplos desse tipo de células solares aquelas compostas de polímeros ou outros compostos orgânicos e quantum dots. Também faz parte dessa geração de dispositivos, as células solares de perovskita formadas

por um híbrido orgânico-inorgânico cuja eficiência deu um salto de 3,8% em 2009[12] para 21,8%, em 2017[13]. Finalmente, também faz parte desse grupo as células solares sensibilizadas por corante (DSSC) cuja área de pesquisa tem mais de 20 anos e apresenta-se como alternativa na conversão de energia solar por apresentar custo de produção baixo em relação às demais células solares. As DSSC's, além de exibirem baixo custo de produção comparada às células solares convencionais, apresentam desempenho satisfatório em ambientes com luz difusa, absorvem a radiação solar em diferentes ângulos e, por isso podem ser empregadas em objetos decorativos ou janelas[14].

1.3 Células Solares Sensibilizadas por Corante

O trabalho de Gratzel e colaboradores no início da década de 1990 foi um marco importantíssimo na pesquisa relacionada às células solares sensibilizadas por corante. Fazendo uso de dióxido de titânio nanoparticulado na preparação do filme do semicondutor, o grupo obteve um alto valor de densidade de corrente (maior de 12 mA cm^{-2}) e mais de 80% de conversão dos fótons incidentes[15] em razão da elevada área superficial do semicondutor. A partir de então, as pesquisas nessa área tiveram um expressivo aumento chegando a números máximos de publicações em 2014 e sequente queda no número de trabalhos publicados na área nos anos seguintes (Figura 4).

Figura 4: Número de publicações publicadas por ano a partir de buscas no ISI Web of Knowledge com as palavras chaves “dye sensitized” e “solar”

Durantes esses anos diversos corantes foram sintetizados, diferentes tipos de eletrólito e semicondutores foram testados de modo que a eficiência teve um aumento de 7,1% em 1991 [15] com o uso de corante polipiridínico de rutênio e 13% em 2014[16] com o uso de corante porfirínico. Apesar de ter 26 anos de pesquisa, há parâmetros que ainda podem ser otimizados como, por exemplo, a absorção do corante, a eficiência de fotoconversão e as reações de recombinação conforme discutiremos adiante.

As células solares sensibilizadas por corante são compostas por quatro componentes principais: semicondutor, sensibilizador, eletrólito e contra-eletródo. O semicondutor, geralmente dióxido de titânio nanoparticulado, o que permite adsorção de maior quantidade de corante devido a elevada área superficial [5], é depositado sobre a superfície de um vidro condutor (FTO- Fluorine doped Tin Oxide) e, posteriormente uma camada do corante que atua na absorção de fótons e geração de elétrons no dispositivo é adsorvida à superfície do TiO_2 . Uma vez que o eletródo com o semicondutor e corante estão prontos, este é unido como “sanduíche” com o eletródo de platina e em seguida o eletrólito é adicionado originando uma DSSC conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5: Célula dólar montada no laboratório área de 0,25cm²

O modelo apresentado na **Figura 6** representa os mecanismos básicos de funcionamento de uma DSSC. De modo geral, a energia solar incidente leva o sensibilizador (S) para o estado excitado (Equação 2) e consequentemente é capaz de injetar elétrons na banda de condução do semiconductor, TiO₂ (Equação 3).

O elétron injetado flui pelo vidro condutor até chegar ao contra-eletrodo. No contra-eletrodo, o eletrólito é reduzido (Equação 4) e, em seguida, é capaz de restaurar o sensibilizador pela injeção de um elétron na molécula do corante oxidado (Equação 5).

Figura 6: Mecanismos de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante

Além das etapas citadas anteriormente, ainda ocorrem outros processos competitivos [1] [6] de recombinação eletrônica, indicados pelas setas em vermelho na Figura 7 que reduzem o desempenho da célula solar.

Depois de excitado, o elétron do corante pode não ser injetado na banda de condução do TiO_2 , uma vez que é possível que este decaia ao seu estado fundamental (1). Além disso, há a possibilidade de que o elétron retorne da banda de condução do TiO_2 e reduza o eletrólito (2) ou restaure o corante oxidado (3).

Mesmo com a ocorrência desses processos de recombinação, a célula solar funciona perfeitamente e uma das razões para isso é o fato de que todas essas etapas ocorrem com uma determinada velocidade. A velocidade de injeção eletrônica do semicondutor para o vidro condutor é da ordem de 10^{-3} s enquanto que a velocidade de recombinação dos elétrons na banda de condução do TiO_2 para o corante oxidado é da ordem de 10^{-4} s, ou seja, a injeção no vidro condutor é muito mais favorável.

Figura 7: Níveis de energia dos componentes de uma célula solar sensibilizada pelo corante N3. Adaptado de [14]

Esforços para evitar a ocorrência dessas etapas indesejáveis têm sido realizados, uma vez que o limite de rendimento de uma DSSC está associado, principalmente à dinâmica de transferência eletrônica que ocorre nas interfaces [5]. Haque e colaboradores [7] demonstraram que, uma possível alternativa para retardar a dinâmica de recombinação de cargas é pelo aumento da distância física entre o cátion do corante e a superfície de TiO_2 . Nessa mesma linha de raciocínio, Parussulo e colaboradores conseguiram aumentar a eficiência da célula solar pelo aumento da distância física entre a unidade doadora e a aceptora de elétrons [17]. Para impedir a recombinação entre a banda de condução do TiO_2 e o eletrólito, verifica-se a presença de aditivos como 4-terc-butilpiridina aumenta a voltagem de circuito aberto em 260 mV [18] dificultando o acesso dos íons triiodeto ao semicondutor e consequentemente diminuindo a taxa de recombinação nessa interface. Mudanças na estrutura do corante também alteram significativamente as propriedades de decaimento para o estado fundamental. Dessa forma, pode-se perceber que o corante é uma parte muito importante para o bom funcionamento da célula solar pois vários parâmetros são dependentes das propriedades do mesmo.

1.4 Semicondutor

O semicondutor tem um papel muito importante no funcionamento de uma célula solar, desta forma, a escolha do óxido para nesse tipo de dispositivos deve ser feita com muito cuidado. Assim, diversos óxidos semicondutores tem sido

utilizados, em especial óxidos como SnO_2 , ZnO_2 e Nb_2O_5 . Apesar disso, o dióxido de titânio ainda é o semicondutor mais utilizado para essa finalidade[19].

O dióxido de titânio é um óxido semicondutor, com alto índice de refração encontrado na natureza sob as formas alotrópicas de rutilo, anatase e brookita. Dentre essas formas, a mais estável termodinamicamente é a rutilo. Por existir na natureza em grande quantidade e ser de baixo custo, o dióxido de titânio possui inúmeras aplicações nas indústrias de cosméticos, tintas e de alimentos. O uso de TiO_2 em dispositivos fotoeletroquímicos foi citado inicialmente por Fujishima e Honda [20][21] ao descrever com sucesso a eletrólise da água e é amplamente utilizado nas células solares sensibilizadas por corante desde o trabalho de Gratzel em 1991[15]

Além da estrutura nanoparticulada, também são utilizados em DSSC nanotubos de TiO_2 os quais segundo Ohsaki e colaboradores promovem maior eficiência nas células solares devido ao aumento da densidade de elétrons nos nanotubos. As nanopartículas de TiO_2 para células solares, normalmente possuem uma espessura de 10 micrometros com nanopartículas de 10-30 nm de diâmetro. De acordo com O'Regan e Durant [22] uma nanopartícula de TiO_2 de 18 nm é capaz de agregar aproximadamente 600 moléculas do corante em sua superfície.

As fases anatase e rutilo são as mais empregadas em dispositivos fotoeletroquímicos cujos valores de *bandgap*, são respectivamente 3,0 eV e 3,4 eV respectivamente. Além do seu alto poder catalítico, a fase anatase também apresenta maior área superficial por nanopartícula em relação à fase rutilo, o que resulta numa maior fotocorrente gerada devido a uma maior quantidade de moléculas do corante adsorvidas na sua superfície. Embora a fase anatase seja mais aplicada em DSSC [14] estudos mostram que misturas das fases rutilo e anatase apresentam melhores resultados. Em um recente estudo sobre o desempenho das células solares em função da distribuição de fases rutilo-anatase no semicondutor, verificou-se que filmes cuja composição de anatase é 85% e rutilo 15% apresentam melhor desempenho no dispositivo. Uma das causas citadas é a adsorção de maior quantidade de corante quando conforme a porcentagem de fase anatase aumenta visto que a adsorção do sensibilizador na fase rutilo é menor [23]. Assim, nessa tese foram utilizados filmes de TiO_2 com composição de nanopartículas de anatase equivalente a 100%.

1.5 O eletrólito e Contraeletrodo

O contraeletrodo é formado pela deposição de uma fina camada de platina na superfície do vidro condutor. A platina depositada regenera o eletrólito de forma eficiente, entretanto ela também é responsável pelo espalhamento da radiação incidente no dispositivo[24]. Em alternativa ao uso de Pt, estudos mostram que o grafeno também regenera eletrocataliticamente o eletrólito- I^-/I_3^- sendo opticamente semitransparente[25].

Numa DSSC, a densidade de fotocorrente (J_{sc}) e a voltagem de circuito aberto são altamente dependentes do eletrólito uma vez que a energia de fermi do semicondutor pode ser alterada em função dos íons que compõem o eletrólito[26]. O eletrólito mais usado nas DSSC é o par redox I^-/I_3^- que possui um potencial redox compatível com a regeneração da maioria dos complexos polipiridínicos de rutênio.

Assim como o contraeletrodo, a solução do eletrólito I^-/I_3^- absorve parte da luz incidente na região do visível por volta de 430 nm e em função disso, novos eletrólitos que não absorvem na região do visível tem sido sintetizados[27]. Devido à volatilidade da solução do eletrólito I^-/I_3^- , líquidos iônicos [28] também são uma alternativa nas aplicações em DSSC.

É importante destacar que muitas vezes um novo corante requer o uso de um eletrólito diferente para se ajustar ao potencial redox do corante. Usando um corante porfirínico em associação com eletrólito de Co(II)/(III) Yella e colaboradores[29] atingiram valores de 12,3% de eficiência e aproximadamente 1 volt de V_{oc} . Ou seja, esse valor de eficiência do dispositivo só foi atingido porque o eletrólito foi substituído para se ajustar ao potencial do novo corante sintetizado.

1.6 Corante

Conforme citado anteriormente, o sensibilizador tem fundamental importância no desempenho de uma DSSC e deve apresentar algumas características básicas para que atue eficientemente no dispositivo. Entre elas pode-se citar de absorver grande parte da radiação solar, possuir grupos de ancoragem que se liguem fortemente à superfície do semicondutor, possuir níveis energéticos maiores do que a banda de condução do TiO_2 quando excitado para que seja capaz

de injetar elétrons e apresentar estabilidade térmica e eletroquímica [1] [5] [10] uma vez que ficará exposto diretamente à radiação.

O trabalho de Gratzel e col. em 1991 com o uso de um corante polipiridínico de rutênio resultou numa eficiência global de 7,1-7,9% com o corante N3 (Figura 8). Eficiência global de 10% foi atingida em 1993 [30] e em 1999 a substituição de dois prótons dos grupos carboxílicos por íons de tetrabutilamônio (TBA) deu origem ao corante N719[31] utilizado como padrão na maioria das análises de desempenho das células solares. Medidas da eficiência de conversão da luz monocromática em corrente (IPCE) para esse corante mostram valores significativos até a região de 800 nm, sendo que entre as regiões de 480 e 600 nm, os valores de IPCE são superiores a 80% com uma eficiência de conversão de energia de 10% [11] (Figura 9). Na tentativa de alterar as propriedades espectrais dos complexos polipiridínicos de rutênio, em 1997 o mesmo grupo liderado por Gratzel, desenvolveu um novo corante – N749, $[\text{Ru}(\text{tctpyH}_3)(\text{SCN})_3]$, ($\text{tctpyH}_3 = 4,4',4'' - \text{tricarboxy} - 2,2':6',2'' - \text{terpiridina}$) também conhecido como Black Dye. Esse corante apresenta sensibilização em toda região do espectro visível e ainda se estende para região do IV até 920 nm e um rendimento de 10,4% [8]. O deslocamento adicional para a região do vermelho é justificado pelo aumento da energia dos orbitais t_{2g} e diminuição do nível π^* do metal causada pela adição de grupos tiocianato[15].

Figura 8: Corantes mais utilizados em células solares sensibilizadas por corante

Comparando os valores de IPCE para esses dois corantes, é possível notar diferenças significativas causadas pela mudança dos ligantes (Figura 9)

Figura 9: Valores de IPCE para os corantes N3 e Black Dye.

Diversas classes de sensibilizadores tem sido empregadas nas células solares como corantes naturais [32], porfirinas[16] e complexos de metais como ósmio, rênio, ferro e rutênio[5]. Complexos de ferro tem sido investigado como uma alternativa mais barata na síntese dos corantes e já são citados na literatura com eficiência de conversão de luz em elétrons de 92% [33]. Entretanto, dentre esses sensibilizadores, aqueles que demonstram melhor desempenho nas células solares são os complexos polipiridínicos de rutênio.

1.7 Ligantes Polipiridínicos

Ligantes polipiridínicos são aqueles que tem sua estrutura composta por mais de um anel piridínico [34]. O ligante 2, 2': 6', 2'' terpiridina, classifica-se como polipiridínico e tem uma vasta rede de aplicações que incluem, sensibilizadores para células solares, sensores eletroquímicos e aplicações catálise. Devido às suas propriedades químicas, é considerado o ligante mais explorado no campo da química supramolecular[35] [36]. É um ligante tridentado, ou seja, liga-se a um metal pelos seus três sítios nitrogenados. Assim, ao reagir com metais de transição, pode formar complexos altamente estáveis devido ao efeito de efeito de retrodoação d- π e

ao efeito quelato[37]. Na forma sólida, assume a configuração *trans* (Figura 10) para minimizar a interação eletrostática entre os átomos de nitrogênio e, quando ligada a um metal, apresenta preferencialmente a configuração *cis* [38].

Figura 10: Estrutura molecular do ligante 2, 2': 6', 2'' terpiridina com configuração *trans* e configuração *cis* ligada ao átomo do metal

A terpiridina foi isolada pela primeira vez na década de 1930 quando Morgan e Burstal realizavam um procedimento de condensação oxidativa da piridina com o intuito de obter o ligante 2,2'-bipiridina. O procedimento consistia em fazer reagir em uma autoclave a 50 atm e 340 °C piridina e cloreto de ferro. O produto desejado foi obtido em maior proporção, entretanto, mais de vinte outras espécies foram obtidas como subprodutos, e entre elas estava a terpiridina que rapidamente coordenou com Fe^{2+} formando um complexo de cor roxa [39] [40]. Posteriormente, novas estratégias foram desenvolvidas para obter a terpiridina como produto principal e com rendimento significativo. Entre os métodos de síntese mais comuns, destaca-se a rota de condensação de Kröhnke (Figura 11).

As terpiridinas podem ter suas propriedades eletrônicas modificadas pela adição de grupos doadores ou receptores em sua estrutura o que pode variar de acordo com a finalidade de sua aplicação. Em células solares, é comum que na estrutura do complexo exista grupos que possam coordenar à superfície do semicondutor como, por exemplo, o carboxilato. Na literatura já foi citada a síntese de diversas terpiridinas funcionalizadas na posição 4', entretanto, a primeira terpiridina simétrica com grupos alquila nas posições 4, 4' e 4'' foi sintetizada na década de 1970 por Rosevear e Sasse [41]. O procedimento consistia em agitar uma suspensão de 5% de catalisador de paládio-carbono com alquilpiridina sob refluxo por 3 dias. A oxidação dos grupos alquila para obter grupos carboxílicos ocorre metanol sob refluxo com ácido sulfúrico e dicromato de potássio por 9 dias [42]. Recentemente, uma nova rota sintética para obter esse ligante com grupos carboxílicos nas posições 4, 4' e 4'' foi desenvolvida por Dehault, Husson e Guyard [43]. Nesse procedimento, a terpiridina é preparada seguindo os princípios da rota de condensação de Kröhnke e tem como principal vantagem a utilização de

reagentes menos agressivos ao meio ambiente e de fácil aquisição. O paládio e o dicromato de potássio utilizados na primeira síntese desse ligante, são, por exemplo, dispensados nessa nova estratégia.

Figura 11: Mecanismo de formação de terpiridinas funcionalizadas com grupos carboxílicos com base na metodologia de Kröhnke sendo $R = \text{COOCH}_3$, COOC_2CH_3 , ou H [44]

O mecanismo se inicia com a formação de um enolato catalisado pelo nucleófilo OH^- presente no meio reacional. O enolato então ataca a molécula de furfuraldeído por uma reação de condensação aldólica[45][46] formando um composto α - β insaturado. O composto α - β insaturado reage com outro enolato por adição de Michael [44] e, em seguida ocorre a ciclização do anel com uma fonte de amônia. A etapa seguinte consiste na oxidação dos grupos R e furanil, levando à formação da terpiridina funcionalizada.

O ligante 2,2'-bipiridina também é amplamente empregado na síntese de complexos polipiridínicos de rutênio e assim como a terpiridina, pode ser funcionalizado com os mais diferentes grupos. Para aplicação em DSSC, a funcionalização geralmente inclui adição de grupo carboxílico como é o caso do corante N3[30]. Em outros casos, a bipiridina utilizada nas reações de complexação

possuem grupos metílicos os quais são adicionados ao ligante a partir da reação com precursores bromados [47] (Figura 12).

Figura 12: Reação de síntese de 4,4' dimetil-2,2'-bipiridina.

1.8 Complexos Polipiridínicos de Rutênio

O rutênio é um metal que está no oitavo grupo e quinto período da tabela periódica, classificado como metal de transição cujo número atômico é 44 e massa molar é 101, 07 g.mol⁻¹. Atualmente, são conhecidos sete isótopos estáveis do rutênio o qual apresenta uma ampla faixa de estados de oxidação que varia de -2 a +8. Entretanto, a maior parte da química inorgânica do rutênio é amplamente explorada nos estados de oxidação Ru²⁺ e Ru³⁺[48].

A configuração eletrônica para os estados de oxidação Ru²⁺ e Ru³⁺ são respectivamente [Kr]4d⁶ e [Kr]4d⁵. Nesses estados de oxidação, o rutênio forma complexos de baixo spin hexacoordenados e, eventualmente, complexos pentacoordenados para Ru²⁺. Existe uma grande variedade de complexos de Ru³⁺, os quais, em sua maioria, são cineticamente inertes[49], assim as reações de substituição nesses complexos são geralmente realizadas em atmosfera inerte ou com adição de algum agente redutor para gerar a espécie Ru²⁺ que é mais reativa. Um composto muito conhecido de Ru³⁺ é o RuCl₃.3H₂O, o qual é utilizado como precursor em muitas sínteses de complexos de rutênio assim como o complexo RuCl₂(DMSO)₄.

O rutênio pode formar complexos estáveis com uma série de ligantes, como aminas, sulfóxidos, carboxilatos e haletos, entretanto, os complexos com ligantes polipiridínicos são atualmente uma classe muito explorada devido às suas propriedades catalíticas, fotoquímicas e fotofísicas. Essa classe de compostos é hoje investigada em biossensores, dispositivos de conversão de energia, catalisadores e, até mesmo em estudos de atividade antitumoral[50].

Os complexos polipiridínicos de rutênio são particularmente interessantes no estado excitado quando atuam em processos fotoquímicos de transferência

eletrônica. Essa característica é importante e precisa ser controlada para que os estados oxidado e reduzido sejam estáveis[51], além disso, é desejável que em dispositivos fotoeletroquímicos como as DSSC, esses complexos apresentem processos de oxirredução reversíveis e que possam ser regenerados pelo eletrólito[14]. Essas propriedades podem ser adequadamente controladas escolhendo corretamente os ligantes que serão coordenados ao metal, uma vez que ligantes doadores tem a capacidade de aumentar o potencial de oxidação do complexo e ligantes aceptores diminuem o potencial de oxidação do mesmo. Toma e colaboradores [52] verificaram que a adição de um ligante quinolinato, que atua como ligante doador, quando coordenado a um complexo terpiridínico de rutênio causa um aumento no potencial de redox do mesmo, dificultando sua regeneração pelo eletrólito.

Além das mudanças nos tipos de ligantes coordenados ao metal, as propriedades dos complexos também podem ser alteradas, modificando os substituintes auxiliares ligados ao ligante polipiridínico [53]. Terpiridinas por exemplo, podem ter diferentes ligantes auxiliares ligados, o que modifica as propriedades espectroscópicas e redox do complexo. A adição de um grupo aromático rico em elétrons como o 2-furil, diminui o potencial de oxidação, enquanto que um grupo retirador de elétrons como o carboxilato tem a capacidade de aumentar o potencial de oxidação de complexos terpiridínicos de rutênio[54] e também diminuir a energia do orbital π^* [55] provocando o deslocamento das bandas de absorção da radiação eletromagnética para a região do infravermelho. Além disso, a adição desses grupos aromáticos tende a aumentar o coeficiente de absortividade molar dos complexos como é o caso de complexos contendo ligantes antraceno que apresentam coeficiente de absortividade molar por volta de $6,60 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [56].

Como foi citado anteriormente, um dos grandes desafios é obter corantes que absorvam grande parte do espectro solar e simultaneamente resulte em bons parâmetros de V_{oc} e J_{sc} visto que a adição de ligantes doadores embora desloquem a absorção para a região do vermelho, alteram significativamente o potencial redox da espécie.

Os corantes denominados co-sensibilizadores também são uma estratégia interessante para melhorar a resposta espectral de uma DSSC. O processo consiste em funcionalizar a superfície do semicondutor com dois corantes ou mais para obter

propriedades de absorção complementares. A co-sensibilização de DSSC's com N3 e compostos orgânicos mostrou resposta melhor de absorção e melhor eficiência (8,20%) nas DSSC do que quando analisados isoladamente (3,95% para o composto orgânico e 7,13% para o complexo N3)[57]. Entretanto, é necessário ter bom conhecimento das propriedades da molécula co-sensibilizadora para que esta não atue como uma fonte de recombinação e prejudique o desempenho do dispositivo.

No desenvolvimento de novos sensibilizadores que absorvam em regiões próxima do IR, alguns trabalhos descrevem mudanças estruturais no ligante polipiridínico mas mantendo os ligantes tiocianato (SCN^-) devido à sua capacidade doadora[58]. Entretanto, embora sejam ótimos ligantes no que se refere à desestabilização do orbital HOMO e consequente deslocamento da absorção para o IR, os ligantes SCN^- não são completamente estáveis nos complexos podendo sofrer reações de substituição por moléculas e 4-*terc*-butilpiridina que é um dos solventes adicionados ao eletrólito na célula solar[59]. Essas reações de fotodegradação diminuem a estabilidade do complexo e consequentemente reduzem o desempenho das DSSC. Dessa forma, novos complexos com ligantes alternativos ao tiocianato tem sido citados na literatura.

Em geral, a introdução de um ligante com átomos do grupo dos calcogênios na estrutura do complexo de rutênio tem um importante impacto nas propriedades eletrônicas porque o orbital HOMO se torna mais estável. Em um recente estudo teórico, verificou-se que o *gap* de energia HOMO-LUMO diminui conforme o número atômico do átomo do calcogênio ligado ao metal aumenta [60]. Dessa forma, ligantes sulfurados são um alternativa interessante na substituição de ligantes tiocianato por ampliarem a faixa de absorção dos corantes.

McCal e colaboradores verificaram que uma nova classe de complexos de rutênio com ligantes bidentados sulfurados (Figura 13) aumentam a estabilidade do sensibilizador na DSSC e também deslocam a absorção para a região do infravermelho[61]. Entretanto, devido a efeitos de recombinação eletrônica, a eficiência da célula solar foi de apenas 1,2%.

Figura 13: Estrutura de complexo contendo ligantes doadores[61]

Do mesmo modo, complexos de rutênio com os ligantes mostrados na Figura 14 apresentaram bandas MLCT com máximos de absorção de 517 e 670 nm com coeficientes de absorção molar de 2000 a 13000 M⁻¹ cm⁻¹. Análise do desempenho das células solares com esses corantes mostrou valor máximo de V_{oc} de 595 mV, IPCE de 45% e eficiência de 3 a 4%. A baixa performance das células solares com esses sensibilizadores foi atribuída à baixa taxa de regeneração do corante pelo eletrólito[62].

Figura 14: Ligantes utilizados na sínteses de complexos [Ru(dcbpy)₂(L)] ou [Ru(dcphen)₂(L)]

Guimarães e colaboradores também reportaram a síntese e aplicação em DSSC de um novo corante polipiridínico de rutênio com ligante sulfurado 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina conforme indicado na Figura 15. Verifica-se que a banda MLCT apresenta máximo de absorção em 517 nm e o IPCE apresenta valores comparáveis ao corante N719 quando o espectro de fotoação é normalizado para a quantidade de corante N719 adsorvido no filme do semiconductor[63].

