

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

INSTITUTO DE QUIMICA – IQ

Programa de Pós-Graduação em Química

WILMMER ALEXANDER ARCOS ROSERO

**COMPLEXOS DE RUTÊNIO SUPRAMOLECULARES DO
TIPO METAL-ORGÂNICO E SUA APLICAÇÃO EM
FOTOELETROQUIMICA**

Versão corrigida do manuscrito defendido

São Paulo

Data do Depósito na SPG:10/05/2018

WILMMER ALEXANDER ARCOS ROSERO

**COMPLEXOS DE RUTÊNIO SUPRAMOLECULARES DO
TIPO METAL-ORGÂNICO E SUA APLICAÇÃO EM
FOTOELETROQUIMICA**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo
Para obtenção do Título de Mestre em
Ciências Químicas

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo 2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

A675c Arcos Rosero, Wilmmmer Alexander
 COMPLEXOS DE RUTÊNIO SUPRAMOLECULARES DO TIPO
METAL-ORGÂNICO E SUA APLICAÇÃO EM FOTOELETROQUIMICA
/ Wilmmmer Alexander Arcos Rosero. - São Paulo, 2018.
 116 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Araki, Koiti

1. células solares. 2. complexos . 3. rutenio.
I. T. II. Araki, Koiti , orientador.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Complexos de rutênio supramoleculares do tipo metal-orgânico e sua aplicação em fotoeletroquímica"

WILMMER ALEXANDER ARCOS ROSERO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Koiti Araki
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Marcos Makoto Toyama
CUFEISM

Prof. Dr. Wendel Andrade Alves
UFABC

SÃO PAULO
29 de maio de 2018

1. Introdução

1.1. Consumo energético e energias renováveis

A humanidade vem presenciando um desenvolvimento sem paralelo em toda a sua história principalmente a partir do início do século XX, que vem pressionando os recursos naturais e o meio ambiente. De fato, a melhora nas condições de vida tem sido possível graças ao desenvolvimento tecnológico e o uso intensivo de produtos e processos que demandam energia. Assim, como resolver o problema da demanda crescente de energia causado pelo aumento da população mundial e mudança do estilo de vida¹ é um dos maiores desafios enfrentados atualmente a nível mundial.

Até hoje, muitos recursos têm sido usados para mitigar a demanda mundial de energia. Nota-se na figura 1, onde são mostrados os recursos usados para gerar energia elétrica, que a demanda é suprida principalmente pelos combustíveis fósseis e pela energia nuclear. De fato, aproximadamente 77,9 % da eletricidade é gerada por combustíveis fósseis e recursos nucleares, os quais são custosos e provocam contaminação do meio ambiente, particularmente através da geração de CO₂. Atualmente, apenas 0,7% da energia elétrica é gerada por dispositivos fotovoltaicos menos poluentes.²

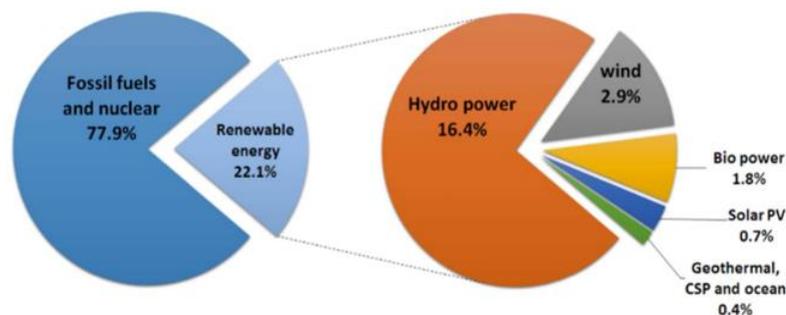


Figura 1. Distribuição da produção global de energia elétrica em 2016, por fontes renováveis de energia, e a partir de combustíveis fósseis e energia nuclear.

Por isso, muitos esforços têm sido dispendidos visando aumentar a participação de dispositivos fotovoltaicos na matriz energética (figura 1), tendo-se em vista o fato da energia

solar ser uma fonte alternativa abundante e ecologicamente sustentável. O incremento na percentagem de energia solar FV produzida por ano depende do avanço da tecnologia de fabricação desses dispositivos, continuamente aumentando a eficiência e diminuindo os custos de produção. Esses dois fatores são fundamentais para aumentar a competitividade dos dispositivos FV em relação as outras fontes/tecnologias disponíveis para geração de energia, e assim atingir um maior número de usuários.

1.2. Energia fotovoltaica solar: da ideia até a criação

O efeito FV foi observado pela primeira vez por Edmond Becquerel em 1839, mas o primeiro estudo foi realizado por William Adams et al. somente em 1876, e o primeiro dispositivo fotovoltaico foi construído por Charles Fritts, que usou junções formadas por um filme de selênio com uma fina camada de ouro. Nos anos seguintes, foram utilizadas diferentes abordagens para melhorar a eficiência e a estabilidade dos dispositivos. Sendo assim, a história moderna dos dispositivos fotovoltaicos para conversão de energia solar em eletricidade se inicia em 1954, quando Daryl Chapin et al. criaram o primeiro dispositivo baseado em silício. Nesse dispositivo os pesquisadores exploraram pela primeira vez os princípios das junções p-n de semicondutores de estado sólido, alcançando uma eficiência inicial de 6%, que foi elevada para mais de 25% nos dispositivos atuais.³

A tecnologia FV comercialmente disponível atualmente, está baseada em materiais inorgânicos, os quais requerem altos custos e um alto consumo de energia na sua fabricação. Além disso, alguns dos materiais usados como o CdTe, são tóxicos e são pouco abundantes na natureza.

Frente a isso, surgem como alternativa os dispositivos orgânicos, embora suas eficiências ainda estejam em processo de desenvolvimento e abaixo das eficiências obtidas pelos dispositivos baseados puramente em tecnologias fotovoltaicas inorgânicas. Os dispositivos orgânicos usam um doador e um receptor de elétrons, os quais formam uma heterojunção, que favorece a separação do éxciton em dois portadores de carga, que são então transportados para os eletrodos pelos mesmos materiais orgânicos usados para a geração dos excitons. Assim, um bom material para um dispositivo orgânico precisa apresentar duas propriedades fundamentais: a) ser um bom coletor de luz e b) um bom transportador dos

portadores de carga. Todavia, estes são requisitos difíceis de satisfazer usando apenas materiais orgânicos. Uma solução são as chamadas células solares sensibilizadas por corante, ou Dye-sensitized solar cells, nas quais os dois requisitos necessários para o funcionamento das células orgânicas são separados. As cargas são geradas na interface semicondutor-corante e o transporte das mesmas é feito pelo semicondutor e o eletrólito. Dessa forma, as propriedades espectrais, ou seja de absorção da luz solar e separação de cargas, podem ser otimizadas por modificação do corante somente, enquanto as propriedades de transporte de carga podem ser melhoradas pela otimização do semicondutor e a composição do eletrólito.⁴

1.3. Células solares sensibilizadas por corante (dye sensitized solar cells, DSSCs)

O processo natural denominada fotossíntese foi a inspiração para a proposição de uma das atuais formas de aproveitamento da energia solar. Assim, foram empregadas moléculas sensibilizadoras associadas às interfaces semicondutoras, gerando as células solares sensibilizadas por corante (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs). Tais células têm sido pesquisadas há vários anos com a expectativa de proporcionar uma alternativa eficiente e econômica frente à demanda energética.

Sendo assim, o início dos 90's foram marcados pelo surgimento e desenvolvimento bem sucedido da primeira célula solar competitiva, a qual explorou os princípios e materiais que diferiam daquela até então empregada baseada na física de semicondutores de estado sólido tradicional. O professor Michael Grätzel et al.⁵ desenharam uma célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (DSCs, figura 2), usando uma estratégia completamente diferente daquela baseada nos princípios das células de estado sólido clássicas. A proposta consiste no uso da morfologia mesoscópica de uma rede interpenetrante de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) para adsorver uma monocamada de moléculas de corante sensibilizador.³ O uso de nanopartículas de TiO_2 aumentou em três ordens de grandeza a área superficial, o que elevou a quantidade de corante adsorvido e resolveu o problema crônico de sua baixa concentração responsável pelas baixas eficiências dos dispositivos sensibilizados anteriores.

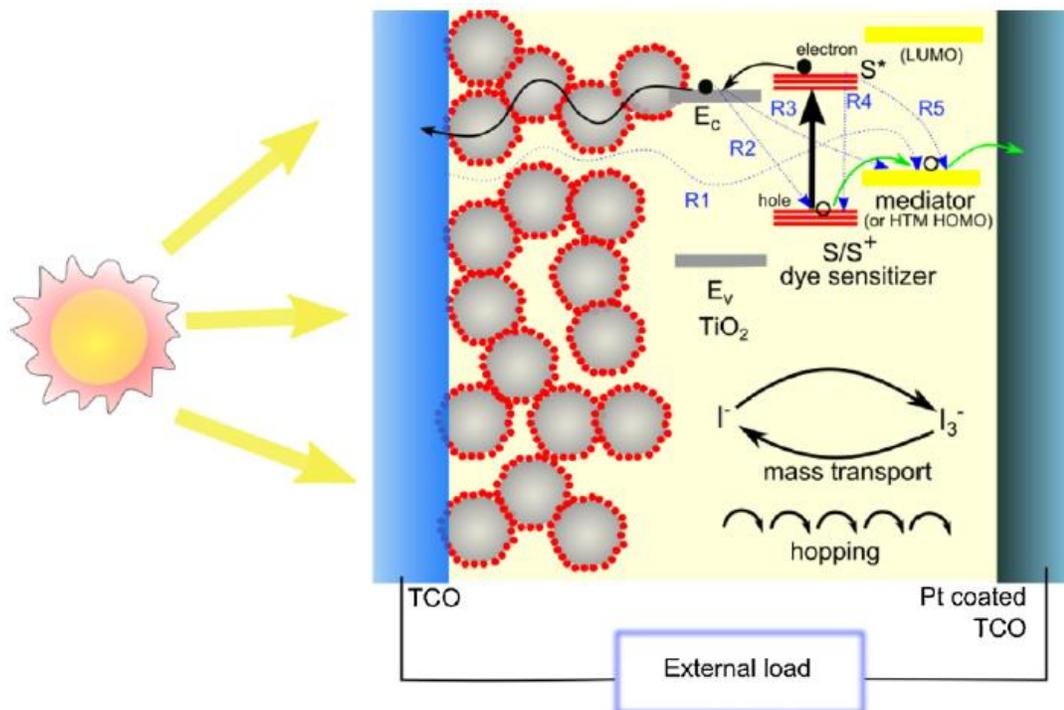


Figura 2. Estrutura de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC) mostrando os processos de transferência de carga.

O coração de uma DSSC é uma camada mesoporosa de nanopartículas de TiO_2 (anatase), as quais foram sinterizadas formando pescoços entre as partículas de modo a conferir estabilidade mecânica e permitir a condução de elétrons. ^{6,7} Ancorada na superfície nanocrystalina encontra-se uma monocamada de corante de transferência de carga, que ao ser excitado injeta elétrons na banda de condução do TiO_2 , sendo o corante oxidado (seta 2, figura 3) regenerado pelo eletrólito (I_3^-/I^-). Esse processo equivale a recaptura do elétron que foi injetado na banda de condução no processo anterior. O iodeto é regenerado, por sua vez, pela redução do triiodeto no contra-eletrodo, assim fechando o circuito. ⁸

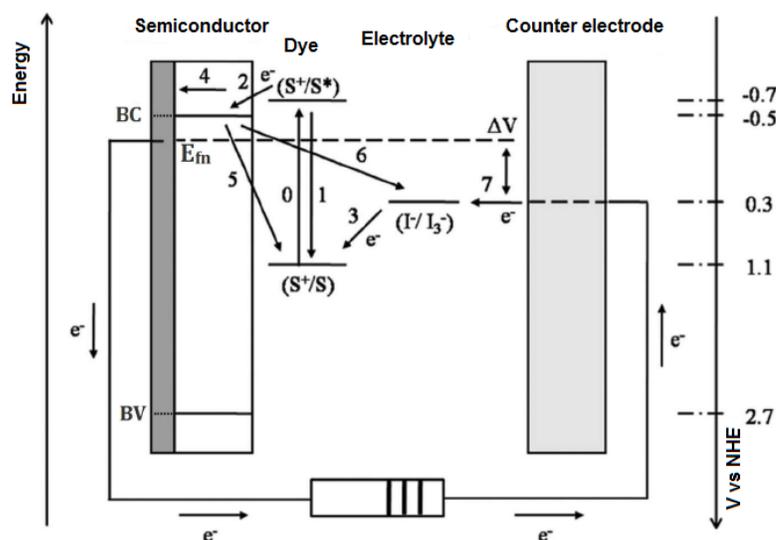


Figura 3. Esquema de níveis de energia de uma DSSC.

“A voltagem gerada sob iluminação corresponde à diferença entre o nível de Fermi do elétron no sólido e o potencial redox do eletrólito”.

Em resumo, as reações envolvidas numa DSSC sob iluminação são as seguintes:



Além das reações anteriores, acontecem algumas reações indesejáveis, que resultam numa perda da eficiência da célula fotoeletroquímica. As chamadas reações de recombinação são as seguintes:



Assim, a eficiência total da DSSC vai depender da otimização e compatibilidade de cada um dos constituintes, particularmente da camada de semiconductor e das respostas espectrais do corante.⁴ Além disso, a complexidade química do dispositivo deve ser entendida e dominada para melhorar a capacidade de identificar e predizer que materiais são os mais adequados baseados em relações estrutura/função otimizadas.

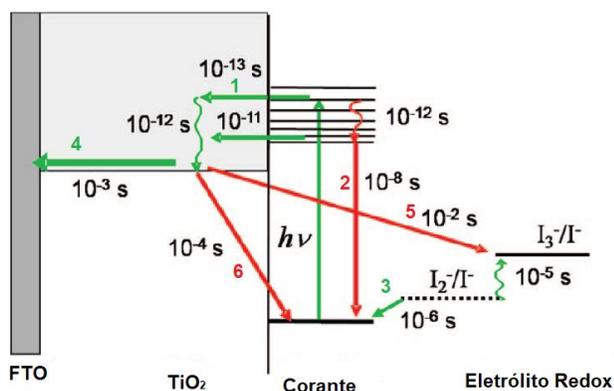


Figura 4. Esquema das constantes de tempo típicas sob condições de trabalho numa célula solar sensibilizada por um corante de rutênio, com iodeto/triiodeto como eletrólito. Os processos de recombinação estão marcados em vermelho.

No estudo das DSSC's, a análise dos processos cinéticos é crucial para o entendimento do que acontece nas interfaces. Na figura 4, é possível ver a velocidade do processo de injeção de elétrons do complexo de Ru para a BC do TiO_2 (seta 1 verde), o qual surpreende pela sua magnitude comparável com a do processo de desativação da espécie no estado excitado ao estado fundamental (seta 2 vermelha).⁹ Uma vez injetado o elétron na BC (banda de condução), são necessárias mais três etapas para completar o circuito completo de funcionamento do dispositivo. O elétron pode completar o circuito indo para o contra eletrodo (seta 4 verde), bem como pode recombinar-se com o I_3^-/I^- , ou com o corante oxidado (seta 5 e 6, respectivamente). Considerando-se as magnitudes das constantes de velocidade apresentadas na figura 4, a eficiência dos dispositivos seria muito baixa, pelo fato dos processos de recombinação acontecerem mais rapidamente que os processos de transferência de elétrons para o contra eletrodo. Porém o uso do eletrólito I_3^-/I^- para a regeneração do corante faz com que a velocidade do processo 3 seja 10^2 vezes mais rápida que do processo 6, e 10^4 vezes mais rápida que do processo 5, tornando desprezíveis os processos de recombinação.⁸

A avaliação dos processos anteriores e o desempenho de novos componentes para as DSSC's são feitos usando dois parâmetros principais: o IPCE (incident photon to current efficiency) e a curva I-V. O IPCE é obtido pela medida da fotocorrente gerada a partir da

irradiação da célula solar em comprimentos de onda fixos ao longo do espectro visível, enquanto a curva I-V é obtida pela medida da corrente gerada sob iluminação da célula solar com luz policromática (AM 1.5G) e aplicação de um potencial externo contrário ao fotopotencial gerado. De fato, o IPCE corresponde à densidade de fotocorrente produzida no circuito externo sob iluminação monocromática dividida pelo fluxo de fótons que incidem na célula, segundo a equação 1:

$$IPCE(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e \Phi(\lambda)} \quad (\text{Equação 1})$$

onde “e” corresponde a carga elementar do elétron.

O espectro de irradiação solar em função do comprimento de onda, bem como a corrente máxima em condição de curto circuito (J_{sc}) de uma célula solar que transforma todos os fótons incidentes em corrente elétrica no comprimento de onda de absorção considerado, é mostrado na figura 5. A J_{sc} juntamente com a voltagem de circuito aberto (V_{oc}), o fator de preenchimento ou “Fill Fator” (FF) da célula, e a potência da luz incidente (P_{in}), são os parâmetros usados para calcular a eficiência geral de um dispositivo solar do tipo DSSC, como mostrado na equação 2.

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (\text{Equação 2})$$

O FF é definido pela razão da potência máxima da célula solar (P_{max}) por unidade de área dividida pelo V_{oc} e o J_{sc} podendo assumir valores entre 0 e 1, de acordo com a equação 3.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (\text{Equação 3})$$

A potência máxima é obtida a partir do produto da fotocorrente e da fotovoltagem na tensão em que a potência de saída da célula é máxima.

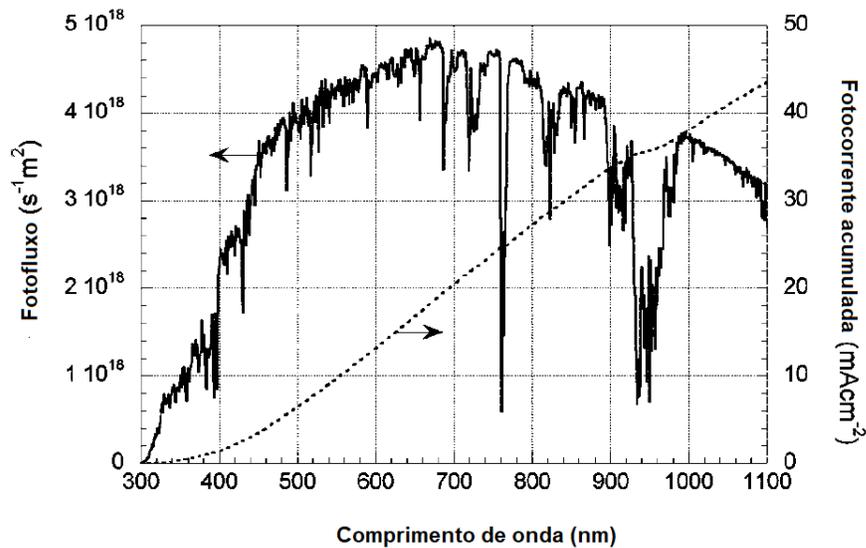


Figura 5. Espectro do fluxo de fótons na condição AM 1.5G, em 10.000 W m^{-2} (ASTM G173-03), e a fotocorrente acumulada estimada para um dispositivo FV ideal.

Baseado nos parâmetros de desempenho dos distintos componentes das células solares, os principais fatores que comumente limitam o rendimento dos dispositivos¹⁰ são:

- Absorção de luz ineficiente pelo corante no infravermelho próximo (idealmente até 800-900 nm) limitando a fotocorrente a 15-20 mA/cm². Com corantes otimizados, um aumento para mais de 23 mA/cm² pode ser factível;
- Fotovoltagem de saída menor que o máximo na junção. Os equipamentos de última geração produzem tensões de circuito aberto de ~750 mV, menor que a média da energia de band-gap dos fótons incidentes absorvidos pelo corante. As junções do tipo *p-n* mostram que a voltagem de circuito aberto do melhor dispositivo tipicamente é 0.4 V menor que do band gap de energia do semiconductor correspondente, sugerindo que a minimização dos processos de recombinação na superfície pode melhorar substancialmente a fotovoltagem do DSSC e assim aumentar as eficiências do dispositivo em até 50%;
- O Fill Fator é limitado geralmente pelas perdas devido à resistência em série, recombinação dependente da intensidade da luz, e corrente no escuro de diodos não ideais.

A relação direta entre os processos cinéticos e os parâmetros fotoeletroquímicos de cada um dos componentes mostra a importância dos últimos no bom desempenho dos dispositivos solares. Haque et al. demonstraram que há uma relação direta entre a cinética de injeção de elétrons pelo corante sensibilizador no estado excitado na banda de condução do semicondutor, e inversa da cinética de recombinação de cargas interfacial,¹¹ evidenciando que os principais processos que comprometem o rendimento das DSSCs acontecem nas interfaces.

O desafio chave para a otimização da eficiência geral dos dispositivos é a correlação direta entre I_{sc} e V_{oc} . Estudos sobre a transferência de elétrons interfaciais levaram à uma melhor compreensão daquela correlação, e fornecem novas rotas para a otimização sistemática dos dispositivos DSSC. Sendo assim, pode-se razoavelmente esperar que os parâmetros de desempenho em conjunto levem à uma eficiência $\eta = 15\%$, possível nos projetos de dispositivos atuais. Todavia, para superar o limite de 15% será necessário o desenvolvimento de novos fotossensibilizadores capazes de absorver na região do visível e também do infravermelho próximo, conjuntamente com a aplicação de estratégias supramoleculares para a diminuição dos processos de recombinações que ocorrem nas interfaces.¹²

1.4. Sensibilizadores Moleculares

Muitos sistemas moleculares foram testados como corantes sensibilizadores das DSSCs⁵, a fim de melhorar a eficiência desse tipo de dispositivos de conversão de energia solar em energia elétrica. Dentre eles pode-se destacar algumas classes de compostos como os complexos polipiridínicos de íons de metais de transição^{13–20}, compostos orgânicos^{21–25} e porfirinas.^{26,27}

Os corantes sensibilizadores desempenham um papel fundamental na geração de pares elétron-buraco. Um sistema adequado para aplicação como fotossensibilizador em dispositivos DSSCs precisa satisfazer aos seguintes requerimentos:²⁸

- Os níveis de energia do sensibilizador devem ser compatíveis com os do óxido semicondutor e com os do eletrólito. O LUMO do corante precisa estar acima do limite superior da banda de condução do semicondutor para a injeção de elétrons. Por sua

vez, o HOMO do corante precisa estar abaixo do potencial redox do eletrólito para possibilitar a regeneração do corante oxidado pelo eletrólito redox;

- Os fotossensibilizadores precisam estar fortemente ancorados na superfície do semicondutor mesoporoso para diminuir a resistência da interface e manter a ligação estável por um longo período de tempo;
- Os elétrons injetados na banda de condução do semicondutor têm de ser rapidamente separados dos buracos no fotossensibilizador oxidado, minimizando a recombinação e, assim, elevando o rendimento quântico de injeção de carga para próximo de 1.
- Os materiais sensibilizadores devem absorver eficientemente fótons desde a região UV até o infravermelho próximo.
- O fotossensibilizador deve ter uma vida útil de cerca de 20 anos, ou seja, equivalente à cerca de 100 milhões de ciclos de absorção/injeção de elétrons/regeneração.

1.5. Corantes Baseados em Complexos Metálicos.

Os corantes moleculares mais populares são complexos metálicos, tais como os complexos polipiridínicos de rutênio (Ru).⁹ O corante N3 revolucionou a área dos dispositivos solares ao promover um significativo incremento na eficiência, principalmente devido à transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT) envolvendo os orbitais $d\pi$ do Ru para o orbital $\pi\pi^*$ do ligante bipyridina, que se encontra diretamente ligado ao TiO_2 . O resultado é uma injeção de carga ultra-rápida onde a densidade de carga positiva que permanece no corante é distribuída sobre o metal e, também, até certo ponto sobre os ligantes NCS^- , afastando-a espacialmente do elétron que agora se encontra no semicondutor. Esse processo de separação de cargas deve ocorrer, idealmente, de tal modo a impedir a recombinação dos elétrons injetados com o corante oxidado catiônico, o principal mecanismo de perda de eficiência do dispositivo (seta vermelha 6, figura 4). No desenvolvimento de novos fotossensibilizadores, o corante N719 foi obtido a partir da troca dos prótons do N3 por cátions tetrabutilamônio. Tal troca alterou a polaridade na interface e deslocou positivamente o limite da banda de condução do TiO_2 , provocando um aumento de V_{oc} nos dispositivos sensibilizados com N719 como corante.²⁸

Embora o desempenho dos corantes N719 e N3 seja excepcional por conta das transições MLCT, sua absorção em comprimentos de onda maiores que 600 nm é baixa. Por isso, visando ampliar o limite de absorção do fotossensibilizador no infravermelho próximo, centenas de outros corantes foram preparados e examinados. Outro fator importante para melhorar as propriedades de absorção de luz é o controle dos níveis HOMO e LUMO. Todavia, o LUMO deve permanecer suficientemente mais alto que o limite da banda de condução do TiO₂ para que a injeção de elétrons seja eficiente, enquanto o HOMO deve permanecer suficientemente abaixo do nível redox do HTM (hole transport material) para que a regeneração do fotossensibilizador oxidado, gerado após a injeção fotoinduzida de elétrons, também seja eficiente. Tendo em vista as considerações acima e o fato dos fótons de maior comprimento de onda terem menor energia, fica evidente que o desenvolvimento de corantes capazes de absorver eficientemente no infravermelho é um desafio, pois a diferença de energia HOMO-LUMO é relativamente pequena.

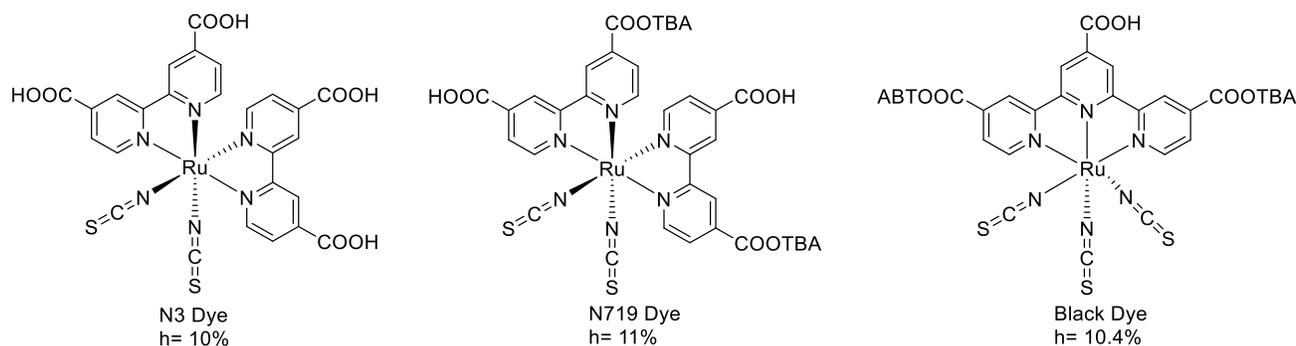


Figura 6. Estruturas dos fotossensibilizadores baseados em complexos de rutênio N3, N719, e Black Dye.

Vários ligantes σ -doadores ou com orbital molecular π^* ocupado de baixa energia têm sido incorporados na estrutura desses corantes a fim de estender o espectro de absorção para a região de infravermelho próximo, pois tende a aumentar a energia do HOMO e diminuir a do LUMO. Dessa forma, pode-se obter transições eletrônicas em comprimentos de onda mais longos. O corante black dye satisfaz a condição de absorção de luz na região do infravermelho.²⁹ Quando os grupos terpiridina e cianeto substituem dois grupos bipyridina, a

diferença de energia entre LUMO e HOMO diminui e, assim chega-se ao limite de absorção de cerca de 900 nm, responsável pelo aumento do J_{sc} para mais de 20 mA/cm².

Os estudos eletroquímicos também evidenciaram que a coordenação de três ligantes tiocianato aumenta a energia do orbital $d\pi$ do rutênio e, concomitantemente, provoca uma diminuição na energia do nível $p\pi^*$ do ligante H₃tcterpy em relação a dcbH₂, assim deslocando a banda MLCT para regiões de menor energia.³⁰ Entretanto, como a absorptividade molar do black dye é menor que do N719, de modo a alcançar valores de coeficiente de coleta similares, são requeridos filmes de TiO₂ mais espessos para, assim, poder fixar uma quantidade suficientemente elevada de moléculas do corante na superfície do fotoanodo.

1.6. Sensibilizadores Supramoleculares

Nas palavras do Prêmio Nobel J.-M. Lehn a química supramolecular é a química das ligações intermoleculares considerando a estrutura e funções da entidade complexa formada pela associação de duas ou mais espécies químicas. Em contraste com a química molecular, a qual é predominantemente baseada em ligações covalentes entre os átomos, a química supramolecular é baseada em interações intermoleculares. Esta abordagem permite criar novas propriedades e funcionalidades que não seriam possíveis com as moléculas isoladas, ou seja, sem interagir umas com as outras.

A configuração de novos sistemas supramoleculares obedece a um design inteligente, pois as posições e orientações das entidades tem que ser adequadas para serem conectadas com grupos apropriados e gerar propriedades sinérgicas. As interações responsáveis pela organização podem variar de forças fracas (Van der Waals, eletrostática e ligação de hidrogênio) a fortes (ligações covalentes), sendo importante manter um pequeno grau de acoplamento eletrônico entre os componentes.

O desenho de novos sensibilizadores supramoleculares está fornecendo caminhos promissores para ajudar a solucionar os principais problemas encontrados nas DSSCs, como por exemplo, aumentar a eficiência de coleta de luz solar pelo corante, estendendo o espectro de absorção para a região do infravermelho próximo. Desta forma, o uso da estratégia supramolecular é uma das principais recomendações para superar o limite previsto de 15% de eficiência.¹⁰

Uma abordagem supramolecular aplicada às DSSCs é a utilização do efeito antena para ampliar a faixa de aproveitamento para todo o espectro solar. O efeito antena é baseado em processos de transferência de energia a partir de cromóforos interconectados, que direcionam toda a energia para um receptor final responsável pela injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor. Na figura 7 são mostrados dois sistemas de fotossensibilizadores antenas conhecidos, (a) ramificados e (b) lineares, nos quais a transferência de energia ocorre em paralelo e linearmente, respectivamente.

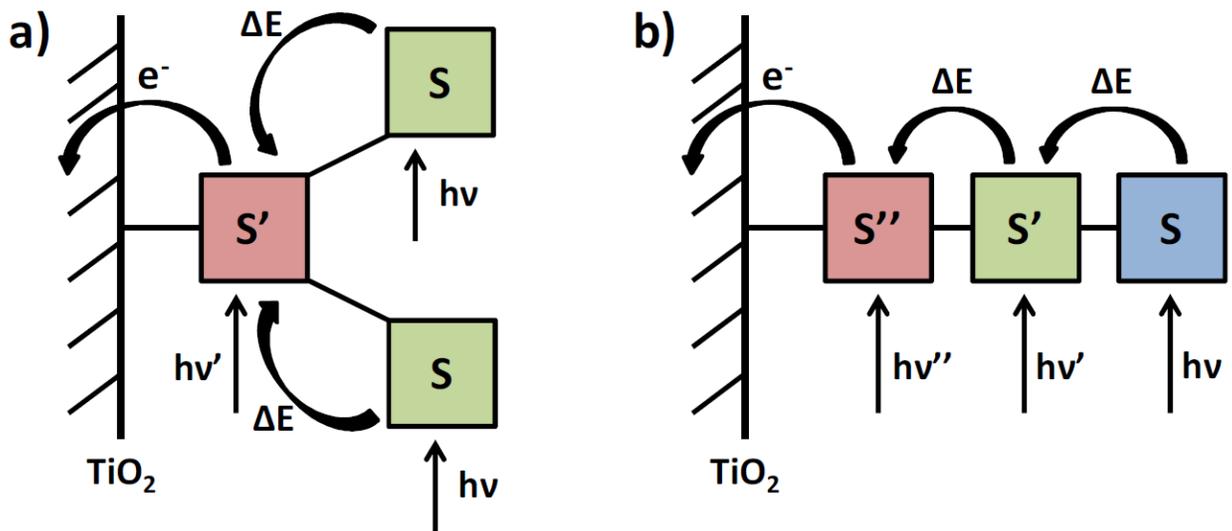


Figura 7. Esquema mostrando os processos fotoinduzidos que ocorrem em sensibilizadores supramoleculares do tipo antena (a) ramificados e (b) lineares ancorados na superfície do TiO_2 .

Para o aproveitamento máximo do efeito antena do corante, são necessários dois requisitos:

- Transferência vetorial de energia para um componente final que está diretamente ligado à superfície do TiO_2 , e
- A espécie ancorada na superfície do TiO_2 quando excitada tem que ser capaz de injetar elétrons na banda de condução do TiO_2 .^{31,32}

1.7. Aspectos Sintéticos

1.7.1. Reação de Vielsmeier-Haack, formilação da TPA.

A aplicação do reagente de Vielsmeier-Haack (VH) (POCl_3/DMF) para a formilação de uma variedade de substratos aromáticos e heteroatômicos é muito bem conhecida.^{33,34,3} A reação é adequada para a realização de reações de formilação de compostos aromáticos ou heterocíclicos ricos em elétrons usando *N,N*-formamida dissubstituída (comumente DMF), como agente acilante na presença de um reagente ativante como o POCl_3 . Assim, esta é geralmente conhecida como reação de formilação de Vielsmeier³⁶. A reação de VH envolve a substituição eletrofílica de um sal de clorometilenoiminio num composto tendo um carbono suficientemente nucleofílico. Estes geralmente possuem alta densidade eletrônica e reagem com o sal produzindo, depois da perda de cloreto de hidrogênio, o correspondente sal de imínio (iminium salts), cuja hidrólise produz os derivados de aldeído desejados.³⁷

Vários cloretos de ácido como por exemplo o POCl_3 (o mais popular), SOCl_2 , fosgênio, cloreto de oxalila e muitos outros, são usados para transformar derivados de formamida em seus correspondentes sais de clorometilenoiminio. Os solventes para a reação de VH inclui DMF (o mais popular), POCl_3 e alcanos clorados como cloreto de metileno, clorofórmio e tetraclorometano. A escolha do solvente e as condições da reação apropriadas são importantes pois os produtos mono, di, tri, etc substituídos podem ser formados.^{33,37}

Substratos como benzeno ou naftaleno não são suficientemente ricos em elétrons para participar da reação VH, embora derivados de benzeno, e naftaleno com substituintes doadores de elétrons (-OMe, -SMe, -NMe₂, etc), reajam formando os derivados de aldeído correspondentes.³⁷

O grupo formila introduzido no substrato é altamente reativo, de modo que a popularidade da reação VH decorre da variedade de transformações sinteticamente úteis que podem ser realizadas posteriormente a partir dos produtos.

A formilação da trifenilamina para a obtenção dos produtos mono, di ou triformilados requer diferentes condições de reação para a obtenção de cada um desses derivados, devido ao aumento progressivo do grau de desativação em função da presença de número crescente de grupos substituintes retiradores eletrônicos, que diminuem a densidade eletrônica dos

anéis aos quais estão ligados.³⁸ Os intermediários imínicos (figura 9) estão mais desativados que os correspondentes produtos hidrolisados, portanto as condições de reação para o produto diformilado têm de ser mais energéticas, com um maior excesso (número de equivalentes) do reagente de VH.^{39,40,41}

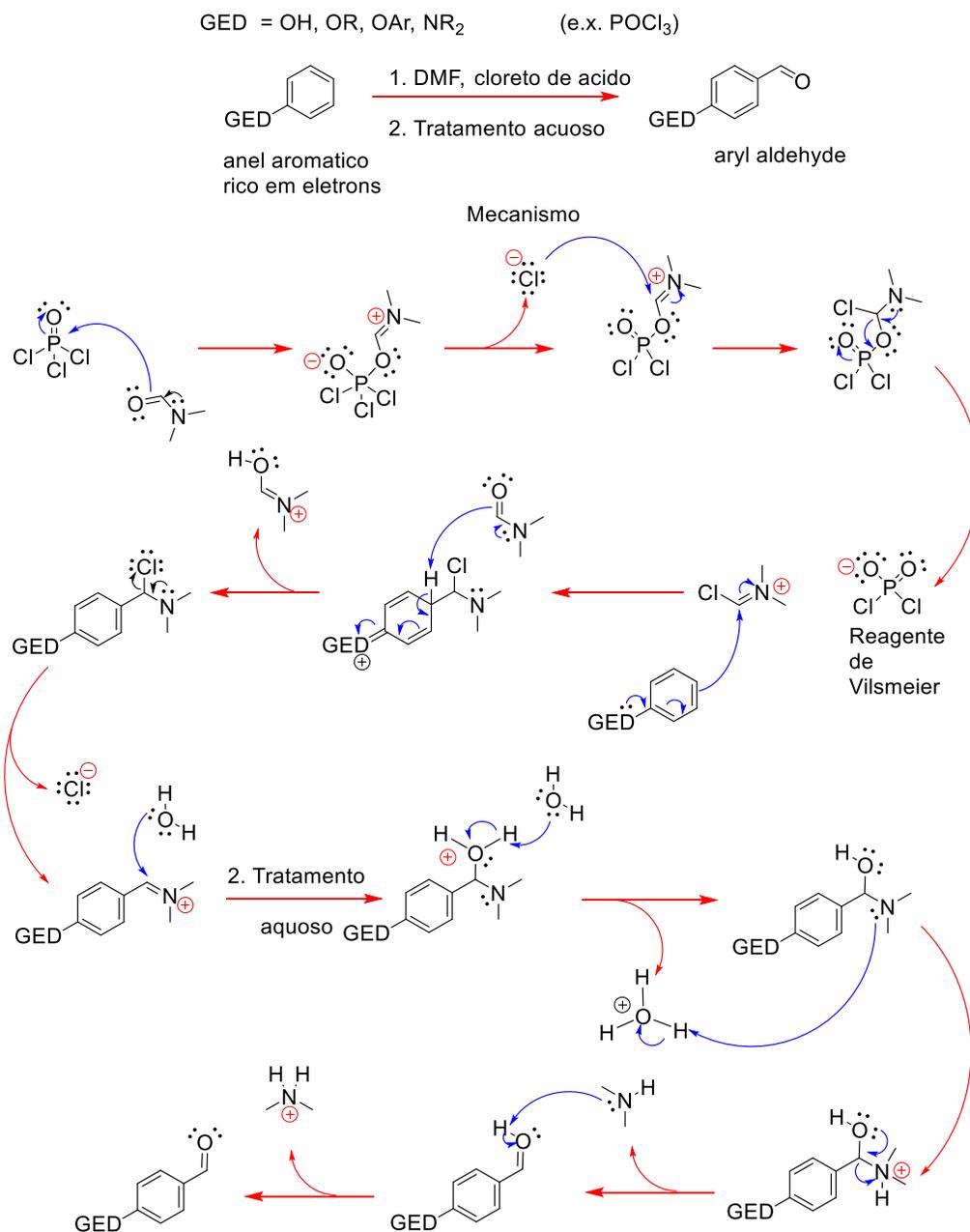


Figura 8. Esquema do mecanismo da reação de Vielsmeier-Haack.³⁴

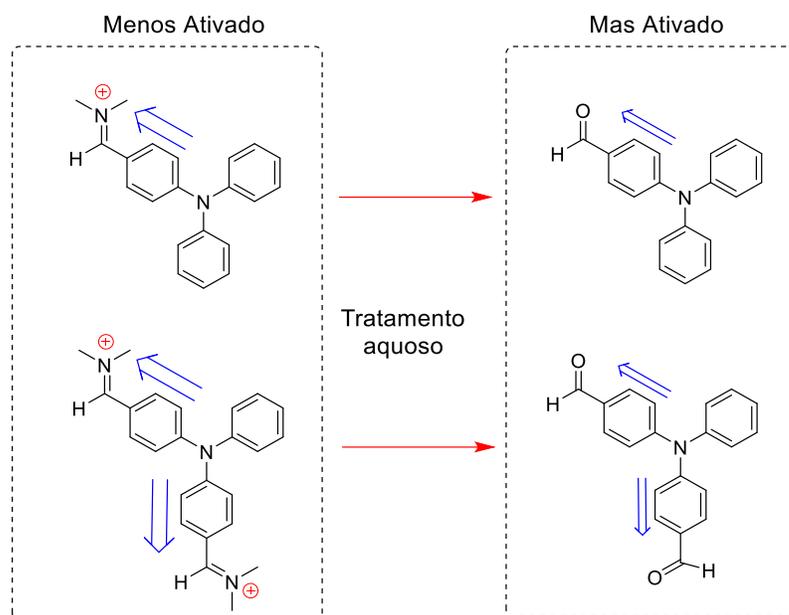


Figura 9. Esquema mostrando a ativação dos intermediários imínicos e dos produtos hidrolisados na reação de Vielsmeier-Haack.

1.7.2. Síntese de terpiridinas

A primeira síntese de terpiridinas (2,2':6',2''-terpiridina, tpy) foi feita por Morgan e Burstall, através do aquecimento de piridina com cloreto de ferro anidro, a temperatura de até 340 °C, numa autoclave (50 atms), por trinta e seis horas. Porém, o rendimento da reação foi baixo.⁴² Na literatura existem basicamente duas rotas sintéticas para a obtenção de terpiridinas (figura 10): (a) a construção do anel central e (b) a utilização da metodologia de acoplamento-cruzado, utilizando Pd(0) ou Pd(II) como catalisador.⁴³

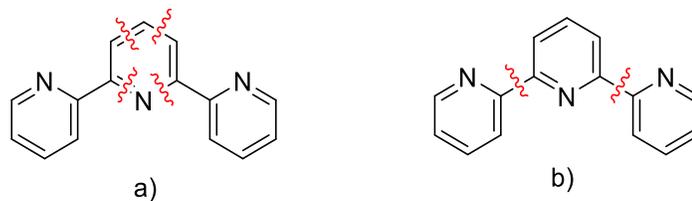


Figura 10. As duas rotas principais para síntese do ligante tpy: a) via construção do anel central e b) via acoplamento-cruzado. As linhas onduladas vermelhas indicam os pontos onde há formação de novas ligações C-C.

A construção do anel central é uma estratégia geral e comum na síntese de terpiridinas 4'-arilsustituídas, conhecidas como terpiridinas de Kröhnke, o qual é de nosso interesse. O acoplamento cruzado, devido à sua versatilidade e eficiência, tem se tornado uma alternativa cada vez mais interessante frente aos processos tradicionais de construção de anel.

As modernas reações de acoplamento cruzado catalisadas por Pd⁰ combinam a eficiência desejada e a simplicidade, com a possibilidade de se controlar as reações de substituição. Dentre elas, os métodos de Suzuki, Negishi e Stille são mais conhecidas e se tornaram as principais rotas de obtenção de terpiridinas devido às seguintes razões:

- i) Princípio de construção universal;
- ii) Obtenção de uma grande variedade de derivados com estruturas diferentes; e
- iii) Funcionalização dirigida para praticamente todas as posições desejadas.⁴³

A versatilidade do acoplamento cruzado pode ser facilmente notada no esquema mostrado na figura 11 na qual o mesmo derivado de terpiridina é obtido a partir de precursores distintos, por duas rotas diferentes, porém usando a mesma metodologia de Stille.

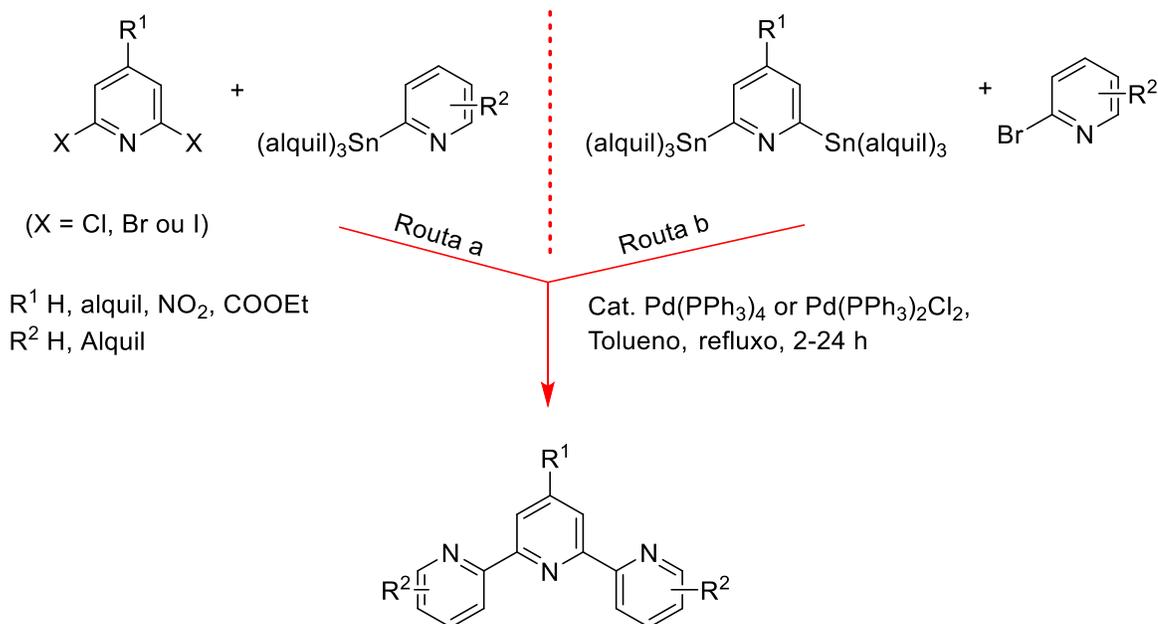


Figura 11. Esquema mostrando rotas de síntese de tpy's funcionalizadas via acoplamento cruzado de Stille.⁴³

A metodologia de construção de anel, mais comumente conhecida como condensação

de Kröhnke, envolve a condensação aldólica tipo Michael entre uma acetona e um aldeído aromático, para obtenção do composto **A**. Em seguida, a acetona α - β -insaturada resultante reage com o sal de N-piridinium **B**, na presença de um doador de nitrogênio (rota a, figura 12). Outra alternativa para a obtenção da 1,5-dicetona **C** pode ser a reação aldólica, seguida da ciclização do anel central e posterior oxidação (rota b). Existe também outra metodologia introduzida por Potts em que uma α -oxoacetona ditioacetal **E** é condensada com o enolato derivado da 2-acetilpiridina (rota c) gerando derivados terpiridínicos. Por último, a metodologia empregada por Jamesson é semelhante à de Potts e utiliza a N,N-dimetilaminanona **F** no lugar de **G** (rota d).

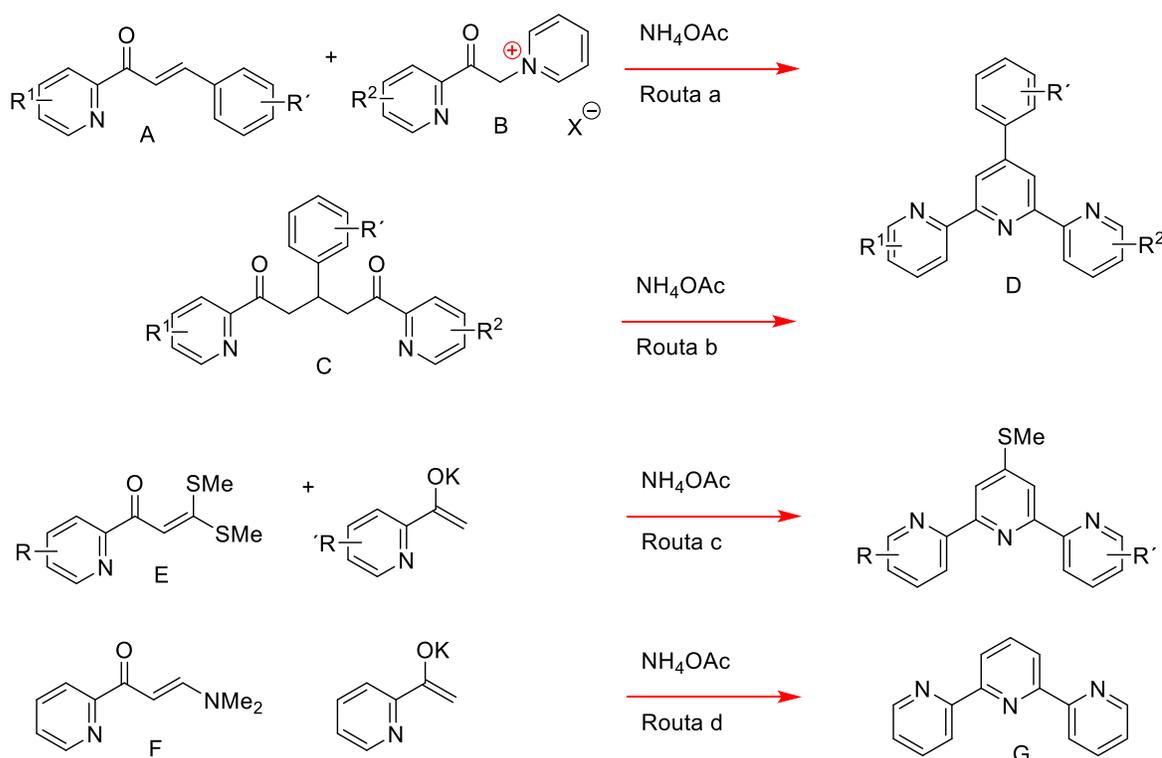


Figura 12. Esquema mostrando as rotas sintéticas utilizadas na preparação de derivados terpiridínicos pela estratégia de construção do anel central pelos métodos de Kröhnke (rotas a, b), Potts (rota c) e Jamesson (rota d). Os derivados terpiridínicos **L1** e **L2** foram obtidos segundo o método de Kröhnke.