Figura 15: Complexo sintetizado com ligante 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina[63]

Conforme discutido, é possível notar que compostos sulfurados apresentam características importantes que tornam favoráveis sua aplicação na síntese de novos corantes polipiridínicos. A principal propriedade relacionada aos complexos de compostos sulfurados está relacionada com o deslocamento da banda de absorção para a região do infravermelho o que é extremamente positivo quando se trata de sensibilizadores em células solares. Assim, após buscas na literatura verifica-se que até o momento não foram reportados aplicações em DSSC de corantes contendo o ligante 4-mercaptopiridina. O ligante 4-mercaptopiridina apresenta dois pontos de coordenação: pelo enxofre ou pelo nitrogênio. Com características doadoras quando coordenado pelo enxofre, esse ligante apresenta características promissoras em corantes para DSSC.

Figura 16: ligante 4-mercaptopiridina

Assim, levando em consideração os fatos mencionados anteriormente, nesse trabalho será discutido a síntese, a caracterização, e a investigação das propriedades fotofísicas e fotoquímicas de novos corantes polipiridínicos de rutênio com aplicação em células solares. Serão explorados o desempenho de três complexos com estrutura geral $[Ru(tpy)(dmb)(L)]^{2+}$ sendo $tpy=4'$ -monocarboxi-2,2':6',2''-Terpyridina ou 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-Terpiridina – $tctpy$, $dmb = 4, 4'$ dimetilbipiridina e $L= 4$ -mercaptopiridina ou 4, 4' –bipiridina.

2. OBJETIVOS

Nesta Tese, foram explorados a química, fotoquímica e fotoeletroquímica de três complexos com estrutura geral $[Ru(tpy)(dmb)(L)]^{2+}$ sendo tpy=4'-monocarboxi-2,2':6',2''-terpyridina ou 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-terpiridina (tctpy), 4,4'-dimetil,1,10 bipiridina (dmb), e L= 4-mercaptopiridina (mer) ou 4,4'-bipiridina (bipy). A escolha desses ligantes foi parte do design proposto para conjugar as propriedades ancoradoras e π -receptoras das carboxiterpiridinas, com a transferência vetorial de energia promovida pela dmb, e à influência de ligantes sulfurados no deslocamento das bandas eletrônicas para a região do vermelho. Assim, propôs-se a realização da síntese e caracterização, bem como a investigação das propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos novos corantes em células solares. No percurso, foram observados processos inesperados de fotooxidação dos complexos com ligantes 4-mercaptopiridina, na presença de ar, cuja investigação também acabou sendo incorporada ao escopo do projeto.

Em termos operacionais, o trabalho consistiu em:

- Sintetizar e caracterizar precursores dos ligantes polipiridínicos do tipo 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-Terpiridina – tctpy e 4'-monocarboxi-2,2':6',2''-Terpyridina – mctpy
- Sintetizar e caracterizar precursores os polipiridínicos do tipo 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-Terpiridina – tctpy e 4'-monocarboxi-2,2':6',2''-Terpyridina – mctpy
- Sintetizar e caracterizar complexos polipiridínicos de rutênio do tipo $[Ru(tpy)(dmb)(L)]^{2+}$ sendo tpy=4'-monocarboxi-2,2':6',2''-Terpyridina ou 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-Terpiridina – tctpy, dmb = 4,4'-dimetilbipiridina e L= 4-mercaptopiridina ou 4,4'-bipiridina.
- Investigar o pK_a dos complexos sintetizados afim de compreender as propriedades ácido-base dos mesmos nas aplicações em DSSC e também em sínteses futuras, uma vez que os complexos possuem sítios de coordenação disponíveis.
- Sintetizar e caracterizar nanopartículas de TiO_2 do tipo anatase para aplicação em DSSC.

- Montar e caracterizar células solares com os corantes sintetizados.
- Realizar estudos de fotooxidação de complexos sulfurados a partir da reação com oxigênio singlete em solventes próticos e apróticos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Sínteses

Os reagentes utilizados nas sínteses dos compostos descritos nesta tese são de grau analítico, e foram adquiridos do comércio (Aldrich, Sigma e Synth). A composição e a marca dos mesmos será fornecida ao longo do procedimento detalhado de cada um.

Alguns dos ligantes polipiridínicos utilizados podem ser encontrados em fontes específicas, como a DyeSol e Solaronix, entretanto, com custo excessivamente elevado, agravado pela importação foi feito um esforço expressivo voltado para sua síntese no laboratório, motivado ainda pelo desafio de se dominar todas as etapas envolvidas no projeto de uma célula solar.

Como estratégia de síntese, os ligantes polipiridínicos contendo grupos carboxílicos em sua estrutura foram esterificados previamente, antes das reações de complexação com rutênio. Esse procedimento além de impedir a formação de produtos indesejáveis oriundos da coordenação do grupo carboxílico com o Ru^{2+} [64], também facilita as etapas de purificação posteriores, pelo fato de se estar trabalhando com ligantes neutros. Após essas etapas, os grupos ésteres foram hidrolisados, gerando os ligantes mono e tricarboxilatos, mais adequados para o ancoramento nas nanopartículas de TiO_2 , permitindo o uso dos compostos sintetizados em células solares sensibilizadas por corante.

3.1.1 Síntese do composto 4'-(2-furanil)-2,2':6',2''-terpiridina – futpy

O ligante 4'-(2-furanil)-2,2':6',2''-terpiridina foi obtido de acordo com a metodologia descrita em [65]. Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,72 mL de furfuraldeído (0,021 mol, Sigma-Aldrich 99%) e 4,72 mL de 2-acetilpiridina (0,042 mol, Sigma Aldrich). Em seguida, foram adicionados 2,6 g de KOH (Synth) e 30 mL de NH_4OH (Acrós Organics, 28-30%). A mistura permaneceu em refluxo por 19 horas. O sólido obtido durante a reação foi filtrado e recristalizado na mistura de água-etanol originando um sólido branco com 44% de rendimento. O esquema do

processo global pode ser visualizado na Figura 17. Análise Elementar: Experimental - C76,19% H4,28% N14,47%; Teórico - C76,24% H4,38% N14,04%.

Figura 17: Rota sintética do ligante 4'-(2-furanil)-2,2':6',2''-Terpiridina - futpy [65]

3.1.2 Síntese do composto 4'-monocarboxi-2,2':6',2''-terpiridina - mctpy

O esquema de síntese está ilustrado na Figura 18. A 50 mL de água em ebulição, a pH= 13 ajustado com NaOH, foram adicionados 0,5 g (0,002 mol) de 4'-(2-furanil)-2,2':6',2''-terpiridina e 1,06 g (0,008 mol) de KMnO₄ (Synth). A reação ocorreu sob refluxo por 2h30min. Em seguida, foram adicionados 1,66 g de Na₂S₂O₃ para reduzir possíveis resíduos de MnO₄⁻ restantes. A mistura foi filtrada e ao filtrado foi adicionado solução de HCl 1mol/L até pH = 5,4. O sólido branco resultante foi filtrado e seco no dessecador (63%).

Figura 18: Rota sintética do ligante 4'-monocarboxi-2,2':6',2''-terpyridina - mctpy [65]

3.1.3 Síntese do composto 4, metil ester - 2,2':6',2''-terpiridina – metpy

O esquema de síntese está ilustrado na Figura 19. Em um balão de 100 mL foram adicionados 35 mL de metanol (Synth) e 0,2159 g (8×10^{-4} mol) do ligante mctpy e 280 µL de H₂SO₄ concentrado. A mistura permaneceu em refluxo por 72 h. Após esse período, o solvente foi removido sob pressão reduzida e foram adicionados 50 mL de água desmineralizada. O pH foi ajustado para 11 e a fração aquosa foi extraída com diclorometano (3 x 40 mL). A fração orgânica foi lavada com água (3 x 40 mL) e em seguida foi adicionado Na₂SO₄ para remover possíveis

resíduos de água. A mistura foi filtrada e o solvente foi removido em pressão reduzida originando 0,158 g (69%) de um sólido branco.

Análise Elementar: Experimental -C69,89% H4,27% N13,85%; **Teórico** - C70,09% H4,50% N14,42%.

Figura 19: Rota sintética do Ligante 2, 2': 6', 2'' -metoxycarbonilterpiridina[64]

3.1.4 Síntese do composto 2- acetilisonicotinato de etila

O esquema de síntese está ilustrado na Figura 20. Em um balão de 100 mL foram adicionados sob agitação 11,01 mL de paraacetaldeído (10,90 g, 0,0825 mol, Sigma-Aldrich $\geq 97\%$) e 2,5 mL de isonicotinato de etila (2,5 mL, 0,0165 mol, Sigma-Aldrich, 98%) em acetonitrila (35 mL, Synth) a temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionados 0,07645 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($2,75 \times 10^{-4}$ mol, Synth), 1,27 mL de ácido trifluoroacético (1,88 g, 0,0165 mol, Sigma-Aldrich, 99%) e 4,57 mL de hidroperóxido de tert-butila (4,25g, 0,033 mol, Sigma-Aldrich 70%). A mistura permaneceu em refluxo por 4 horas. O solvente foi removido sob pressão reduzida e foram adicionados 80 mL de solução saturada de carbonato de sódio. A fração aquosa foi removida com tolueno e à fração orgânica foi seca com sulfato de sódio. O solvente foi então removido sob pressão reduzida. O óleo marrom [66] obtido foi purificado em coluna cromatográfica de sílica usando uma mistura de hexano e acetato de etila 70:30 e posteriormente recristalizado em hexano dando origem a 1,88 g (60%) de cristais brancos do 2- acetilisonicotinato de etila (PF = 51°C).

Análise Elementar: Experimental - C62,05% H5,69% N7,32%; **Teórico** - C62,17% H5,74% N7,25%

Figura 20: Rota sintética do composto 2- acetilisonicotinato de etila [43],[66]

3.1.5 Síntese do composto 4'-fúril- 4,4''-dicarboxi-2,2':6',2''-terpiridina – fudictpy

A rota sintética está indicada na Figura 21. Em um balão de 100 mL foram adicionados 35 mL de etanol (Synth) e 2,8 g (0,0144 mol) de 2-acetilisonicotinato de etila sob agitação, até solubilizar completamente o sólido. Em seguida, foram adicionados 596 μ L de furfuraldeído (0,69 g, $7,2 \times 10^{-3}$, Sigma-Aldrich 99%), 0,020 g de KOH ($3,6 \times 10^{-3}$ mol, Synth) e 16 mL de amônia aquosa (Acrós Organics, 28-30%). A mistura foi agitada em temperatura ambiente por 24h. O sólido formado foi filtrado e lavado 3 vezes com 10 mL de etanol gelado e seco no dessecador dando 0,975 g de um sólido marrom claro. Ao filtrado foi adicionado HCl até atingir pH = 3. O precipitado resultante foi filtrado e lavado 3 vezes com 10 mL de etanol gelado e seco no dessecador dando 1,048 g de um sólido marrom-esverdeado. As duas frações foram unidas e usadas na próxima etapa sem purificação prévia.

Figura 21: Rota sintética do ligante 4' furil-2,2':6',2''-terpiridina-4,4''dicarboxilato[43]

3.1.6 Síntese do composto 4,4',4''-tricarboxi-2, 2':6',2''-terpiridina

A rota sintética está ilustrada na Figura 22. A uma solução aquosa de 56 mL de KOH pH = 10, foram adicionados 1,6 g do composto fudictpy e 3,152 g de KMnO_4 (Synth). A mistura permaneceu em refluxo por 4 horas e em seguida, após a temperatura equilibrar com a temperatura ambiente, foram adicionados 4,93 g de

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Allied Chemical) para consumir possíveis resíduos de MnO_4^- . A mistura foi filtrada em filtro de placa sinterizada para remover o MnO_2 (s) formado. Ao filtrado foi adicionado HCl até $\text{pH} = 3$. O sólido branco obtido foi filtrado, obtendo-se 1,23g (84%).

Figura 22: Rota sintética do ligante 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-terpiridina - tctpy [43]

3.1.7 Síntese do composto 4,4',4''-trimetilester-2,2':6',2''-Terpiridina – tmetpy

O esquema de síntese está ilustrado na Figura 23. Em um balão de 250 mL foram adicionados 100 mL de metanol (Synth), 0,707 g de tctpy e 600 μL de H_2SO_4 concentrado. A mistura permaneceu em refluxo por 72 h. O sólido branco obtido foi filtrado e lavado com metanol e éter etílico (Synth). Ao filtrado que foi adicionado KOH 0,1 mol.L⁻¹. O sólido resultante foi filtrado em lavado com metanol e éter etílico (25%).

Análise Elementar: Experimental - C56,02% H4,77% N8,83%; **Teórico** (+3H₂O) C55,46%, H5,50, N8.82%

Figura 23: Rota sintética do ligante 4,4',4''-trimetilester-2,2':6',2''-Terpiridina - tmetpy [64] [67]

3.1.8 Síntese do complexo [Ru(tmetpy)]Cl₃

O esquema de síntese está mostrado na Figura 24. Em um balão de 50 mL, foram adicionados 0,078 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$) (Sigma-Adrich, 45-55%), 12, 41 mL de etanol (Synth). A mistura foi agitada por um minuto e em

seguida foram adicionados 13 mL de diclorometano (Synth) contendo 0,1 g ($2,4 \times 10^{-4}$ mol) do ligante tmetpy solubilizado. A reação ocorreu em refluxo sob atmosfera de nitrogênio por 4h20min. Em seguida o sistema foi aberto e o volume total da solução foi reduzido a 75%. O sólido marrom obtido foi centrifugado e lavado duas vezes com 5 mL de etanol dando 0,1233g (82%) do complexo.

%CHN: Experimental - C40,06% H2,59% N5,38%; **Teórico** - C41,03% H2,79% N6,83%

Figura 24: Rota sintética do complexo [Ru(tmetpy)]Cl₃[67]

3.1.9 Síntese do complexo [Ru(metpy)]Cl₃

O esquema da síntese está ilustrado na Figura 25. Em um balão de 50 mL foram adicionados 15 mL de etanol anidro (Sigma Aldrich) e 89,7 mg de RuCl₃.xH₂O ($\sim 3,4 \times 10^{-4}$ mol). Em seguida, foram adicionados 100 mg de metpy ($3,4 \times 10^{-4}$ mol) previamente sintetizada no laboratório solubilizada em 13 mL de diclorometano (Synth). A mistura permaneceu em refluxo por 4h sob atmosfera de N₂. Após 4h, o volume da solução foi reduzido 75%, o sólido marrom-vermelho resultante foi centrifugado, filtrado e lavado com etanol (Synth) gelado.

Análise Elementar – Experimental C39,19% H3,56% N7,82% - **Teórico** – C40,94% H2,63% N8,43%

Figura 25: Rota sintética do complexo [Ru(metpy)]Cl₃[64]

3.1.10 Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$

O esquema de síntese está ilustrado na Figura 26. Em um balão de 100 mL foram adicionados 60 mL de uma mistura metanol/ H_2O 5:1, 0,18 g (1×10^{-3} mol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, e 0,06 g ($1,41 \times 10^{-3}$ mol) de LiCl. A solução foi levemente aquecida até completa solubilização do ligante 4,4'-dimetil 2,2'-bipiridina. Em seguida foram adicionados 500 mg (1×10^{-3} mol) do complexo $[\text{Ru}(\text{metpy})]\text{Cl}_3$. A reação permaneceu em refluxo por 3h30 min sob atmosfera de N_2 . O produto obtido foi purificado em coluna cromatográfica de sílica com eluente acetona/metanol/ KNO_3 (aq) 3:1:1. O solvente foi removido em pressão reduzida e o produto desejado foi precipitado em água. Para remoção do cloreto da esfera de coordenação, 350 mg ($5,4 \times 10^{-4}$ mol) do complexo com cloreto foi refluxado com 0,183 g ($1,08 \times 10^{-3}$) de AgNO_3 em 80 mL de água por 3h. Em seguida, o AgCl formado foi filtrado e descartado. O produto desejado foi precipitado em meio aquoso com NH_4PF_6 . 86%.

Figura 26: Rota sintética do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ [68]

3.1.11 Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$

O esquema envolvido está ilustrado na Figura 27. Em um balão de 100 mL foram adicionados 80 mL de metanol/ H_2O 5:1 e 0,18 g ($9,76 \times 10^{-4}$ mol) de 4,4'-dimetil 2,2'-bipiridina, e 0,087 g ($1,95 \times 10^{-3}$ mol) de LiCl. Após solubilização do ligante, foram adicionados 600 mg ($9,76 \times 10^{-4}$ mol) do complexo $[\text{Ru}(\text{tmetpy})]\text{Cl}_3$ e 100 μL de 4 – etilmorfolina como agente redutor. A reação permaneceu em refluxo por 11h e em seguida foram adicionados 0,83 g ($4,88 \times 10^{-3}$ mol) de AgNO_3 . Após 24h de reação, o sólido obtido foi filtrado e descartado. O solvente foi removido em

pressão reduzida. Ao sólido obtido foram adicionados 80 mL de metanol/água 1:1 e 3,5 mL de trietilamina. A mistura permaneceu em refluxo por 15h. O volume da solução foi reduzido em 70% e o produto desejado foi precipitado em acetona e lavado com éter etílico.

Figura 27: Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ [68]

3.1.12 Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

O esquema de síntese está ilustrado na Figura 28. Em um balão de 50 mL foram adicionados 20 mL de metanol/água 5:1, 75 mg do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ e 50 μL de 4-etilmorfolina. A mistura permaneceu em refluxo por 15 minutos e em seguida foram adicionados 0,03 g ($1,92 \times 10^{-4}$ mol) de 4,4' – bipyridina. Após 12h de reação, foram adicionados 12 gotas de CH_3COOH de modo que o pH ficou aproximadamente 4. Após 24h de reação, o solvente foi removido sob pressão reduzida. O produto desejado foi purificado em coluna de sílica com eluente metanol/10% solução aquosa de KNO_3 .

Figura 28: Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

3.1.13 Síntese do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF₆)₂

O esquema de síntese está mostrado na Figura 29. A uma solução de 50 mg ($5,65 \times 10^{-5}$ mol) do complexo [Ru(mctpy)(dmbpy)(H₂O)](PF₆)₂ em 50 mL de metanol/água 5:1, 6,5 mg ($5,65 \times 10^{-5}$ mol) de 4-mercaptopyridina, previamente dissolvida em 5 mL de metanol, 5 mL de metanol, foi adicionada. A mistura reacional foi refluxada por 24 h. no escuro sob atmosfera de nitrogênio. O produto marrom-avermelhado foi purificado em coluna cromatográfica de sílica com eluente 5:1 metanol: KNO₃ aquoso. A fração principal foi coletada e o solvente foi removido em pressão reduzida dando um sólido que foi dissolvido em água e então re-precipitado com uma solução aquosa de KPF₆. A hidrólise do grupo ester ocorreu em meio básico de numa mistura de trietilamina 2:1 metanol: mistura de água, no escuro sob refluxo de 24h. O solvente foi removido, e o complexo foi purificado em coluna cromatográfica de sílica com 10:1 metanol:KNO₃ aquoso e precipitado com HPF₆ dando 0,035 g ($3,67 \times 10^{-5}$ mol) de um sólido marrom.

Análise Elementar: C=41,13; H=2,93; N=8,72; S=3,33, **Experimental:** C=41,15; H=3,28; N = 9,47; S=3,97.

Figura 29: Síntese do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF₆)₂

3.1.14 Síntese do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF₆)₂

O esquema de síntese está ilustrado na Figura 30. A 50 mL de uma mistura 5:1 metanol:água foram adicionados 282 mg ($2,94 \times 10^{-4}$ mol) do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(H₂O)](PF₆)₂ e em seguida foram adicionados 50 mg do ligante 4-mercaptopyridina previamente solubilizado em metanol. A mistura reacional foi refluxada por 24 h. no escuro sob atmosfera de nitrogênio. O produto marrom-

avermelhado foi purificado em coluna cromatográfica de sílica com eluente 5:2 metanol: KNO_3 aquoso. A fração principal foi rotaevaporada e precipitada em água pela adição de HPF_6 originando 196 mg de um sólido marrom.

Figura 30: Rota sintética do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$

3.2 Nanopartículas de TiO_2 -Anatase

A síntese das nanopartículas de TiO_2 na fase anatase foi realizada de acordo com procedimento descrito previamente na literatura [69]: 12,5 mL de isopropóxido de titânio (Aldrich) e 3,5 mL de isopropanol foram gotejados numa mistura de 27 mL de ácido acético e 84 mL de água deionizada sob banho de gelo sob agitação. A mistura resultante foi aquecida a 80°C por 8 horas (Figura 31-A) e em seguida, foi colocada numa autoclave e aquecida a 230°C na mufla por 12 horas. Após esse período, procedeu-se a remoção de 80% do volume do solvente, sob pressão reduzida, e o sólido resultante foi centrifugado a 4800 RPM por 30 minutos. O sólido foi lavado duas vezes com etanol. Após o processo de lavagem, a pasta de anatase foi preparada com a adição de 8,71 mL de α -terpineol e 1,22 g de etilcelulose dissolvido em 15 mL etanol. A mistura foi sonicada e o solvente foi removido até obter uma pasta viscosa que foi utilizada na preparação dos filmes mesoporosos de TiO_2 (Figura 31-B).

Figura 31: A) Preparação sol-gel das nanopartículas de TiO_2 anatase e B) filme de nanopartículas anatase

3.3 Preparação dos eletrodos de TiO_2

Para a preparação dos eletrodos de dióxido de titânio, foi utilizado um vidro condutor de FTO (Fluorine-doped tin oxide) previamente limpo por sonicação em água com detergente Extran neutro-Merck por 20 min. Após a remoção do detergente, os vidros foram sonicados em água deionizada por 20 min, lavados com etanol, e secos com secador.

Em seguida, a pasta de dióxido de titânio previamente preparada, foi depositada no vidro condutor com uma área superficial delimitada por meio de uma fita adesiva de aproximadamente $0,25 \text{ cm}^2$, com o uso da técnica de *spin coating*. Após remoção da fita adesiva, os eletrodos foram mantidos em repouso por 1h para uniformizar o filme e em seguida foram colocados na estufa previamente aquecida a 150°C por 60 minutos. Logo depois, os eletrodos foram colocados na mufla a 450°C , por 30 minutos para sinterização das nanopartículas.

3.4 Funcionalização dos filmes de TiO_2

Foi preparada uma solução com concentração $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do corante desejado em álcool butílico terciário (Synth) e acetonitrila (Synth) 1:1 ou metanol. Os filmes de TiO_2 previamente preparados foram imersos na solução permanecendo por

um período de 36 horas. Após esse período, os eletrodos foram lavados com etanol para remover o excesso de corante e utilizados para montar as células solares.

3.5 Eletrólito

O eletrólito utilizados nas células solares é composto por 0,5 mol L⁻¹ de terc-butilpiridina (Aldrich), de iodeto de tetrabutilamônio, 0,1 mol L⁻¹ de iodeto de lítio (Acrós-Organics) e 0,1 mol L⁻¹ de iodo ressublimado (Synth), todos solubilizados em 3-metoxipropionitrila.

3.6 Contra-eletrodo de Pt

Para a preparação do contra-eletrodo, sobre um vidro condutor (FTO) previamente limpo e furado, de 1 cm de largura, foram gotejados 10 µL de uma solução de H₂PtCl₆ contendo 2 mg Pt mL⁻¹. Após a evaporação do solvente, os eletrodos foram colocados na mufla a 450°C por 15 minutos.

3.7 Técnicas de caracterização

Os compostos sintetizados foram primeiramente caracterizados por ¹H-RMN e posteriormente analisados por espectroscopia de absorção e emissão, voltametria cíclica, espectroscopia Raman, espectrometria de massas e análise elementar. Posteriormente, os corantes foram aplicados em células solares as quais foram caracterizadas por técnicas de IPCE e técnicas que avaliaram seu rendimento global.

3.7.1 RMN

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro Varian -300 MHz modelo INOVA 1 ou Bruker – 500 MHz modelo DRX500. As amostras foram preparadas em solventes deuterados com concentração aproximada de 3 mg/mL. Os deslocamentos químicos foram apresentados em ppm relativos aos sinais dos núcleos de hidrogênio residuais dos solventes utilizados.

3.7.2 Eletroquímica

As análises de voltametria cíclica foram realizadas num potenciostato multiuso BAS CV50W com cela eletroquímica no esquema de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de pseudo-referência de fio de prata e contra eletrodo de platina. Os valores de potencial foram corrigidos para EPH considerando o potencial de referência do ferroceno (Fc^+/Fc – 630 mV em acetonitrila e 648 mV em metanol). Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF_6) foi utilizado como eletrólito suporte na concentração de 0,10 M.