1.7.3. Mecanismo da reação de Kröhnke.

O mecanismo de Kröhnke para a síntese de piridinas inicia-se com a enolização de uma α -piridinium metil cetona **MK1**, seguida por uma adição 1,4 a uma cetona α, β -insaturada **MK2** para formar o aduto de Michael **MK3**, que tautomeriza imediatamente ao intermediário 1,5-dicarbonil **MK4**, que depois da adição de amônia seguida por uma desidratação via **MK5** gera a imina intermediário **MK6**.^{44,45} O intermediário imínico é então desprotonado, e a enamina **MK7** é ciclizada com o grupo carbonil para gerar o intermediário **MK8**. O cátion piridinium é então eliminado para formar a hidroxí-dienamina **MK9**. A aromatização de **MK9** pela subsequente perda de água gera o anel heterocíclico aromático piridina desejado **MK10**.

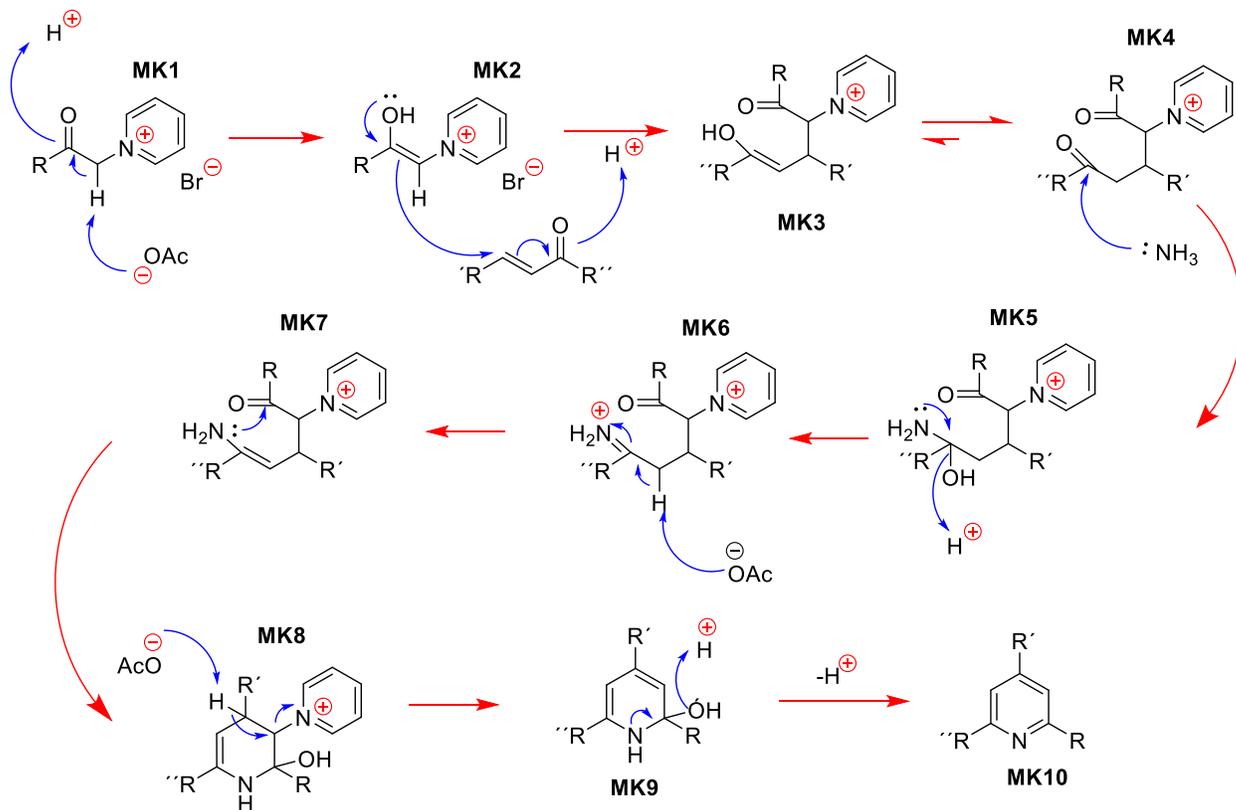


Figura 13. Esquema do mecanismo da reação de Kröhnker para a obtenção de piridinas tri-substituídas.

2. Objetivos

Nesta dissertação visamos a preparação de novos complexos de rutênio precursores de sistemas supramoleculares e o estudo do seu comportamento fotoeletroquímico, visando o desenvolvimento de sistemas com design estrutural adequado para aproveitar suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de modo sinérgico, aumentando o desempenho de células solares sensibilizadas por corante.

Metas específicas

Cada um dos sistemas obtidos será caracterizado através de técnicas tais como RMN, espectroscopia UV-vis, espectrometria de massas, análise elementar, eletroquímica e espectroeletroquímica.

Assim o presente trabalho visa a obtenção dos seguintes sistemas:

- Obtenção dos sistemas eletrodoadores TPAtpy e TPAtpy2, onde TPAtpy é o sistema abordado nos estudos do presente trabalho, TPAtpy2 faz parte das perspectivas futuras.
- Obtenção do sistema terpiridínico 3.
- Obtenção do complexo mononuclear bis-terpiridínico TPAtpy-tpymc e binuclear bisterpiridínico TPAtpy2-tpymc2 (perspectivas futuras).
- Obtenção dos sistemas precursores TPAtpyRuCl e TPAtpy2RuCl2.
- Obtenção dos complexos L1RuBipyCl, L1RuBipyCO2Cl e L2Ru2Bipy2Cl2.
- Obtenção dos complexos Ru-isonic-TPA e Ru-dcbpy-TPA.
- Obtenção dos sistemas porfirínicos funcionalizados (perspectivas futuras).

Ao final da etapa sintética e a caracterização dos sistemas Ru-ctpy-TPA, Ru-isonic-TPA e Ru-dcbpy-TPA, estes foram aplicados em células solares sensibilizadas por corante com o intuito de estudar suas propriedades de conversão de luz em eletricidade por meio das curvas I-V, IPCE e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3. Materiais e métodos

3.1. Sínteses

3.1.1. Síntese de 4-(difenilamino)benzaldeído (1).

Num balão de duas bocas com 25 mL de DMF foram dissolvidos 5 g (2,2 mmol) de TPA. A solução foi esfriada até 0 °C e 1,98 mL de POCl₃ foram adicionados gota a gota e a mistura mantida a 80 °C por três horas. Após esse tempo, a mistura foi esfriada até temperatura ambiente e adicionada sobre gelo e água. O ácido fosfórico gerado foi neutralizado adicionando-se gota a gota uma solução de NaOH 5M. O sólido formado foi filtrado num funil de placa sinterizada e lavado com água até a obtenção de um sólido amarelo. O rendimento foi de 95%.

3.1.2. Síntese de 4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)-N,N-difenilanilina (TPAtpy)

272,35 mg (1 mmol) de composto **1** foram dissolvidos em 30 mL de etanol e, então, foram adicionados 224,33 µL (2 mmol) de acetilpiridina, 168,33 mg (3 mmol) de KOH e 10 mL de NH₄OH. A mistura reacional foi aquecida, mantida à temperatura de refluxo por doze horas, sob agitação vigorosa. A solução marrom resultante foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com etanol esfriado a 0 °C, até o precipitado se tornar branco. Finalmente, o sólido foi seco no

dessecador sob vácuo durante vinte e quatro horas. O rendimento foi de 49,49%.

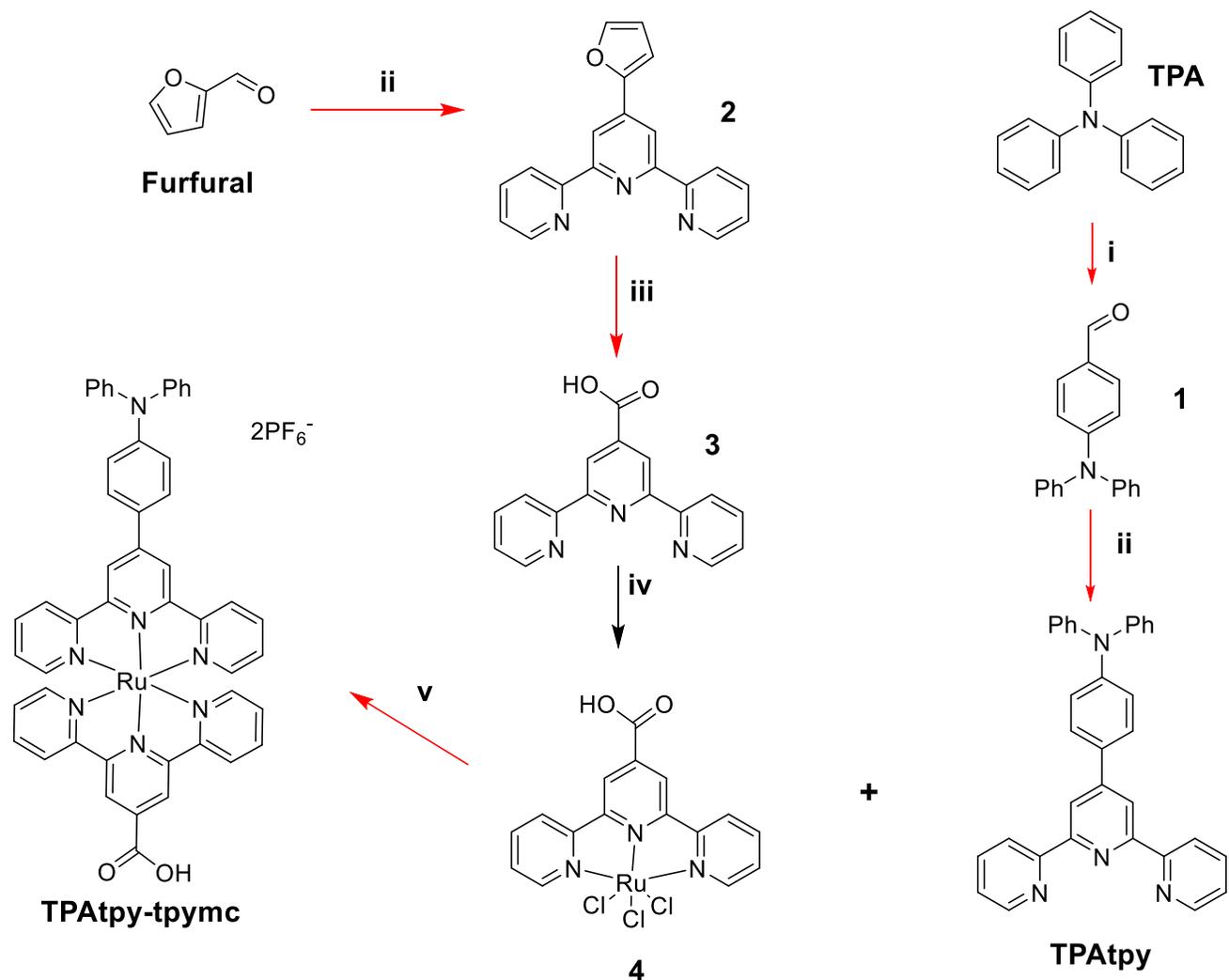


Figura 14. Esquema da rota sintética utilizada para a obtenção do sistema TPAtpy-tpymc, Ru-ctpy-TPA. i) POCl₃/DMF/80 °C/3h, ii) KOH/NH₄OH/refluxo/ 2-acetilpiridina, iii) KMnO₄/KOH/H₂O(pH=13)/refluxo/2-4h, iv) RuCl₃/EtOH/refluxo, v) MetOH:H₂O (5:1)/ N-etilmorfolina/refluxo/12 h.

3.1.3. Síntese do ligante 4'-(furan-2-il)-2,2':6',2''-terpiridina (2)

3,44 mL (42 mmol) de furfural foram dissolvidos em 80 mL de etanol e, em seguida, foram adicionados 9,44 mL (84 mmol) de acetilpiridina, 5,2 g (92,6 mmol) de KOH e 30 mL de NH₄OH. A mistura reacional foi mantida à temperatura de refluxo por dezenove horas, sob

agitação vigorosa. A solução marrom resultante foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com etanol esfriado a 0 °C, até ficar branco. Finalmente, o sólido foi seco no dessecador sob vácuo durante vinte e quatro horas. O rendimento foi de 47%.

3.1.4. Síntese do ácido [2,2':6',2''-terpiridina]-4'-carboxílico (3)

0,5 g (1,67 mmol) de 2 foram dissolvidos em 50 mL de solução de NaOH, pH =13, e a mistura aquecida até a temperatura de refluxo. Em seguida, foram adicionados 1,06 g (6,7 mmol) de KMnO_4 e a mistura reacional refluxada por duas horas e meia, sob agitação vigorosa. Após esse tempo, foram adicionados 1,66 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, com o objetivo de reduzir o excesso remanescente de MnO_4 . Finalmente a solução foi filtrada e neutralizada com HCl até pH=5,4, o precipitado filtrado, lavado com água, e seco no dessecador sob vácuo durante vinte e quatro horas. O rendimento foi de 63%.

3.1.5. Síntese de (4)

0,5 g (1,80 mmol) do composto 3 e 406,4 mg (1,80 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 50 mL de etanol. A mistura foi mantida à temperatura de refluxo por três horas, sob agitação vigorosa. A solução marrom resultante foi filtrada num funil de vidro sinterizado e o sólido lavado com etanol esfriado a 0 °C e água, e finalmente seco no dessecador, sob vácuo, durante vinte e quatro horas. O rendimento foi de 77%.

3.1.6. Síntese do complexo TPAtpy-tpymc

Uma solução (30 mL) contendo 175 mg (0,361 mmol) de 4, 171,57 mg (0,361 mmol) de TPAtpy e N-etilmorfolina (0,5 mL) em mistura MetOH:H₂O (5:1) foi mantida à temperatura de refluxo por doze horas. O solvente foi eliminado sob vácuo num evaporador rotatório e o sólido purificado por cromatografia em coluna de sílica, usando mistura de acetona:MetOH:sol. NaNO_3 (3:1:1 v/v) como fase móvel. O rendimento foi de 49,6%.

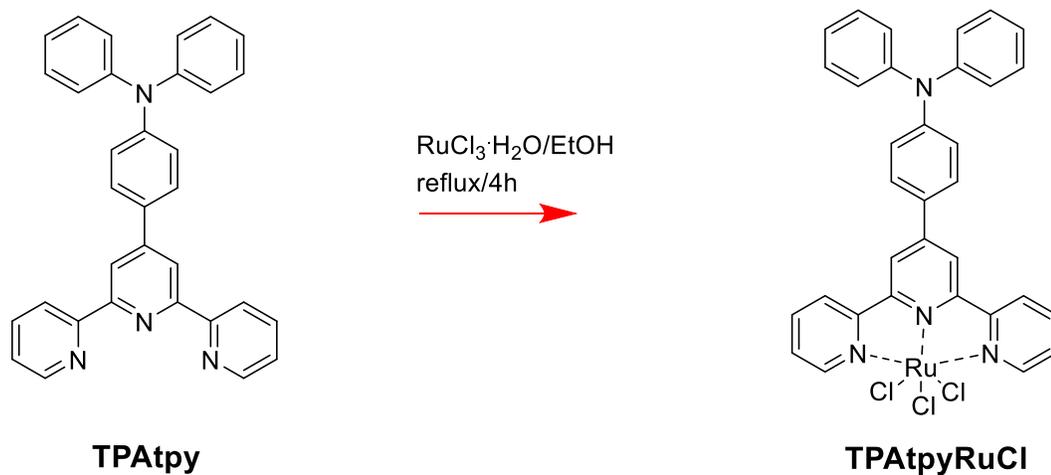


Figura 15. Esquema mostrando a rota de obtenção do complexo mononuclear TPAtpyRuCl.

3.1.7. Síntese do complexo TPAtpyRuCl

Em 50 ml de etanol, foram adicionados 305,01 mg (0,64 mmol) de TPAtpy e 160 mg (0,70 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e a mistura mantida sob refluxo por 4 horas. A mistura foi filtrada após atingir a temperatura ambiente gerando um sólido marrom que foi lavado com etanol e seco sob vácuo, e usado na próxima etapa sem purificação. O rendimento foi de 89,6%.

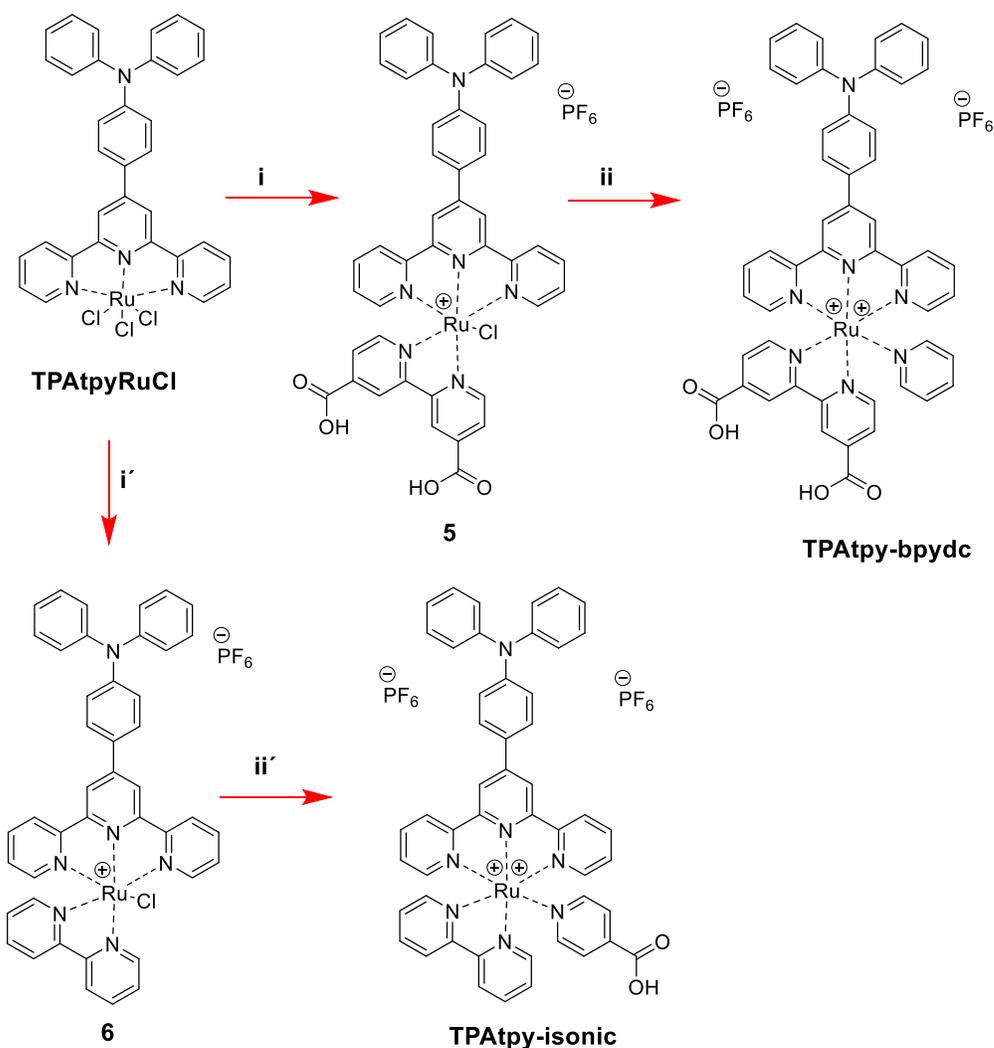


Figura 16. Esquema mostrando as rotas de preparação dos complexos a) TPAtpy-bpydc i) Etanol:água 3:1 v/v, L1RuCl₃, bpy(COOH)₂, LiCl, 4-etilmorfolina / refluxo 4 h. Precipitado com NH₄(PF₆). ii) Acetona:água (3:5) v/v, 5 AgNO₃ / refluxo 4 h. Filtração celite. EtOH:água (1:1), piridina / refluxo 24 h. Concentrado, precipitado com NH₄(PF₆). b) TPAtpy-isonic ii') Etanol:água 3:1 v/v, TPAtpyRuCl, bpy, LiCl, 4-etilmorfolina / refluxo 4 h. Precipitado com NH₄(PF₆). ii') Acetona:água (3:5) v/v, 6, AgNO₃ / refluxo 4 h. Filtração celite. EtOH:água (1:1), ácido isonicotínico / refluxo 24 h. Concentrado, precipitado com NH₄(PF₆).

3.1.8. Síntese do complexo 5.

Em 50 mL de uma mistura etanol:água 3:1 v/v, foram dissolvidos 496 mg (0,72 mmol) de TPAtpyRuCl, 177,05 mg (0,72 mmol) de dicarboxibipiridina, 172 mg de LiCl e 1 ml de 4-etilmorfolina, e mantido sob refluxo por 4 horas. Em seguida, a mistura foi concentrada num

evaporador rotatório, o complexo precipitado com solução aquosa de $\text{NH}_4(\text{PF}_6)$, seco e purificado por cromatografia em coluna de sílica gel utilizando gradiente de polaridade (mistura DMF:ACN:MetOH:sol. aqu. de LiCl 9:3:1:1 como eluente). Rendimento 39,6%.

3.1.9. Síntese do complexo TPAtpy-bpydc.

Em 30 mL de uma mistura acetona:água (3:5) v/v, foram dissolvidos 50 mg (0,0498 mmol) de 5 e 42,33 mg (0,249 mmol) de AgNO_3 . Essa mistura foi refluxada por 4 horas, e filtrada numa coluna de celite para remoção completa do cloreto de prata formado. O composto remanescente na celite foi removido com 20 mL de acetona e a solução resultante totalmente seca num evaporador rotatório, para em seguida adicionar 20 mL de uma mistura EtOH:água (1:1) v/v, e 1 mL de piridina. Essa mistura foi refluxada por 24 h, concentrada num evaporador rotatório e o complexo desejado precipitado com solução aquosa de $\text{NH}_4(\text{PF}_6)$. O sólido resultante foi lavado com água para remover a piridina e impurezas solúveis. O sólido foi seco a vácuo num dessecador gerando o produto desejado com rendimento de 98.4%.

3.1.10. Síntese do complexo 6.

Em 50 mL de uma mistura etanol:água 3:1 v/v, foram dissolvidos 408 mg (0,59 mmol) de TPAtpyRuCl, 93,72 mg (0,6 mmol) de bpy, 129 mg de LiCl e 1 ml de 4-etilmorfolina, e a mistura refluxada por 4 horas. A mistura foi concentrada no evaporador rotatório e o complexo precipitado com solução aquosa de $\text{NH}_4(\text{PF}_6)$, seco a vácuo num dessecador e purificado por cromatografia em coluna sílica gel utilizando gradiente de polaridade (mistura acetona:MetOH:sol. LiCl 15:5:1 como eluente). O produto foi obtido após remoção do solvente e secagem num dessecador sob vácuo, com rendimento 58%.

3.1.11. Síntese do complexo TPAtpy-isonic.

Em 30 mL de uma mistura acetona:água (3:5) v/v, foram dissolvidos 50 mg (0,0547 mmol) de 6 e 46,45 mg (0,249 mmol) de AgNO_3 . Essa mistura foi refluxada por 4 horas, e filtrada numa coluna de celite para tirar o cloreto de prata formado, sendo o composto remanescente na celite removido com 20mL de acetona. A solução resultante foi evaporada

até remoção total do solvente num evaporador rotatório e, então, foram adicionados 20 mL de uma mistura EtOH:água (1:1) v/v, e 500 mg de ácido isonicotínico. Essa mistura foi refluxada por 24 h, filtrada numa coluna de celite para remover o ácido em excesso, a solução concentrada num evaporador rotatório sob vácuo, e o produto precipitado com solução aquosa de $\text{NH}_4(\text{PF}_6)$. O sólido foi lavado com água para remoção do ácido isonicotínico, e secado sob vácuo num dessecador. Rendimento 94%.

3.2. INSTRUMENTOS E MÉTODOS

3.2.1. Caracterização estrutural por ^1H RMN

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e Cosy 2D ^1H - ^1H foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX 300 ou 500 MHz. As amostras foram preparadas dissolvendo-se 5 mg/500 μL no caso de ligantes orgânicos, e 3 mg/500 μL de complexos de rutênio em solventes deuterados puros. O TMS foi sempre usado como referência interna.

3.2.2. Espectrometria de massas

Os espectros de massas foram obtidos num espectrômetro Esquire 3000 Plus Bruker Daltonics, ajustando-se o potencial no capilar para 4000 V e o fluxo de injeção de amostra para 180 $\mu\text{l h}^{-1}$.

3.2.3. Análise elementar

A análise elementar, ou seja, as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras foram medidas num Analisador Elementar Perkin Elmer 2400 series II equipado com detector de condutividade térmica (TCD).

3.2.4. Espectroscopia eletrônica de absorção e emissão

Os espectros eletrônicos dos compostos na região UV-vis (190 nm a 1100 nm) foram obtidos num espectrofotômetro Hewlett Packard 8453A, equipado com detector de matriz de diodos, utilizando celas de quartzo com caminho ótico de 1,00 cm. As soluções foram geralmente preparadas em DMF.

Os espectros de fluorescência foram obtidos num espectrofluorímetro PTI Quantamaster™ 50 NIP, utilizando cubetas de quartzo com as quatro faces polidas e caminho óptico de 1,00 cm, a temperatura ambiente. As soluções foram preparadas em DMF.

3.2.5. Voltametria cíclica e espectroeletroquímica

Medidas de voltametria cíclica e de pulso diferencial foram realizadas usando um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT30, e uma cela convencional de três eletrodos, constituído por um eletrodo de trabalho de platina, um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgNO₃ (0,01 mol·L⁻¹) E=+0,503 V vs EPH (meio orgânico).⁴⁶ Perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO₄) 0,1 M foi utilizado como eletrólito suporte em DMF.

As medidas de espectroeletroquímica foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 173 em conjunto com um espectrofotômetro HP 8453A. As medidas foram realizadas utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico restrito a 0,025 cm, no qual foi montado um sistema eletroquímico constituído de uma rede de ouro de alta transmitância (minigrad) como eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgNO₃ (0,010 M), e TBAClO₄ 0,1 M como eletrólito suporte.

3.2.6. Preparação de nanopartículas de TiO₂ (20 nm)

Num balão de fundo redondo foram adicionados 12 g (0,2 mols) de ácido acético e 58,6 g (0,2 mols) de isopropóxido de titânio sob agitação, a temperatura ambiente. O precursor modificado foi mantido sob agitação por 15 minutos e vertido rapidamente sobre 290 ml de água, sob agitação vigorosa (700 rpm) por uma hora. Um precipitado branco foi instantaneamente formado. Em seguida, foram adicionados 4 mL de ácido nítrico concentrado, e a temperatura da mistura mantida a 80 °C por 40 minutos. Água foi adicionada para esfriar a mistura líquida até um volume final de 370 ml, e autoclavada a 250 °C por 12 h. Em seguida, 2,4 ml de ácido nítrico 65% foram adicionados e a dispersão foi então peptizada por 75 minutos tratando-a com sonda ultrassônica de titânio (200 W), a uma frequência de 30 pulsos a cada 2 s. A solução coloidal resultante foi concentrada num evaporador rotatório até concentração de 13% m/m de TiO₂. Finalmente a suspensão foi centrifugada (x3) e lavada com etanol (x3)

para remover o excesso de ácido nítrico e outras impurezas, gerando um precipitado branco contendo 40% de TiO_2 em massa, e quantidades muito pequenas de água.⁴⁷

3.2.7. Preparação da pasta de TiO_2

8 g de uma solução de etilcelulose 10% m/m em etanol foram transferidas para um balão de fundo redondo contendo 16 g de nanopartículas de TiO_2 , preparadas conforme descrito na seção anterior, e 64,9 g de terpineol. A mistura foi diluída até 280 ml com etanol e misturada cuidadosamente alternando agitação com um misturador manual e uma ponta ultrassônica, por três ciclos consecutivos. Etanol e água foram removidos da mistura TiO_2 /etilcelulose num evaporador rotatório.

3.2.8. Preparação de filmes mesoporosos de TiO_2

Os filmes mesoporosos de TiO_2 (20 μm de espessura) foram preparados pela técnica de “spin-coating” seguido de processo de calcinação/sinterização. A pasta de TiO_2 nanoparticulado foi dispersada na superfície de uma placa de FTO, com áreas de 0,25 cm^2 delimitadas com fita adesiva (Figura 17A), e homogeneizadas por spin-coating a 3000 rpm por 10 segundos. Depois, os filmes de TiO_2 (Figura 17B) foram aquecidos a 100 $^\circ\text{C}$ durante 1 hora e sintetizados em uma mufla à 450 $^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

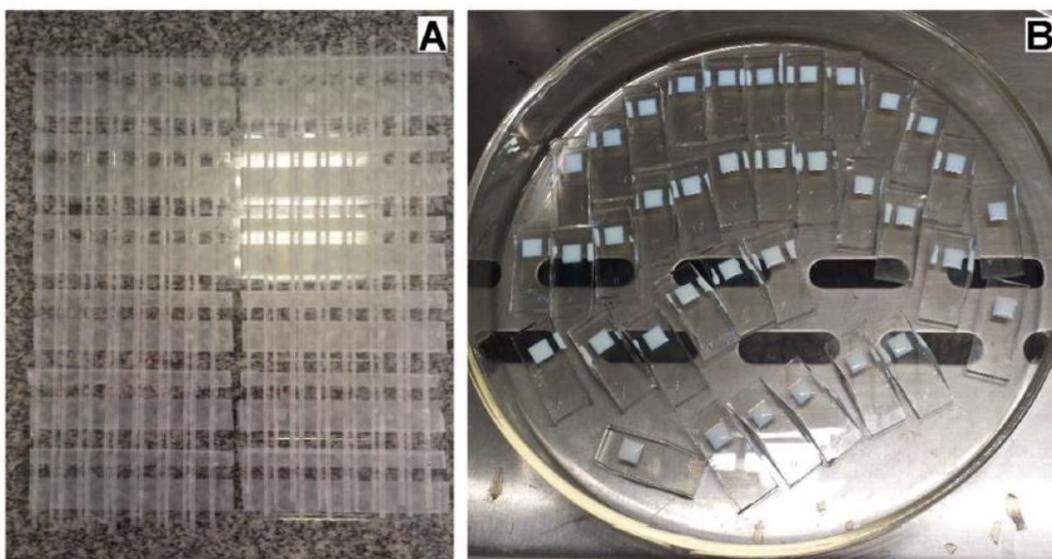


Figura 17. Foto mostrando A) as placas de FTO com máscaras de fita Scotch delimitando áreas de $0,25 \text{ cm}^2$ para deposição da pasta de TiO_2 , e B) placas de FTO com o filme de TiO_2 depositado pela técnica de spin-coating após secagem a temperatura ambiente.

3.2.9. Funcionalização da superfície do filme de TiO_2 mesoporoso

A sensibilização do filme mesoporoso de dióxido de titânio foi realizada pela sua imersão em uma solução $0,1 \text{ M}$ dos corantes em ACN por 12 h. O complexo N719 comercial (Aldrich), foi adsorvido a partir de uma solução em mistura 1:1 de acetonitrila/*terc*-butanol. Após 12 h, os filmes foram lavados com etanol para retirar o excesso de corante não adsorvido na superfície, e finalmente mantidos sob vácuo para eliminação do solvente.

3.2.10. Preparação do contra eletrodo

Os pedaços de FTO (SnO_2 dopado com flúor TEC 15, $15 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) a serem usados como contra eletrodo foram perfurados com broca diamantada de modo a gerar um orifício de 1 mm de diâmetro. Estes foram lavados com H_2O e uma solução etanólica de HCl $0,1 \text{ M}$ e limpos com acetona num banho ultrassônico, por 10 minutos. Depois, os resíduos orgânicos contaminantes foram removidos aquecendo-os a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos, e tão logo as placas de FTO alcançaram a temperatura ambiente, gotas de uma solução $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido hexacloroplatinico, H_2PtCl_6 , em isopropanol, foram espalhadas o mais homoganeamente possível sobre o substrato de vidro condutor. Após a evaporação do solvente, os eletrodos foram termicamente tratados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ao ar durante 20 minutos.

3.2.11. Preparação do eletrólito de I_3^-/I^-

O eletrólito das células fotoeletroquímicas foi preparado dissolvendo-se $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de *terc*-butilpiridina (Aldrich), $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodeto de tetrabutylamônio (Aldrich), $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodeto de lítio (Aldrich) e $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodo ressublimado (Synth) em metoxipropionitrila.

3.2.12. Montagem das Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSCs)

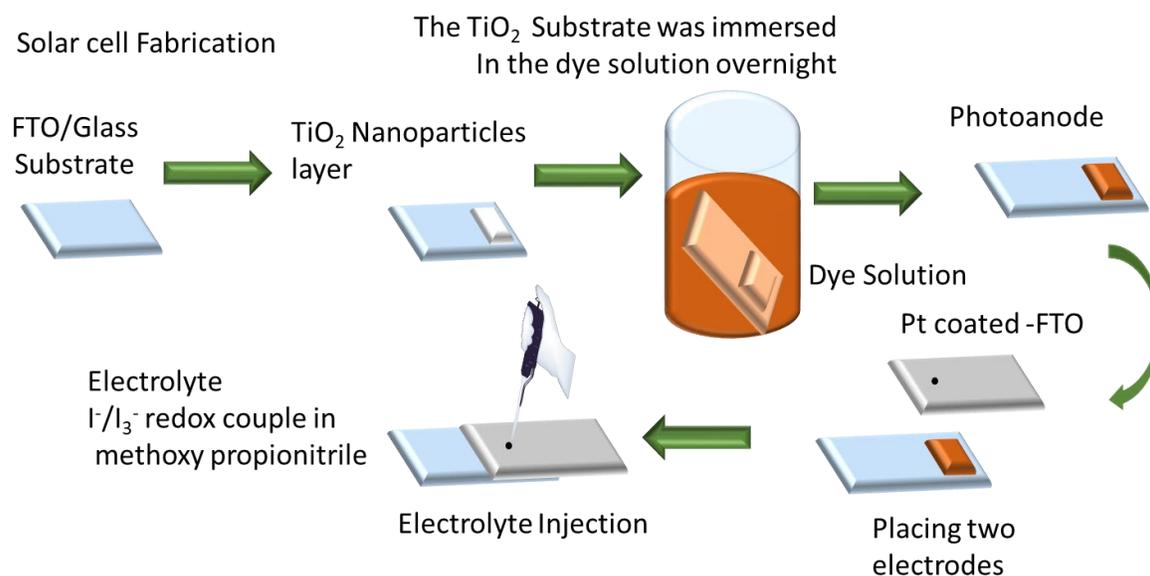


Figura 18. Esquema mostrando o processo de montagem de uma célula solar DSSC.

As células solares foram montadas (figura 18) inserindo-se uma moldura de Surlyn entre o contra eletrodo de FTO/platina e o eléctrodo de TiO₂/corante, pressionando-se cuidadosamente os mesmos de modo a vedar completamente a célula e evitar curto-circuito. A selagem foi realizada em estufa a 100 °C por 15 minutos. Logo após o esfriamento, o eletrólito foi injetado pelo orifício no contra eletrodo, que foi imediatamente selado com Surlyn e uma placa de vidro, assim finalizando a montagem das células solares. (Figura 19)

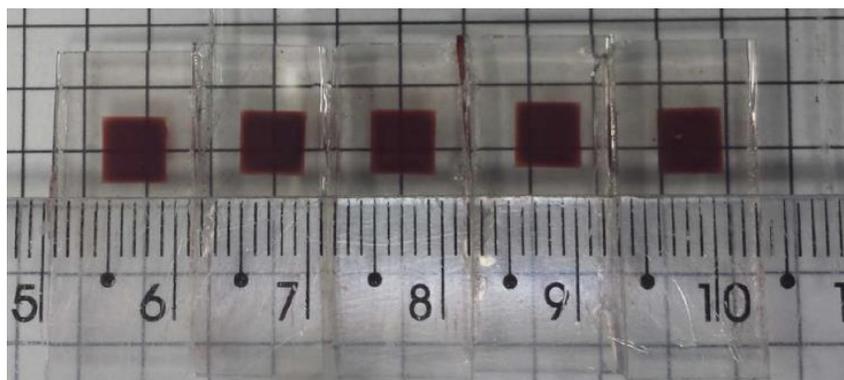


Figura 19. Fotos de eletrodos mesoporosos de TiO₂ sensibilizados com o corante N719, prontos para a montagem de células solares.

3.2.13. Dessorção dos Corantes para Determinação da Quantidade de Corante Adsorvidos nos Filmes de TiO₂

O corante adsorvido nos eletrodos mesoporosos foi desorvido da superfície do TiO₂ com duas gotas de solução 0,1 M de NaOH. Então, a solução do corante desorvido foi transferido para um balão volumétrico e diluído completando-se o volume de 5 mL. A concentração da solução foi determinada espectrofotometricamente e a quantidade de corante adsorvido determinado por cálculos simples usando uma curva padrão.

3.2.14. Caracterização fotoelectroquímica das DSSCs

Cada uma das células solares sensibilizadas por corante foi cuidadosamente fixada em uma bancada óptica para a realização das medidas em quadruplicata. Curvas I-V e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 enquanto os dispositivos eram irradiados com um simulador solar ORIEL (AM 1.5, IEC, JIS, ASTM), com potência ajustada em 100 mW cm⁻² (1 Sol). A fonte de irradiação foi devidamente calibrada com uma célula de Si (VLSI standards, Oriel P/N 91150 V) para garantir a validade e reprodutibilidade das medidas. A fonte produz um feixe homogêneo de fótons colimados numa área de cerca 5x5 cm². Os espectros de impedância foram registados na faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz usando um potencial alternado com amplitude de 20 mV sobreposto a voltagem de circuito aberto das respectivas DSSCs. Os espectros de IPCE foram medidos utilizando-se o equipamento Spectroluminator Oriel 69070 e um multímetro Wavetek Meterman 5XL.

4. Resultados e Discussão.

4.1. Aspectos sintéticos.

4.1.1. Obtenção de terpiridinas derivadas da TPA.

O ligante terpiridínico TPAtpy foi obtido, sob condições reportadas na literatura ^{48,49, 50, 51, 52} segundo o mecanismo de reação mostrado na figura 20.

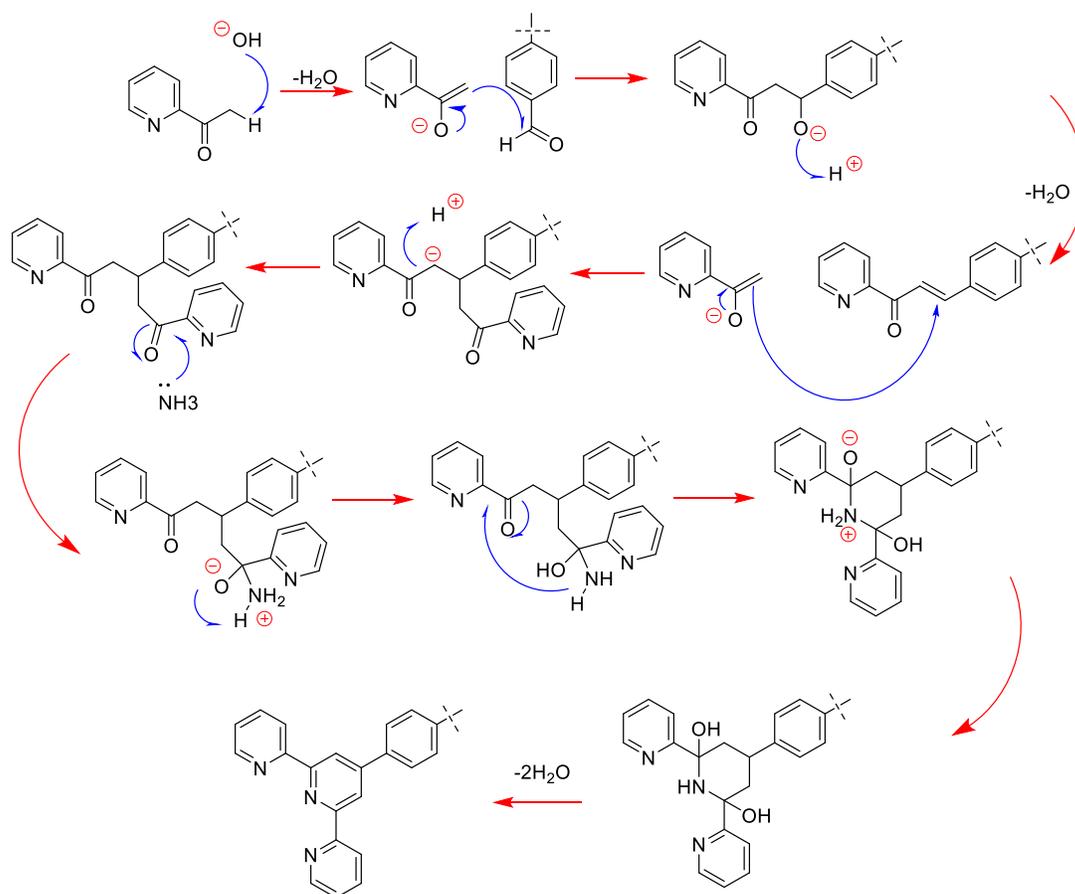


Figura 20. Esquema mostrando o mecanismo de obtenção de TPAtpy pelo método de Kröhnke.⁵³

Infelizmente não foi possível obter o ligante bisterpiridínico TPAtpy2 utilizando as mesmas condições sintéticas utilizadas para a preparação do ligante TPAtpy. O produto sob essas condições foi uma bis-chalcona, um intermediário da reação (figura 21). Numa síntese anterior de bis-terpiridina, também foi obtido o intermediário bis-chalcona, comprovando a ocorrência preferencial da reação de desidratação ao invés do ataque nucleofílico do derivado piridínico seguida da ciclização e desidratação, conforme mostrado na Figura 21, provavelmente como consequência da maior desativação do sistema.

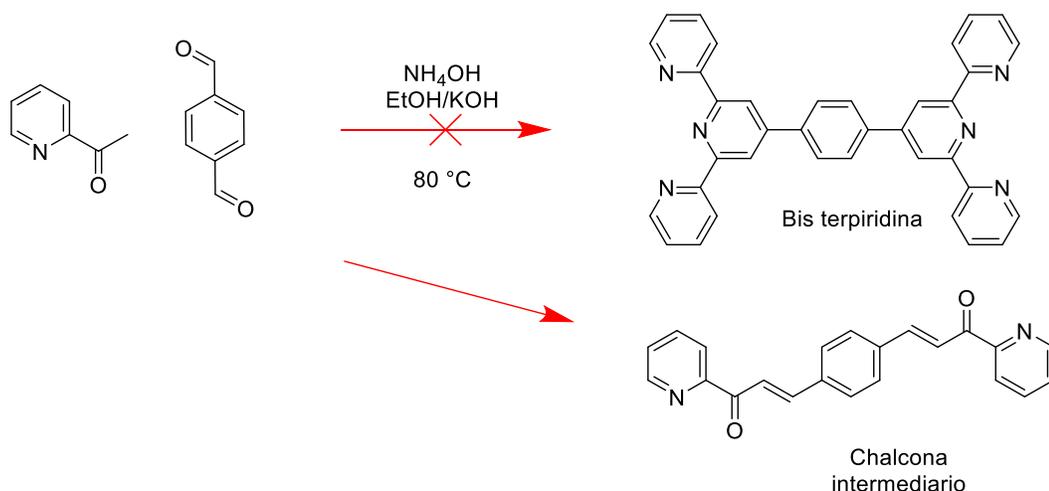


Figura 21. Esquema mostrando a formação preferencial do intermediário bis-chalcona em detrimento do ligante bis-terpiridina.

Com base no experimento anterior, a síntese do ligante TPAtpy2 foi feita segundo a mesma metodologia mas sob condições mais energéticas, dividindo-se o processo em duas partes. Na primeira, foi obtido o intermediário bis-chalcona que, numa segunda etapa, foi reagido com amônia gerada “in situ” para promover a formação da bis-terpiridina.⁵⁴

4.1.2. Síntese do ligante TPAtpy.

A síntese do derivado terpiridínico TPAtpy foi feita em duas etapas. No primeiro passo foi seguida a metodologia de Kröhnke onde foi obtido o furil intermediário 2, que foi oxidado usando KMnO_4 em $\text{pH} = 13$. A principal aplicação de furilterpiridinas substituídas é como precursores de terpiridinas funcionalizadas com ácido carboxílico. O anel furano tende a sofrer facilmente uma quebra oxidativa sob várias condições, fornecendo uma interessante rota para a incorporação de grupos carboxila.^{55–57}

4.1.3. Síntese dos complexos TPAtpyRuCl e TPAtpy2RuCl2.

Ligantes tridentados neutros do tipo 3, TPAtpy e TPAtpy2 apresentam uma vantagem sintética dado que podem ser reagidos com RuCl_3 em etanol na proporção 1:1 para gerar os respectivos tricloro complexos de rutênio. Neste meio não acontece a redução do íon metálico

e o complexo formado (**4**, TPAtpyRuCl e TPAtpy₂RuCl₂) é pouco solúvel e precipita devido à ausência de cargas. A presença de níveis π^* vazios nos ligantes terpiridínicos permitem aos mesmos funcionar como ligantes espectadores para os demais ligantes presentes na esfera de coordenação do íon Ru(III).⁵⁸

4.1.4. Síntese dos complexos TPAtpy-tpymc e TPAtpy₂-tpymc₂.

O grupo quelante da terpiridina, constituído por três anéis de piridina, apresentam geralmente elevadas constantes de formação de complexos octaédricos 2:1 ligante:metal, e bloqueiam a possibilidade de formação de enantiômeros, como no caso dos complexos octaédricos de 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina. Outra vantagem, como foi mostrada na obtenção dos ligantes TPAtpy e TPAtpy₂, é o acesso a derivados terpiridínicos 4'-substituídos, os quais oferecem a possibilidade de preparação de oligômeros e polímeros de coordenação perfeitamente lineares. Assim os complexos bis-terpiridínicos TPAtpy-tpymc e TPAtpy₂-tpymc₂ foram obtidos pela reação em refluxo do sistema **4** com o ligante TPAtpy e o ligante TPAtpy₂ respectivamente, numa mistura de MeOH:H₂O (5:1 v/v) como solvente, na presença do agente redutor 4-etilmofolina (0,5 mL).

4.1.5. Síntese dos complexos **5, **6** e **9**. (**8** e **9** anexos)**

Os cloro complexos precursores TPAtpyRuCl e **8** foram suspensos numa mistura de EtOH:H₂O (3:1 v/v), o ligante biperidínico (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e 2,2'-bipiridina respectivamente) e o agente redutor 4-etilmofolina foram adicionados na presença de excesso de LiCl para manter um ligante cloro na esfera de coordenação do íon metálico. Finalmente, o contra-íon dos complexos foi trocado por PF₆⁻ de maneira a tornar os complexos solúveis nos principais solventes orgânicos e possibilitar a purificação por cromatografia em coluna.

4.1.6. Síntese dos complexos TPAtpy-bpydc, TPAtpy-isonic.

Depois de ter conseguido purificar os complexos **5** e **6**, foi estudada a rota para a obtenção dos complexos finais desejados. Assim, optou-se pela reação dos respectivos aqua complexos, obtidos pela reação dos cloro complexos com nitrato de prata, com os ligantes desejados. Esta é uma estratégia baseada em reações eficientes e suaves, que tendem a

gerar menos subprodutos facilitando a purificação dos produtos desejados. Todavia, no primeiro teste de reação realizado com 2 equivalentes de nitrato de prata observou-se a presença do cloro complexo mesmo depois de 3 horas de reação sob refluxo. Por isso decidiu-se elevar a quantidade de prata utilizada na reação até 5 equivalentes. Nesta condição de excesso de prata, observou-se a ocorrência da reação de aquação e formação de AgCl, que foi eliminado por filtração através de uma camada de Celite. O solvente do filtrado foi eliminado com ajuda de um evaporador rotatório gerando um sólido avermelhado, distinto dos cloro complexos de coloração roxa, correspondentes aos aqua complexos. Estes foram refluxados respectivamente com um excesso de piridina e de ácido isonicotínico gerando os complexos de rutênio desejados. No caso do complexo 6 foi preciso uma filtração através de uma coluna de celite para tirar o ácido isonicotínico em excesso.