3.7.3 Espectroscopia de Absorção e Emissão

Os espectros de UV/Vis foram obtidos em um espectrofotômetro HP - Hewlett Packard modelo HP8453 ou em um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR com cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm. As medidas de luminescência foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer LS55 numa cubeta de 4 faces transparentes com caminho ótico de 1 cm a temperatura ambiente

3.7.4 Raman

Os espectros Raman foram obtidos usando um Microscópio Raman Confocal Alpha WITec equipado com um laser de excitação 488 nm (WITec, potência máxima = 100 mW cm⁻²) e acoplado a uma mesa piezoelétrica de alta precisão, para varredura da amostra.

3.7.5 Espectrometria de Massas

Os espectros de massas realizados na Central Analítica do Instituto de Química da USP foram obtidos num equipamento Esquire 3000 Plus Bruker Daltonics ou num espectrômetro Bruker MicrOTOF II

3.7.6 Análise Elementar (CHN)

Os compostos sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de microanálise (C, H, N) realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo num Analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series II

3.7.7 Espectroeletroquímica

As medidas de espectroeletroquímica foram realizadas em uma célula de espectroeletroquímica de quartzo com eletrodo de trabalho de ouro, eletrodo de pseudoreferência de prata e fio de platina como contra-eletrodo. Os espectros de UV/Vis foram obtidos em um espectrofotômetro HP - Hewlett Packard modelo HP8453.

3.7.8 Modelagem Molecular

Os cálculos teóricos de DFT foram feitos em parceria com o Maurício Portioli, aluno de doutorado do professor Ataulpa com pacote Gaussian 09 [70] com função base 6-31G (d,p) [71]–[75] para átomos de leves e pseudopotenciais SDD e suas funções de zeta dupla [76] para o átomo de Ru.

Cálculos de modelagem molecular dos compostos também foram feitos com o uso de métodos Hartree-Fock semi-empíricos, como o ZINDO-S, no pacote de programas da Hyperchem Pro 8.0.5, da Hypercube

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho foi realizado o estudo do desempenho de novos complexos polipiridínicos de rutênio para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSSC). As etapas sintéticas foram trabalhosas, e se iniciaram pela síntese dos ligantes e posterior síntese dos complexos.

Para montagem das DSSC's, as nanopartículas do semicondutor de TiO_2 também foram sintetizadas no laboratório afim de obter partículas uniformemente distribuídas no filme, ou seja, menos agregadas.

Os compostos sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de microanálise (C, H, N) realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, e por meio da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) realizadas num espectrômetro Varian -300 MHz modelo INOVA - 1. As demais técnicas e condições de caracterização são descritas ao longo dos resultados e discussão.

4.1 Caracterização dos Ligantes

4.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN é uma técnica bastante consolidada onde é possível obter informações a respeito da estrutura de uma molécula através da análise das interações entre os átomos de carbono e hidrogênio da mesma [77].

Essa técnica mostrou-se muito eficiente na caracterização dos compostos sintetizados. Todos os ligantes e intermediários de síntese foram caracterizados por ^1H -RMN, exceto os compostos que apresentam solubilidade muito reduzida ou íons paramagnéticos como é o caso dos complexos de Ru^{3+} [78]. A análise dos espectros apresentados permite inferir sobre o alto grau de pureza dos compostos descritos

Devido à semelhança estrutural, os complexos sintetizados serão discutidos juntos, enfatizando principalmente aqueles utilizados como sensibilizadores nas células solares.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro Varian -300 MHz modelo INOVA 1 ou Bruker – 500 MHz modelo DRX500. As amostras foram preparadas em solventes deuterados com concentração aproximada de 3 mg/mL. Os deslocamentos químicos foram apresentados em ppm relativos aos sinais dos núcleos de hidrogênio residuais dos solventes utilizados. Para os compostos conhecidos, a atribuição dos picos de RMN foi feita seguindo os valores citados na literatura.

Ao longo do texto a seguir são exibidos e discutidos os espectros dos complexos sintetizados. Os espectros de H-H COSY que foram úteis na atribuição dos acoplamentos químicos entre os prótons dos principais complexos estão disponíveis no Anexo em Figura A 1, Figura A 2 e Figura A 3.

Os prótons ácidos de alguns ligantes e complexos, ou seja, aqueles prótons que podem ser trocados facilmente em solução, não puderam ser observados nos espectros de RMN.

4.1.2 -acetilisonicotinato de etila

O composto 2-acetilisonicotinato de etila, é um intermediário para a síntese de ligantes terpiridínicos. Seu espectro de RMN, mostrado na Figura 32, exibe 6 sinais cujas integrais correspondem ao número de átomos de hidrogênio da molécula. O espectro foi obtido em CDCl_3 e seus sinais foram atribuídos e comparados com dados prévios da literatura.

Figura 32: Espectro ^1H - RMN (CDCl_3) do composto 2 – acetilisonicotinato de etila
 ^1H - RMN (CDCl_3): δ ppm: 1,43 (t, 3H, $J=7,2\text{Hz}$, H11); 2,76 (s, 3H, H8), $J=7,2\text{Hz}$, H10); 8,04 (d, 1H, $J=5\text{Hz}$, H5); 8,56 (s, 1H, H3); 8,84 (d, 1H, $J=5\text{Hz}$, H6).

4.1.3 -4' furil- 4,4''-dicarboxi-2,2':6',2''-terpiridina – fudictpy

Na Figura 33, é possível analisar o espectro de RMN do composto fudictpy com a presença de picos característicos dos prótons do grupo furanil e dos anéis aromáticos.

Durante a reação, devido às condições alcalinas e temperatura do meio reacional, o grupo éster é hidrolisado, não sendo possível identificar nenhum próton referente ao grupo etila nas análises de ^1H -RMN. Após a filtração do sólido formado, foi adicionado HCl ao filtrado para que possíveis moléculas desprotonadas ainda presentes na solução fossem precipitadas na forma neutra. No espectro obtido em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ observam-se os sinais dos prótons simétricos do ligante terpiridina com integral e os prótons 8, 9 e 10 referentes ao grupo furanil encontram-se em δ 6,71, 6,24 e 7,27 ppm respectivamente.

Figura 33: Espectro de ^1H - RMN ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$) do ligante 4' furil- 4,4''-dicarboxi-2,2':6',2''-terpiridina

^1H - RMN ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$): δ ppm: 6,24 (dd, 1H, $J=3,6\text{Hz}/1,8\text{Hz}$, H9); 6,71 (d, 1H, $J=3,7\text{Hz}$, H8); 7,27 (d, 1H, $J=1,6\text{ Hz}$, H10); 7,57 (dd, 2H, $J= 5\text{Hz}/1,8\text{Hz}$, H5, H5''); 7,81 (s, 1H, H3, H3''); 8,39 (m, 4H, H3', H5', H6, H6'')

4.1.4 - 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-terpiridina – tctpy

Na obtenção do ligante, tctpy foi utilizado o composto fudictpy. Por ser uma molécula que coordena facilmente com íons de Fe^{2+} , que podem ser provenientes de espátulas, vidrarias ou no próprio ácido utilizado na precipitação, após secar, o composto apresentou uma coloração com tons de roxo devido a formação de complexos com o mesmo. Porém, como a quantidade é mínima, não é possível identificar no espectro de ^1H -RMN (Figura 34). No espectro de RMN do composto citado obtido em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ observam-se 4 picos na região aromática. Dois singletos na região de 8,28 e 8,46 ppm com integral de 2 prótons referentes aos átomos de hidrogênio H3, H3'' e H3', H5' respectivamente e dois dubletos correspondente a dois prótons cada um. O dubleto na região de de 7,66 ppm refere-se aos prótons 5 e 5'' e desdobra-se em dubleto de dubleto em função do acoplamento direto com o próton 6'' ou 6 e o acoplamento meta com o próton 3'' ou 3. Na região de 8,58 ppm, tem-se um dubleto referente ao próton 6 e 6'' com integral

2 e encontra-se em região de campo baixo devido deblindagem causada pela sua proximidade com o átomo de nitrogênio da anel piridínico.

Figura 34: Espectro de ^1H - RMN ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$) do ligante 4,4',4''-tricarboxi-2,2':6',2''-Terpiridina

^1H - RMN ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$): δ ppm: 7,66 (dd, 2H, $J=5,1$ Hz/ 1,4Hz, H5, H5''); 8,28 (s, 2H, H3, H3''); 8,46 (s, 2H, H3', H5'), 8,58 (d, 2H, $J=5$ Hz, H6, H6'').

4.1.5 -4,4'4''-trimetilester-2,2':6',2''-terpiridina - tmetpy

A síntese de complexos com ligantes terpiridínicos com grupos carboxilatos livres pode originar uma mistura de complexos indesejáveis [64], pois alguns dos grupos podem estar desprotonados modificando a reatividade da molécula e comprometendo a estratégia de síntese. Por isso foi realizada uma esterificação prévia dos carboxilatos. O sólido branco formado com 27% de rendimento foi caracterizado sem purificação, revelando excelente condição de pureza. No espectro de ^1H -RMN, indicado na Figura 35 verifica-se que das metilas presentes apenas duas são equivalentes, então, na região de 4,05 e 4,04 ppm, tem-se dois singletos, um com integral 3 e outra com integral 6. Essa diferença se dá pelo acoplamento diferenciado dos hidrogênios da metila no anel piridínico central da terpiridina em função da estrutura das metilas no complexo.

Figura 35: Espectro ^1H - RMN (CDCl_3) do ligante 4,4'4''-trimetilester-2,2':6',2''-Terpiridina
 ^1H - RMN (CDCl_3): δ ppm: 4,05 (s, 3H, CH_3); 4,06 (s, 6H, 2CH_3); 7,95 (dd, 2H, $J=4,9$ Hz/1,5Hz, H12, H18); 8,92 (d, 2H, $J=5\text{Hz}$, H13, H19); 9,05 (s, 2H, H16, H10); 9,15 (s, 2H, H2, H6).

4.1.6 -4'-(2-furanil)-2,2':6',2''-terpiridina - futpy

O ligante 4'-(2-furanil)-2,2':6',2''-terpiridina foi obtido como um sólido branco, tendo um rendimento de 44%, cujas análises estão de acordo com os referenciais teóricos[79]. Na Figura 36 é possível observar o espectro de ^1H -RMN desse composto com excelentes condições de pureza. Na região de 6,58 e 7,12 ppm tem-se picos característicos do grupo furanil e os demais picos referentes à terpiridina conforme atribuídos a seguir.

Figura 37: Espectro de ¹H - RMN (D₂O/NaOD) do ligante 4'-monocarboxi-2,2':6',2''-terpyridina

¹H - RMN (D₂O/NaOD): δ ppm: 7,53 (ddd, 2H, $J=7,5$ Hz/4,8,1 Hz/1,2Hz, H5, H5''); 8,04 (td, 2H, $J=7,8$ Hz/1,8Hz, H4, H4''); 8,65 (dt, 2H, $J=7,9$, H3, H3''); 8,76 (dd, 2H, $J=4,8$ Hz/0,8Hz, H6, H6''); 8,87 (s, 2H, H3', H5').

4.1.8 -4-metil ester - 2,2':6',2''-terpyridina - metpy

Nas reações de formação de complexos, o grupo carboxílico pode ser um fator de complicação [64], e por isso o ligante 4'-monocarboxi-2,2':6',2''-terpyridina foi previamente esterificado com metanol. Foi obtido um sólido branco que foi caracterizado com ¹H RMN e análise elementar. Os dados experimentais de análise elementar estão muito próximos dos valores teóricos para esse composto e os picos de RMN (Figura 38) estão de acordo com os referenciais teóricos[58].

Figura 38: Espectro de ^1H - RMN (CDCl_3) do ligante 4, metil ester - 2,2':6',2''-terpiridina
 ^1H - RMN (CDCl_3): δ ppm: 4,03 (s, 3H, CH_3); 7,38 (ddd, 2H, $J=7,2$ Hz/5,1 Hz/1,2Hz, H5, H5''); 7,89 (td, 2H, $J=7,9\text{Hz}/1,5\text{Hz}$, H4, H4''); 8,63 (d, 2H, $J=7,9$, H3, H3''); 8,76 (dd, 2H, $J=4,8\text{Hz}/1,5\text{Hz}$, H6, H6''); 9,1 (s, 2H, H3', H5').

4.2 Caracterização dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio

4.2.1 Espectros Raman dos complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ – Teste com nanopartículas de ouro

Os complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ admitem dois tipos de isômeros uma vez que o ligante 4-mercaptopiridina pode ser coordenado ao átomo de rutênio tanto pelo átomo de enxofre, quanto pelo átomo de nitrogênio [80].

Inicialmente, o ponto de coordenação ao átomo de enxofre foi uma incógnita. Assim, foram realizadas análises de espectroscopia Raman na presença de nanopartículas de ouro (Turkevich) para esclarecer melhor qual átomo estava coordenado ao metal rutênio, conforme ilustrado na Figura 39. A coordenação preferencial a nanopartículas de ouro pelo átomo de enxofre é um fato bem estabelecido na literatura[81][82].e o efeito SERS decorrente, poderia servir de base para a avaliação do tipo de isômero de ligação envolvido no complexo.

Figura 39: Espectros Raman dos complexos **A)** $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$; **B)** $[\text{Ru}(\text{tcipy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e **C)** $[\text{Ru}(\text{tcipy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (Laser 488 nm)

Para essa finalidade, foram obtidos e comparados os espectros Raman dos dois complexos contendo o ligante 4-mercaptopiridina, e o análogo com 4,4'-bipiridina, dissolvidos em metanol, e na presença de nanopartículas de ouro. Os espectros Raman dos complexos em metanol, mostram a contribuição dominante do solvente, com baixo nível de intensificação, proveniente de alguma contribuição do efeito Raman ressonante ou pré-ressonante. Entretanto, na presença de nanopartículas de ouro, a intensificação do espectro é bastante notória, podendo ser atribuído ao efeito SERS.

Verifica-se uma intensificação das bandas principais em 1261, 1323, 1361, 1478, 1537 e 1604 cm^{-1} para o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$. No complexo $[\text{Ru}(\text{tcipy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ a intensificação ocorre nas bandas de 1258, 1316, 1363, 1477, 1535 e 1611 cm^{-1} . O mesmo perfil de intensificação é observado no complexo $[\text{Ru}(\text{tcipy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ nas bandas de 1258, 1313, 1477, 1534 e 1608 cm^{-1} . Essas bandas estão associadas principalmente aos modos vibracionais do ligante terpiridina[83][84], com possível contribuição dos modos da 4,4'-bipiridina

em 1608 cm^{-1} , sugerindo sua ligação às nanopartículas de ouro. Embora a coordenação dos grupos carboxilatos não possa ser descartada, sua afinidade pelas nanopartículas de ouro é muito menor em relação às bases nitrogenadas, como as piridinas.

Assim, a semelhança espectral do derivado com 4,4'-bipiridina e os demais compostos, sugere uma possível ancoragem do complexo às nanopartículas de ouro, por meio do nitrogênio piridínico da 4-mercaptopiridina. A hipótese alternativa, implicaria na ancoragem preferencial pelo átomo de enxofre, implicando na mudanças de padrões de intensificação Raman em relação ao derivado de 4,4'-bipiridina, com alguma projeção preferencial de vibrações relacionadas com o grupo C-S e o anel aromático de 4-mercaptopiridina. Isso, entretanto, não foi observado.

A hipótese da coordenação da 4-mercaptopiridina no complexo, pelo átomo de enxofre, acabou sendo confirmada posteriormente, por meio de análise de raios-X no derivado oxidado, conforme será descrito mais adiante.

4.2.2 Espectros de RMN dos complexos

O ligante terpiridina coordena ao metal Ru de forma tridentada na posição meridional para uma geometria pseudo-octaédrica [42]. O ligante 4,4'-dimetilbipiridina coordenam de forma bidentada, ortogonal ao plano da terpiridina. Do mesmo modo, os ligantes H_2O , 4-mercaptopiridina e 4,4'-bipiridina ocupam o último sítio de coordenação do rutênio perpendicular ao plano da terpiridina (Figura 40). Nessa geometria, os dois anéis periféricos da terpiridina apresentam equivalência química e seus prótons situam-se na mesma região do espectro de RMN. Para a bipiridina, entretanto, não há equivalência química entre os anéis piridínicos, uma vez que o acoplamento químico dos mesmos é diferenciado em função do seu posicionamento não simétrico no complexo.

Figura 40: Estrutura geométrica dos complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ para evidenciar a geometria dos ligantes terpiridina e biperidina quando coordenados ao átomo do metal

O espectro de ^1H – RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{metpy})(\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, obtido em solução de acetona – d_6 , mostra 11 sinais bem resolvidos na região aromática correspondentes aos prótons dos ligantes metpy e dmb e três sinais na região alifática em δ 4,25, 2,88 e 2,47 ppm cujo valor de integral 3 correspondente aos grupos metílicos da terpiridina e prótons 10 e 7 do ligante biperidina (dmb) respectivamente (Figura 41). O dubleto em 9,52 ppm corresponde ao próton 12 uma vez que esse se encontra em ambiente química desblindado por estar próximo ao átomo de nitrogênio e ao ligante água. Os demais prótons são atribuídos logo abaixo do espectro de RMN.

Figura 41: Espectro de ^1H – RMN – 300MHz da região aromática do complexo 1 obtido em acetona – d₆ sendo R'=R'''=H e R''=COOCH₃

^1H – RMN – 300MHz (Acetona – d₆): δ ppm: 9,52 (d, 1H, $J=5,9$ Hz, H12); 9,12 (s, 2H, H1 e H1'); 8,68 (d, 2H, $J=7,7$ Hz, H2 e H2'); 8,62 (s, 1H, H9); 8,34 (s, 1H, H8); 8,14 (td, 2H, $J=7,9, 1,6$, HR', HR'''); 7,95 (d, 1H, $J=4,6$, H11); 7,82 (d, 2H, $J=4,8$, H4 e H4'); 7,52 (ddd, 2H, $J=7,7, 5,5, 1,3$ H3, H3'); 7,14 (d, 1H, $J=5,9$, H5), 7,00 (m, 1H, H6), 4,25 (s, 3H, HR''), 2,88 (s, 3H, H10), 2,47 (s, 3H, H7).

No complexo hidrolisado, observa-se a mesma quantidade de sinais na região aromática. Entretanto, na região alifática observam-se apenas as metilas da 4,4'-dimetil-2,2' bipyridina e não é possível visualizar nenhum sinal correspondente à metila anteriormente presente na terpiridina, confirmando assim que a hidrólise do grupo ester ocorreu completamente.

Para o complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ a geometria molecular é a mesma geometria do complexo 1, portanto a simetria do ligante terpiridina (tctpy) e bipyridina (dmb) permanecem o mesmo. Entretanto, a quantidade de sinais no espectro de ^1H – RMN obtido em D₂O/NaOD é menor uma vez que há três grupos carboxílicos no ligante terpiridina (tctpy). Na região aromática do espectro, é possível observar 10 sinais referentes aos anéis piridínicos tanto da terpiridina (tctpy) quanto

da bipyridina (dmb) (Figura 42). Na região alifática, observam-se dois sinais referentes aos grupos metílicos da bipyridina em δ 2,71 e 2,08 ppm correspondentes aos prótons 10 e 7 respectivamente.

Figura 42: Espectro de 1H – RMN – 300MHz da região aromática do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(H_2O)](PF_6)_2$ obtido em $D_2O/NaOD$ sendo $R'=R''=R'''=COOH$

1H – RMN – 300MHz ($D_2O/NaOD$): δ ppm: 9,22 (d, 1H, $J=6$ Hz, H12); 8,78 (s, 2H, H1 e H1'); 8,55 (s, 2H, H2 e H2'); 8,41 (s, 1H, H9); 7,94 (s, 1H, H8); 7,76 (d, 2H, $J=6,6$, 1H, H11); 7,53 (d, 2H, $J=6,02$, H4, H4'); 7,36 (dd, 2H, $J=5,9$; 1,8, H3, H3'); 6,56 (d, 1H, $J=5,9$, H5); 6,38 (d, 1H, $J=4,5$, H6); 2,78 (s, 3H, H10), 2,21 (s, 3H, H7).

A substituição da água pelos ligantes 4-mercaptopirina e 4, 4' bipyridina provoca uma variação no perfil espectral dos complexos $[Ru(mctpy)(dmb)(H_2O)](PF_6)_2$ e $[Ru(tctpy)(dmb)(H_2O)](PF_6)_2$ especialmente na região aromática uma vez que os ligantes que substituíram a água apresentam estrutura aromática e seus prótons apresentam deslocamento químico semelhante e por isso muitas vezes se sobrepõem.

Entretanto, através da análise dos espectros H-H-COSY (Figura A 1, Figura A 2 e Figura A 3 nos Anexos) e comparação dos espectros 1H -RMN dos complexos e

[illegible]

Figura 44: Espectro de 1H – RMN – 300MHz do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ obtido em $D_2O/NaOD$ sendo $R'=R''=R'''=COOH$

1H – RMN – 400MHz δ ppm: 9,64 (d, 1H, $J=5.8$ Hz, H8); 8,65 (s, 2H, H1); 8,45 (s, 2H, H2); 8,34 (s, 1H, H11); 8,02 (s, 1H, H12); 7,63 (d, $J=5.8$, 1H, H9); 7,60 (d, 2H, $J=5.8$, H5); 7,44 (d, 2H, $J=6$, H7); 7,41 (dd, 2H, $J=5.7; 1.7$, H4); 6,80 (d, 1H, $J=5.8$, H15); 6,59 (d, 1H, $J=6$, H14); 6,11 (d, 2H, $J=6$, H6); 2,64 (s, 3H, H10); 2,14 (s, 3H, H13).

No espectro do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ obtido em $D_2O/NaOD$ mostrado na Figura 44, o perfil espectral é o mesmo com simetria do ligantes 4-mercaptopiridina e terpiridina (tctpy) que faz com que os prótons 6 e 7 de integral 2 apareçam em δ 6,11 e δ 7,44 com constante de acoplamento $J=6$.

Figura 45: Espectro de ^1H – RMN – 300MHz do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ obtido em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ sendo $R' = R'' = R''' = \text{COOH}$

^1H – RMN – 300MHz δ ppm: 8,84 (s, 2H, H1); 8,70 (s, 2H, H2); 8,47(m, 4H, H10, H13, H6); 8,16 (s, 1H, H14); 7,87(d, 2H, $J=5,6$, H5); 7,76 (d, 2H, $J=6,7$, H9); 7,61 (d, 2H, $J=5,8$, H4); 7,58 (d, 1H, $J=5,3$, H11); 7,50 (d, 2H, $J=6,4$, H7); 7,36 (d, 2H, $J=6,9$, H8); 6,97 (d, 1H, $J=6$, H17); 6,75 (d, 1H, $J=6$, H16); 2,64 (s, 3H, H12); 2,24 (s, 3H, H15)

O espectro do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ mostrado na Figura 45 é um pouco diferente dos complexos citados anteriormente. O próton, 10, que nos complexos anteriores estava mais deslocado para região de campo baixo, agora mostra-se mais blindado pela interação com o ligante 4, 4-bipiridina tendo seu sinal sobreposto pelos sinais dos prótons 13 e 6, originando um multipeto em δ 8,47 ppm. O ligante bipiridina apresenta simetria no complexo e portanto, dão origem a 4 dubletos, dois correspondendo aos prótons 6 e 7 em δ 8,47 e 7,50 ppm respectivamente e dois relacionados aos prótons 8 e 9 na região de δ 7,36 e 7,76 ppm respectivamente.

4.2.3 Espectros de massa dos complexos

Os dados de espectrometria de massa foram obtidos pela técnica de ionização por eletrospray (ESI-MS) a qual está baseada na transferência de íons presentes na solução para a fase gasosa utilizando condições brandas de dessolvatação que minimizam a fragmentação do íon molecular[85].

Na Figura 46 é mostrado o espectro de massa do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ cujo íon molecular (M^+) apresenta razão massa/carga de 673,219. Também é possível observar pico referente ao íon molecular com carga 2+ $[\text{M}+\text{H}]^{2+}$ em 337,94.

Na Figura 47 observa-se a distribuição isotópica do íon molecular cujo perfil teórico está de acordo com o perfil de distribuição isotópica experimental.

Figura 46: Espectro de ESI-MS do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$

Figura 47: Distribuição isotópica do pico molecular m/z 673,21

O espectro de massas do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ mostrado na Figura 48 exibe pico do íon molecular $[\text{M}^+]$ com razão massa/carga de 761,30. Também é possível observar um fragmento com carga 1+ e m/z 650,33 originário da perda do ligante 4-mercaptopiridina.

Na ampliação do pico do íon molecular (Figura 49), observa-se o mesmo perfil isotópico mostrado para o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ em concordância com a distribuição isotópica simulada.

Figura 48: Espectro de ESI-MS do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$

Figura 49: Distribuição isotópica do pico molecular m/z 761,28

No espectro de massas do composto $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})]^{2+}$ verifica-se um pico de m/z 804,10 referente ao íon molecular $[\text{M}-3\text{H}]^+$ após perder 2 prótons durante a nebulização (Figura 50). Apesar da baixa intensidade, é possível verificar a presença do composto citado com perfil de distribuição isotópica experimental em concordância com o espectro teórico (Figura 51).

Figura 50: Espectro de ESI-MS do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

Figura 51: Distribuição isotópica do pico molecular m/z 804,11

4.2.4 Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Emissão

Os ligantes polipiridínicos são, em sua maioria, incolores e possuem orbitais σ -doadores localizados nos átomos de nitrogênio e orbitais π -doador e π^* -aceptor mais ou menos deslocalizados nos anéis piridínicos. Ao se ligarem ao metal Ru^{2+} de configuração eletrônica d^6 , formam compostos coloridos devido às transições eletrônicas que ocorrem no mesmo, as quais podem ser do tipo metal-ligante (MLCT), transições centradas nos orbitais do metal (MC) ou centradas nos orbitais do ligante (LC)[51] conforme indicado na Figura 52.

Figura 52: Diagrama simplificado de orbital para complexos $Ru(LL)_3^{2+}$ na simetria octaédrica mostrando três tipos de transições ocorrendo.

As transições dos ligante polipiridínicos $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ são mais energéticas e , portanto, estão localizadas na região de menor comprimento de onda do espectro UV-Vis. A transição MLCT se dá de um orbital preenchido de maior energia do metal $d\pi$ para orbitais vazios de menor energia π_L^* centrados nos ligantes. Essas transições são menos energéticas e ocorrem em sua grande maioria na região visível do espectro, por isso pode-se observar cor nos complexos. As transições MC (d-d) centradas no metal são transições proibidas por Laporte e por isso sua intensidade é muito baixa com valores de ϵ da ordem de $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou menos [37]. Assim, mesmo estando presentes no espectro, essas bandas não são visualizadas por estarem sobrepostas pelas bandas MLCT de maior intensidade.

Os espectros UV-Vis dos complexos, obtidos em acetonitrila, mostrados na Figura 53 apresentam absorção até aproximadamente 800 nm. Com base na formulação analítica dos sólidos, os espectros referem-se à forma totalmente protonada do ligante tricarboxiterpiridina e 4-mercaptopiridina nos complexos.

Figura 53: Espectros de absorção dos complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ em acetonitrila

O ligante 4-mercaptopiridina pode coordenar-se tanto pelo nitrogênio piridínico, como pelo grupo tiol/tiolato. Essa molécula, em especial, admite equilíbrio tautomérico, gerando formas tiona e zwitteriônica, como representado na Figura 54

Figura 54: Possíveis formas de equilíbrio do ligante 4-mercaptopiridina

Estudos de difração de raios-X, e cálculos de modelagem molecular mostraram que a forma coordenada pelo enxofre é predominante nos compostos, como será discutido mais adiante. Nessa forma, a interação com os íons de rutênio está susceptível a interações π -retrodoadoras que podem aumentar a basicidade do anel piridinico, favorecendo tanto as formas tiona como zwitteriônica.

Os espectros de emissão foram obtidos numa cubeta de quartzo de 4 faces polidos com caminho ótico 1 cm em solução de acetona ou metanol deaerado em temperatura ambiente num espectrofluorímetro Cary Eclipse. Os compostos foram excitados nas bandas de transferência de carga $d\pi \rightarrow \pi^*$ de 422, 402 e 406 nanômetros e emitem em comprimentos de onda de 775, 805 e 736 nm para os $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ respectivamente (Figura 55).

Figura 55: Espectro de Absorção e emissão do complexo **A)** $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em acetona, **B)** $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em metanol e **C)** $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ em metanol; **D)** Espectros de emissão dos complexos com intensidade normalizada em acetona para o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e metanol para o complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

De modo geral, a intensidade de emissão dos complexos é baixa, menor do que 200 counts (Figura A 5 - Anexo), mesmo com o modo de detecção máxima ativado principalmente para os compostos contendo o ligante 4-mercaptopiridina que apresentam estrutura menos rígida do que o complexo com 4,4' bipiridina pela capacidade de distorção do ângulo do diedro. Essa estrutura menos rígida favorece a desativação do estado excitado por processos não radiativos de relaxação vibracional conforme indicado no diagrama de Jablonski (Figura 68). Além disso, não se pode descartar a possibilidade de desativação intramolecular por transferência eletrônica causada pelo átomo de enxofre [86]. Vale lembrar também que um dos motivos para baixa emissão é a presença de grupos ácidos nos compostos que

liberam íons H^+ em solução, provocando a desativação do estado excitado do complexo [87][88].

4.2.5 Determinação de pK_a por espectroscopia UV-Vis

O conhecimento das constantes de acidez dos complexos é importante pois facilita a compreensão das propriedades físico-químicas, como por exemplo, solubilidade e coeficiente de partição[89].

Para um ácido genérico HA em meio aquoso temos:

Assim sua constante de acidez é dada por

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{Equação 7}$$

Sabendo que

$$pK_a = -\log K_a \quad \text{Equação 8}$$

pela equação de Henderson-Hasselbalch é possível determinar o pK_a de uma solução conhecendo-se a concentração do ácido e da base conjugada.

$$pK_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \text{Equação 9}$$

A determinação do pK_a de uma substância por espectroscopia UV-Vis é possível porque de acordo com a lei de Beer, a concentração de uma espécie absorvente é diretamente proporcional à sua absorbância [90][91].

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação 10}$$

onde A = absorbância; ε = coeficiente de absortividade molar

Durante uma titulação espectrofotométrica, a absorbância da solução varia de acordo com a concentração das espécies absorventes ácidas e básicas no meio.

Quando as espécies ácidas predominam, a absorbância é dada por

$$A_{HA} = \varepsilon_{HA} \cdot b \cdot c_{HA} \quad \text{Equação 11}$$

Onde A_{HA} é a absorbância da espécie ácida no meio; ε_{HA} = coeficiente de absortividade molar da espécie ácida; b = caminho ótico da cubeta e c_T = concentração total

Quando as espécies básicas predominam no meio temos que:

$$A_{A^-} = \varepsilon_{A^-} \cdot b \cdot C_{A^-} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo A_{A^-} = absorvância da espécie básica; ε_{A^-} = coeficiente de absorvidade molar da espécie básica.

Em pH intermediário, a absorvância é dada por

$$A_T = \varepsilon_{A^-} \cdot b \cdot C_{A^-} + \varepsilon_{HA} \cdot b \cdot C_{HA} \quad \text{Equação 13}$$

Sendo A_T = absorvância total

Considerando

$$C_T = C_{A^-} + C_{HA} \quad \text{Equação 14}$$

Isolando os termos principais e combinando as equações 6-9, temos que

$$\varepsilon_{HA} = \frac{A_{HA}}{b \cdot C_{HA}}$$

$$\varepsilon_{A^-} = \frac{A_{A^-}}{b \cdot C_{A^-}}$$

Substituindo ε_{HA} e ε_{A^-} na equação 13 temos

$$A_T = \frac{A_{A^-}}{b \cdot C_{A^-}} \cdot b \cdot C_{A^-} + C_{HA} \cdot b \cdot \frac{A_{HA}}{b \cdot C_{HA}}$$

$$A_T = \frac{A_{A^-} \cdot C_{A^-} + A_{HA} \cdot C_{HA}}{(C_{A^-} + C_{HA})}$$

$$(C_{A^-} + C_{HA}) \cdot A_T = A_{A^-} \cdot C_{A^-} + A_{HA} \cdot C_{HA}$$

Dividindo tudo por C_{HA} e rearmajando os termos temos que

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{(A_T) - (A_{HA})}{(A_{A^-}) - (A_T)} \quad \text{Equação 15}$$

Assim, o equilíbrio ácido-base, o pK_a de uma substância pode ser obtido pela equação de Henderson-Hasselbalch e varia de acordo com a concentração das espécies ácidas HA e básicas A^- no meio, combinando as Equações 9 e 15

Temos que

$$\log \frac{(A_T) - (A_{HA})}{(A_{A^-}) - (A_T)} = \text{pH} - \text{pKa} \quad \text{Equação 16}$$

O pK_a pode ser determinado algebricamente gráfico $\log \frac{(A_T) - (A_{HA})}{(A_{A^-}) - (A_T)}$ vs pH ou simplesmente plotando a absorvância em função do pH de modo a obter uma

curva sigmoidal em que o ponto de inflexão corresponde ao valor do pK_a da substância[90]. A segunda derivada da curva sigmoidal de pH vs Abs também fornece o valor de pK_a do composto[91].

Dessa forma, os compostos sintetizados foram analisados espectrofotometricamente em meio aquoso com eletrólito Na_2SO_4 0,5 mol/L para controle da força iônica do meio[92]. Os espectros de absorção das soluções foram obtidos à 25°C inicialmente em pH básico (aproximadamente 11) pela adição de KOH e foram acidificados vagarosamente com H_2SO_4 até o valor de pH 1.

Os gráficos de absorção em função do pH apresentam curvas sigmoidais que quando derivadas forneceram os valores do ponto de inflexão que correspondem ao pK_a do grupo desejado. É importante destacar, que em moléculas com mais de um grupo protonável, a determinação dos valores de pK_a as vezes é dificultada devido a rápida protonação, ou seja, se a adição do ácido ou base é muito rápida, alguns valores de pK_a não são muito bem diferenciados nas curvas.

O pK_a experimental dos ligante 4,4' bipyridina e 4-mercaptopiridina reportados na literatura[93] são mostrados na Figura 56 A e B. O pK_a da primeira protonação do ligante 4,4' bipyridina corresponde a 4,82 enquanto o valor da segunda protonação é 3,17. No ligante 4-mercaptopiridina, a primeira protonação ocorre em pH 8,86 e a segunda em pH 1,43. Vale ressaltar que esses valores são referentes às propriedades ácido-base dessas moléculas quando não coordenadas a nenhum metal. Esses valores são significativamente alterados quando estes estão ligados aos átomos de rutênio, devido ao efeito de retrodoação eletrônica. Essas mudanças são especialmente refletidas na molécula 4-mercaptopiridina que quando coordenada ao metal rutênio pelo enxofre, apresenta pK_a de protonação do nitrogênio de 6,25 no complexo $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)]^{2+}$ e pK_a 7,02 no complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)]^{2+}$.

Figura 56: pK_a dos ligantes A) 4,4' bibpiridina e B) 4-mercaptopiridina simulados com MarvinSketch 15.5.4.0

Analizando os pontos de inflexão das curvas de pKa mostradas na Figura 57-C, identificamos varios valores, característicos dos grupos funcionais envolvidos [42]. O primeiro pKa no valor de 1,45 foi atribuído aos carboxilatos periféricos do ligante terpiridina. Já os pKa's com os valores de 2,59 e 4,45 foram atribuídos ao carboxilato central da terpiridina e ao átomo de nitrogênio do ligante 4,4' bipiridina respectivamente.

Figura 57: Espectros de absorção do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(bpy)]^{2+}$: A) em pH 10.16 e 1.40 em água; B) e em diferentes pH; C) Gráfico de absorbância vs pH nos comprimentos de onda 487, 427 e 340 nm; D) Estrutura com seus respectivos valores de pKa.

Em pH 10,2, o complexo $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)]^{2+}$ encontra-se na sua forma totalmente desprotonada, com bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 282 e 320 nm e bandas MLCT $d\pi \rightarrow \pi^*$ na região do visível com máximos em 425 e 497 nm (Figura 58-A). A medida que o ácido é adicionado, as bandas de transição intraligante e MLCT são deslocadas para região de maior comprimento de onda e em pH 1, o composto está totalmente protonado (Figura 58-B). Nesse pH, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são levemente deslocadas para 281 e 322 nm. A mudança mais significativa nessa região é para a transição intraligante da terpiridina (mctpy) com variação de 2 nm de

deslocamento em função da protonação do carboxilato. Já a banda em 281 nm, atribuída ao ligante bipyridina (dmb) é pouco afetada e não há deslocamento em função do pH. As transições $d\pi \rightarrow \pi^*$ em menor pH agora tem seus máximos em 417 e 502 nm.

Para esse complexo, foram encontrados dois valores diferentes de pK_a como esperado pela estrutura do mesmo (Figura 58-D). Considerando que o ligante 4-mercaptopiridina está coordenado pelo enxofre (hipótese a ser discutida posteriormente), atribuímos o primeiro valor de pK_a em 2,08 ao grupo carboxílico. Essa atribuição foi feita comparando com o valor de pK_a obtido para o mesmo complexo tendo em sua esfera de coordenação o ligante H_2O no lugar do 4-mercaptopiridina que foi de 2,59 (Figura 58-D). O segundo pK_a no valor de 6,25 foi atribuído à protonação do átomo de nitrogênio piridínico. Nesse caso, a coordenação do enxofre ao átomo de rutênio, tende a aumentar o pK_a do grupo piridínico comparado ao ligante livre, ou seja, deixa-lo mais propício a aceitação de prótons em razão das deslocalização eletrônica causada pelo átomo de rutênio.

Figura 58: Espectros de absorção do complexo $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)]^{2+}$; A) em pH 10.2 e 1.0 em água; B) e em diferentes pH; C) Gráfico de absorbância vs pH nos comprimentos de onda 248, 319 e 340 nm; D) Estrutura com seus respectivos valores de pK_a .

O complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ possui quatro grupos protonáveis e assim como no complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})]^{2+}$, só foi possível identificar 3 valores diferentes de pK_a (Figura 59-C). Inicialmente, na forma desprotonada em pH 10,03 o complexo apresenta bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 286 e 329 nm. Nesse mesmo pH, na região visível do espectro, as transições MLCT $d\pi \rightarrow \pi^*$ têm seus máximos em 423 e 508 nm (Figura 59-A). Com a diminuição do pH, o espectro é deslocado para região de maior comprimento de onda devido à diminuição da energia de transição das bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ e MLCT $d\pi \rightarrow \pi^*$ [94] em função da protonação dos grupos carboxílicos e piridínicos. Assim, a espécie completamente protonada apresenta máximos de absorção das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ em 284 e 343 nm e as transições MLCT $d\pi \rightarrow \pi^*$ na região do visível têm máximos de absorção em 402 e 533 nanômetros.

A análise dos pontos de inflexão das curvas de absorbância versus pK_a nos fornece os valores de pK_a 2,01 atribuído aos grupos carboxílicos periféricos e 2,42 atribuído ao carboxilato central da terpiridina. O pK_a no valor de 7,02 foi atribuído à protonação do átomo de nitrogênio do ligante 4 – mercaptopiridina, que nesse caso, apresenta um valor de pK_a maior em função da coordenação do enxofre com o átomo de rutênio e doação de densidade eletrônica do rutênio para o anel aromático (Figura 59-D).

Figura 59: Espectros de absorção do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$; A) em pH 10.2 e 1.0 em água; B) e em diferentes pH; C) Gráfico de absorbância vs pH nos comprimentos de onda 344, 329 e 403 nm; D) Estrutura com seus respectivos valores de pKa.

4.2.6 Modelagem Molecular dos complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

Por uma questão de simplicidade e conveniência, os cálculos de modelagem molecular dos compostos foram feitos com o uso de métodos Hartree-Fock semi-empíricos, como o ZINDO-S, no pacote de programas da Hyperchem Pro 8.0.5, da Hypercube. A otimização da geometria foi feita de forma interativa, utilizando o programa MM⁺ conjugado ao ZINDO-S, até chegar à minimização do gradiente de energia. O uso desse procedimento já foi bastante discutido na literatura[95], e sua credibilidade devidamente testada em comparação com outros métodos, incluindo DFT e TD-DFT.

A modelagem dos complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ em diferentes estados de protonação e em decorrência disso com diferentes cargas pode ser vista nas Figura 60 e Figura 61 respectivamente para cada complexo.

A modelagem molecular MM⁺/ZINDO-S para a molécula de 4-mercaptopiridina indica uma distância de ligação C-S de 1,812 Å para a forma tiol, e de 1,690 Å para a forma tiona. Com base nos resultados de distância de ligação Ru-S mostrados nas Tabela 1 e Tabela 2 e, conclui-se que a mercaptopiridina coordenada é mais compatível com a forma tiolato, pois como se pode observar, as distâncias de ligação C-S nos complexos [Ru(mctpy)(dmb)(merc)]²⁺ e [Ru(tctpy)(dmb)(merc)]²⁺ são 1,808 Å e 1,809 Å respectivamente com as espécies completamente protonadas e com carga total 2+

Nas formas totalmente protonadas, a carga sobre os grupos carboxílicos é reduzida quase a zero, e o ligante 4-mercaptopiridina adota uma configuração que leva a uma menor repulsão estérica, como pode ser visto nas Figura 60-A, e Figura 61-A. Isso também acontece com as formas totalmente desprotonadas, onde a 4-mercaptopiridina perde a carga positiva sobre o nitrogênio (Figura 60-C, e Figura 61-C). Entretanto, nas formas semiprotonadas, os grupos carboxilatos apresentam cargas negativas e a 4-mercaptopiridina apresenta-se positivamente carregada no nitrogênio do anel heterocíclico. A atração eletrostática provoca uma grande alteração na configuração do ligante, que sofre uma rotação para permitir uma maior aproximação junto ao ligante terpiridina carboxilato. Além disso, observa-se uma conformação típica de “stacking” ou empilhamento, que gera uma coplanaridade entre os anéis, evidenciando a ocorrência de ligações π entre os anéis aromáticos (Figura 60-B, e Figura 61-B).

Figura 60: Modelagem MM⁺/ZINDO-S do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)] nas formas totalmente protonada-carga 2+ (A), parcialmente – carga 1+ (B), ou totalmente desprotonada- carga 0

Tabela 1: Distâncias de ligação (Å) modeladas (MM+/ZINDO-) do complexo complexos [Ru(mctpy)(dmb)(merc)]

[Ru(mctpy)(dmb)(merc)]	Carga		
	2+	1+	0
Ru-N (tpy)	1,952	1,945	1,950
	1,953	1,948	1,950
	1,943	1,949	1,949
Ru-N (bpy)	1,952	1,950	1,944
	1,956	1,958	1,951
Ru-S (merc)	2,355	2,365	2,352
S-C (merc)	1,808	1,818	1,811

A) Carga 2+

B) Carga -1

C) Carga -2

Figura 61: Modelagem MM+/ZINDO-S do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(merc)] nas formas completamente protonada-carga 2+ (A), parcialmente-carga -1 (B) e totalmente desprotonada-carga -2 (C).

Tabela 2: Distâncias de ligação (Å) modeladas (MM+/ZINDO-) dos complexos [Ru(tctpy)(dmb)(merc)]

[Ru(tctpy)(dmb)(merc)]	Carga		
	2+	-1	-2
Ru-N (tpy)	1,952	1,946	1,949
	1,947	1,946	1,946
	1,953	1,946	1,947
Ru-N (bpy)	1,953	1,949	1,949
	1,956	1,951	1,953
Ru-S (merc)	2,354	2,365	2,325
S-C (merc)	1,809	1,816	1,811

A modelagem do complexo tricarboxílico, [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)] nas formas totalmente protonada, parcialmente ou totalmente desprotonada, pode ser vista na Figura 62. Seguindo a tendência dos compostos com ligante 4-mercaptopiridina, verifica-se uma ligeira redução na distância de ligação Ru-N(bpy) quando o complexo está na sua forma completamente desprotonada em razão do deslocamento de cargas em direção aos grupos carboxilato.

Na estrutura semiprotonada, assim como nos complexos com ligante 4-mercaptopiridina, a atração eletrostática provoca uma grande alteração na configuração do ligante 4,4' bipyridina, que sofre uma distorção da sua estrutura para permitir uma maior aproximação junto ao ligante terpiridina tricarboxilato conforme indicado na Figura 62-B.

Figura 62: Modelagem MM⁺/ZINDO-S do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)] nas formas completamente protonada-carga 2+ (A), parcialmente- carga 0 (B) e totalmente desprotonada- carga-1 (C).

Tabela 3: Distâncias de ligação (Å) modeladas (MM⁺/ZINDO-) dos complexos [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)]

[Ru(tctpy)(dmb)(bpy)]	Carga		
	2+	0	-1
Ru-N (tpy)	1,956	1,954	1,946
	1951	1,954	1,949
	1,956	1,954	1,946
Ru-N (dmb)	1,956	1,950	1,955
	1,957	1,944	1,949
Ru-N (bpy)	1,972	1,980	1,965

Os espectros eletrônicos das formas totalmente protonadas, semi-protonadas e desprotonadas foram simulados teoricamente pelo método ZINDO-S, e as principais transições estão listadas na Tabela A 3. As bandas observadas experimentalmente são relativamente largas, e acomodam as transições previstas pelos cálculos teóricos de forma coerente. Em geral as bandas observadas no visível são provenientes das transições de transferência de carga Ru→tpy e Ru→dmb para ambos os complexos. No caso dos sistemas protonados e semi-protonados, ocorre também uma contribuição de transições para os níveis excitados

do ligante 4-mercaptopiridina e 4,4'-bipiridina, em decorrência da protonação no anel.

4.2.7 Voltametria Cíclica e Espectroeletroquímica

O estudo eletroquímico dos complexos sintetizados foi realizado pela técnica de voltametria cíclica fazendo uso de uma cela eletroquímica com três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de pseudo-referência de fio de prata e contra eletrodo de platina. Os valores de potencial foram corrigidos para EPH considerando o potencial de referência do ferroceno (Fc^+/Fc – 630 mV em acetonitrila e 648 mV em metanol). Devido à baixa solubilidade dos complexos, os experimentos foram realizados sob condição de saturação das soluções. As condições experimentais para cada voltamograma são descritos na legenda dos mesmos. Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF_6) foi utilizado como eletrólito suporte na concentração de 0,10 M.

A caracterização eletroquímica dos corantes para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos é extremamente importante, pois é a partir desses resultados que saberemos se o composto tem estabilidade eletroquímica, ou seja, saberemos se mesmo após os processos de oxirredução, o composto apresentará a mesma composição.

Além disso, também é possível estimar a energia do estado excitado da molécula. Essa informação é importante para avaliar a capacidade de injeção eletrônica do complexo no semicondutor. Do mesmo modo, essas informações permitem escolher, por exemplo, qual o melhor eletrólito para utilização no dispositivo fotoeletroquímico pois as características eletroquímicas do sensibilizador serão definidas de modo a planejar o bom funcionamento da célula solar.

O voltamograma cíclico realizado em metanol referente ao complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ mostrado na Figura 63-B exibe um processo monoeletrônico de oxirredução reversível, embora os valores de I_{pa}/I_{pc} sejam maiores que 1 [96]. Entretanto, verifica-se que até mesmo para o ferroceno que apresenta processo reversível e monoeletrônico esse valor é maior do que 1. Na Figura 63-C é possível observar a linearidade da curva de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, o que é um indicativo da natureza

difusional e reversibilidade do processo [97]. Na Tabela 4 estão relacionados os valores dos potenciais obtidos em metanol em diferentes velocidades de varredura.

O processo de oxirredução com potencial de pico anódico em 1,249 V e potencial de pico catódico em 1,169 V é atribuído ao processo redox

Figura 63: **A)** Voltametria do complexo $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)]^{2+}$ em diferentes solventes **B)** Diferentes velocidades de varredura em metanol; **C)** I_{pa} vs $v^{1/2}$. Valores vs EPH com eletrodo de carbono

Na região de 1,87 V do voltamograma obtido em metanol, é possível observar um processo irreversível. Entretanto, devido a curta janela eletroquímica do metanol que a partir de aproximadamente 1,5 V começa a exibir um processo eletrocatalítico do solvente, não foi possível afirmar se o processo era originário do complexo ou estava relacionado à presença de água ou oxidação do solvente. Do mesmo modo, não foi possível atribuir com clareza os processos redox do ligante. Dessa forma, realizamos o voltamograma do complexo em solventes cuja janela eletroquímica é maior como DMF e acetonitrila (Figura 63-A). Em DMF, embora a janela eletroquímica seja maior, não foi possível ter clareza a respeito do segundo

processo redox da região anódica, uma vez que em potencial 1,5 V, observa-se um processo eletrocatalítico de oxidação do solvente[98].

O voltamograma cíclico obtido em acetonitrila mostrou uma onda reversível em $E_{1/2}=1.27$ V (vs EPH) a qual foi atribuída ao par redox Ru(III)/Ru(II). Em potencial 1,80 V é possível observar outro processos redox reversível o qual foi atribuído ao par Ru(IV)/Ru(III)[99]. Uma atribuição alternativa envolve a troca de ligante por acetonitrila [100] no complexo Ru(III) não é plausível nesse caso, visto que as duas ondas são preservadas na varredura catódica, excluindo a possibilidade de ocorrência de reações sucessivas.