A caracterização dos complexos por métodos espectroscópicos e eletroquímicos é descrito a seguir.

4.2. Caracterização.

4.2.1. ^1H -RMN

A técnica de ^1H -RMN mono e bidimensional é uma poderosa ferramenta de caracterização estrutural de moléculas, possibilitando verificar a eficiência das reações e o grau de pureza dos compostos obtidos. Assim, foi extensivamente utilizada para a caracterização estrutural dos ligantes e dos complexos, além dos intermediários de reação, de modo a monitorar e garantir a qualidade do trabalho realizado. Essas técnicas são particularmente úteis para a caracterização estrutural de moléculas complexas como os sistemas supramoleculares preparados neste projeto. Cada um dos compostos obtidos foi caracterizado por ^1H -RMN utilizando solventes deuterados adequados, como descrito a seguir.

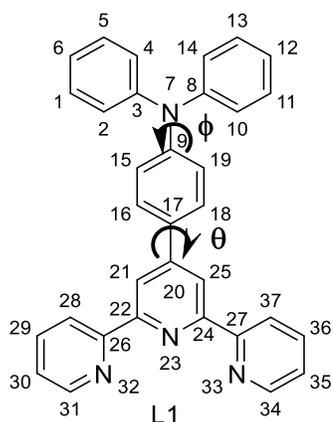


Figura 22. Estrutura molecular mostrando a numeração dos átomos e os eixos de torção do ligante TPAtpy.

A figura 23 corresponde ao $^1\text{H-RMN}$ do ligante TPAtpy em clorofórmio deuterado, o qual prefere estar numa estrutura não planar no estado fundamental, devido ao impedimento estérico dos hidrogênios ligados aos carbonos do anel benzênico em ponte, formando ângulos diedros de 38 e $35,4^\circ$ respectivamente pelos átomos 15-9-7-3 e 21-20-17-16 (figura 22). A molécula pode ser excitada fotoquimicamente até o estado S_1 (estado local) com uma geometria similar ao do estado fundamental. Estudos de energia potencial focados no ângulo de torção ϕ mostraram que as energias se mantêm praticamente constantes de 30 a 90° , com um pequeno gap e um mínimo em 60° . Em contraste, a curva de energia potencial do ângulo de torção θ tem um mínimo em 10 e 90° nos estados S_1 e S_2 , respectivamente, com uma intersecção dos estados S_1 (estado local) e S_2 (transferência de carga intramolecular) em aproximadamente 60° . Estudos de energia potencial indicam uma barreira relativamente baixa envolvendo os ângulos ϕ e θ no estado excitado. Após absorção do fóton, o ligante TPAtpy pode inicialmente ser excitado para o estado S_1 vibracionalmente não relaxado, e sucessivamente, o grupo difenilamina e trifetilamina se movem ao longo da ligação $\text{N}(7)\text{-C}(9)$ e $\text{C}(17)\text{-C}(20)$, respectivamente, até alcançar uma conformação estável com a transferência de carga completa do doador para o receptor.⁵⁹ Tendo em vista o plano de simetria da molécula, os prótons de ambos os lados da molécula são magneticamente equivalentes (figura 23), e os deslocamentos químicos correspondentes são apresentados na tabela 1.

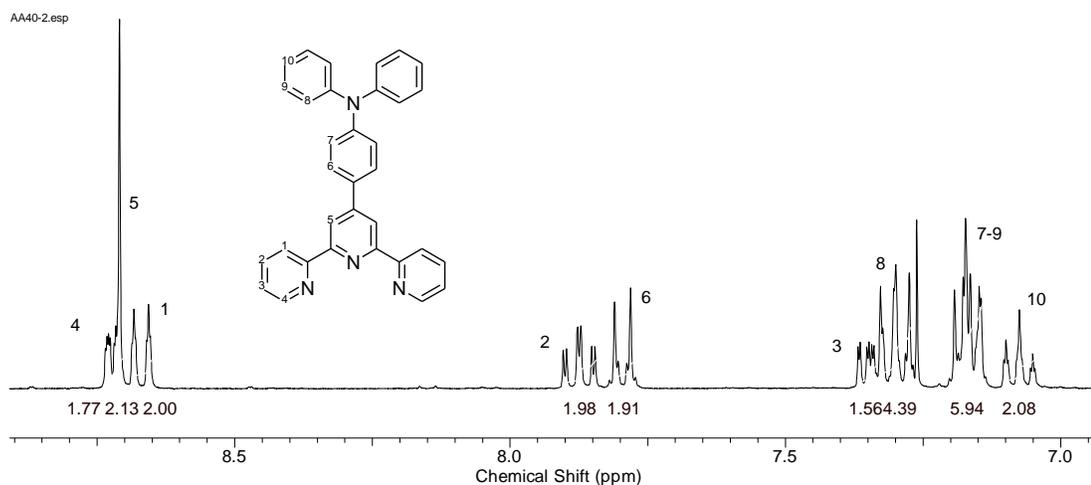


Figura 23. Estrutura e espectro de ^1H NMR (300 MHz, em clorofórmio-*d*) do ligante terpiridínico TPAtpy.

O perfil do espectro mostrado na figura 24 é compatível com o ligante **2**, uma molécula que apresenta um plano de reflexão especular que passa no C e N do anel central da terpiridina, apesar da presença do substituinte 2-furanil na posição 4' do anel piridínico central. Por ser um anel de cinco membros, o anel do grupo furanil tem livre rotação fazendo com que apenas o campo magnético médio de seus prótons seja sentido pela terpiridina. Por outro lado, os prótons 6-8 se acoplam apenas entre si e não sofrem efeito significativo da terpy.

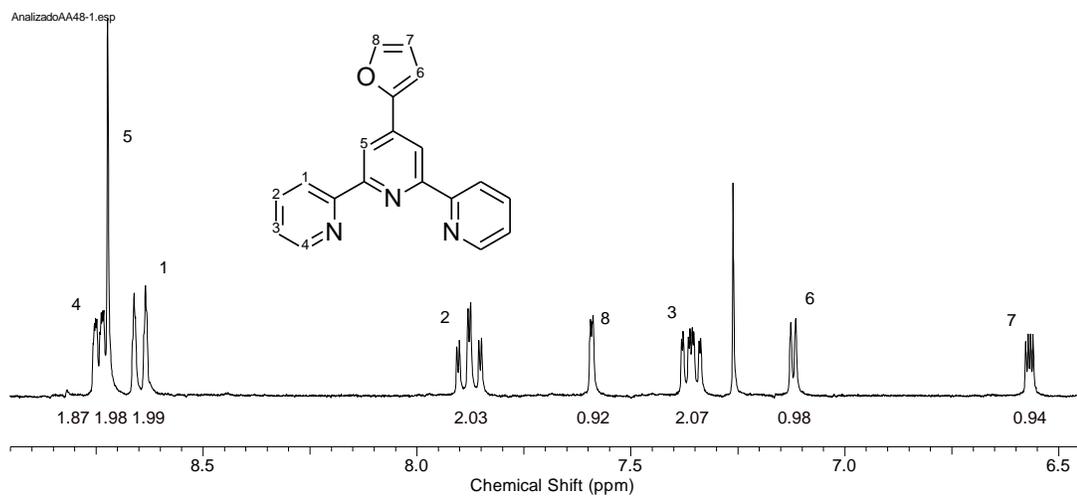


Figura 24. Estrutura e espectro de ^1H NMR (300 MHz, clorofórmio-*d*) do ligante terpiridínico **2**.

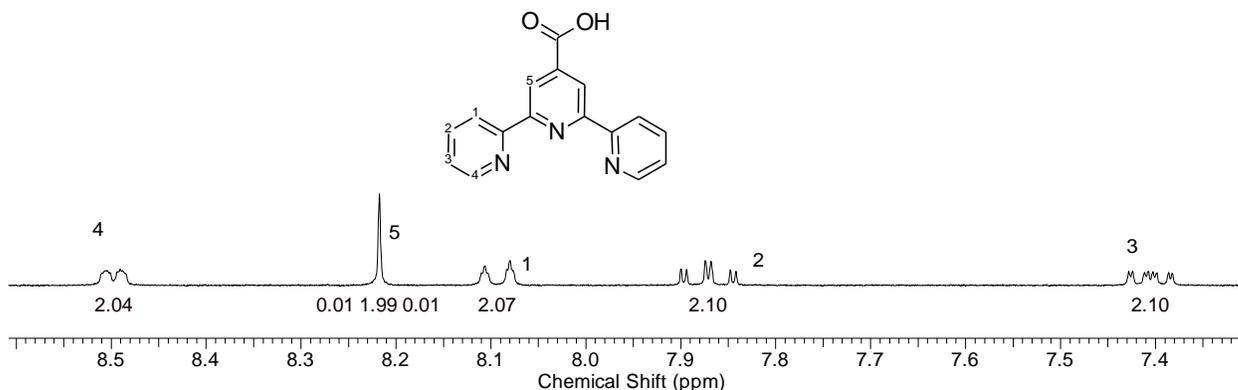


Figura 25. Estrutura e espectro de ¹H NMR (300 MHz, D₂O) do ligante terpiridínico **3**.

Partindo-se do sistema **3** foi obtido o sistema **4**, o qual não foi caracterizado por espectroscopia RMN devido a sua baixa solubilidade nos principais solventes deuterados disponíveis. Todavia, a preparação desse tipo de derivados se baseia em metodologias amplamente conhecidas e utilizadas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia. Assim, também foram obtidos pela mesma metodologia os complexos precursores TPAtpyRuCl e TPAtpy₂RuCl₂, que também são pouco solúveis nos principais solventes deuterados e não foram caracterizados por espectroscopia RMN.

Tabela 1. Atribuição dos sinais, deslocamentos químicos, multiplicidade dos picos e constante de acoplamento determinados por espectroscopia de ¹H-RMN para os compostos TPAtpy, TPAtpy₂, **2** e **3**.

H	TPAtpy	TPAtpy ₂ ^a	2	3
1	8.67 (dt, <i>J</i> =7.95, 1.15 Hz, 2H)	8.69 (dt, <i>J</i> =7.96, 1.24 Hz, 4H)	8.65 (d, <i>J</i> =8.1, 1.24 Hz, 4H)	8.5 (d, <i>J</i> =5 Hz, 2 H)
2	7.87 (td, <i>J</i> =7.73, 1.83 Hz, 2H)	7.9 (td, <i>J</i> =7.9, 1.8 Hz, 2H)	7.88 (td, <i>J</i> =7.8, 1.8 Hz, 2H)	8.09 (td, <i>J</i> =7.9 Hz, 2H)
3	7.35 (ddd, <i>J</i> =7.5, 4.9, 1.2 Hz, 2H)	7,36 (m, 6H)	7.36 (ddd, <i>J</i> =7.5, 4.9, 1.2 Hz, 2H)	7.41 (ddd, <i>J</i> =7.6, 4.9, 1.2 Hz, 2H)
4	8.73	8.7	8.74	8.5

	(dq, $J=5, 2.4, 0.9, 2\text{H}$)	(dq, $J=5, 2.4, 0.9, 2\text{H}$)	(dt, $J=4.81, 0.89$ Hz, 2H)	(dt, $J=5$ Hz, 2H)
5	8.71 (s, 2H)	8.71 (s, 2H)	8.72 (s, 2H)	8.22 (s, 2H)
6	7.80 (d, $J=8.79$ Hz, 2H)	7.85 (d, $J=8.6$ Hz, 2H)	7.12 (d, $J=3.48$ Hz, 1H)	--
7	7.17 (m, 6H)	7.26 (d, $J=8.8$ Hz, 4H)	6.57 (dd, $J=3.39, 1.74$ Hz, 1H)	--
8	7.3 (m, 4H)	7.36 (m, 6H)	7.59 (d, $J=1.83$ Hz, 1H)	--
9	7.17 (m, 6H)	7.24 (m, 2H)	--	--
10	7.08 (tt, $J=7.25, 1.25$ Hz, 2H)	7.14 (tt, $J=7.25, 1.25$ Hz, 2H)	--	--

^aAnexos.

Partindo-se do sistema precursor **4** e do ligante TPAtpy foi obtido o complexo bisterpidínicos TPAtpy-tpymc. Na tabela 2 são apresentados os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento dos compostos determinados por espectroscopia de ¹H-RMN.

AA50140318.100.esp

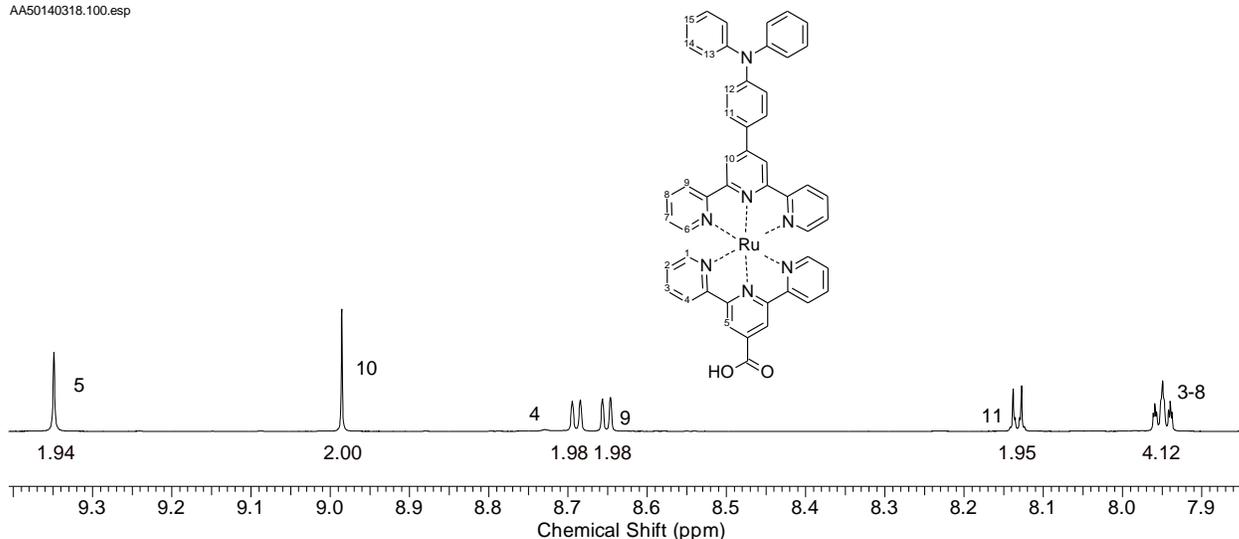


Figura 26. Estrutura molecular e correspondente espectro de ¹H-RMN (500 MHz, ACN-d₃) do complexo TPAtpy-tpymc, na região de 7,8 a 9,5 ppm.

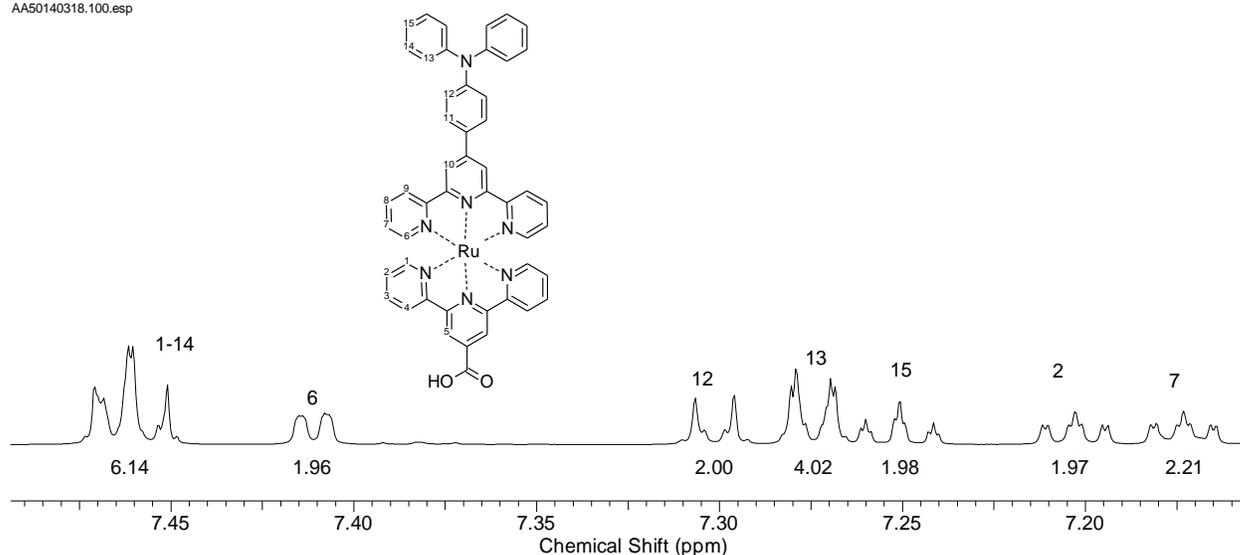


Figura 27. Estrutura molecular e correspondente espectro de ^1H -RMN (500 MHz, ACN-d_3) do complexo TPAtpy-tpymc, na região de 7,0 a 7,6 ppm.

Tabela 2. Atribuição dos sinais, deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento determinados por espectroscopia de ^1H -RMN para os complexos TPAtpy-tpymc e TPAtpy2-tpymc2.

H	TPAtpy-tpymc	TPAtpy2-tpymc2 ^a
1	7.45 - 7.48 (m, 6 H)	7.51 (dd, $J=5.49, 0.61$ Hz, 4 H)
2	7.20 (ddd, $J=7.31, 5.72, 1.27$ Hz, 2 H)	7.25 (ddd, $J=7.31, 5.72, 1.27$ Hz, 4 H)
3	7.95 (tt, $J=7.67, 1.87$ Hz, 4 H)	7.96 - 8.01 (m, 8 H)
4	8.69 (d, $J=7.95$ Hz, 2 H)	8.72 (d, $J=8.24$ Hz, 4 H)
5	9.35 (s, 2 H)	9.34 (s, 4 H)
6	7.41 (d, $J=4.77$ Hz, 2 H)	7.41 (d, $J=4.88$ Hz, 4 H)
7	7.17 (ddd, $J=7.31, 5.72, 1.59$ Hz, 2 H)	7.17 (ddd, $J=7.31, 5.72, 1.59$ Hz, 4 H)
8	7.95 (tt, $J=7.67, 1.87$ Hz, 4 H)	7.96 - 8.01 (m, 8 H)
9	8.65 (d, $J=8.27$ Hz, 2 H)	8.69 (d, $J=8.24$ Hz, 4 H)
10	8.99 (s, 2 H)	9.05 (s, 4 H)
11	8.13	8.27

	(d, $J=8.58$ Hz, 2 H)	(d, $J=8.85$ Hz, 4 H)
12	7.30	7.55
	(d, $J=8.58$ Hz, 2 H)	(d, $J=8.85$ Hz, 4 H)
13	7.27	7.44
	(dd, $J=8.58, 1.27$ Hz, 4 H)	(d, $J=7.32$ Hz, 2 H)
14	7.45 - 7.48	7.57 - 7.61
	(m, 6 H)	(m, 2 H)
15	7.25	7.38 - 7.40
	(tt, $J=7.39, 1.03$ Hz, 2 H)	(m, 1 H)

^aAnexos.

Os complexos TPAtpy-bpydc e TPAtpy-isonic foram obtidos pela reação do ligante TPAtpy com os respectivos cloro complexos precursores. Na tabela 3 são apresentadas as atribuições, os deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento dos picos de ¹H-RMN referentes aos compostos.

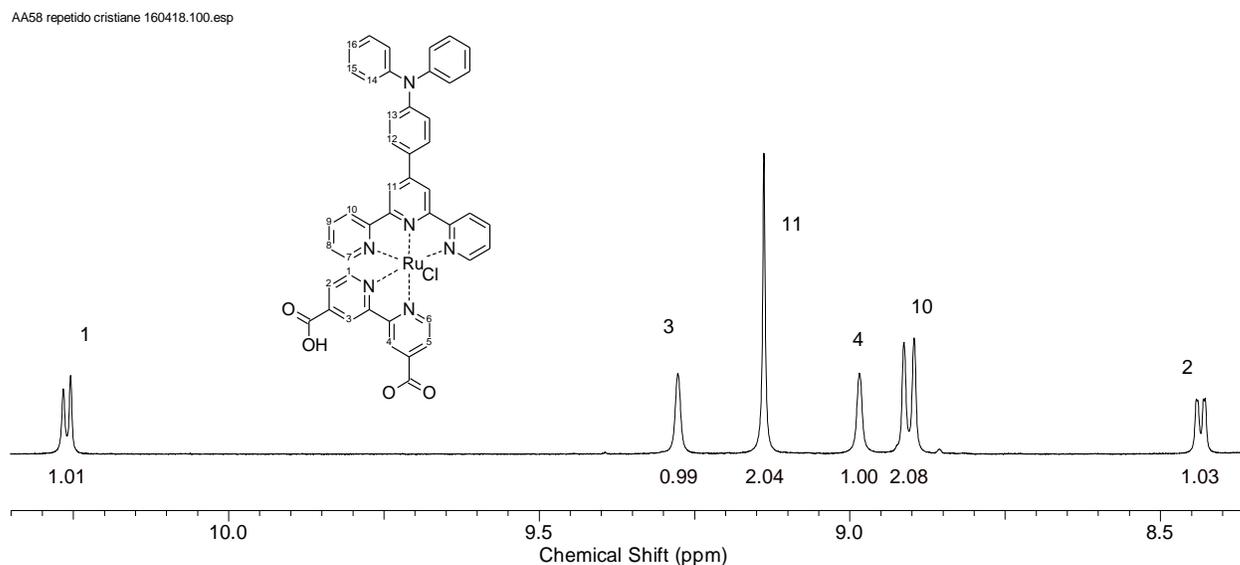


Figura 28. Estrutura molecular e respectivo espectro de ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) do complexo 5, na faixa de 8,3 a 10,3 ppm.

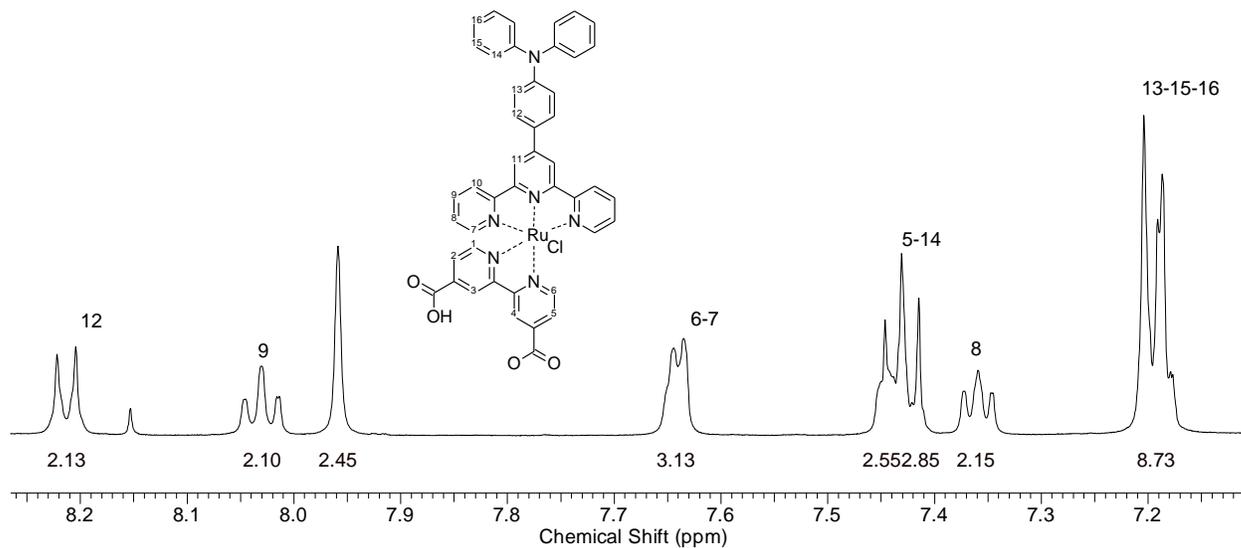


Figura 29. Estrutura molecular e respectivo espectro de $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, DMSO-d_6) do complexo **5**, na faixa de 7,1 a 8,3 ppm.