Ainda em acetonitrila, na região de 2.4 V é possível detectar uma terceira onda de oxidação, irreversível para o complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF₆)₂ a qual possivelmente está associada com reações eletrocatalíticas do solvente promovidas pelo complexo oxidado no limite da janela eletroquímica do solvente. Na região catódica, é possível observar a sobreposição sucessiva das ondas de redução do ligante mctpy em -0,6 e -1,0 V, e ligante dmb , em -1,4 V. É importante destacar que essa classe de compostos carboxilados podem apresentar voltamogramas de difícil interpretação devido a possibilidade de ocorrência de reações de prótons na superfície do eletrodo de trabalho[100].

Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF₆)₂ nas diferentes velocidades de varredura e para o padrão ferroceno, vs. EPH em metanol

V (mV.s ⁻¹)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} / I _{pc}
50	1250	1167	1208	83	20,03	-3,08	6,50
100	1249	1169	1209	80	29,99	-12,84	2,33
200	1269	1186	1227	83	35,03	-18,06	1,94
300	1265	1186	1225	79	41,11	-22,00	1,87
Ferroceno ^a	684	468	576	216	90,27	-83,74	1,08

^a300 mV.s⁻¹

O complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ apresenta o mesmo perfil que o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, com característica de processo reversível e monoelétrônico comparado ao ferroceno. As análises foram feitas em metanol e DMF. Devido a baixa solubilidade desse composto em meio orgânico quando protonado, para que a análise fosse possível foram adicionados uma pequena quantidade de NaOH_{aq} para solubilizar o complexo.

Dessa forma, pode-se dizer que o voltamograma apresentado na

Figura 64 é referente ao composto desprotonado. Assim, os potenciais apresentados são levemente deslocados para a região mais negativa, devido ao aumento da energia do orbital LUMO do ligante causado pela desprotonação do grupo carboxílico[31]. Na **Tabela 5** estão relacionados os valores dos potenciais obtidos em metanol em diferentes velocidades de varredura.

O processo com $E_{1/2}=0,948 \text{ V}$ vs EPH obtido em metanol apresentando na figura

Figura 64-B é atribuído ao par redox Ru(III)/Ru(II) . Comparado ao complexo análogo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, verifica-se que o potencial redox está mais deslocado para região negativa. Esse fato pode ser explicado pela presença de mais grupos carboxílicos na tctpy que é um grupo retirador eletrônico e por sua vez estabiliza melhor os orbitais $d\pi$ do átomo de rutênio[101][102]. Além disso, a desprotonação tornará o ligante tctpy mais doador, e assim, o potencial é menor.

Figura 64: **A)** Voltametria do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(merc)]²⁺ em diferentes solventes **B)** Diferentes velocidades de varredura em metanol; **C)** I_{pa} vs v^{1/2}. Valores vs EPH com eletrodo de carbono

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos do complexo [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF₆)₂ nas diferentes velocidades de varredura e para o padrão ferroceno, vs.EPH em Metanol

V (mV.s ⁻¹)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} / I _{pc}
50	1045	948	996	97	6,16	-3,95	1,57
100	1049	948	998	101	8,46	-5,04	1,68
200	1024	945	984	79	14,34	-9,74	1,47
300	1011	933	972	78	20,25	-13,66	1,48
Ferroceno ^a	684	468	576	216	90,27	-83,74	1,08

^a300 mV.s⁻¹

A limitação da janela eletroquímica do metanol nos impediu de observar o processo redox Ru(IV)/Ru(III). Assim, realizamos a análise em DMF. Entretanto, tanto a varredura catódica como a varredura anódica não nos forneceu resultados conclusivos. Na Figura 65 são apresentados os voltamogramas referente a primeira

varredura e a segunda varredura em DMF. Na primeira varredura observa-se a presença de um processo com $E_{1/2} = 1,07$ V atribuído ao par Ru(III)/Ru(II) e um processo de oxidação em 1,03V possivelmente relacionado à decomposição do complexo pela reação com o solvente. Na segunda varredura, há uma sobreposição dos processos eletroquímicos de oxirredução do complexo e possíveis interações eletroquímicas do mesmo com o solvente ou com possíveis moléculas de água.

Figura 65: Primeira (linha preta tracejada) e segunda (linha vermelha) varredura eletroquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em DMF.

O voltamograma do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ obtido em metanol apresenta um processo redox monoeletrônico bem definido com $E_{1/2} = 1,546$ V vs EPH atribuído ao par Ru(III)/Ru(II). A varredura em diferentes velocidades não altera significativamente o potencial o que caracteriza o processo como reversível. Na Tabela 6 estão relacionados os valores dos potenciais obtidos em metanol em diferentes velocidades de varredura.

Comparado aos complexos $[\text{Ru}(\text{ctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ apresenta um potencial redox mais positivo devido a presença do ligante 4, 4' bipyridina que atua como um ligante π -acceptor diminuindo a energia do orbital π^* provocando o deslocamento do potencial para região anódica [103].

Figura 66: **A)** Voltametria cíclica e de onda quadrada do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})]^{2+}$ em metanol **B)** Diferentes velocidades de varredura em metanol; **C)** I_{pa} vs $v^{1/2}$. Valores vs EPH com eletrodo de carbono

5. Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})]^{2+}$ nas diferentes velocidades de varredura e para o padrão ferroceno, vs. EPH em metanol

V (mV.s ⁻¹)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} / I _{pc}
20	1600	1513	1556	87	2,54	-0,97	2,62
50	1596	1497	1546	99	3,96	-1,95	2,03
60	1597	1477	1547	100	4,04	-2,56	1,58
80	1600	1506	1553	94	4,76	-2,69	1,77
Ferroceno ^a	729	559	644	170	41,7	-18,8	2,22

^a300 mV.s⁻¹

A análise dos potenciais apresentados pelos complexos nos faz refletir a respeito da importância de selecionar as características doadoras-aceptoras de um ligante visto que estes modificam significativamente as propriedades eletroquímicas dos complexos.

Os compostos também foram analisados pela técnica de espectroeletroquímica, a qual combinada a espectroscopia, permite observar as mudanças espectroscópicas dos compostos em função do potencial aplicado. As medidas de espectroeletroquímica foram realizadas celda de espectroeletroquímica de quartzo com eletrodo de trabalho de ouro, eletrodo de pseudoreferência de prata e fio de platina como contra-eletrodo.

Figura 67: Espectroeletroquímica do complexo **A)** $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em metanol **B)** complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em metanol.

Para os complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, o estudo das mudanças espectroscópicas diante da aplicação do potencial se iniciou em potencial 0,548 V vs EPH e a varredura prosseguiu até potencial 1,448 V, investigando apenas o processo de oxidação do metal $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$.

A medida que o potencial do processo redox foi atingido, as bandas de absorção MLCT ($d\pi \rightarrow \pi^*$) são extintas em razão da oxidação do Ru (II) para Ru (III) na qual o elétron envolvido na transição eletrônica é removido devido a oxidação do íon Ru^{2+} [85]. A intensidade das bandas de transição intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) também são significativamente reduzidas conforme ilustrado na Figura 67-A e B devido a oxidação do metal, uma vez que a transição eletrônica também envolve orbitais dos ligantes.

5. FOTOQUÍMICA E FOTOOXIDAÇÃO DOS COMPLEXOS

Esse estudo foi realizado em parceria com o laboratório Green Energy Group da Université de Montreal no Canada sob supervisão do prof. Garry S. Hanan durante um período de doutorado sanduíche de 6 meses. As análises de emissão bem como a estrutura de raio-x foram realizadas no mesmo laboratório e as condições experimentais são descritas na descrição de cada experimento.

Os cálculos de DFT realizados foram obtidos em parceria com o grupo de Estudos computacionais de mecanismos de reação: catálise por metais de transição do instituto de química da USP coordenado pelo professor Ataulpa Albert Carmo Braga.

5.1 Fotoquímica dos Complexos Polipiridínicos de Rutênio

As propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos de rutênio permitem que esses sejam aplicados em fotossensores, reações de fotorredução de CO_2 [104], terapia fotodinâmica[105] e como citado anteriormente, células solares sensibilizadas por corante.

A absorção de fótons por um complexo octaédrico de rutênio leva a uma série de transições eletrônicas como as transições de transferência de carga MLCT (Metal Ligand Charge Transfer), as transições centradas no metal MC (Metal Centered) e as transições intraligante LC (Ligand Centered). As transições do estado fundamental para o estado excitado com mesma multiplicidade de spin dão origem a bandas intensas como é o caso das MLCT. Inversamente, transições para o estado excitado de multiplicidade diferentes originam bandas de intensidade muito baixa [51] como é o caso de algumas transições centradas no metal (d-d).

O composto, inicialmente no estado fundamental S_0 ao ser irradiado vai para o estado excitado singleto $^1\text{MLCT}$. Após excitação, o composto excitado pode sofrer rápido cruzamento intersistema com alteração de spin para o estado tripleto $^3\text{MLCT}$ [106] conforme indicado na Figura 68.

Figura 68: Diagrama de Jablonski; A= Absorção; IC= Conversão Interna; P= fosforescência; ISC=cruzamento intersistema; n.r.= desativação não radioativa. Adaptado de [106]

A desativação do estado excitado pode ocorrer por processos radiativos como é o caso da fluorescência e da fosforescência. A fluorescência ocorre a partir do estado excitado que possui mesma multiplicidade de spin que o estado fundamental enquanto que a fosforescência ocorre a partir de um estado excitado de multiplicidade diferente daquela do estado fundamental[104].

O tempo de vida do estado tripleto $^3\text{MLCT}$, é maior do que no estado singleto excitado. Dessa forma, o fotossensibilizador no estado tripleto pode interagir fotoquimicamente com outras moléculas por reações de transferência de elétrons ou transferência de energia o que é uma característica importante nas aplicações em DSSC e fotocatalise[106][105].

Figura 69: Mecanismo de geração de oxigênio singleto. Adaptado de [105]

A interação do fotossensibilizador excitado com moléculas de oxigênio no estado fundamental triplete $^3\text{O}_2$ gera a espécie de oxigênio singleto $^1\text{O}_2$ por transferência de energia[107][108] que devido a sua alta reatividade pode facilmente reagir com outras moléculas em solução formando os fotoprodutos conforme indicado na Figura 69. Nesse sentido, são citados na literatura diversas reações de fotooxidação de compostos sulfurados formados a partir da interação com a espécie reativa de oxigênio singleto gerada por sensibilizadores orgânicos e inorgânicos[109][110][111]. Do mesmo modo, descrevemos nesse trabalho um estudo de fotooxidação com os complexos sulfurados contendo ligante 4-mercaptopiridina a partir da reação com oxigênio singleto.

5.2 Reação de Fotooxidação dos complexos com mercaptopiridina

Quando uma molécula recebe um fóton, ela passa do estado fundamental singleto (S_0) para o estado excitado de mais alta energia gerando espécies instáveis que podem sofrer processos de desativação fotoquímica ou fotofísica[51]. Nos processos fotoquímicos, a incidência de luz permite a formação de novos compostos diferentes dos iniciais por reação com moléculas do meio ou simplesmente perda de partes da molécula.

Os complexos polipiridínicos de rutênio são amplamente utilizados em células solares sensibilizadas por corante devido à sua estabilidade fotoquímica e fotofísica. Entretanto, nem sempre essas novas estruturas propostas apresentam tal estabilidade quando expostos à luz. A substituição de ligantes por moléculas de solvente é um caso bem conhecido na literatura especialmente em complexos cuja estrutura não é de um octaedro perfeito [112],[113]–[115]. Entretanto existem diversos outros tipos de reações fotoquímicas que podem ocorrer numa solução de um composto.

A fotooxidação de compostos sulfurados também é um processo bem conhecido na literatura e desde a primeira publicação sobre as reações de fotooxidação de compostos de enxofre por Schenck e Krauch em 1962, vários artigos focados em tioanisóis e derivados de tiofeno, incluindo compostos de organossulfureto alifáticos, foram divulgados [116][117]. A maioria refere-se à oxidação do átomo de enxofre mediada por peróxido de hidrogênio[117][118] ou por

irradiação de uma solução saturada de ar com um sensibilizador, de modo a gerar oxigênio singlete para oxidar o composto de enxofre. A oxidação de complexos contendo ligantes de enxofre coordenados também foi relatada na literatura. Buonomo et al. reportou a oxidação de complexos Ni-tiolatos por H_2O_2 e oxigênio singlete, mostrando a retenção da ligação metal-S originando sulfinato mono-oxigenado e complexos de sulfonato de metais bi-oxigenados[119].

A adição de um sensibilizador para promover a formação de oxigênio singlete em solução também foi realizada[120], mas em alguns casos, como o complexo de enxofre de platina descrito por Connik e Gray[121] o próprio complexo sensibiliza a produção de oxigênio singlete, seguido pela oxidação do seu ligante.

Em geral, é aceito que a fotooxidação começa com a geração de oxigênio singlete pelo sensibilizador, seguido por um passo onde a molécula alvo reage com essas espécies reativas formando um produto sulfonato[122]. Alternativamente, a oxidação pode inicialmente formar um produto mono-oxigenado, seguido por sua reação com outras espécies de oxigênio para dar o produto di-oxigenado. O solvente também pode desempenhar um papel muito importante na reação, já que os solventes próticos e apróticos originam diferentes proporções de produtos mono- e di-oxigenados [123].

Para avaliar a fotoreatividade do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ suas propriedades de absorção e emissão foram examinadas, incluindo seu comportamento fotoquímico na presença de oxigênio molecular. De fato, mudanças pronunciadas nas propriedades eletroquímicas e espectroscópicas foram observadas após o processo de irradiação, levando fotooxidação do enxofre. Durante o curso da investigação, foi obtida a estrutura de cristalográfica de raio-X do produto, que sustenta a discussão das propriedades química e fotoquímica desse sistema.

5.2.1 Estudo de fotooxidação

As soluções dos complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ preparadas em acetonitrila e DMF, respectivamente foram irradiadas com luz azul (LED 10W centrado a 456 nm) ou luz branca (LED 10W) e as mudanças espectrais foram monitoradas por Espectroscopia UV-vis. Os produtos da reação foram analisados por ^1H -RMN e ESI-MS. A irradiação com luz

branca produziu o mesmo fotoproduto obtido com luz azul. A única fonte de oxigênio veio do solvente saturado de ar.

5.2.2 Resultados e Discussão

Conforme mencionado anteriormente, o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ possui dois possíveis isômeros de ligação, correspondentes às espécies com o ligante 4-mercaptopiridina coordenado pelo enxofre ou pelo nitrogênio. Neste trabalho, a obtenção da estrutura de raio-X foi um resultado importante na definição do modo de coordenação do ligante ao átomo de rutênio.

A irradiação da solução do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em acetonitrila levou a mudanças pronunciadas no espectro de UV-Vis conforme mostrado na Figura 70-A. Com o passar do tempo, as bandas MLCT em 423 e 514 nm desaparecem, formando um produto com máximo de absorção em 467 nm. A fotorreação prossegue evidenciando dois pontos isobésticos bem definidos, confirmando a transformação em um único produto. Deve-se notar que, quando a irradiação foi realizada sob atmosfera de N_2 , as mudanças espectrais foram praticamente desprezíveis nos primeiros 60 segundos (Figura 70-B), indicando que o oxigênio é um reagente essencial no processo de fotooxidação.

Figura 70: **A)** Mudanças espectrais da solução do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em acetonitrila sob irradiação com luz azul (456 nm) **B)** Sob N_2

A irradiação de soluções do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ em DMF também provoca mudanças consideráveis no espectro de absorção do complexo. Assim como no complexo monocarboxilado, as bandas em 430 e 566 nm

são significativamente reduzidas enquanto surge uma banda em 453 nanômetros (Figura 71-A). Sob nitrogênio, o perfil das bandas continua praticamente inalterado, nos primeiros 110 segundos de irradiação em comparação com as soluções saturadas de oxigênio (Figura 71-B).

Figura 71: **A)** Mudanças espectrais da solução do complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ em DMF sob irradiação com luz azul (456 nm) **B)** Sob N_2

Após a fotólise do composto $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$, foram obtidos cristais laranja do produto da fotooxidação no formato de agulhas por evaporação lenta de uma solução de acetonitrila. Os cristais foram analisados por raio-X (Figura 72) e o resultado indicou oxidação do átomo de enxofre do ligante 4-mercaptopiridina envolvendo espécies reativas de oxigênio geradas fotoquimicamente formando uma nova espécie sulfonada $[Ru(mctpy)(dmb)(\kappa S-merc-O_2)]$. Mais informações a respeito da estrutura de raio-X são descritas no Anexo 12.1 e Figura A 4

Figura 72: Estrutura de raio-x do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\kappa\text{S-merc-O}_2)]$

Os resultados, indicaram a oxidação do átomo de enxofre por moléculas de oxigênio formando um composto sulfonado do tipo $\text{Ru-SO}_2\text{-R}$. Isso nos levou a conclusão que o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ inicial é, portanto o isômero com átomo de enxofre ligado ao átomo do rutênio $\text{Ru-}\kappa\text{S}(\text{merc})$. Alternativamente, se fosse o isômero $\text{Ru-}\kappa\text{N}(\text{merc})$, a oxidação ocorreria preferencialmente no átomo de enxofre levando a ligações -S-S- e mantendo a estrutura do complexo. Entretanto, nenhum produto desse tipo foi observado nas análises de ESI-MS.

5.2.3 Modelagem Molecular para o Produto de Fotooxidação.

Os cálculos teóricos foram feitos com pacote Gaussian 09 [70] com função base 6-31G (d,p) [71]–[75] para átomos leves e pseudopotenciais SDD e suas funções de zeta dupla [76] para o átomo de Ru. Para considerar o efeito solvente (acetonitrila), utilizou-se o modelo contínuo SMD [124]. As otimizações foram feitas com ωB97XD funcional [125] e as estruturas otimizadas foram confirmadas como

por cálculos de frequência mínima. Os cálculos TD-DFT [126],[127] foram utilizados para simular o espectro eletrônico usando funcional M06 [128], como sugerem a literatura, [129], [130] para as 50 transições permitidas por rotação mais baixas (singlete-singlete) . Ambos os compostos foram analisados pelo Mapa de Diferença de Densidade Eletrônica usando o pacote GaussSUM 3.0. [60],[131].

As geometrias otimizadas (Figura 73) foram comparadas contra as estruturas de cristal de raios X quando possível. Nessas estruturas o grupo carboxilato encontra-se desprotonado, e o ligante piridinico protonado no nitrogênio heterocíclico. Para fins comparativos, as geometrias e os espectros eletrônicos também foram calculados usando os métodos iterativos MM + / ZINDO-S, do pacote Hypercube. O método semiempirico ZINDO-S forneceu as cargas atômicas que foram usadas para os ciclos de otimização de geometria, substituindo os dipolos de ligação inicial, atingindo um limite de convergência de até 10^{-4} kcal Å⁻¹ mol⁻¹. Após a otimização da geometria, os espectros eletrônicos foram gerados por excitações simples de CI em um espaço ativo envolvendo pelo menos 20 orbitais moleculares de fronteira (10 maiores ocupados e 10 MOs mais baixos desocupados).

Os parâmetros da geometria molecular obtidos pelos cálculos iterativos MM⁺/ZINDO-S e pelo método DFT podem ser comparados na Tabela 7. No caso do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(κS-merc-O₂)]¹⁺ o melhor valor para as distâncias cristalográficas Ru-S e Ru-N (dmb) foi obtido com o método iterativo MM⁺ / ZINDO-S, enquanto a DFT proporcionou um melhor valor para as distâncias de ligação Ru-N(tpy). Note-se que a estrutura do complexo apresenta o ligante piridínico em configuração típica de “stacking” com o anel terpiridínico (como mostrado na Figura 73-A), indicando, além disso, a influência da interação eletrostática entre os grupos carboxilatos e nitrogênio protonado.

Tabela 7: Comprimentos de ligação teórica e de raio-X (Å) para o complexo [Ru(mctpy)(dmbpy)(κS-merc)] e [Ru(mctpy)(dmb)(κS-merc-O₂)]¹⁺

[Ru(mctpy)(dmbpy)(κS-merc)]	DFT/ωB97XD	MM+/ZINDO-S	Raio-X
Ru-S	2.476	2.264	_____
Ru-N(dmb)	2.084, 2.130	2.025; 2.077	_____
Ru-N(tpy)	2.090; 1.962; 2.090	2.036; 1.946	_____
[Ru(mctpy)(dmbpy)(κS-merc-O ₂)]			
S-O	1.496	1.428	1.474(1)
Ru-S	2.327	2.282	2.284(1)
Ru-N(dmb)	2.138; 2.121	1.968; 1.960	2.106(1); 2.099(1)
Ru-N(tpy)	2.104; 2.098; 1.984	1.956; 1.954	2.081(1); 2.084(1); 1.957(1)

O espectro eletrônico do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(κS-merc-O₂)]¹⁺ pode ser visto na Figura 73-A, com as correspondentes simulações teóricas TD-DFT. Um bom ajuste também pode ser obtido com o método ZINDO-S, levando a bandas principais em 480 nm (f=0,1606 MO113Ru→MO114dmb), 465 (f=0,0561 MO113Ru→MO115tpy), 421 (f=0,0125 MO109Ru→MO115tpy), 346 (f=0,1703 MO110Ru→MO117tpy), 290 (f=0,5956 MO109→MO120tpy), 284 (f=0,188 MO113→MO122dmbpy) e 281 nm (f= 0,0367 MO109→MO121merc-O₂). As bandas na região visível estão associadas às transições de transferência de carga dos orbitais do Ru, com alguma participação dos orbitais preenchidos do grupo merc-SO₂, para os orbitais receptores dos ligantes dmb e mctpy. Uma possível transição de transferência de carga para o ligante merc-SO₂ foi modelada teoricamente em 281 nm. Em comparação com o complexo [Ru(mctpy)(dmb)(κS-merc)]²⁺, essas bandas sofrem mudanças hipsocrômicas indicativas da estabilização dos orbitais dπ do rutênio e por retrodoação com o ligante κS-merc-O₂, que foi estabilizado devido à formação de ligações S=O.

Figura 73: **A)** Estrutura teórica de $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\kappa\text{S-merc-O}_2)]$ obtida por DFT **B)** Espectro eletrônico do complexo de partida $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\kappa\text{S-merc})]^{2+}$ em solução de acetonitrila ($1,3 \times 10^{-5}$ mol/L), mostrando as linhas teóricas geradas por cálculos TD-DFT (os cálculos ZINDO-S podem ser encontrados no texto) **C)** Mapa de Diferença de Densidade Eletrônica das transições verticais singlete, onde a superfície azul mostra diminuição da densidade eletrônica e a superfície vermelha mostra aumento da densidade eletrônica.

O espectro de ^1H -RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\kappa\text{S-merc})]^{2+}$ em acetonitrila- d_3 exibe 4 sinais correspondentes aos prótons da terpiridina, com dois anéis periféricos magneticamente equivalentes (Figura 74). Devido à baixa simetria[68], os seis prótons aromáticos do ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina apareceram como sinais isolados distintos na região aromática para ambos os complexos. Na região alifática existem 2 sinais singletos em δ 2,75 e δ 2,36 ppm. Os dubletos centrados a δ 7,47 e δ 6,89 ppm com $J = 6,5$ Hz foram atribuídos aos prótons de equivalência magnética G e F, respectivamente, do ligante 4-mercaptopiridina. Após a irradiação, com $t=24\text{h}$ a posição dos prótons do ligante de 4-mercaptopiridina é alterada para região de campo baixo (8,31 ppm e 6,96 ppm, com $J = 6,7$), causado pelo efeito de retirada de elétrons dos dois átomos de oxigênio ligados ao átomo de enxofre. Do mesmo modo, o próton H do ligante dmb,

encontrado a δ 9,65 ($J = 5,7$) antes da irradiação, foi significativamente desblindado após a fotooxidação, para δ 10,66 ($J = 5,7$), uma vez que não está exposto ao sistema π do anel do ligante 4-mercaptopiridina[115]. Com base no espectro de ^1H -RMN do ligante de 4-mercaptopiridina na Figura 74, é possível excluir qualquer possibilidade de fotossustituição do ligante por acetonitrila [115], uma vez que não há ligante 4-mercaptopiridina livre (O espectro e as atribuições de ^1H -RMN do composto $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc-SO}_2)]^{2+}$ obtido em acetonitrila podem ser observados no anexo na **Figura A 6.**)

Figura 74: Espectro de ^1H -RMN em acetonitrila- d_3 do composto $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ em $t=0\text{h}$ (espectro preto) e após 24h de irradiação com luz branca (espectro vermelho) e ligante 4-mercaptopiridina (Espectro azul)

As soluções fotoirradiadas foram analisadas por espectrometria de massas (ESI-MS) e embora não tenha sido obtido estrutura cristalina para o produto da fotooxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$, os resultados de UV-Vis e ESI-MS indicam a formação do produto oxidado $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc-SO}_2)]^{2+}$. Na Figura 75, a linha em preto é referente ao complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ no escuro cujo pico em 673 é referente a solução prontamente preparada e analisada, o que indica a integridade do composto. Após irradiação, entretanto, o complexo é convertido na espécie $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\kappa\text{S-merc-O}_2)]$ tendo pico do íon molecular com m/z 705 (linha vermelha do espectro ESI-MS).