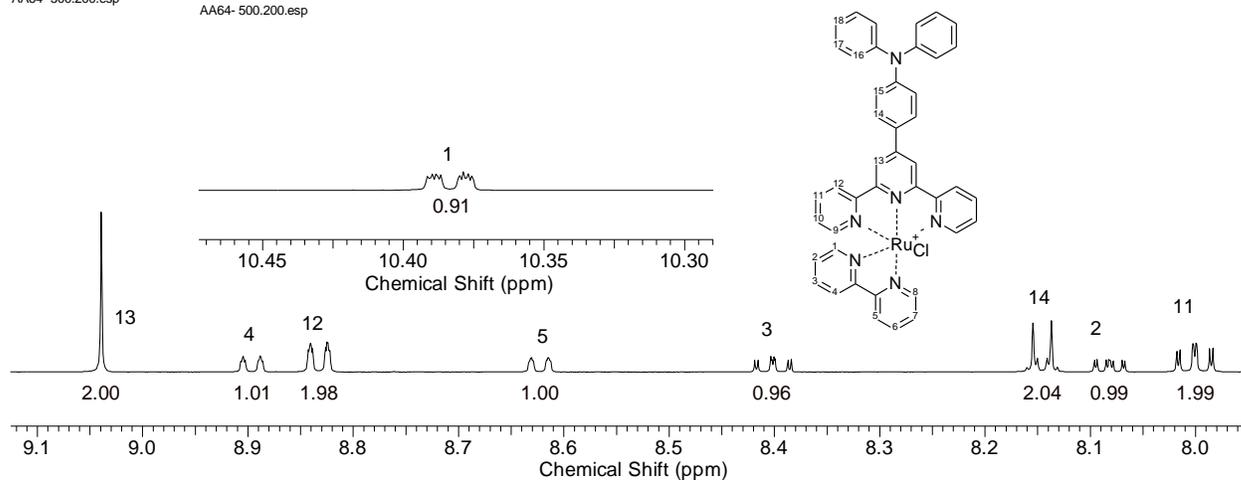


Figura 30. Estrutura molecular e respectivo espectro de $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, DMSO-d_6) do complexo **6**, na faixa de 7,9 a 9,1 ppm.

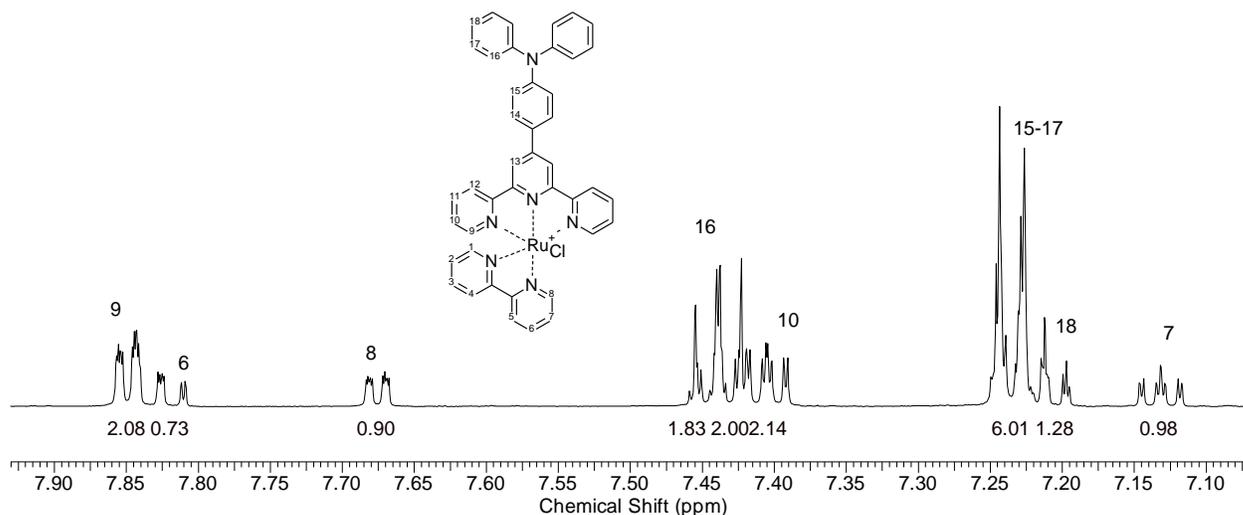


Figura 31. Estrutura molecular e respectivo espectro de ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) do complexo **6**, na faixa de 7,0 a 8,0 ppm.

Tabela 3. Atribuição dos sinais, deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento determinados por espectroscopia de ¹H-RMN para os complexos **5** e **6**.

H	5	6
1	10.26 (d, <i>J</i> =5.72 Hz, 1 H)	10.38 (ddd, <i>J</i> =5.65, 1.53, 0.76 Hz, 1 H)
2	8.44 (dd, <i>J</i> =5.95, 1.14 Hz, 1 H)	8.06 - 8.10 (m, 1 H)
3	9.28 (s, 1 H)	8.40 (td, <i>J</i> =7.93, 1.53 Hz, 1 H)
4	8.99 (s, 1 H)	8.90 (d, <i>J</i> =7.93 Hz, 1 H)
5	7.41 - 7.45 (m, 5H)	8.62 (dd, <i>J</i> =7.63, 0.61 Hz, 1 H)
6	7.64 (d, <i>J</i> =4.58 Hz, 3 H)	7.81 - 7.83 (m, 1 H)
7	7.64 (d, <i>J</i> =4.58 Hz, 3 H)	7.13 (ddd, <i>J</i> =7.40, 5.87, 1.37 Hz, 1 H)
8	7.36 (t, <i>J</i> =6.75 Hz, 1 H)	7.67 - 7.69 (m, 1 H)

9	8.03 (t, $J=7.32$ Hz, 1 H)	7.84 - 7.86 (m, 2 H)
10	8.90 (d, $J=8.47$ Hz, 2 H)	7.39 - 7.42 (m, 2 H)
11	9.14 (s, 2 H)	8.00 (td, $J=7.78, 1.53$ Hz, 2 H)
12	8.21 (d, $J=8.70$ Hz, 2 H)	8.83 (d, $J=7.93$ Hz, 2 H)
13	7.17 - 7.22 (m, 8 H)	9.04 (s, 2 H)
14	7.41 - 7.45 (m, 5H)	8.15 (d, $J=8.85$ Hz, 2 H)
15	7.17 - 7.22 (m, 8 H)	7.23 (d, $J=8.55$ Hz, 4 H)
16	7.17 - 7.22 (m, 8 H)	7.43 (d, $J=7.32$ Hz, 2 H) 7.45 (d, $J=7.32$ Hz, 2 H)
17		7.23 (d, $J=8.55$ Hz, 4 H)
18		7.19 - 7.22 (m, 1 H)

1H 500 AA70280218.esp

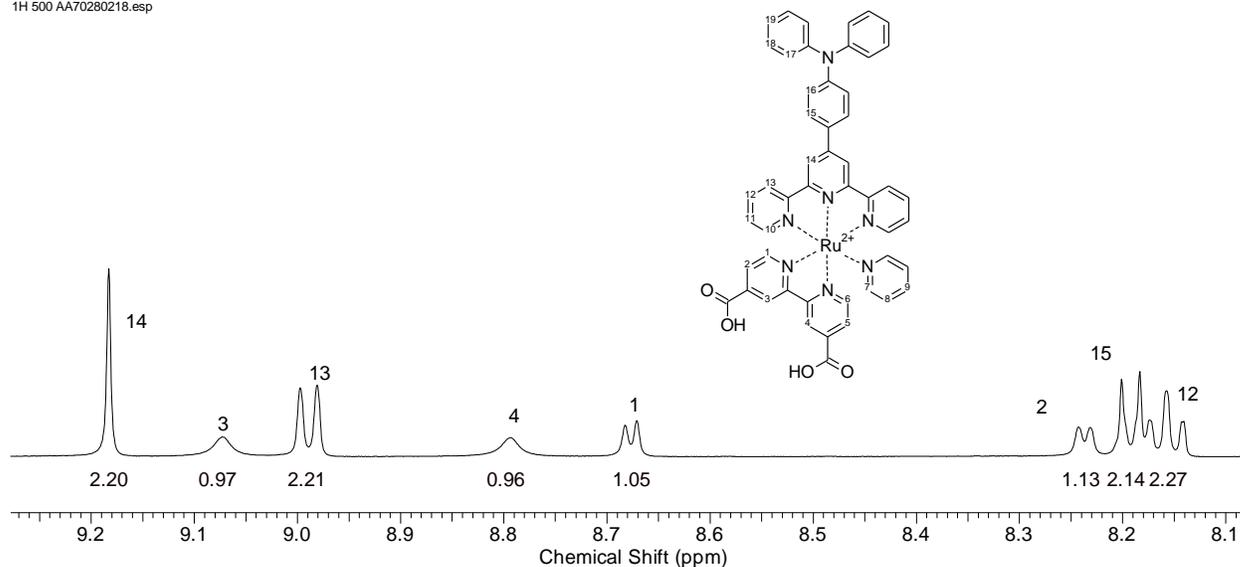


Figura 32. Estrutura molecular e respectivo espectro de ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) do complexo TPAtpy-bpydc, na faixa de 8,0 a 9,3 ppm.

1H 500 AA70280218.esp

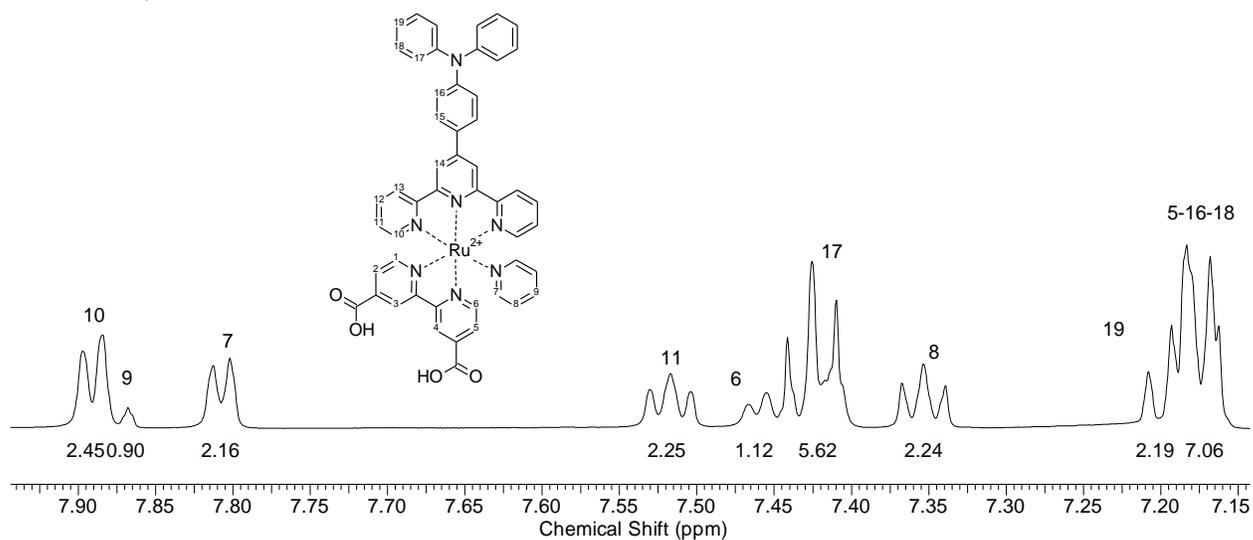


Figura 33. Estrutura molecular e respectivo espectro de ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) do complexo TPAtpy-bpydc, na faixa de 7,1 a 8,0 ppm.

AA68 H 500.esp

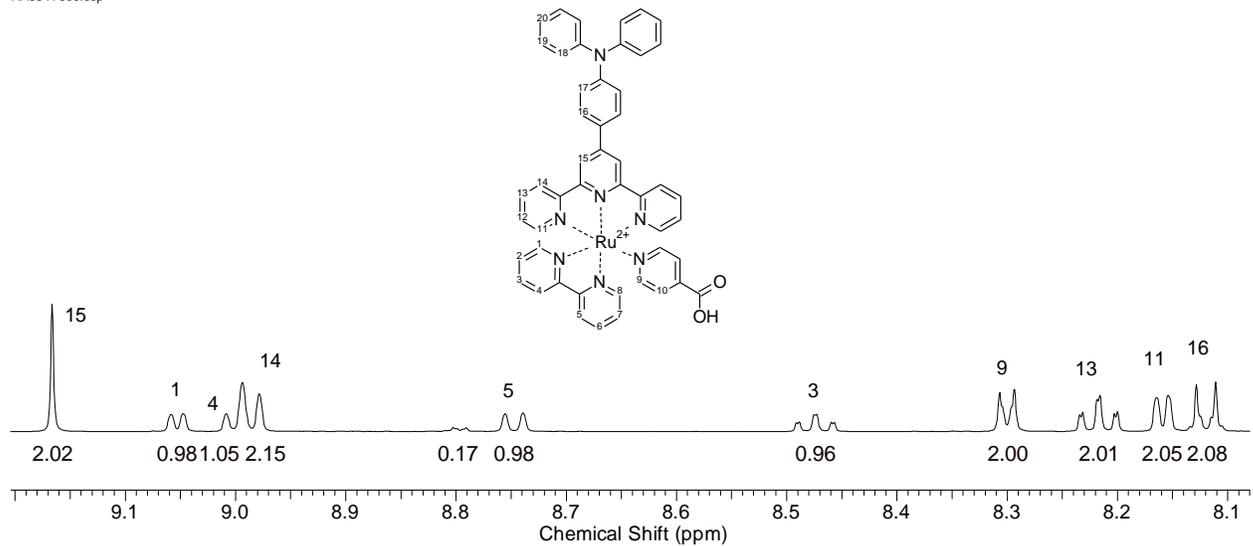


Figura 34. Estrutura molecular e respectivo espectro de ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) do complexo TPAtpy-isonic, na faixa de 8,0 a 9,2 ppm.

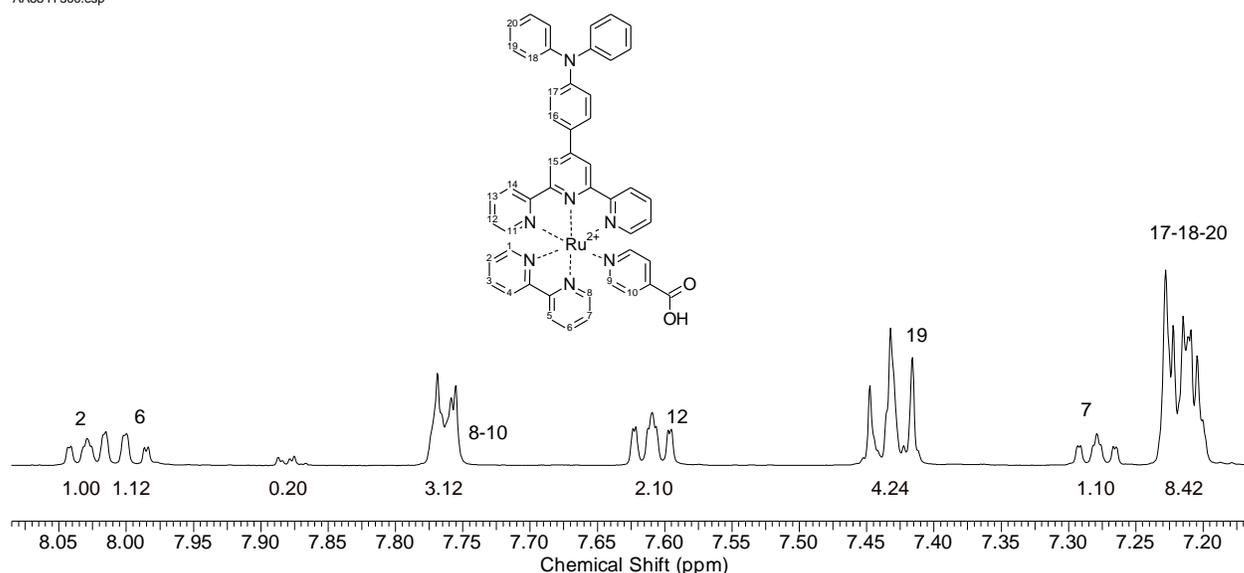


Figura 35. Estrutura molecular e respectivo espectro de ^1H -RMN (500 MHz, DMSO-d_6) do complexo TPAtpy-isonic, na faixa de 7,1 a 8,1 ppm.

Tabela 4. Atribuição dos sinais, deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento determinados por espectroscopia de ^1H -RMN para os complexos TPAtpy-bpydc e TPAtpy-isonic.

H	TPAtpy-bpydc	TPAtpy-isonic
1	8.68 (d, $J=5.80$ Hz, 1 H)	9.05 (d, $J=5.49$ Hz, 1 H)
2	8.24 (d, $J=5.49$ Hz, 1 H)	8.02 - 8.05 (m, 1 H)
3	9.07 (br. s., 1 H)	8.47 (td, $J=7.86, 1.37$ Hz, 1 H)
4	8.79 (br. s., 1 H)	9.01 (s, 1 H)
5	7.18 (d, $J=7.63$ Hz, 1 H)	8.75 (d, $J=8.24$ Hz, 1 H)
6	7.45 - 7.48 (m, 1 H)	7.98 - 8.02 (m, 1 H)
7	7.81 (d, $J=5.49$ Hz, 2 H)	7.28 (ddd, $J=7.32, 5.95, 1.07$ Hz, 1 H)
8	7.35 (t, $J=7.02$ Hz, 2 H)	7.76 (d, $J=7.02$ Hz, 1 H)
9	7.87 (s, 1 H)	8.30 (d, $J=6.71$ Hz, 2 H)
10	7.89 (d, $J=6.41$ Hz, 2 H)	7.76 (d, $J=7.02$ Hz, 2 H)

11	7.52 (t, $J=6.56$ Hz, 2 H)	8.16 (d, $J=5.19$ Hz, 2 H)
12	8.16 (t, $J=7.93$ Hz, 2 H)	7.61 (ddd, $J=7.32, 5.80, 1.22$ Hz, 2 H)
13	8.99 (d, $J=8.24$ Hz, 2 H)	8.22 (td, $J=7.86, 1.37$ Hz, 2 H)
14	9.18 (s, 2 H)	8.99 (d, $J=7.63$ Hz, 2 H)
15	8.19 (d, $J=8.85$ Hz, 2 H)	9.17 (s, 2 H)
16	7.18 (d, $J=7.63$ Hz, 2 H)	8.12 (d, $J=8.85$ Hz, 2 H)
17	7.40 - 7.45 (m, 4 H)	7.19 - 7.24 (m, 2 H)
18	7.18 (d, $J=7.63$ Hz, 4 H)	7.19 - 7.24 (m, 4 H)
19	7.19 - 7.22 (m, 2 H)	7.40 - 7.46 (m, 4 H)
20	--	7.19 - 7.24 (m, 2 H)

4.2.2. Espectrometria de massas

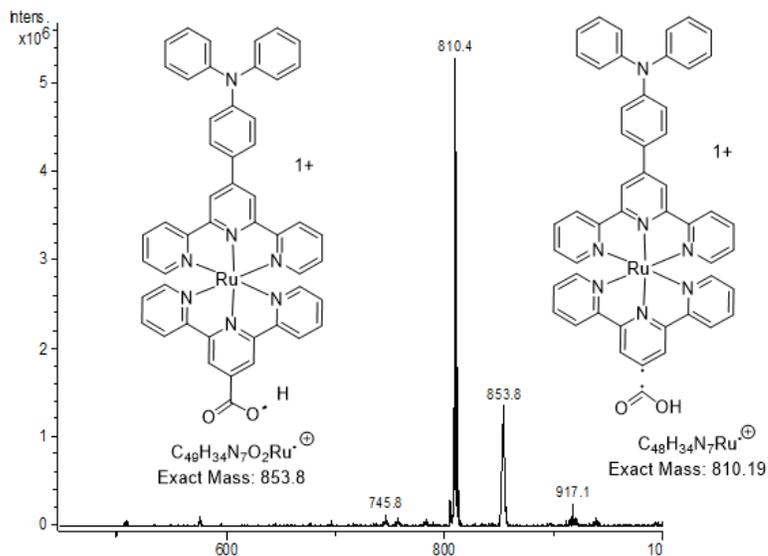


Figura 36. Espectro ESI+ do complexo TPAtpy-tpymc, obtido a partir de amostra preparada em MeOH. Espectrômetro de massas Esquire 3000 plus – Bruker Daltonics, Nebulizador: 12 Psi, Fluxo de gás: 5 L/min, Temp: 300 °C, HV: 4000 V.

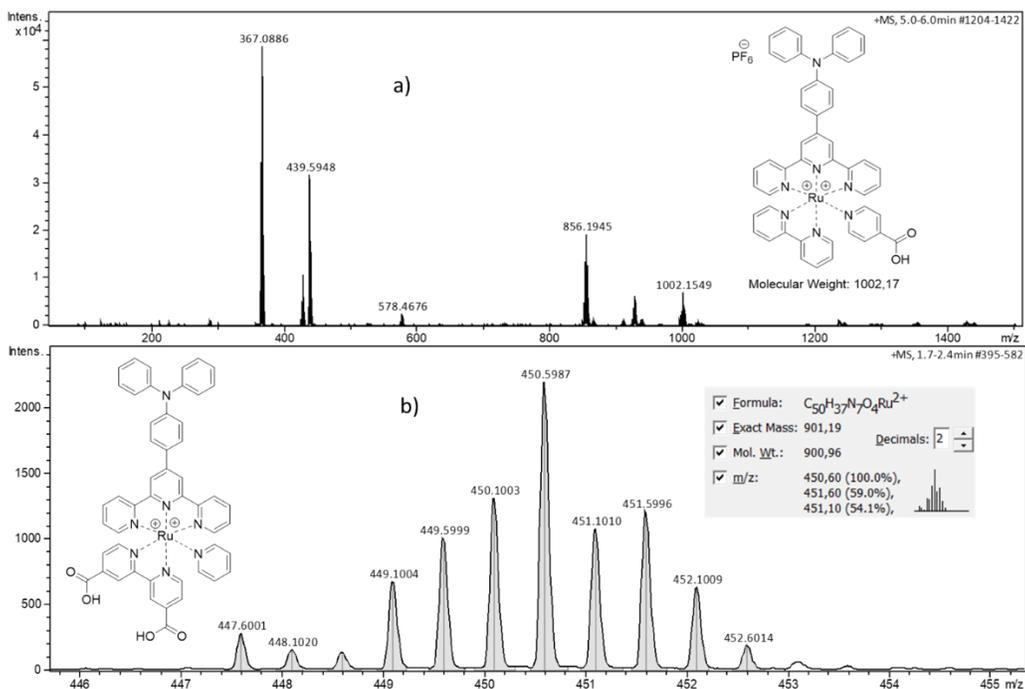
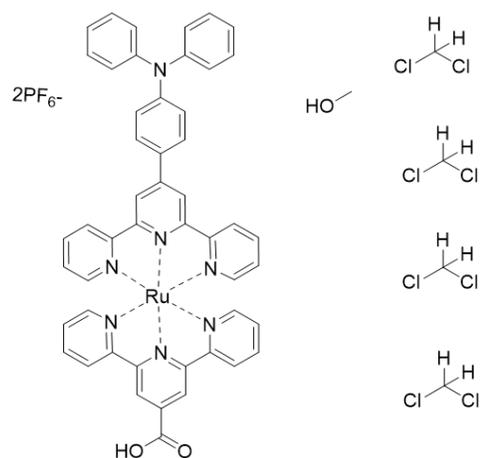


Figura 37. Espectro ESI+ do complexo a) TPAtpy-isonic e b) TPAtpy-bpydc obtido a partir de amostra preparada em MeOH, amostra em DMF diluída com MeOH. Espectrômetro de massas MICROTOF – Bruker Daltonics, Nebulizador: 0,4 Bar, Fluxo de gás: 4 L/min Temp: 180 °C, HV: 4500 V.

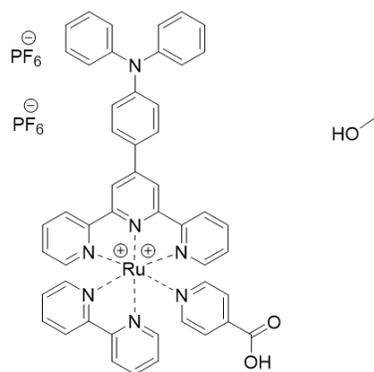
4.2.3. Análise Elementar

As caracterizações dos compostos por análise elementar foram realizadas utilizando-se uma pequena quantidade de amostra, as quais foram previamente dissolvidas em diclorometano ou metanol e re-precipitadas em *n*-hexano com a finalidade de remover eventuais solventes não voláteis que estivessem presentes na estrutura dos complexos sólidos. Assim, a possibilidade de estarem presentes pequenas quantidades desses solventes foi considerado na análise dos resultados. Nota-se uma boa concordância entre os resultados experimentais e calculados.



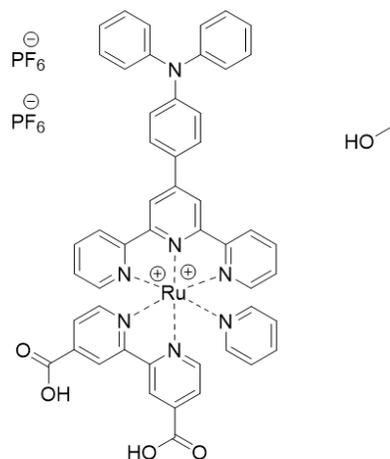
Amostra	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
TPAtpy-tpymc	52,43	3,54	9,54
TPAtpy-tpymc	52,53	3,50	9,58
Teórico	52,87	3,86	7,99

Figura 38. Estrutura molecular e resultados de análise elemental experimental e calculado para o complexo TPAtpy-tpymc.



Amostra	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
TPAtpy-isonic	50,30	3,53	8,27
TPAtpy-isonic	50,13	3,59	8,17
Teórico	50,94	3,51	8,32

Figura 39. Estrutura molecular e respectivo resultado de análise elemental experimental e calculado para o complexo TPAtpy-isonic.



Amostra	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
TPAtpy-bpydc	49,20	3,45	7,77
TPAtpy-bpydc	49,42	3,51	7,76
Teórico	50,94	3,51	8,32

Figura 40. Estrutura molecular e respectivos resultados de análise elementar experimental e calculado para o complexo TPAtpy-bpydc.

4.2.4. Caracterização Espectro-Eletróquímica.

O espectro eletrônico de absorção UV-vis do ligante TPAtpy e do complexo TPAtpy-tpymc em DMF são mostrados na Figura 41. O ligante TPAtpy apresenta duas bandas, uma em 290 e outra em 359 nm, que podem ser respectivamente atribuídas a transições eletrônicas π - π^* e a uma transição de transferência de carga intraligante TPA-ctpy (ILCT).^{52,49}

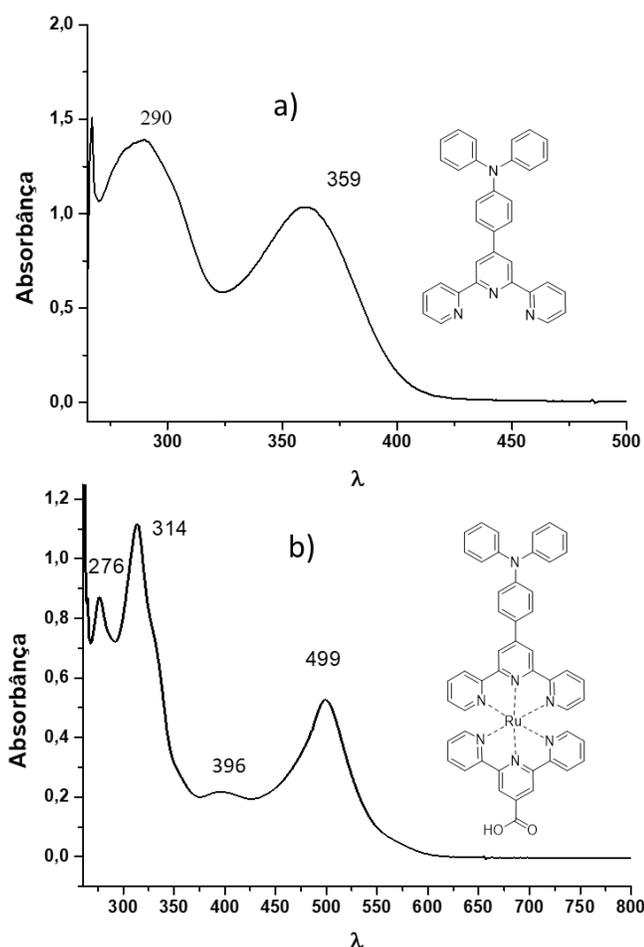


Figura 41. Espectros eletrônicos UV-vis a) do ligante TPAtpy e b) do complexo TPAtpy-tpymc em 1,0 mM em DMF.

A coordenação de TPAtpy gerando o complexo TPAtpy-tpymc altera significativamente o perfil espectral na região do UV, onde pode-se notar o aumento da absorbância relativa às bandas mais energéticas, provavelmente devido a sobreposição das bandas π - π^* do ligante **3** e do ligante TPAtpy. Por outro lado, a banda em 499 nm é característica de uma transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT) $Ru^{II}(d\pi)-p\pi^*(L)$, como esperado para complexos de rutênio polipiridina.

No voltamograma cíclico do ligante TPAtpy mostrado na figura 42, é possível observar dois processos mono-eletrônicos. O processo de oxidação em $E_{1/2} = 1,10$ V pode ser atribuído a oxidação da trifenilamina, enquanto que o processo de redução em $E_{1/2} = -1,85$ V foi atribuído

a redução do ligante terpiridina. Nota-se que ambos têm perfil característico de processos redox do tipo EC, onde as espécies reativas eletroquimicamente geradas reagem mais ou menos rapidamente com o solvente.

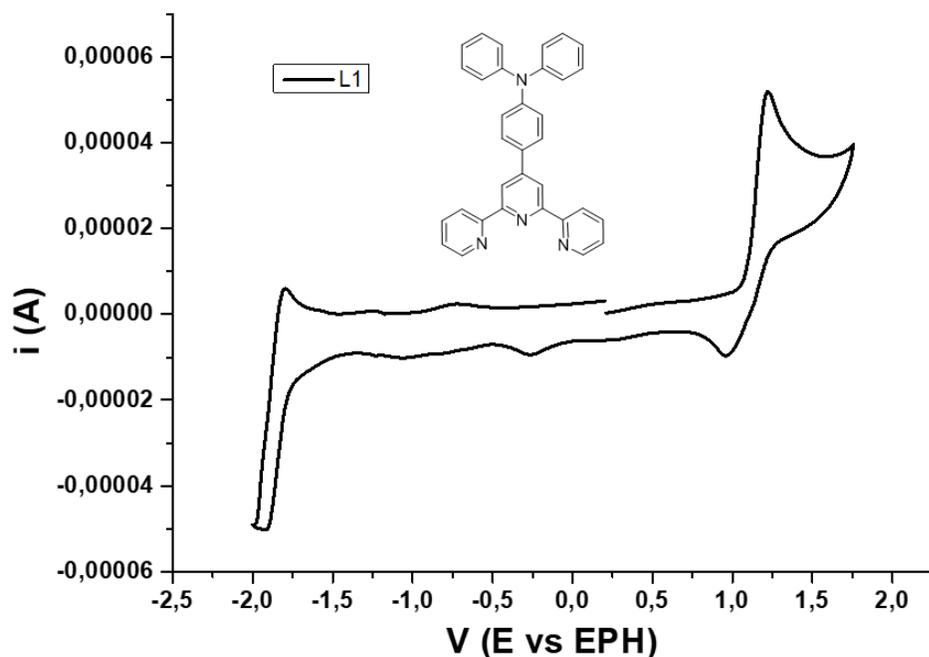


Figura 42. Voltamograma cíclico de solução 1,0 mM do ligante TPAtpy em solução 0,10 M de TBAClO₄ em DMF, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Um estudo de espectroeletroquímica foi realizado no sentido de confirmar as atribuições feitas anteriormente. Esta técnica combina a espectroscopia eletrônica com a eletroquímica, sendo possível obter informações espectroscópicas do composto em vários estados de oxidação. Pode-se notar na figura 43, que o processo de oxidação leva ao desaparecimento da banda ILCT em 359 nm, como esperado para a oxidação do grupo trifetilamina do ligante TPAtpy. Este processo provavelmente envolve a remoção de um elétron localizado no átomo de N da trifetilamina gerando um cátion radical, assim afetando principalmente as transições $n\text{-}\pi^*$ e ILCT. Note que a banda $\pi\text{-}\pi^*$ em 290 nm, característico do grupo terpiridina, permaneceu praticamente inalterado, exceto pela diminuição de

intensidade devido ao desaparecimento das bandas associadas ao grupo trifenilamina (figura 43).

Na figura 44 são mostradas as mudanças espectrais ocasionadas pela primeira redução do ligante TPAtpy. É possível ver a diminuição das bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ e o aparecimento de bandas de absorção intensas ao redor de 550 e 700 nm típicos do ânion radical terpiridínico tpy^{-60} , assim confirmando a atribuição.

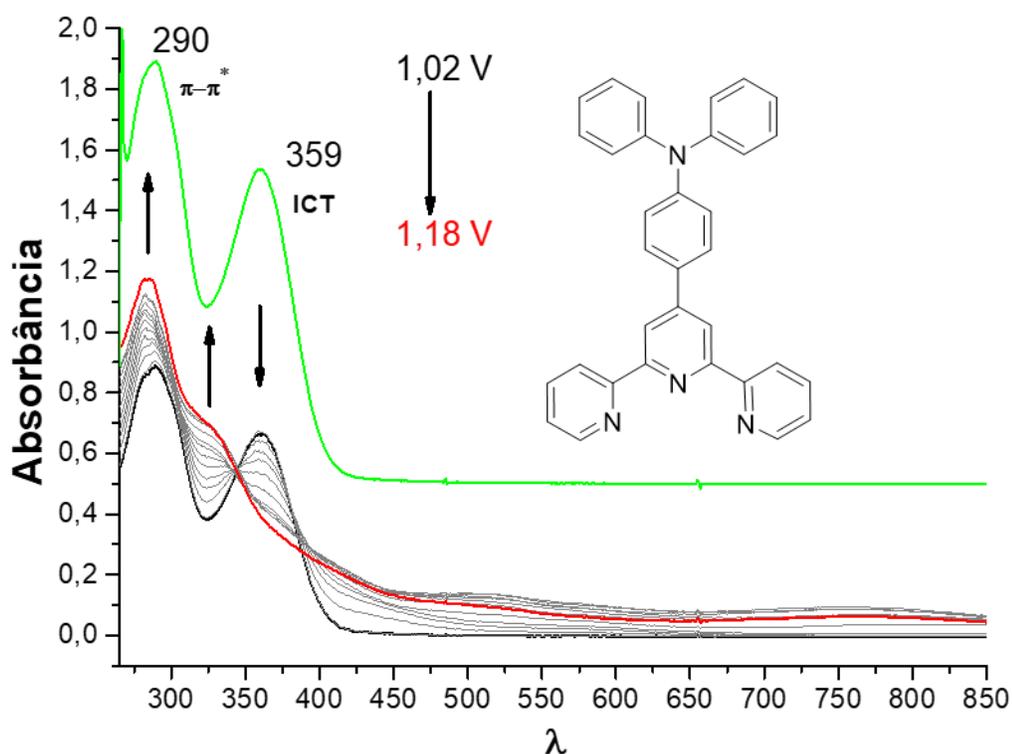


Figura 43. Espectro do ligante TPAtpy em DMF (linha verde) e espectros sucessivos registrados durante a oxidação de uma 1 mM do ligante TPAtpy em DMF, na faixa de 1,02 a 1,18 V.

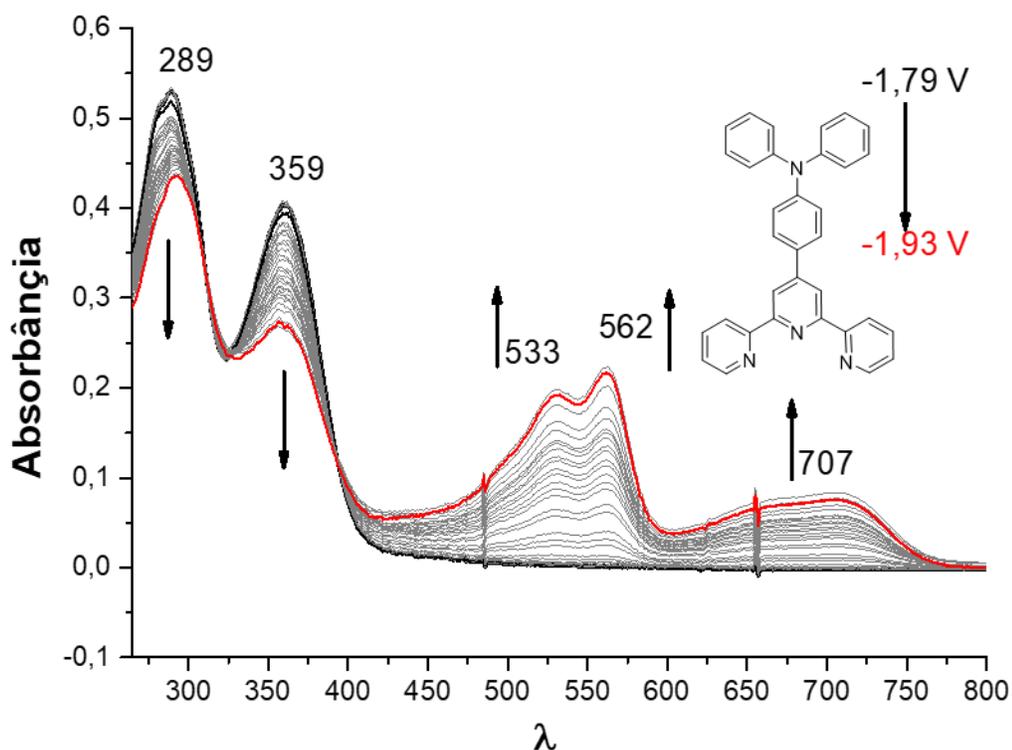


Figura 44. Espectros sucessivos registrados durante a redução de uma solução 1 mM do ligante TPAtpy em DMF, na faixa de -1,79 a -1,93 V.

Na figura 41b, pode-se apreciar o espectro eletrônico do complexo TPAtpy-tpymc, no qual é possível visualizar uma mudança do perfil espectral na região do UV e do visível. As bandas no UV estão deslocadas para regiões de maior energia e sua absorvância relativa aumentou em relação ao do ligante livre. Este aumento pode ser explicado pela sobreposição das bandas $\pi-\pi^*$ do ligante 3 e TPAtpy. Além disso, nota-se uma banda alargada em 499 nm atribuída a transição de transferência de carga metal ligante (MLCT) $Ru^{II}(d\pi)-\rho\pi^*$ dos ligantes 3 e TPAtpy.⁶¹

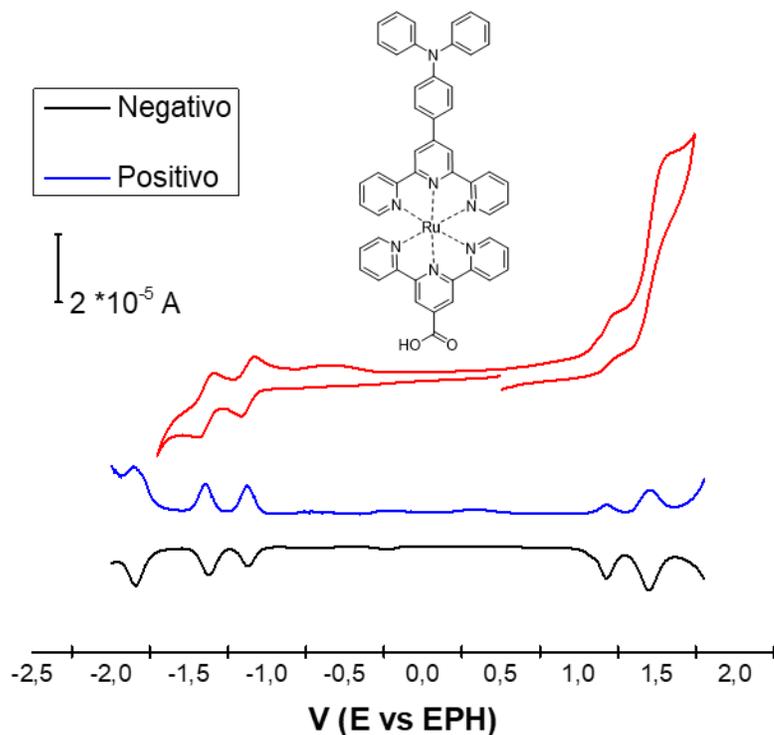


Figura 45. Voltamograma cíclico e voltamogramas de onda quadrada com varredura no sentido negativo (linha preta) e positivo (linha vermelha) de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo TPAtpy-tpymc em DMF, $0,10 \text{ M}$ de TBAClO_4 (eletrólito), $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Na figura 45 é apresentado o voltamograma cíclico do complexo TPAtpy-tpymc, em DMF, onde pode-se observar quatro processos mono-eletrônicos na faixa de $-1,7$ a $1,5 \text{ V}$, além de um quinto processo de redução em $-2,2 \text{ V}$ observado apenas por voltametria de onda quadrada. Este processo não foi possível de ver na voltametria cíclica devido aos processos de redução do solvente (DMF). O primeiro processo irreversível em torno de $E_{1/2} = 1,45 \text{ V}$ foi atribuído ao par redox Ru(III/II) , enquanto que o segundo processo irreversível $E_{1/2} = 1,18 \text{ V}$ foi atribuído a oxidação do grupo trifenilamina. O primeiro processo de redução em $E_{1/2} = -1,12 \text{ V}$ é reversível e foi atribuído a redução do ligante **3** para gerar a espécie radicalar tpy $^{\cdot-}$, enquanto a segunda onda de redução em $E_{1/2} = -1,41 \text{ V}$ foi atribuída a segunda redução do grupo terpiridina do ligante **3** para gerar a espécie tpy $^{2-}$, e a terceira onda foi atribuída a redução do grupo tpy do ligante TPAtpy. O estudo de espectroeletróquímica foi fundamental para confirmar essas atribuições.

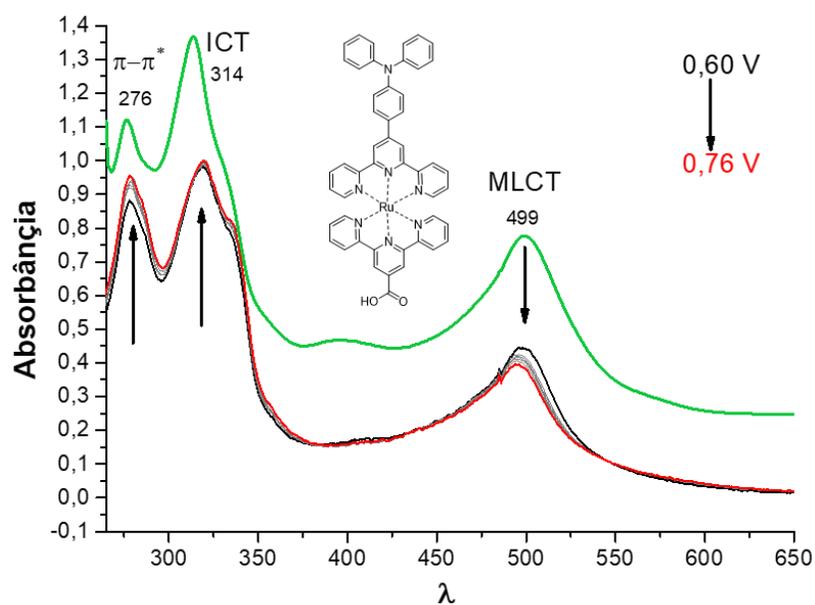


Figura 46. Espectro do complexo TPAtpy-tpymc em DMF, e mudanças espectrais iniciais registradas durante a primeira oxidação de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M do complexo TPAtpy-tpymc em DMF, com 0,10 M de TBAClO₄.

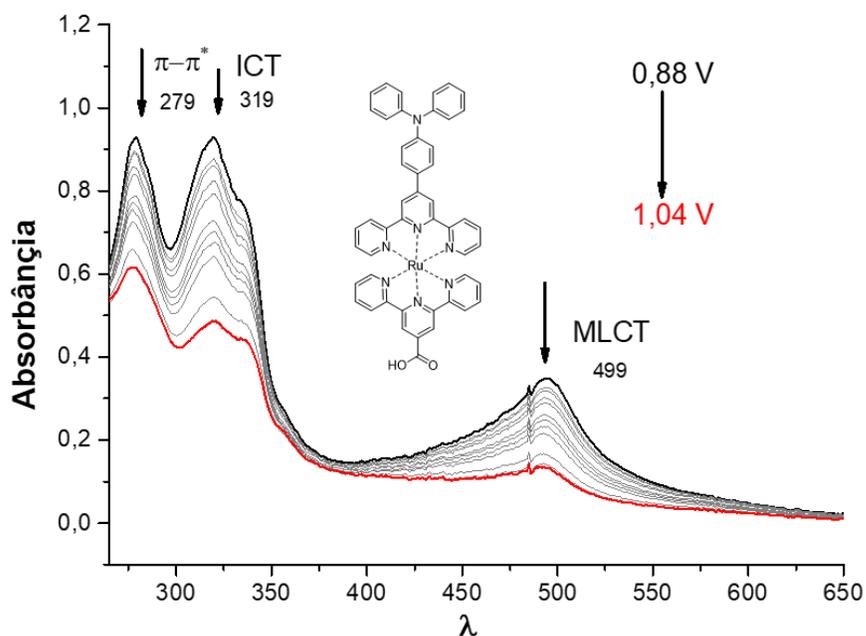


Figura 47. Espectros sucessivos de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M do complexo TPAtpy-tpymc em DMF, 0,10 M de TBAClO₄, registrados após aplicação de 1,04 V, provocando a oxidação irreversível do complexo.

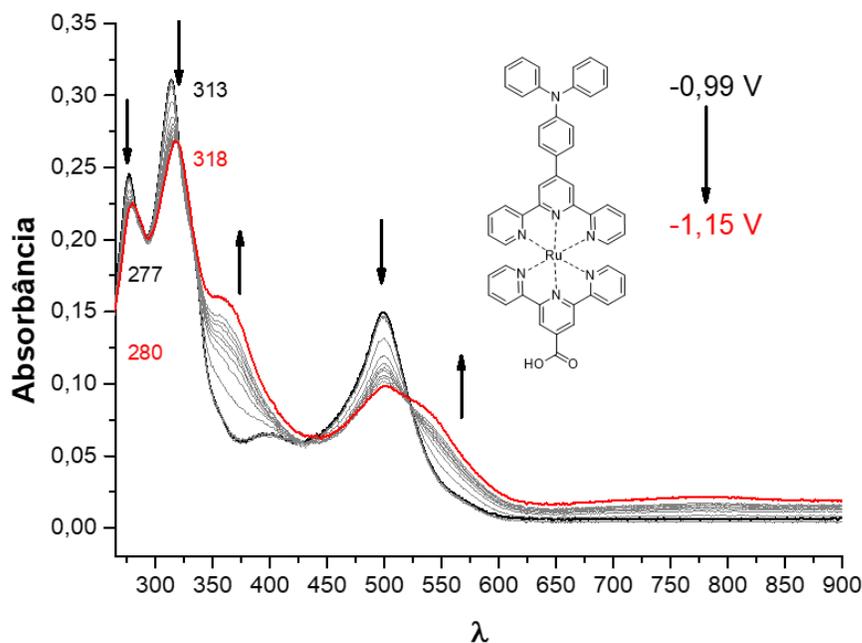


Figura 48. Espectros sucessivos de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M do complexo TPAtpy-tpymc em DMF, 0,10 M de TBAClO₄, registrados durante sua primeira redução em -1,15 V.