Do mesmo modo, o espectro de massas do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ antes da irradiação na Figura 76 mostra pico com razão $m/z = 761$ e após irradiação a reação com oxigênio produz a espécie $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\kappa\text{S-merc-O}_2)]$ com $m/z = 793$.

Figura 75: Espectro de ESI-MS do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ antes da irradiação (linha preta) e depois da irradiação (linha vermelha)

Figura 76: Espectro de ESI-MS do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ antes da irradiação (linha preta) e depois da irradiação (linha vermelha)

O voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ em acetonitrila com um eletrodo de carbono vítreo mostrou uma onda reversível em $E_{1/2} = 1,2 \text{ V}$ (vs EPH), que foi atribuído a par redox $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$ (Figura 77-A). Após a irradiação, a oxidação do ligante sulfúrico deslocou as ondas $\text{Ru(III)}/\text{Ru(II)}$ de 1,2 para 1,6 V, corroborando a influência das interações de retrodoação do ligante $\kappa\text{S-merc-O}_2$. Por um raciocínio semelhante, a onda $\text{Ru(IV)}/\text{Ru(III)}$ neste complexo deve estar localizada acima de 2,2 V e não pode ser detectada na janela eletroquímica.

Figura 77: **A)** Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ em acetonitrila (0.1 M Bu_4NPF_6 ; 100mV/s) com eletrodo de carbono vs EPH antes da irradiação (linha preta tracejada) e depois da irradiação (linha vermelha) **B)** Janela eletroquímica maior.

Na região catódica, são observadas ondas de redução sucessivas sobrepostas do ligante 4-mercaptopiridina coordenado em -0,6 e -1,0 V e do ligante dm, em -1,4 V. Após a irradiação, a onda de redução dos ligantes mctpy e dmb mudou para -0,7 V e -1,0 V, respectivamente, enquanto um novo sinal foi observado a -1,5 V, possivelmente relacionado à redução do ligante $\kappa\text{S-merc-O}_2$ (Figura 77-B).

5.2.4 Aspectos mecanísticos do processo de fotooxidação.

Os espectros de emissão do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\kappa\text{S-merc-O}_2)]^{1+}$ em acetonitrila, obtidos em temperatura ambiente e sob N_2 , são sobrepostos Figura 78 para fins de comparação. Como se pode ver, o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\kappa\text{S-merc-O}_2)]$ exibe uma emissão intensa máxima em 766 nm, após excitação em 422 nm, enquanto o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ exibe emissão muito fraca na mesma região, com uma intensidade quase 300 vezes menor.

Figura 78: Espectro de Emissão do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ (linha azul tracejada) e complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\kappa\text{S-merc-O}_2)]$ (linha vermelha) em acetonitrila

De acordo com o que foi discutido anteriormente, a formação fotoquímica do complexo sulfonado em solução de acetonitrila requer a presença de oxigênio, conforme relatado pela literatura [132],[133]. Assim, baseados em dados presentes na literatura, sugerimos a formação do produto sulfonado a partir da reação com oxigênio singlete gerado em solução pelo próprio complexo de partida formando as espécies de peróxido endo ou terminal conforme mostrado no **Erro! Fonte de referência não encontrada.** elaborado conforme dados da literatura [120],[134],[122] e finalmente o complexo sulfonado.

Esquema 1: Mecanismo de fotooxidação do átomo de enxofre no complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$

Diferenças consideráveis são observadas nos espectros UV-Vis quando o processo de irradiação ocorre em solução de água e metanol (Figura 79) em vez de acetonitrila.

Quando uma solução aquosa do $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ complexo é irradiada, a banda a 495 nm diminui enquanto uma banda a 433 nm começa a aumentar (Figura 79-A). O mesmo comportamento é observado em metanol Figura 79-B, mas com menor intensidade. Essas diferenças são atribuídas às propriedades de solvente prótico e aprótico.

Em solventes apróticos como acetonitrila e DMF a fotooxidação do átomo de enxofre forma preferencialmente compostos sulfonados ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$), enquanto que em solventes próticos, produtos sulfinados ($-\text{S}=\text{O}$) são formados em maior porcentagem [123]. O mesmo comportamento foi observado em complexos metálicos contendo ligantes sulfurados coordenados quando a oxidação é realizada em metanol pela adição de peróxido de hidrogênio [135]. Uma das razões para isso é que solventes próticos como água e metanol reagem com o intermediário perossulfóxido competitivamente inibindo a formação do composto sulfonado por meio de interações de hidrogênio [123][122]. Além disso, é importante considerar também

que estudos realizados sobre o efeitos dos solventes na desativação do $^1\text{O}_2$ indicam que o tempo de vida do $^1\text{O}_2$ em solventes como água e metanol é muito baixo comparado a solventes como acetona e acetonitrila[136]. Ou seja, em solventes apróticos a reação é favorecida porque o tempo de vida do $^1\text{O}_2$ é maior.

Figura 79: Mudanças espectrais da irradiação com luz azul (456 nm) de soluções do complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ **A)** em água e **B)** em metanol

Devido a insolubilidade do complexo com ligante tcpy em água, não foi possível realizar o estudo de variação de espectro UV-Vis nesse solvente. Assim procedeu-se para as análises de RMN em solução de $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ afim de verificar mudanças na posição dos prótons em função da fotooxidação. Surpreendentemente, não há mudanças no espectro de RMN do composto $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ mesmo quando irradiado por longos períodos conforme indicado na Figura 80. Sabendo que a oxidação ocorre pela reação do átomo de enxofre com espécie de oxigênio singlete e que esse pode facilmente sofrer desativação por reações com cátions ou ânions [137], pode-se dizer que a adição de NaOD na solução analisada pode ter impedido a formação do composto sulfonado visto que desativou as espécies de oxigênio singlete em solução.

Figura 80: Espectro de ^1H -RMN do composto $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$.

Tempo de irradiação de baixo para cima = 0h; 15 min; 30 min e 36h sob irradiação com luz azul (456 nm)

Esse resultado nos faz concluir que a aplicação dos corantes $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ em células solares sensibilizadas por corante sem ocorrência de fotooxidação do enxofre torna-se viável uma vez que a espécie oxidante $^1\text{O}_2$ é desativada pelos íons I^- e I_3^- presentes no eletrólito. Além disso, o próprio semicondutor da DSSC pode suprimir a espécie $^1\text{O}_2$ impedindo a fotooxidação do corante[138].

6. APLICAÇÃO DOS CORANTES SINTETIZADOS EM CÉLULAS SOLARES

6.1 Parâmetros de avaliação da Eficiência de uma Célula Solar

A eficiência global de uma célula solar é muito dependente do desempenho das partes que a compõem e os resultados obtidos de cada parâmetro podem refletir algum problema específico no dispositivo. Um valor de corrente baixa pode ser um indicativo de que o corante não está injetando elétrons eficientemente no semicondutor, por exemplo.

A eficiência global da célula é dada pela razão entre a potência máxima ($P_{\text{máx}}$) da célula e a potência da luz incidente (P_{in}) (Equação 17) e para compreender como esse valor é obtido experimentalmente no laboratório primeiramente é necessário conhecer alguns parâmetros associados a essa eficiência

$$\eta = \frac{\text{Potência máxima da célula solar } P_{\text{máx}}}{\text{Potência da luz incidente } P_{\text{in}}} \quad \text{Equação 17}$$

A potência máxima é obtida pelo produto da corrente máxima gerada ($I_{\text{máx}}$) e a voltagem máxima $V_{\text{máx}}$ atingida conforme indicado na Equação 18.

$$P_{\text{máx}} = I_{\text{máx}} \times V_{\text{máx}} \quad \text{Equação 18}$$

Quando uma curva da corrente em função do potencial (curva $I \times V$) é plotada conforme mostrado na Figura 81 temos que a corrente de curto circuito - I_{sc} é a corrente gerada quando o potencial é igual a zero e depende diretamente da intensidade dos fótons incidentes. Tipicamente nos cálculos de eficiência das células solares o parâmetro I_{sc} é tratado como a densidade de fotocorrente gerada em relação à área do dispositivo J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Desta forma, é importante considerar que há variações significativas na eficiência dos dispositivos em função da área estudada já que o valor de J_{sc} está diretamente relacionado com a área analisada. Em geral, sabe-se que eletrodos com áreas menores originam melhores resultados na eficiência global da célula, uma vez que os processos de resistência de difusão eletrônica são reduzidos.

A voltagem de circuito aberto, V_{oc} é obtida quando a corrente que passa pelo circuito é igual a zero e é dado pela diferença entre a energia de Fermi dos elétrons na banda de condução do TiO_2 e o potencial redox do eletrólito [$(V_{oc} = (E_F - E_{redox})/q)$][139]. Dessa forma, a quantidade de elétrons na banda de condução do semicondutor influencia diretamente esse valor de V_{oc} , podendo ser reduzido quando o gap HOMO-LUMO do corante não se ajusta adequadamente à banda de condução do TiO_2 ou quando íons como o Li^+ presentes no eletrólito potencializam os processos de recombinação eletrônica [140].

Os parâmetros I_{sc} e V_{oc} obtidos pela curva I-V são úteis para compreender o significado do Fill-Factor (FF). Na corrente de curto circuito (I_{sc}) e na voltagem de circuito aberto (V_{oc}) a potência da célula solar é nula, então os valores de corrente máxima $I_{máx}$ e voltagem máxima $V_{máx}$ são dados na potência máxima da célula que pode ser determinada pela curva da potência em função do potencial.

Na Figura 81 é mostrado um gráfico com a curva A em vermelho e a curva B em azul. A curva A representa os pontos referentes à corrente gerada no dispositivo em função do potencial aplicado. Plotando os valores da potência obtida ($P = I \times V$) em função do potencial aplicado obtém-se a curva B. Analisando o gráfico, é possível observar um ponto em que a potência gerada pela célula é máxima e é exatamente nesse ponto que podemos extrair os valores de $I_{máx}$, $V_{máx}$ e $P_{máx}$ que serão úteis no cálculo do fator de preenchimento FF o qual é controlado principalmente pela resistência total da DCCS[140].

Figura 81: Curva I x V de uma célula solar (B) e curva P x V (A)

O Fill- Factor é definido como a razão entre a potência máxima da célula solar e o produto da corrente de curto circuito e a voltagem de circuito aberto[6].

Assim temos que,

$$FF = \frac{I_{máx} \times V_{máx}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Equação 19}$$

O parâmetro FF assume valores entre 0 e 1, e em geral, quando esse valor é menor do que 1, diz se que os processos resistivos e/ou recombinação eletrônica estão contribuindo negativamente na eficiência da célula solar[141].

Substituindo a equação 18 na equação 19 e rearranjando os termos considerando a densidade de fotocorrente gerada por área do dispositivo temos que:

$$P_{máx} = FF \times J_{sc} \times V_{oc} \quad \text{Equação 20}$$

Assim, a eficiência global da célula solar pode ser escrita como:

$$\eta = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{\text{Potência da luz incidente } P_{in}} \quad \text{Equação 21}$$

Sendo que a potência da luz incidente é padronizada como 1 sol ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Experimentalmente, a curva I-V é obtida quando a célula solar é irradiada num simulador solar cuja potência incidente é conhecida e a corrente gerada é monitorada em função do potencial aplicado.

Outro parâmetro muito importante e que diz respeito ao desempenho das células solares é a eficiência quântica de conversão de energia solar IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency). Esse parâmetro refere-se à densidade fotocorrente produzida no circuito externo sob iluminação monocromática da célula dividida pelo fluxo de fótons que atinge o dispositivo. Em outras palavras, esse parâmetro refere-se a quantidade de fótons incidentes que são convertidos em corrente elétrica no circuito o qual pode ser calculado a partir de

$$IPCE = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e\phi(\lambda)} = 1240 \frac{J_{sc}(\lambda)[\text{A cm}^{-2}]}{\lambda[\text{nm}]P_{in}(\lambda)[\text{W cm}^{-2}]} \quad \text{Equação 22}$$

Nas análises de IPCE, o dispositivo é colocado sob iluminação monocromática, a qual pode variar de acordo com a faixa espectral de interesse, e os elétrons produzidos no circuito são obtidos em valores de corrente elétrica. Esse parâmetro pode ser alterado aumentando-se o coeficiente de absorvidade molar dos sensibilizadores pela adição de grupos auxiliares como alquilas e fenilas

acoplados a bipyridinas em complexos de rutênio[142]. Sistemas π -conjugados também são extremamente importantes no que se refere ao aumento da eficiência de conversão de energia através do aumento do coeficiente de absorvidade molar dos sensibilizadores[143][144]. Além disso, variações na espessura do filme de TiO_2 também contribuem para que a eficiência de conversão de fótons em corrente seja maior ou menor. Estudos indicam que filmes de TiO_2 mais espessos provocam um aumento no IPCE[145] devido ao fato de que esse tipo de filme pode acomodar maior quantidade de moléculas do corante ligados e, conseqüentemente a densidade de fotocorrente (J_{sc}) gerada também será maior. Por outro lado, quando a camada de TiO_2 é maior há perdas na eficiência de injeção de elétrons devido aos processos de recombinação eletrônica que ocorrem. Outra consequência do aumento da espessura do filme de TiO_2 é o aumento da resistência na célula solar o que leva a redução da fotovoltagem e do fill-factor[146].

6.2 Células solares

As células solares montadas no laboratório foram funcionalizadas com os corantes sintetizados $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ e o corante N719 como padrão de comparação do desempenho do dispositivo. As curvas de IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) foram obtidas com um monocromador Oriel®, controlando a potência e o comprimento de onda da radiação incidente (400 nm a 800 nm). As curvas corrente x voltagem, ou I-V, foram obtidas a partir da irradiação AM 1,5 G das células solares pelo fotoânodo com um simulador solar Oriel® Sol1A Class ABB o qual foi calibrado com uma célula de silício (padrão VLSI, Oriel P/N 91150V). Os potenciais aplicados e as fotocorrentes geradas foram registrados com potenciostato/galvanostato Autolab®

Após sintetizadas, as nanopartículas de anatase foram analisadas por Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) cujas imagens foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura FESEM JEOL JSM-7401F com magnificação de 25.000 e 100.000 vezes e voltagem de aceleração entre 5 e 10 kV. Um detector de elétrons retro-espalhados foi utilizado para aquisição das imagens. Os eletrodos de

TiO₂ preparados sobre FTO foram fixados e mantidos em contato elétrico com o porta-amostras do equipamento utilizando uma fita condutora de carbono.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram uma distribuição predominantemente esférica com diâmetro aproximado de 25 nanômetros conforme mostrado na Figura 82 .

Figura 82: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes mesoporosos de TiO₂ – anatase em 25.000x e 75.000x

Os filmes mesoporosos de TiO₂ também foram analisados por microscopia raman confocal afim de verificar a distribuição de fases das nanopartícula de TiO₂. Conforme ilustrado na Figura 83, as nanopartículas sintetizadas apresentam 100% de distribuição da fase anatase, visto que o espectro raman do filme exibe bandas características dessa fase com picos em 637 (Eg), 519 (B1g), 397 (B1g) e 143 (Eg).

Figura 83: Imagem de microscopia Raman confocal de um filme mesoporoso de TiO_2 – anatase e seu respectivo espectro Raman

As nanopartículas de TiO_2 anatase sintetizadas foram utilizadas na montagem das células solares cuja espessura de aproximadamente 20 μm do filme de TiO_2 foi analisada com o uso do microscópio Raman confocal.

6.3 Montagem das Células Solares

Os corantes $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ e N719 foram adsorvidos nos filmes do semicondutor previamente preparados e em seguida utilizados na montagem do dispositivo.

O contra-eletrodo e o eletrodo de TiO_2 foram unidos com o termoplástico Surlyn®, recortado da maneira exibida na Figura 84-f, fixado com uma presilha metálica e selados na estufa a 110°C por 7 minutos. O eletrólito foi adicionado a vácuo através do orifício feito previamente no contra-eletrodo. Depois, o orifício foi selado com vidro e termoplástico Surlyn® na estufa a 110°C por 7 minutos. As etapas de montagem são mostradas na Figura 84.

Figura 84: Etapas de montagem das células solares: a) Delimitação da área; b) aplicação da pasta de TiO_2 ; c) Espalhamento da pasta por spin coating; d) remoção da máscara; e) adsorção do corante; f) espaçador termoplástico Surlyn®; g) contraeletrodo de platina; h) célula solar pronta.

Com o dispositivo pronto, a análise de eficiência de conversão de elétrons em corrente (IPCE) no sistema foram realizados. A obtenção dessas informações permite avaliar a capacidade de fotoinjeção eletrônica dos corantes sintetizados na superfície do semicondutor.

Na Figura 86 é possível observar o espectro de fotoação na região de 400 a 800 nm dos complexos sintetizados normalizados para a concentração de corante N719 adsorvido na superfície do TiO_2 . Para o corante N719 (Figura 85) verifica-se a presença de uma banda principal em 510 nm com contribuição de 80% na injeção eletrônica no dispositivo. Esse sistema é bem conhecido na literatura, e foi reproduzido como padrão de comparação nos estudos descritos nesta tese.

Figura 85: Corante N719 utilizado como padrão de comparação

Quando normalizado para a concentração de corante na superfície do semiconductor conforme indicado na Figura 86 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ apresenta banda máxima em 438 nm com eficiência de fotoinjeção de 10,10%. Também há uma banda em 489 nm com 9,69% de eficiência de injeção. Já o complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ apresenta banda máxima de fotoinjeção em 429 nm com eficiência de injeção eletrônica de 11,5% e outra banda em 497 nm com 11%. Comparando os compostos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, verifica-se que ambos possuem o mesmo perfil espectral pois são compostos pelos mesmos ligantes sendo a única diferença o número de grupos carboxílicos presentes no ligante terpiridina. Pela análise dos espectros de IPCE, pode-se observar que no complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, cujo número de grupos carboxílicos é 3 vezes maior que o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, a faixa espectral de fotoconversão eletrônica é maior uma vez que a energia da transição HOMO-LUMO nesse complexo é menor em função estabilização do orbital π^* causada pela presença de grupos retiradores de elétrons[55]. Além disso, a eficiência de fotoconversão no complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ é ligeiramente maior comparada ao complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ (Figura 87). Este fator pode ser explicado novamente pela presença de mais grupos carboxílicos na molécula que permite um acoplamento maior entre os orbitais do corante e do semiconductor, favorecendo

assim, o processo de injeção eletrônica. O complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ apresenta pico máximo em 493 nm com eficiência de fotoconversão eletrônica de 45%, entretando, foi o corante que menos adsorveu no filme de TiO_2 conforme mostrado na Tabela 8.

Figura 86: Espectro de fotoação das DSSC's preparadas com os corantes $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ (linha preta), $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ (linha vermelha), $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (linha azul) e N719 (linha rosa) normalizadas para a concentração de N719

Figura 87: Espectro de fotoação das DSSC's preparadas com os corantes $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ (linha preta), $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ (linha vermelha) normalizadas para a concentração de N719.

Quando o IPCE não é normalizado para a concentração do corante N719, observa-se um desempenho muito satisfatório do complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ com eficiência de fotoconversão eletrônica em corrente de 46% na banda de 491 nm conforme indicado na Figura 88. Esse valor expressivo mostra que o corante $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ apresenta potencial de fotoinjeção adequado para aplicação em DSSC.

Figura 88: Espectro de fotoação das DSSC's preparadas com os corantes $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ (linha preta), $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ (linha vermelha), $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (linha azul) e N719 (linha rosa)

Pela análise do espectro de fotoação observa-se os complexos possuem energia suficiente para injetar elétrons na banda de condução do semicondutor, ou seja, a energia do estado excitado é maior do que a energia do nível de Fermi do semicondutor.

As bandas do espectro de fotoação foram deconvoluídas com o uso do software FityK 0.9.8 e comparadas com o espectro de absorção dos complexos. Verifica-se uma correspondência no número de bandas MLCT entre os espectros de absorção e os espectros de fotoação. Isso indica, que as principais transições responsáveis pela injeção eletrônica são do tipo MLCT. No complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, a banda com maior contribuição no IPCE está localizada em 485 nm. É uma banda do tipo MLCT composta principalmente orbitais do ligante terpiridina o qual está ligado à superfície do semicondutor. Nos complexos $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, observa-se um aumento da contribuição da banda em 559 nm e 504 nm respectivamente as quais

podem estar relacionadas à transferência de carga vetorial das MLCT em direção a terpiridina e injeção eletrônica no filme de TiO_2 .

Figura 89: Deconvolução do espectro **A)** absorção e **B)** IPCE do composto $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$

Figura 90: Deconvolução do espectro **A)** absorção e **B)** IPCE do composto $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$

Figura 91: Deconvolução do espectro **A)** absorção e **B)** IPCE do composto $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

Os valores de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência global (η) são mostrados na Tabela 8. A análise das curvas de $I \times V$ mostra valor de V_{oc} correspondente a 0,56 V para o complexo $[Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF_6)_2$, 0,53 V para o complexo $[Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ e 0,52 V para o complexo $[Ru(tmtpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$. No complexo N719 o valor de V_{oc} obtido foi de 0,67V valor um pouco abaixo do que é encontrado hoje na literatura para esse corante[139]. Isso é um indicativo de que apesar de ser muito importante na célula solar, o corante por si só não é responsável pelos valores de V_{oc} . Como foi citado anteriormente, a composição do eletrólito assim como as propriedades da superfície do semicondutor podem influenciar significativamente nesses valores.

De acordo com a literatura, é esperado que complexos com maior grau de protonação tenham tendência a diminuir o valor de V_{oc} das células solares, visto que ao serem adsorvidos, os íons H^+ , anteriormente presentes na estrutura da molécula, concentram-se no filme do semicondutor e conseqüentemente diminuem a sua energia da banda de condução [147] [148]. Entretanto, verifica-se que esse fator aparentemente não foi determinante visto que o maior valor de V_{oc} foi observado para o complexo com maior grau de protonação. Processos de recombinação eletrônica também são fatores que reduzem significativamente o valor do potencial de circuito aberto, pela diminuição de elétrons na banda de condução do semicondutor. Dessa forma, estudos mostram que a estratégia de modificação da composição eletrólito pela adição de 4-tert-butylpyridina (4TBP), por exemplo, favoreceu o aumento da V_{oc} pela redução da quantidade de prótons no filme do semicondutor e também, por dificultar o a recombinação TiO_2 /Eletrólito impedindo o acesso dos íons triiodeto à superfície do semicondutor[18].

Figura 92: Curvas I vs V das células solares montadas

A densidade de fotocorrente (J_{sc}) gerada foi de $3,17 \text{ mA.cm}^{-2}$ para o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$. Esse valor é aproximadamente duas vezes menor do que o complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ que apresenta densidade de fotocorrente de $5,78 \text{ mA.cm}^{-2}$. O corante $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ apresentou o menor valor de J_{sc} comparado aos demais compostos. Essas diferenças além de estarem relacionadas à capacidade de injeção eletrônica dos compostos também estão associadas com a concentração de moléculas na superfície do semicondutor. Em resumo, pode-se dizer que a maior densidade de fotocorrente gerada para o composto $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ é justificado pela sua maior concentração na superfície do semicondutor conforme mostrado na Tabela 8. A concentração dos corantes na superfície do TiO_2 foi determinada por espectroscopia UV-Vis das soluções dos complexos os quais foram preparadas a partir da dessorção dos corantes utilizando uma solução alcalina de NaOH ($\text{pH}=12$) e posterior diluição me água até volume 2 mL.

Tabela 8: Parâmetros de células solares (voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e eficiência (η) e eficiência normalizada pela concentração de corante N719

Corante	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	Moléculas.cm ⁻²
[Ru(mctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂	3,17	0,53	52	0,40	$1,51 \times 10^{-7}$
[Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF ₆) ₂	5,78	0,56	55	1,16	$1,61 \times 10^{-7}$
[Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF ₆) ₂	2,31	0,52	62	0,73	$8,49 \times 10^{-8}$
N719	13,29	0,67	61	4,84	$1,22 \times 10^{-7}$

Embora o complexo [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF₆)₂ apresente o mesmo número de grupos carboxílicos que o complexo [Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF₆)₂, verificou-se que a quantidade de corante adsorvida na superfície do semiconductor foi significativamente menor. Uma possível justificativa é o fato de a adsorção ter sido realizada em metanol, solvente no qual o composto apresenta maior solubilidade e em função disso, agregados podem ter sido formados na superfície do semiconductor comprometendo a adsorção de mais moléculas do corante[149].

Os valores de eficiência global das células solares sensibilizadas com os corantes sintetizados são mostrados na Tabela 8. Os valores obtidos em geral foram baixos comparados com o valor obtido com as DSSC sensibilizadas pelo corante N719. É preciso considerar que a estrutura dos corantes sintetizados é significativamente diferente do composto N719 principalmente no que se refere ao caráter π -doador e π -aceptor dos ligantes. Enquanto o corante o corante N719 apresenta apenas um ligante π -aceptor forte, os corantes sintetizados possuem dois ligantes π -aceptores (terpiridina e bipyridina).

Outro fator importante a considerar é a injeção eletrônica vetorial na banda de condução do semiconductor que promove maior aproveitamento dos elétrons gerados em corrente e conseqüentemente aumentam a eficiência global da células solar[150][17]. Nos complexos sintetizados, a presença de ligantes π -aceptores dificulta a eficiência de injeção eletrônica e esse pode ser um dos motivos pela baixa eficiência do dispositivo.

É preciso considerar também a possibilidade de maior taxa de recombinação eletrônica nos complexos contendo o ligante 4-mercaptopiridina devido a presença

do átomo de enxofre que pode facilitar a ocorrência desses processos. Num estudo realizado com sensibilizadores possuindo grupos auxiliares sulfurados foi indicado que o átomo de enxofre induz processos de recombinação com o eletrólito o que resulta numa eficiência global reduzida. Por fim, o estudo sugere que fotossensibilizadores contendo ligantes sulfurados aromáticos devem ser evitados em células solares cujo eletrólito é I_3^-/I^- [151]. Baseado nisso, uma possível troca do eletrólito poderia reduzir os processos de recombinação nos corantes contendo ligante 4-mercaptopiridina e possivelmente a eficiência global seria aumentada.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nessa tese foram discutidos aspectos importantes no que se refere a conversão de energia a partir da radiação solar e também que se refere as possíveis reações provocadas pela luz.

A síntese dos complexos utilizados ao longo do trabalho teve início na síntese dos ligantes, os quais foram caracterizados principalmente por espectroscopia de ^1H -RMN e análise de composição CHN. Em seguida procedeu-se com as longas etapas de síntese dos complexos associadas às dificuldades de purificação dos mesmos. Após purificados foram devidamente caracterizados por ^1H -RMN, Espectroscopia de Absorção e Emissão, Espectrometria de Massas e Eletroquímica.

Os espectros UV-Vis dos complexos sintetizados apresentam bandas de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ referente aos ligantes polipiridínicos em região de maior energia e bandas MLCT de menor energia na região visível do espectro. Os espectros de emissão emitem radiação com baixa intensidade em comprimentos de onda de 775, 805 e 736 nm para os $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ respectivamente. Através da espectroscopia de absorção eletrônica, foi determinado o pK_a dos grupos protonáveis dos complexos. Nos complexos com tricarboxiterpiridina, o pK_a dos carboxilatos foi por volta de 3 para o carboxilato central e 2 para os carboxilatos periféricos. Valores de pK_a de aproximadamente 6 foi obtido para os nitrogênios não coordenados.

Os complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ apresentam dois tipos de isômeros relacionado à ligação com o ligante 4-mercaptopiridina uma vez que a coordenação pode se dar tanto pelo átomo de nitrogênio quanto pelo átomo de enxofre. Tentativas de determinação do ponto de coordenação foram feitas associadas à diversos resultados experimentais. O teste de Raman com nanopartículas de ouro pela intensificação da banda referente à ligação S-AuNP caso o ligante estivesse ligado pelo átomo de nitrogênio forneceu uma intensificação das bandas relacionada aos modos vibracionais dos ligantes bipyridina e terpiridina. Entretanto, esse resultado não foi 100% conclusivo uma vez

que os grupos carboxílicos e os átomos de nitrogênio também podem se ligar às nanopartículas de ouro.

As medidas de voltametria cíclica deram grandes indícios de coordenação pelo átomo de enxofre. Para os complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ (em meio básico) os potenciais obtidos foram de 1,2V e 0,99 V respectivamente. Enquanto que para o complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ o potencial redox do par $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ foi de 1,5V vs EPH. Essa análise foi de vital importância na determinação do isômero de coordenação uma vez que se estivesse ligado pelo átomo de nitrogênio, a propriedades π -aceptora do átomo de nitrogênio resultaria num potencial redox maior do que o observado para os complexos com o ligante 4-mercaptopiridina. Por fim, a obtenção da estrutura de raio-x possibilitou a conclusão de que o ligante 4-mercaptopiridina está coordenado ao átomo de rutênio pelo átomo de enxofre.

Foi observado que os complexos $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ sofrem fotooxidação no ligante 4-mercaptopiridina por meio de reação com o oxigênio singlete $^1\text{O}_2$ originando as espécies sulfonadas de $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc-O}_2)]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc-O}_2)]^{2+}$. Os resultados indicaram uma forte dependência da fotooxidação com o solvente. Em solventes próticos, a reação não origina os mesmos produtos que em solventes apróticos. O produto oxidado apresenta potencial redox $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ mais positivo do que os compostos iniciais devido a influência das interações de retrodoação do ligante $\kappa\text{S-merc-O}_2$. Além disso, a emissão do produto oxidado é aproximadamente 300 vezes maior do que o composto de partida.

Finalmente, os complexos sintetizados foram aplicados em DSSC e seu desempenho foi investigado. As nanopartículas de anatase sintetizadas apresentaram diâmetro de aproximadamente 25 nanômetros. Pela análise do espectro de fotoação observa-se os complexos possuem energia suficiente para injetar elétrons na banda de condução do semicondutor, ou seja, a energia do estado excitado é maior do que a energia do nível de Fermi do semicondutor.

A análise das curvas de $I \times V$ mostra valor de V_{oc} correspondente a 0,56 V para o complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, 0,53 V para o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ e 0,52 V para o complexo $[\text{Ru}(\text{tmtpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$. A densidade de fotocorrente (J_{sc}) gerada foi de 3,17

mA.cm^{-2} para o complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$. Esse valor é aproximadamente duas vezes menor do que o complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})](\text{PF}_6)_2$ que apresentou densidade de fotocorrente de $5,78 \text{ mA.cm}^{-2}$. O corante $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ apresentou o menor valor de J_{sc} comparado aos demais compostos. Essas diferenças além de estarem relacionadas à capacidade de injeção eletrônica dos compostos também estão associadas com a concentração de moléculas na superfície do semicondutor.

O estudo mostra que os fotossensibilizadores exibem baixa eficiência global nas células solares, entretanto, uma possível troca do eletrólito poderia reduzir os efeitos de recombinação eletrônica e possivelmente aumentar o desempenho do dispositivo.

Por fim, vale lembrar que os corantes $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$ embora sejam passíveis de fotooxidação por meio de reações com oxigênio singlete, a presença de íons I^- e I_3^- no eletrólito e a própria superfície do semicondutor possivelmente suprimem a espécie oxidante $^1\text{O}_2$ evitando assim a fotooxidação do corante.

8. REFERÊNCIAS

- [1] J. Goldemberg and O. Lucon, "Energias renováveis: um futuro sustentável," *Rev. USP*, no. 72, p. 6, Feb. 2007.
- [2] Empresa de Pesquisa Energética (Brasil), "Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional 2017," 2017. [Online]. Available: <https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese.aspx?anoColeta=2017&anoFimColeta=2016>.
- [3] E. Siegel, "The Sun's Energy Doesn't Come From Fusing Hydrogen Into Helium." [Online]. Available: <https://www.forbes.com/sites/startswithabang/2017/09/05/the-suns-energy-doesnt-come-from-fusing-hydrogen-into-helium-mostly/#7c4f30b870f9>.
- [4] "Conhecimento Básico Sobre recurso solar." [Online]. Available: http://recursosolar.geodesign.com.br/Pages/Sol_Rad_Basic_RS.html.
- [5] A. et al Hagfeldt, "Dye-Sensitized Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 6595–6663, 2010.
- [6] "V. Air Mass." [Online]. Available: http://solarwiki.ucdavis.edu/The_Science_of_Solar/Solar_Basics/B._Basics_of_the_Sun/V._Air_Mass.
- [7] J. . Jeong, "Photovoltaics: Measuring the 'Sun,'" 2009. [Online]. Available: <http://www.laserfocusworld.com/articles/2009/05/photovoltaics-measuring-the-sun.html>.
- [8] Y. Lee, C. Park, N. Balaji, Y.-J. Lee, and V. A. Dao, "High-efficiency Silicon Solar Cells: A Review," *Isr. J. Chem.*, vol. 55, no. 10, pp. 1050–1063, Oct. 2015.
- [9] G. R. Energy, "PV Manufacturing." [Online]. Available: http://www.greenrhinoenergy.com/solar/technologies/pv_manufacturing.php.
- [10] M. V. Madsen, "Solar cells - the three generations." [Online]. Available: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells/lc-introduction.html>.
- [11] G. Conibeer, "Third-generation photovoltaics," *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, pp. 42–50, Nov. 2007.
- [12] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009.
- [13] W. S. Yang, B.-W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, and S. Il Seok, "Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells," *Science (80-.)*, vol. 356, no. 6345, pp. 1376–1379, Jun. 2017.
- [14] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 6595–6663, 2010.
- [15] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [16] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular

- engineering of porphyrin sensitizers," *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 242–247, Feb. 2014.
- [17] A. L. A. Parussulo, T. A. Matias, R. R. Guimaraes, S. H. Toma, K. Araki, and H. E. Toma, "Accessing the charge separation effects in dye-sensitized solar cells based on a vectorial planning of supramolecular ruthenium dyes," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 453, pp. 764–770, Nov. 2016.
- [18] G. Boschloo, L. Häggman, and A. Hagfeldt, "Quantification of the Effect of 4-tert -Butylpyridine Addition to I⁻/I₃⁻ Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂ Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 26, pp. 13144–13150, Jul. 2006.
- [19] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, and Z. Lin, "Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes," *Mater. Today*, vol. 18, no. 3, pp. 155–162, Apr. 2015.
- [20] K. Fujishima, A., & Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, pp. 37–38, 1972.
- [21] X. T. et al Ming, "Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry.pdf," in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley, Ed. 1994, pp. 21–144.
- [22] B. C. O'Regan and J. R. Durrant, "Kinetic and energetic paradigms for dye-sensitized solar cells: moving from the ideal to the real.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1799–808, Nov. 2009.
- [23] R. R. Guimarães, A. L. A. Parussulo, H. E. Toma, and K. Araki, "Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 188, pp. 523–528, Jan. 2016.
- [24] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, and Z. Zhou, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, pp. 234–246, Feb. 2017.
- [25] L. Kavan, J. H. Yum, and M. Grätzel, "Optically Transparent Cathode for Dye-Sensitized Solar Cells Based on Graphene Nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 165–172, Jan. 2011.
- [26] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, and H. Arakawa, "Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 70, no. 2, pp. 151–161, Dec. 2001.
- [27] M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 5, pp. 385–389, May 2010.
- [28] B.-X. Lei, W.-J. Fang, Y.-F. Hou, J.-Y. Liao, D.-B. Kuang, and C.-Y. Su, "All-solid-state electrolytes consisting of ionic liquid and carbon black for efficient dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 1, pp. 8–14, Nov. 2010.
- [29] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency.," *Science (80-.)*, vol. 334, no. 6056, pp. 629–34, Nov. 2011.

- [30] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 14, pp. 6382–6390, Jul. 1993.
- [31] B. O'Regan and 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.*, vol. 38, no. 11, pp. 6298–6305, 1999.
- [32] D. P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 19, pp. 6259–6266, May 2008.
- [33] T. C. B. Harlang, Y. Liu, O. Gordivska, L. A. Fredin, C. S. Ponseca, P. Huang, P. Chábera, K. S. Kjaer, H. Mateos, J. Uhlig, R. Lomoth, R. Wallenberg, S. Styring, P. Persson, V. Sundström, and K. Wärnmark, "Iron sensitizer converts light to electrons with 92% yield," *Nat. Chem.*, vol. 7, no. 11, pp. 883–889, Oct. 2015.
- [34] F. H. Burstall, "Researches on the PolyPyridyls," *J. Chem. Soc.*, no. 1662, 1937.
- [35] U. S. Schubert, H. Hofmeier, and G. R. Newkome, *Modern Terpyridines Chemistry*. 2006.
- [36] K. Araki and E. Toma, "Química de Sistemas Supramoleculares Constituídos por porfirinas e complexos metálicos," *Quim. Nova*, vol. 25, no. 6, pp. 962–975, 2002.
- [37] H. E. Toma, *Química de Coordenação, Organometálica e Catálise*, 1st ed. São Paulo, 2013.
- [38] R. Fallahpour, "2,2':6',2''-Terpyridines and their Metal Complexes," no. October, 2003.
- [39] F. H. Morgan, Gilbert T.; Burstall, "Dehydrogenation of Pyridine Anhydrous Ferric Chloride," *J. Chem. Soc.*, no. 20, pp. 0–6, 1895.
- [40] H. Burstall, "Complex Metallic Salts containing 2: 6- Di-2'-pyridylpyridine (2:2':2'' - tripyridyl)," *J. Chem. Soc.*, pp. 1649–1655, 1937.
- [41] W. H. F. Rosevear, P. E. ; Sasse, "The synthesis of some 4_4_4_ trialkyl-2 - 2'-6-2-terpyridyls.pdf," *J. Heterocycl. Chem.*, 1971.
- [42] M. Nazeeruddin, M KGrätzel, "Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO(2)-based solar cells.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 8, pp. 1613–24, Feb. 2001.
- [43] L. Dehaut, Jérémy; Husson, Jérôme; Guyard, "A more efficient synthesis of 4,4',4'' - tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine," *Green Chem.*, vol. 13, no. 12, pp. 12–16, 2011.
- [44] J. A. Bonacin, "Sistemas Supramoleculares e Nanodispositivos Baseados em Complexos Terpiridínicos," Universidade de São Paulo, 2007.
- [45] S. Clayden, Jonathan; Greeves, Nick; Warren, *Organic Chemistry*, 1st ed. 2001.
- [46] J. Husson and M. Knorr, "Syntheses and applications of furanyl-functionalised 2,2':6',2''-terpyridines.," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 8, pp. 379–89, Jan. 2012.

- [47] K. W. R. de França, M. Navarro, É. Léonel, M. Durandetti, and J.-Y. Nédélec, "Electrochemical Homocoupling of 2-Bromomethylpyridines Catalyzed by Nickel Complexes," *J. Org. Chem.*, vol. 67, no. 6, pp. 1838–1842, Mar. 2002.
- [48] K. Yvon and G. Renaudin, "Encyclopedia of Inorganic Chemistry," pp. 1814–1846, 2005.
- [49] K. R. Seddon, Elaine A.; Seddon, *The chemistry of Ruthenium*. 1984.
- [50] J. D. Knoll and C. Turro, "Control and utilization of ruthenium and rhodium metal complex excited states for photoactivated cancer therapy," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 282–283, pp. 110–126, Jan. 2015.
- [51] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, and A. von Zelewsky, "Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 84, pp. 85–277, Mar. 1988.
- [52] H. E. Toma, J. a. Bonacin, S. H. Toma, J. N. Freitas, and a. F. Nogueira, "On the behavior of the carboxyphenylterpyridine(8-quinolinolate) thiocyanatoruthenium(II) complex as a new black dye in TiO₂ solar cells modified with carboxymethyl-beta-cyclodextrin," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 36, pp. 35–38, 2013.
- [53] C.-C. Chou, P.-H. Chen, F.-C. Hu, Y. Chi, S.-T. Ho, J.-J. Kai, S.-H. Liu, and P.-T. Chou, "Structural tuning of ancillary chelate in tri-carboxyterpyridine Ru(ii) sensitizers for dye sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, p. 5418, 2014.
- [54] B. D. Koivisto, K. C. D. Robson, and C. P. Berlinguette, "Systematic manipulation of the light-harvesting properties for tridentate cyclometalated ruthenium(LI) Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 16, pp. 9644–9652, 2009.
- [55] P. a Anderson, G. F. Strouse, J. a Treadway, F. R. Keene, and T. J. Meyer, "Black MLCT Absorbers," *Inorg. Chem.*, vol. 33, no. 8, pp. 3863–3864, 1994.
- [56] A. O. Adeloye and P. A. Ajibade, "A High Molar Extinction Coefficient Ru(II) Complex Functionalized with cis -Dithiocyanato-bis-(9-anthracenyl-10-(2-methyl-2-butenic acid)-1,10-phenanthroline): Potential Sensitizer for Stable Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Spectrosc.*, vol. 2014, pp. 1–10, 2014.
- [57] G. H. Rao, A. Venkateswararao, L. Giribabu, L. Han, I. Bedja, R. K. Gupta, A. Islam, and S. P. Singh, "Near-infrared squaraine co-sensitizer for high-efficiency dye-sensitized solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 21, pp. 14279–14285, 2016.
- [58] J. Dehaut, J. Husson, L. Guyard, F. Oswald, and D. Martineau, "A simple access to 'Black-Dye' analogs with good efficiencies in dye-sensitized solar cells," *Renew. Energy*, vol. 66, pp. 588–595, 2014.
- [59] H. T. Nguyen, H. M. Ta, and T. Lund, "Thermal thiocyanate ligand substitution kinetics of the solar cell dye N719 by acetonitrile, 3-methoxypropionitrile, and 4-tert-butylpyridine," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 20, pp. 1934–1942, Dec. 2007.
- [60] A. Bourouina, M. Rekhis, and M. Trari, "DFT/TD-DFT study of ruthenium bipyridyl-based dyes with a chalcogen donor (X = S, Se, Te), for application as dye-sensitized solar cells," *Polyhedron*, vol. 127, pp. 217–224, May 2017.
- [61] K. L. McCall, J. R. Jennings, H. Wang, A. Morandeira, L. M. Peter, J. R. Durrant, L. J. Yellowlees, J. D. Woollins, and N. Robertson, "Novel ruthenium bipyridyl dyes with S-donor ligands and their application in dye-sensitized solar

- cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 202, no. 2–3, pp. 196–204, 2009.
- [62] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, and H. Arakawa, "Sensitization of nanocrystalline TiO₂ film by ruthenium(II) diimine dithiolate complexes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 135–141, Nov. 2001.
- [63] R. R. Guimaraes, A. L. a Parussulo, H. E. Toma, and K. Araki, "New tunable ruthenium complex dyes for TiO₂ solar cells," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 404, pp. 23–28, 2013.
- [64] J. Husson, J. Dehaut, and L. Guyard, "Preparation of carboxylate derivatives of terpyridine via the furan pathway," *Nat. Protoc.*, vol. 9, no. 1, pp. 21–26, Dec. 2013.
- [65] M. W. Cooke, P. Tremblay, and G. S. Hanan, "Carboxy-derived (tpy)₂Ru²⁺ complexes as sub-units in supramolecular architectures: The solubilized ligand 4'-(4-carboxyphenyl)-4,4"-di-(tert-butyl)tpy and its homoleptic Ru(II) complex," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 361, no. 8, pp. 2259–2269, Jun. 2008.
- [66] M. Ishihara, "New Pyridine Derivatives and Basic Components in Spearmint Oil," *J. Agric. Food Chem.*, no. 5, pp. 1647–1655, 1992.
- [67] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, and M. Grätzel, "Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato–ruthenium complex," *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 18, pp. 1705–1706, 1997.
- [68] D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, B. D. Koivisto, M. a. Henderson, and C. P. Berlinguette, "Insight into Water Oxidation by Mononuclear Polypyridyl Ru Catalysts," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 5, pp. 2202–2209, Mar. 2010.
- [69] a F. Zaban S Sprague, J Gregg, BA, "pH-dependent redox potential induced in a sensitizing dye by adsorption onto TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 96, p. 57, 1997.
- [70] G. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had, "Gaussian 09 Revision D.01." 2009.
- [71] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, and J. A. Pople, "Self consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization type basis set for second row elements," *J. Chem. Phys.*, vol. 77, no. 7, pp. 3654–3665, Oct. 1982.
- [72] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 724–728, Jan. 1971.
- [73] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, "6-31G * basis set for atoms K through Zn," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 4, pp. 1223–1229, Jul. 1998.
- [74] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 5, pp. 2257–2261, Mar. 1972.
- [75] P. C. Hariharan and J. A. Pople, "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies," *Theor. Chim. Acta*, vol. 28, no. 3,

- pp. 213–222, 1973.
- [76] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, “Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements,” *Theor. Chim. Acta*, vol. 77, no. 2, pp. 123–141, 1990.
 - [77] T. W. G. Solomons and Craig B. Fryhle, *Química Orgânica*, 10th ed. Rio de Janeiro, 2012.
 - [78] C. Brevard and P. Granger, “Ruthenium NMR spectroscopy: a promising structural and analytical tool. General trends and applicability to organometallic and inorganic chemistry,” *Inorg. Chem.*, vol. 22, no. 3, pp. 532–535, Feb. 1983.
 - [79] W. Fang, Z. Sun, and T. Tu, “Novel Supramolecular Thixotropic Metallohydrogels Consisting of Rare Metal–Organic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Mechanism of Aggregation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 47, pp. 25185–25194, Nov. 2013.
 - [80] S. Kawata and I. Ando, “Control of Isomerization of Pyridine thiol - Ruthenium Complexes via External Stimuli and Factors Affecting Isomerization Behavior,” *Bull. Chem. Soc. Jpn*, vol. 68, no. 1, pp. 61–68, 2012.
 - [81] D. Grasseschi and H. E. Toma, “The SERS effect in coordination chemistry,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 333, pp. 108–131, Feb. 2017.
 - [82] D. Grasseschi, A. L. A. Parussulo, V. M. Zamarion, R. R. Guimarães, K. Araki, and H. E. Toma, “SERS studies of isolated and agglomerated gold nanoparticles functionalized with a dicarboxybipyridine-trimercaptotriazine-ruthenium dye,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, no. 9, pp. 758–763, Sep. 2014.
 - [83] P. W. Hansen and P. W. Jensen, “Vibrational studies on bis-terpyridine-ruthenium(II) complexes,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 50, no. 1, pp. 169–183, Jan. 1994.
 - [84] A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, and P. Falaras, “Raman Resonance Effect in a Monolayer of Polypyridyl Ruthenium(II) Complex Adsorbed on Nanocrystalline TiO₂ via Phosphonated Terpyridyl Ligands,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 44, pp. 9569–9575, 1999.
 - [85] A. L. Parussulo, “Conceitos Supramoleculares e Morfologia Interfacial em Células Solares de TiO₂,” Universidade de São Paulo, 2013.
 - [86] S. Hu and D. C. Neckers, “Photochemical reactions of mercapto/amino substituted alkyl phenylglyoxylates induced by intramolecular electron transfer,” *Tetrahedron*, vol. 53, no. 8, pp. 2751–2766, Feb. 1997.
 - [87] C. Turro, S. H. Bossmann, Y. Jenkins, J. K. Barton, and N. J. Turro, “Proton Transfer Quenching of the MLCT Excited State of Ru(phen)₂dppz²⁺ in Homogeneous Solution and Bound to DNA,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 35, pp. 9026–9032, Sep. 1995.
 - [88] P. A. LAY and W. H. F. SASSE, “Proton Transfer in the Excited State of Carboxylic Acid Derivatives of Tris(2,2' -bipyridine-N,N')ruthenium(II),” *Chem. Informationsd.*, vol. 16, no. 16, Apr. 1985.
 - [89] J. Amador-Hernández, A. Rojas-Hernández, E. M. Colunga-Urbina, I. M. D. L. Garza-Rodríguez, M. Velázquez-Manzanares, and L. F. Medina-Vallejo, “New chemometric strategies in the spectrophotometric determination of pK_a,” *Eur. J. Inorg.*, vol. 1, pp. 1–5, 2014.
 - [90] B. A. Fernandes Previdello, F. R. De Carvalho, A. L. Tessaro, V. R. De Souza, and N. Hioka, “O pK_a de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais,” *Quim. Nova*, vol. 29, no. 3, pp. 600–606, 2006.

- [91] L. E. V. Salgado and C. Vargas-Hernandez, "Spectrophotometric Determination of the pKa, Isosbestic Point and Equation of Absorbance vs. pH for a Universal pH Indicator," *Am. J. Anal. Chem.*, no. December, pp. 1290–1301, 2014.
- [92] A. Vogel, *Análise Química Quantitativa*, 6th ed. Rio de Janeiro, 2002.
- [93] Wilfred L.F. Armarego and Christina Li Lin Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th ed. 2009.
- [94] J. C. J. and Alexander M. W. Cargill Thompson, Michael C. C. Smailes and M. D. Ward, "Ruthenium tris-(bipyridyl) complexes with pendant protonatable and deprotonatable moieties: pH sensitivity of electronic spectral and luminescence properties," *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, vol. 1, pp. 737–743, 1974.
- [95] S. I. Gorelsky and A. B. P. Lever, "Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods," *J. Organomet. Chem.*, vol. 635, no. 1–2, pp. 187–196, Oct. 2001.
- [96] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, p. 702, Sep. 1983.
- [97] R. S. Nicholson and I. Shain, "Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems," *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 4, pp. 706–723, 1964.
- [98] I. H. Kuwabara, F. C. M. Comninou, V. L. Pardini, H. Viertler, and H. E. Toma, "Spectroelectrochemistry and electrocatalytic activity of the bis(2,6-diacetyl-furfuryliminepyridine)iron(II) complex," *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 16, pp. 2401–2406, Nov. 1994.
- [99] A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, L. H. Rees, and M. D. Ward, "Syntheses, crystal structures, and electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium complexes of the N,S-bidentate ligand 2-(2-pyridyl)benzenethiol," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 5, pp. 721–726, 1997.
- [100] A. M. Bond, "Voltammetric Determination of the Reversible Redox Potential for the Oxidation of the Highly Surface Active Polypyridyl Ruthenium Photovoltaic Sensitizer cis-Ru(II)(dcbpy)₂(NCS)₂," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 2, p. 648, 1999.
- [101] M. A. Maestri N Balzani, V Constable, Ec Thompson, Amwc, "Complexes of the Ruthenium(II)-2,2',6',2"-Terpyridine Family - Effect of Electron-Accepting and Electron-Donating Substituents on the Photophysical and Electrochemical Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. li, p. 2767, 1995.
- [102] B. Pashaei, H. Shahroosvand, M. Graetzel, and M. K. Nazeeruddin, "Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 16, pp. 9485–9564, 2016.
- [103] E. A. Katlenok, S. N. Smirnov, A. Y. Ivanov, S. V. Makarenko, and K. P. Balashev, "Effect of the donor–acceptor properties of ligands on the spectroscopic and electrochemical properties of mixed-ligand complexes of Pt(II) and Ir(III) with cyclometalated 2-phenylbenzothiazole," *Opt. Spectrosc.*, vol. 122, no. 3, pp. 426–434, Mar. 2017.
- [104] A. V. Müller, M. R. Gonçalves, L. D. Ramos, A. S. Polo, and K. Frin, "The importance of the 3MLCT excited state of Ru(II), Re(I) and Ir(III) compounds on development of photosensors, oleds and CO₂ photoreduction," *Quim. Nova*, Sep. 2016.

- [105] J. N. Ribeiro, R. A. Jorge, A. R. da Silva, A. V. Flores, L. M. Ronchi, and A. C. Tedesco, "Avaliação da atividade fotodinâmica de porfirinas para uso em terapia fotodinâmica através da fotoxidação de triptofano," *Eclética Química*, vol. 32, no. 1, pp. 7–14, 2007.
- [106] N. Zabarska, A. Stumper, and S. Rau, "CuAAC click reactions for the design of multifunctional luminescent ruthenium complexes," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 6, pp. 2338–2351, 2016.
- [107] D. B. Min and J. M. Boff, "Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 1, no. 2, pp. 58–72, Jul. 2002.
- [108] C. S. Foote, "Type I and Type II Mechanisms of Photodynamic Action," 1987, pp. 22–38.
- [109] S. M. Bonesi, S. Crespi, D. Merli, I. Manet, and A. Albini, "Direct Irradiation of Aryl Sulfides: Homolytic Fragmentation and Sensitized S-Oxidation," *J. Org. Chem.*, p. acs.joc.7b01518, 2017.
- [110] M. Oba, Y. Okada, M. Endo, K. Tanaka, K. Nishiyama, S. Shimada, and W. Ando, "Formation of Diaryl Telluroxides and Tellurones by Photosensitized Oxygenation of Diaryl Tellurides," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 22, pp. 10680–10686, Nov. 2010.
- [111] T. Nevesely, E. Svobodová, J. Chudoba, M. Sikorski, and R. Cibulka, "Efficient Metal-Free Aerobic Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides Mediated by a Vitamin B 2 Derivative and Visible Light," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 358, no. 10, pp. 1654–1663, May 2016.
- [112] A.-C. Laemmel, J.-P. Collin, and J.-P. Sauvage, "Efficient and Selective Photochemical Labilization of a Given Bidentate Ligand in Mixed Ruthenium(II) Complexes of the Ru(phen)2L2+ and Ru(bipy)2L2+ Family (L = Sterically Hindering Chelate)," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1999, no. 3, pp. 383–386, 1999.
- [113] J. D. Knoll, B. A. Albani, and C. Turro, "New Ru(II) Complexes for Dual Photoreactivity: Ligand Exchange and $^1\text{O}_2$ Generation," *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, no. 8, pp. 2280–2287, 2015.
- [114] G. Sathyaraj, M. Kiruthika, T. Weyhermüller, and B. U. Nair, "Ruthenium(II) $\{3+2+1\}$ mixed ligand complexes: substituent effect on photolability, photooxidation of bases, photocytotoxicity and photonuclease activity," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 27, pp. 8460–8471, 2012.
- [115] C. E. Welby, G. K. Armitage, H. Bartley, A. Sinopoli, B. S. Uppal, and P. I. P. Elliott, "Photochemical ligand ejection from non-sterically promoted Ru(II)bis(diimine) 4,4'-bi-1,2,3-triazolyl complexes," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 13, no. 5, pp. 735–738, 2014.
- [116] S. M. Bonesi, M. Fagnoni, and A. Albini, "Hammett Correlations in the Photosensitized Oxidation of 4-Substituted Thioanisoles," *J. Org. Chem.*, vol. 69, no. 3, pp. 928–935, 2004.
- [117] M. Ciclosi, C. Dinoi, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, E. Manoury, and R. Poli, "Oxidation of Thiophene Derivatives with H₂O₂ in Acetonitrile Catalyzed by [Cp*₂M₂O₅] (M = Mo, W): A Kinetic Study," *Organometallics*, vol. 27, no. 10, pp. 2281–2286, 2008.
- [118] M. J. Root and E. Deutsch, "Synthesis and characterization of (bipyridine)(terpyridine)(chalcogenoether)ruthenium(II) complexes. Kinetics and mechanism of the hydrogen peroxide oxidation of [(bpy)(tpy)RuS(CH₃)₂]²⁺ to [(bpy)(tpy)RuS(O)(CH₃)₂]²⁺. Kinetics of the aquation of [(bpy)(tpy), *Inorg.*

- Chem.*, vol. 24, no. 10, pp. 1464–1471, May 1985.
- [119] R. M. Buonomo, I. Font, M. J. Maguire, J. H. Reibenspies, T. Tuntulani, and M. Y. Darensbourg, "Study of Sulfinato and Sulfenato Complexes Derived from the Oxygenation of Thiolate Sulfur in [1,5-Bis(2-mercapto-2-methylpropyl)-1,5-diazacyclooctanato(2-)]nickel(II)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 3, pp. 963–973, Jan. 1995.
 - [120] D. Zhang, Y. Bin, L. Tallorin, F. Tse, B. Hernandez, E. V. Mathias, T. Stewart, R. Bau, and M. Selke, "Sequential photooxidation of a Pt(II) (diimine)cysteamine complex: Intermolecular oxygen atom transfer versus sulfinato formation," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 4, pp. 1676–1678, 2013.
 - [121] W. B. Connick and H. B. Gray, "Photooxidation of Platinum(II) Diimine Dithiolates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 48, pp. 11620–11627, Dec. 1997.
 - [122] F. Jensen, A. Greer, and E. L. Clennan, "Reaction of Organic Sulfides with Singlet Oxygen. A Revised Mechanism," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 18, pp. 4439–4449, May 1998.
 - [123] E. L. Clennan, D. Wang, H. Zhang, and C. H. Clifton, "Photooxidations of sulfenic acid derivatives 2. A remarkable solvent effect on the reactions of singlet oxygen with disulfides," *Tetrahedron Lett.*, vol. 35, no. 27, pp. 4723–4726, Jul. 1994.
 - [124] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396, May 2009.
 - [125] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 44, p. 6615, 2008.
 - [126] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, "Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 256, no. 4–5, pp. 454–464, Jul. 1996.
 - [127] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, and D. R. Salahub, "Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold," *J. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 11, pp. 4439–4449, Mar. 1998.
 - [128] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 120, no. 1–3, pp. 215–241, May 2008.
 - [129] F. De Angelis, S. Fantacci, and A. Selloni, "Time-dependent density functional theory study of the absorption spectrum of [Ru(4,4'-COOH-2,2'-bpy)₂(NCS)₂] in water solution: influence of the pH," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 389, no. 1–3, pp. 204–208, May 2004.
 - [130] S. Fantacci, F. De Angelis, and A. Selloni, "Absorption Spectrum and Solvatochromism of the [Ru(4,4'-COOH-2,2'-bpy)₂(NCS)₂] Molecular Dye by Time Dependent Density Functional Theory," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 14, pp. 4381–4387, Apr. 2003.
 - [131] N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt, and K. M. Langner, "cclib: A library for

- package-independent computational chemistry algorithms," *J. Comput. Chem.*, vol. 29, no. 5, pp. 839–845, Apr. 2008.
- [132] C. S. Foote and J. W. Peters, "Chemistry of singlet oxygen. XIV. Reactive intermediate in sulfide photooxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 15, pp. 3795–3796, Jul. 1971.
- [133] P. J. Farmer, T. Solouki, D. K. Mills, T. Soma, D. H. Russell, J. H. Reibenspies, and M. Y. Darensbourg, "Isotopic labeling investigation of the oxygenation of nickel-bound thiolates by molecular oxygen," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 12, pp. 4601–4605, 1992.
- [134] M. Selke, "Reactions of Metal Complexes with Singlet Oxygen," in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014, pp. 1–50.
- [135] S. Ng, J. W. Ziller, and P. J. Farmer, "Multiple pathways for the oxygenation of a ruthenium(II) dithiocarbamate complex: S-oxygenation and S-extrusion," *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 26, pp. 8301–8309, 2004.
- [136] M. Bregnhøj, M. Westberg, F. Jensen, and P. R. Ogilby, "Solvent-dependent singlet oxygen lifetimes: temperature effects implicate tunneling and charge-transfer interactions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 33, pp. 22946–22961, 2016.
- [137] D. Bellu, "Physical Quenchers of Singlet Molecular Oxygen," 1979, pp. 105–205.
- [138] H. Saito and Y. Nosaka, "Deactivation of Singlet Oxygen by Titanium Dioxide in Aqueous Solution Studied by Phosphorescence Quenching with Porphyrin Photosensitizers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 42, pp. 24648–24654, Oct. 2014.
- [139] J. Bisquert, "Dilemmas of Dye-Sensitized Solar Cells," *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 9, pp. 1633–1636, Jun. 2011.
- [140] S. R. Raga, E. M. Barea, and F. Fabregat-Santiago, "Analysis of the Origin of Open Circuit Voltage in Dye Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 12, pp. 1629–1634, Jun. 2012.
- [141] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, "Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%," *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 45, no. 25, pp. 638–640, 2006.
- [142] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Stable new sensitizer with improved light harvesting for nanocrystalline dye-sensitized solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 20, pp. 1806–1811, 2004.
- [143] G. Li, Y.-F. Zhou, X.-B. Cao, P. Bao, K.-J. Jiang, Y. Lin, and L.-M. Yang, "Novel TPD-based organic D-pi-A dyes for dye-sensitized solar cells.," *Chem. Commun. (Camb.)*, pp. 2201–2203, 2009.
- [144] G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, and P. Wang, "High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary pi-conjugated spacer.," *Chem. Commun. (Camb.)*, pp. 2198–2200, 2009.
- [145] M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang, N. G. Park, J. S. Hong, and K. J. Kim, "Dependence of TiO₂ film thickness on photocurrent-voltage characteristics of dye-sensitized solar cells," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 25, no. 5, pp. 742–744, 2004.

- [146] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa, "Highly e Efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells," *Sol. Energy Mater.*, vol. 64, pp. 115–134, 2000.
- [147] R. R. Guimarães, "Influência das Interfaces TiO₂/Corante, TiO₂/Eletrólito e Rutilo/Anatase sobre a Eficiência de Fotoconversão das Células de Gratzel," Universidade de São Paulo, 2016.
- [148] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, and M. Grätzel, "Investigation of Sensitizer Adsorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cell," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 34, pp. 8981–8987, Aug. 2003.
- [149] H. Ozawa, M. Awa, T. Ono, and H. Arakawa, "Effects of Dye-Adsorption Solvent on the Performances of the Dye-Sensitized Solar Cells Based on Black Dye," *Chem. - An Asian J.*, vol. 7, no. 1, pp. 156–162, Jan. 2012.
- [150] A. L. a. Parussulo, B. a. Iglesias, H. E. Toma, and K. Araki, "Sevenfold enhancement on porphyrin dye efficiency by coordination of ruthenium polypyridine complexes," *Chem. Commun.*, vol. 48, p. 6939, 2012.
- [151] S. Aghazada, P. Gao, A. Yella, T. Moehl, J. Teuscher, J.-E. Moser, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Unraveling the Dual Character of Sulfur Atoms on Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 40, pp. 26827–26833, Oct. 2016.

9. ANEXOS

9.1 Espectros H-H Cosy

Figura A 1: RMN-Cosy em D₂O/NaOD Complexo [Ru(tctpy)(dmb)(bpy)]²⁺

Figura A 2:RMN-Cosy em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ Complexo $[\text{Ru}(\text{tctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$

Figura A 3: RMN-Cosy em $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ Complexo $[\text{Ru}(\text{mctpy})(\text{dmb})(\text{merc})]^{2+}$

9.2 Estudo de Difração de Raio-X do complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc-O₂)]

Estrutura 1582382 no The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)

Os dados foram coletados em um difractômetro Bruker Venture Metaljet equipado com um dispositivo de N₂ líquido Oxford Cryosystem definido a 100K, usando radiação Ga-K α (λ = 1.34139 Å). Os parâmetros da célula foram determinados a partir de reflexões tiradas de três conjuntos de varredura (104 quadros, 1 ° por quadro) usando o pacote de software APEX3. A redução de dados foi realizada com SAINT, correção de adsorção com SADABS. A estrutura foi resolvida por refinamento de espaço duplo via SHELXT em OLEX2. Um grupo desordenado de moléculas de água de ligação H e uma molécula de solvente acetonitrila podem ser localizados

Figura A 4: Empacotamento cristalino do composto [Ru(mctpy)(dmb)(merc-O₂)] (hidrogênios omitidos para melhor visualização)

Tabela A 1: Dados de difração para o complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc-O₂)]

Identification code	[Ru(mctpy)(dmbpy)(κS-merc-O ₂)], CH ₃ CN
Empirical formula	C ₃₅ H ₂₉ N ₇ O ₄ RuS
Formula weight	744.78
Temperature/K	100
Crystal system	monoclinic
Space group	I2/a
a/Å	19.6869(6)
b/Å	8.9535(3)
c/Å	40.2348(14)
α/°	90
β/°	94.5950(10)
γ/°	90
Volume/Å ³	7069.3(4)
Z	8
ρ _{calc} /cm ³	1.400
μ/mm ⁻¹	3.012
F(000)	3040.0
Crystal size/mm ³	0.17 × 0.13 × 0.1
Radiation	GaKα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	3.834 to 108.184
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 23, -10 ≤ k ≤ 10, -38 ≤ l ≤ 48
Reflections collected	12511
Independent reflections	6036 [R _{int} = 0.0253, R _{sigma} = 0.0349]
Data/restraints/parameters	6036/0/438
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0442, wR ₂ = 0.1154
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0480, wR ₂ = 0.1182
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.61/-1.34

Tabela A 2: Distância de ligação para o complexo [Ru(mctpy)(dmb)(merc-O₂)]

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ru1	S1	2.284(2)	C7	C8	1.383(6)
Ru1	N1	2.099(3)	C8	C9	1.387(5)
Ru1	N2	2.106(3)	C8	C16	1.505(5)
Ru1	N3	2.084(3)	C9	C10	1.381(5)
Ru1	N4	1.957(3)	C10	C11	1.486(5)
Ru1	N5	2.081(3)	C11	C12	1.384(6)
S1	O1	1.481(3)	C12	C13	1.401(6)
S1	O2	1.474(3)	C13	C14	1.391(6)
S1	C1	1.806(4)	C13	C17	1.515(6)
O3	C33	1.257(8)	C14	C15	1.381(6)
O4	C33	1.237(8)	C18	C19	1.399(6)
N1	C6	1.345(5)	C19	C20	1.370(8)
N1	C10	1.362(5)	C20	C21	1.375(7)
N2	C11	1.361(5)	C21	C22	1.382(5)
N2	C15	1.360(5)	C22	C23	1.460(6)
N3	C18	1.342(5)	C23	C24	1.393(6)
N3	C22	1.375(5)	C24	C25	1.395(7)
N4	C23	1.356(5)	C25	C26	1.386(6)
N4	C27	1.357(5)	C25	C33	1.553(6)
N5	C28	1.371(5)	C26	C27	1.393(5)
N5	C32	1.346(5)	C27	C28	1.459(5)
N6	C3	1.335(6)	C28	C29	1.400(5)
N6	C4	1.342(7)	C29	C30	1.366(6)
C1	C2	1.375(6)	C30	C31	1.386(6)
C1	C5	1.393(6)	C31	C32	1.378(5)
C2	C3	1.391(6)	N1S	C1S	1.122(6)
C4	C5	1.386(6)	C1S	C2S	1.458(7)
C6	C7	1.380(5)			

9.3 Espectro de Emissão dos complexos

Figura A 5: Espectro de Emissão dos complexos $[Ru(tctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ em metanol; $[Ru(tmctpy)(dmb)(merc)](PF_6)_2$ em acetona e $[Ru(tctpy)(dmb)(bpy)](PF_6)_2$ em metanol

9.4 Espectros teóricos (ZINDO-S) dos complexos

Tabela A 3: Espectros teóricos (ZINDO-S) dos complexos nas formas protonada, semi-protonada e desprotonada.

[Ru(tctpy)(dmb)(merc)]²⁺	EXP. / nm	ZINDO-S / nm	F.OSCIL.	NATUREZA
Protonado (pH=0,4)	533	578	0,031	Ru→tpy
		482	0,048	Ru→dmb
		446	0,188	Ru→tpy,dmb
		402	0,133	Ru→tpy,dmb
	343	374	0,345	Ru→tpy
		363	0,045	Ru→merc,tpy
		347	0,255	Ru→tpy
		330	0,011	Ru→merc, tpy
Semi-protonado (pH=6)	510	515	0,048	Ru→dmb
		509	0,049	Ru→tpy, merc
		508	0,263	Ru→dmb
		415	0,290	Ru→dmb
		379	0,238	Ru→dmb
		371	0,067	Ru→dmb,tpy,merc
		331	0,227	Ru→tpy
Desprotonado (pH=10,3)	508	533	0,250	Ru→dmb
		475	0,039	Ru→tpy
		423	0,147	Ru→dmb
		400	0,162	Ru→dmb
		391	0,287	Ru→tpy, dmb
		329	0,350	Ru→tpy
[Ru(mctpy)(dmb)(merc)]²⁺	EXP. / nm	ZINDO-S / nm	F.OSCIL.	NATUREZA
Protonado (pH=1)	500	560	0,012	Ru→tpy
		466	0,115	Ru→tpy,dmb
		421	0,149	Ru→dmb
		411	0,099	Ru→dmb
		354	0,150	Ru→merc
		322	0,056	Ru→dmb
Semi-protonado (pH=5,8)	488	590	0,025	Ru→dmb
		481	0,235	Ru→dmb, tpy
		462	0,095	Ru→tpy, merc
		408	0,037	Ru→tpy, merc
		391	0,148	Ru→tpy, merc

		371	0,049	Ru→tpy, merc
		368	0,092	Ru→tpy
		349	0,150	Ru→tpy
	320	345	0,100	Ru→dmb
Desprotonado (pH=10,2)		533	0,028	Ru→tpy
	497	504	0,291	Ru→dmb
	425	401	0,066	Ru→tpy
		392	0,086	Ru→dmb, tpy
		384	0,166	Ru→tpy
		369	0,270	Ru→dmb, tpy
	319	347	0,137	Ru→tpy
		330	0,092	Ru→tpy, dmb
[Ru(tctpy)(dmb)(bpy)]²⁺	EXP. / nm	ZINDO-S / nm	F.OSCIL.	NATUREZA
Protonado (pH=0,5)	526	604	0,026	Ru→tpy
	497	482	0,140	Ru→bpy
		465	0,211	Ru→tpy,bpy
		431	0,202	Ru→dmb
	408	407	0,074	Ru→tpy
		378	0,309	Ru→tpy,dmb
	341	367	0,157	Ru→tpy
Semi-protonado (pH=3,97)	511	587	0,068	Ru→dmb
	489	475	0,032	Ru→ tpy
		462	0,454	Ru→dmb,bpy
		447	0,023	Ru→bpy
	424	432	0,133	Ru→tpy,dmb,bpy
		411	0,067	Ru→tpy, bpy
		388	0,188	Ru→tpy,dmb
	332	365	0,210	Ru→tpy,bpy
Desprotonado (10,16)	510	639	0,023	Ru→dmb
	487	470	0,085	Ru→tpy
		469	0,200	Ru→dmb
	414	433	0,012	Ru→bpy
		402	0,340	Ru→dmb
		389	0,078	Ru→tpy
		380	0,177	Ru→tpy
	333	357	0,181	Ru→dmb

Figura A 6: ¹H – NMR – 400MHz (Acetonitrila – d₃): δ ppm: 10.66 (d, 1H, *J* = 5.7 Hz, H-h); 8.79 (s, 2H, H-A); 8.45 (s, 1H, H-K); 8.35 (dq, 2H, *J* = 8.1, 0.6 x 3 Hz, H-B); 8.31 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-G); 8.22 (s, 1H, H-L); 7.95 (td, *J* = 7.9 x 2, 1.5 Hz, H-C); 7.91 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, H-O); 7.71 (dd, 2H, *J* = 5.5, 0.9 Hz, H-E); 7.37 (ddd, 1H, *J* = 7.7, 5.5, 1.3 Hz, H-D); 6.96 (d, 2H, *J* = 6.7 Hz, H-F); 6.90 (dd, 1H, *J* = 5.8, 1.1 Hz, H-N); 6.83 (d, 1H, *J* = 5.7 Hz, H-I); 2.74 (s, 3H, H-J); 2.34 (s, 3H, H-M).

Súmula Curricular

Dados Pessoais

Maria Rosana Evaristo da Silva

Local e data de Nascimento

São Bento do Uma/PE 18/06/1991

Formação Acadêmica

Graduação em Licenciatura Em Química.

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, Brasil.

Título: Experimentação e Simulações: Contribuições para o Ensino e Aprendizagem das Reações Redox.

Orientador: Elaine Pavini Cintra.

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

Artigos Publicados

SILVA, M. R. E.; CINTRA, E. P. . Experimentação e Simulações: Contribuições para o Ensino e Aprendizagem das Reações Redox. Enseñanza de las Ciencias **JCR**, v. Extra, p. 1153-1159, 2013.

Prêmios

2013 - Prêmio Lavoisier, CRQ-IV

Participação em Eventos e Congressos

1. 100th Canadian Chemistry Conference and Exhibition. Synthesis and Characterization of Ruthenium Polypyridil Complexes for Dye Sensitized Solar Cells. 2017. (Congresso).

2. Supramolecular Canada-France Conference. Ruthenium polypyridyl complexes based on terpyridine ligands: synthesis, characterization and application in dye Sensitized Solar cells. 2017. (Simpósio).
3. 24º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP. 2016. (Simpósio).
4. IV Semana da Química. Produção de Vídeos: uma estratégia de ensino na disciplina de química. 2014. (Outra).
5. Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química. 2011. (Encontro).
6. Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP. A Produção de Vídeos No Ensino de Química. 2011. (Congresso).
7. II ENCONTRO DO PROJETO DE INICIAÇÃO À DOCÊNCIA DO IFSP PIBID/ CAPES. O Uso de animações e Simulações no ensino de Química. 2011. (Encontro).
8. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de química. O uso de animações e simulações como ferramentas de ensino na disciplina de química. 2011. (Congresso).
9. Encontro Paulista de Pesquisa em Ensino de Química. Utilizando a Pesquisa-Ação para ensinar química Nuclear no Ensino Médio. 2009. (Encontro).

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5947734881558813>