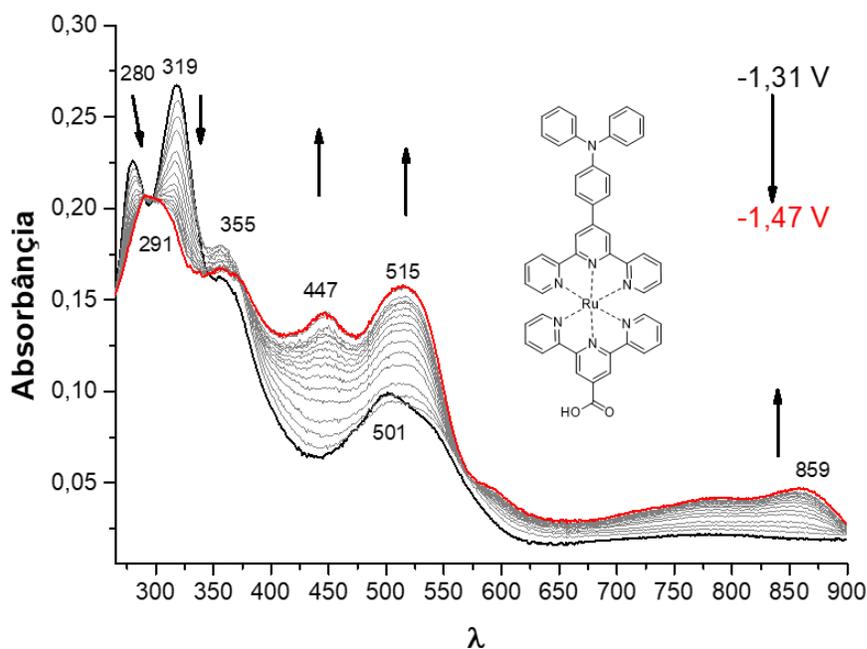


Figura 49. Espectros sucessivos de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M do complexo TPAtpy-tpymc em DMF, 0,10 M de TBAClO₄, registrados durante sua segunda redução em -1,47 V.

Foi proposto anteriormente que o processo de oxidação do grupo TPA ao monoradical cátion ocorre antes do processo Ru(III/II). O primeiro gera uma espécie bastante reativa que tende a reagir irreversivelmente com o solvente, enquanto o complexo de Ru(III) tende a ser muito estável. Todavia, o processo envolvendo o TPA torna ambos os processos irreversíveis de modo que, na escala de tempo da espectroeletróquímica, somente foi possível mostrar a tendência inicial observada em função da oxidação do grupo TPA (Fig. 45), e a reação de oxidação irreversível catalisada pela formação do complexo de Ru(III), como mostrado na Figura 46, caracterizado pela diminuição concomitante da intensidade de todas as bandas de absorção.

Conforme o potencial foi tornado mais positivo, a banda MLCT do complexo TPAtpy-tpymc sofreu uma leve diminuição enquanto a maior mudança aconteceu nas bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ (figura 47). Este comportamento se assemelha ao que foi observado no processo de oxidação do complexo ao radical cátion derivado da trifenilamina. No segundo processo de oxidação acontece uma mudança significativa na banda MLCT devido a oxidação do íon Ru(II) a Ru(III), bem como nas bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, que também sofreram uma diminuição significativa devido a decomposição do complexo.

Na figura 48 pode-se apreciar as mudanças provocadas pela aplicação do potencial de -1,15 V a solução. Nota-se, a diminuição e o deslocamento das bandas MLCT, $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ característico da formação da espécie radicalar tpy⁻.⁶⁰ No segundo processo de redução (figura 49) percebe-se o surgimento de bandas em 450, 575 e 700-900 nm devido a redução do ligante **3** ao diânion tpy²⁻, provocando o aumento da absorbância na região do visível e do infravermelho.^{62,63}

Na figura 50 é mostrado o espectro eletrônico do complexo TPAtpy-isonic em DMF, onde pode-se observar bandas em 291 e 318 nm correspondentes as transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ internas dos ligantes. Além disso, nota-se a presença de bandas em 410 e 508 nm referentes a transições de transferência de carga metal-ligante, MLCT, responsáveis pela cor vermelha do complexo.

Cinco processos redox são observados no voltamograma cíclico do complexo TPAtpy-isonic (figura 51). Os dois processos na região positiva, em $E_{1/2} = 1,16$ V e 1,39 V, são irreversíveis sendo este último correspondente ao par Ru(III/II), enquanto que o primeiro em

$E_{1/2} = 1,16$ V foi atribuído a formação da espécie catiônica derivada da trifenilamina. Na região negativa, foram observados três processos redox, os dois primeiros reversíveis. O primeiro em $E_{1/2} = -1,08$ V foi atribuído a redução $bpy^{0/-}$, o segundo em $E_{1/2} = -1,36$ V foi atribuído a redução $bpy^{-/2-}$, e o último processo de redução em $-1,7$ V a redução do ligante TPAtpy pois se encontra numa faixa de potencial similar ao do ligante livre (Fig. 44).

Tendo-se em conta os processos eletroquímicos observados nos voltamogramas da figura 51, foi realizada a espectroeletroquímica do composto Ru-isonic-TPA (Figura 52), visando confirmar as atribuições tentativa realizadas acima.

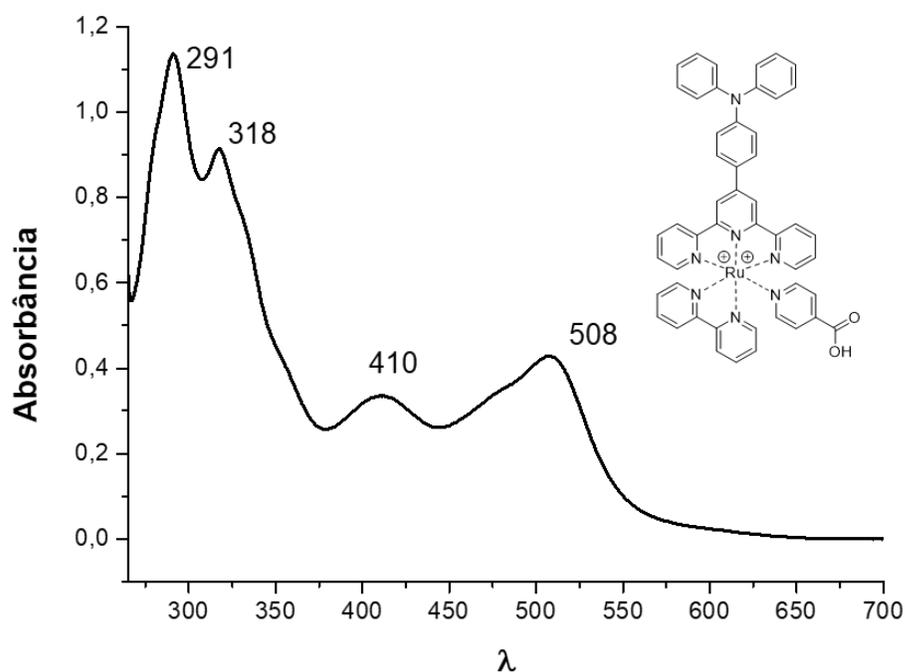


Figura 50. Espectro eletrônico do complexo TPAtpy-isonic em DMF.

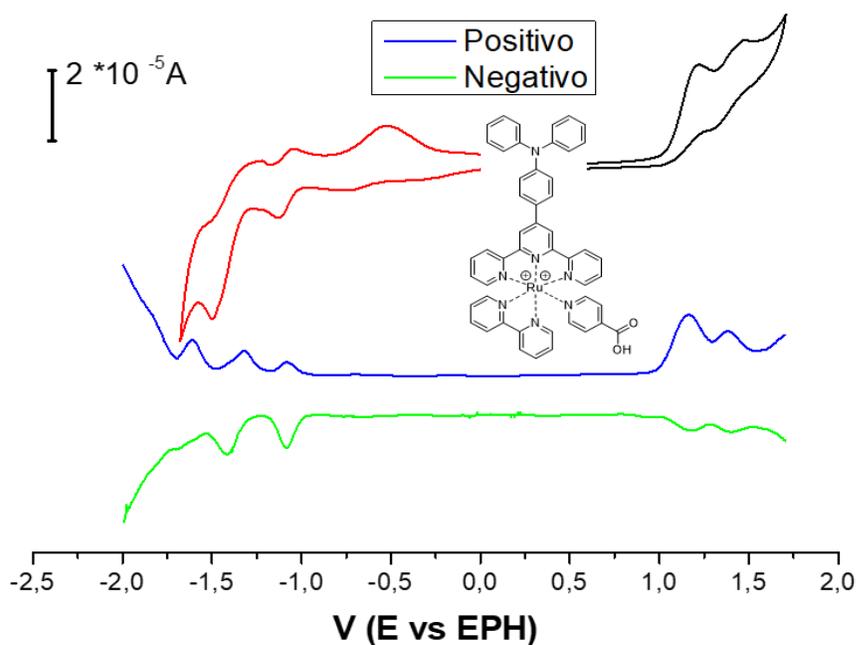


Figura 51. Voltamograma cíclico de uma solução 1,0 mM do complexo TPAtpy-isonic em DMF, contendo 0,10 M de TBAClO₄, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

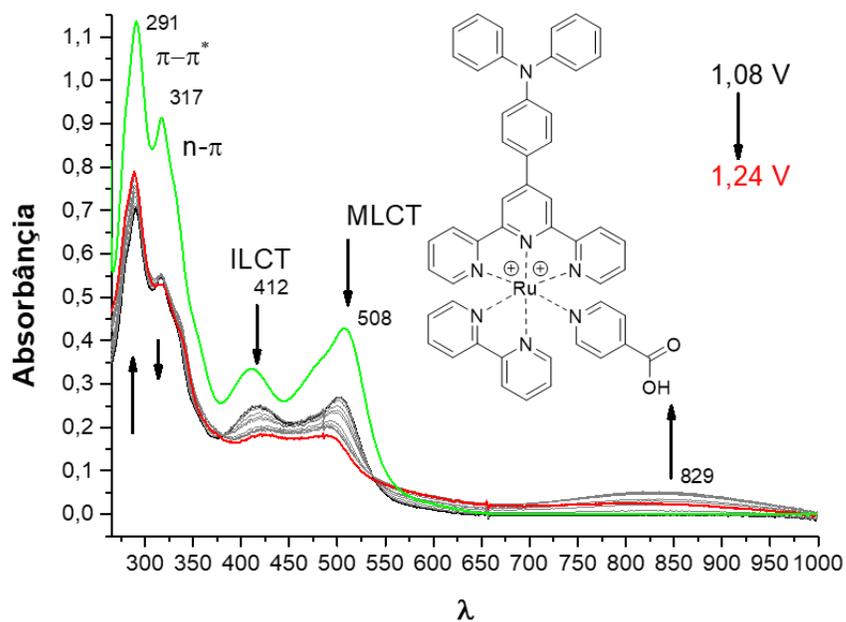


Figura 52. Espectro do complexo TPAtpy-isonic em DMF, e mudanças espectrais registradas durante a primeira oxidação em 1,24 V, de uma solução 1,0 mM do complexo TPAtpy-isonic em DMF, 0,10 M de TBAClO₄.

Na figura 52 pode-se apreciar as mudanças espectrais provocadas pelo primeiro processo de oxidação do complexo TPAtpy-isonic. Conforme o potencial aplicado se torna mais positivo indo de 1,08 a 1,24 V, pode-se observar um aumento na intensidade da banda $\pi-\pi^*$ do grupo tpy e uma leve diminuição da banda $n-\pi^*$. Esse comportamento se assemelha ao que foi descrito anteriormente para o comportamento espectroeletróquímico de compostos análogos, sendo o processo atribuído a formação da espécie cátion radical derivado da trifenilamina. No segundo processo de oxidação, que corresponde a oxidação do íon Ru(II) a Ru(III), acontece uma pequena diminuição das bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, e o desaparecimento da banda MLCT da região do visível, atribuído a transição $Ru^{II}(d\pi)-p\pi^*(L)$, como mostrado na figura 53.

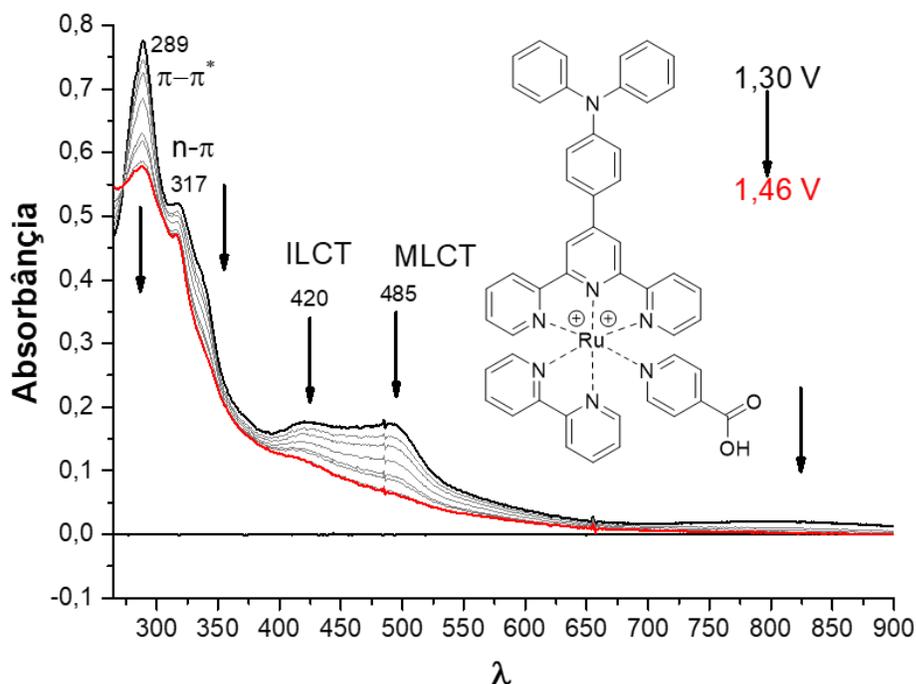


Figura 53. Mudanças espectrais registradas durante a segunda oxidação em 1,46 V, de uma solução 1,0 mM do complexo TPAtpy-isonic em DMF, 0,10 M de TBAClO₄.

Na figura 54 são apresentadas as mudanças espectrais registradas durante a primeira redução do complexo Ru-isonic-TPA, em -1,15 V, onde acontece a diminuição das bandas $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ e MLCT acompanhada de um aumento na absorção na região de 350-400 nm e acima

de 530 nm. A diminuição da banda $\pi\text{-}\pi^*$ é ocasionada pela formação da espécie $\text{bpy}^{0/-}$, enquanto a banda $n\text{-}\pi^*$ do ligante TPAtpy continua presente no complexo, evidenciando que este ligante não sofreu redução. Finalmente, a MLCT sofre uma diminuição e deslocamento pelo surgimento da espécie bpy^- a qual absorve na mesma região do espectro.⁶⁴ Na figura 55 são mostrados os espectros correspondentes ao segundo processo de redução do complexo Ru-isonic-TPA. Pode-se notar uma leve diminuição da banda $\pi\text{-}\pi^*$ em comparação com uma significativa diminuição da banda $n\text{-}\pi^*$, confirmando a formação da espécie bpy^{2-} que apresenta bandas de absorção na mesma região onde está se observando os aumentos de absorbância.

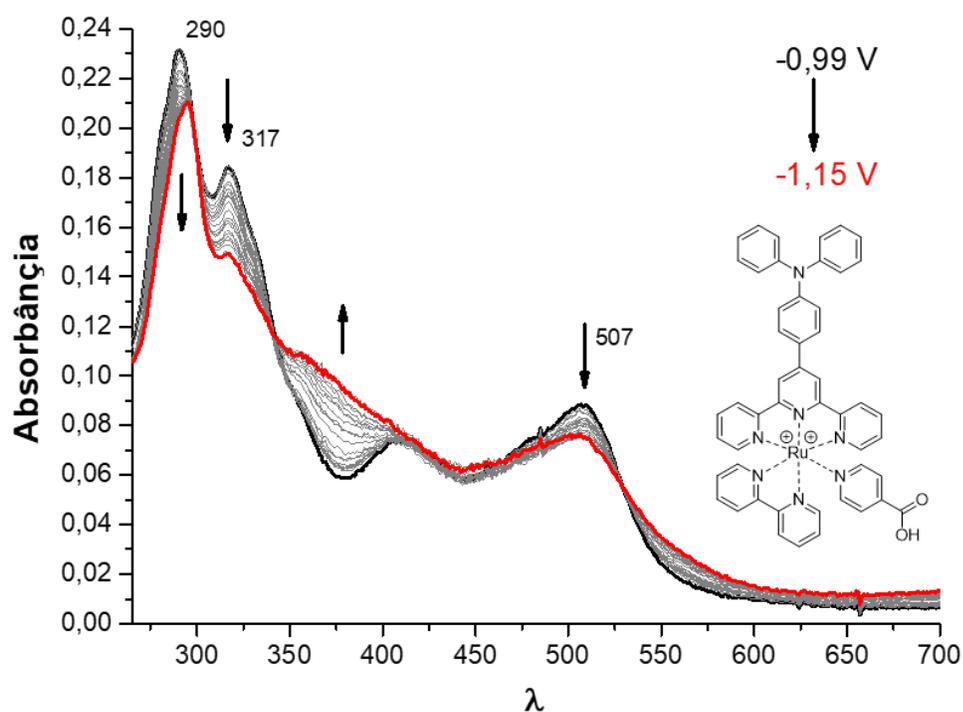


Figura 54. Mudanças espectrais durante a primeira redução de uma solução 1,0 mM do complexo TPAtpy-isonic em DMF, 0,10 M de TBAClO₄, em -1,15 V.

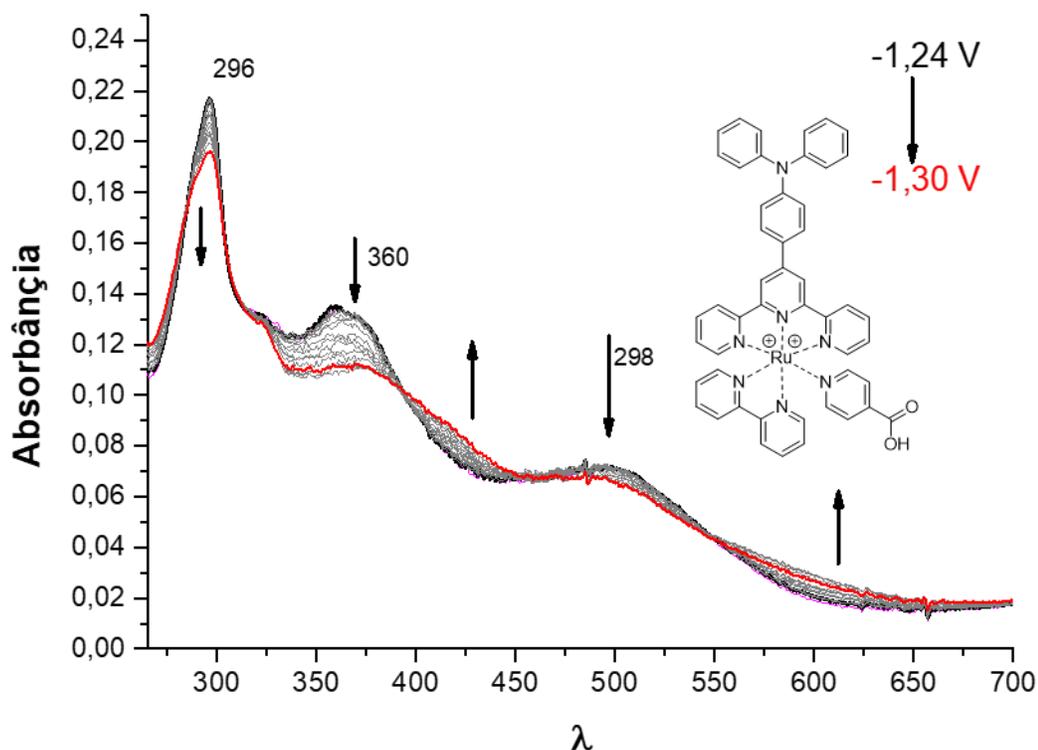


Figura 55. Mudanças espectrais durante a segunda redução de uma solução 1,0 mM do complexo TPAtpy-isonic em DMF, 0,10 M de TBAClO₄, em -1,40 V.

O complexo TPAtpy-bpydc foi caracterizado por espectroscopia UV-vis e eletroquímica. Mas, em função da sua similaridade com o complexo TPAtpy-isonic, o estudo pela técnica de espectroeletroquímica foi limitado apenas aos processos de oxidação, onde foram observadas as mesmas tendências de aumento, diminuição e deslocamentos das bandas. Assim, o espectro eletrônico do complexo TPAtpy-bpydc em DMF é mostrado na figura 56. Nota-se um perfil espectral muito similar ao do complexo TPAtpy-isonic consistente com a similaridade entre suas estruturas. A única diferença significativa decorre da maior absorbância relativa da banda π - π^* , que pode ser atribuído ao fato do ligante dicarboxibipiridina apresentar uma maior conjugação que o ligante bipyridina, e logo bandas de maior absorptividade molar na região de 299-316 nm.

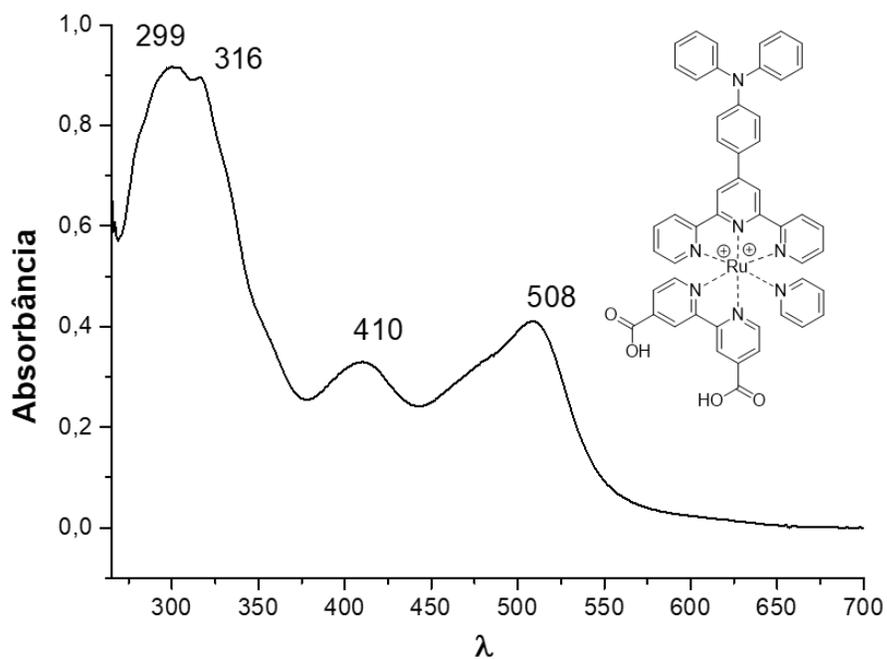


Figura 56. Espectro eletrônico UV-vis do complexo TPAtpy-bpydc em DMF.

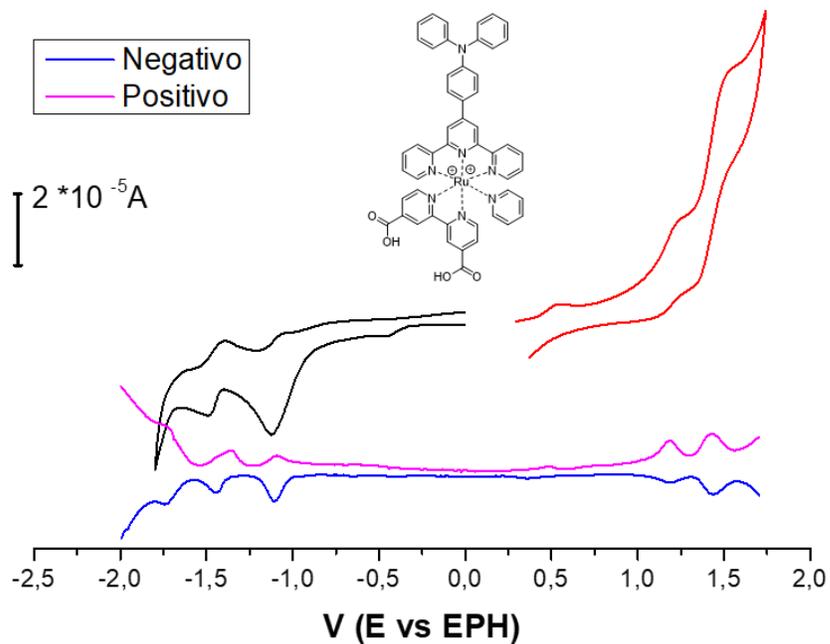


Figura 57. Voltamograma cíclico e voltamogramas de onda quadrada de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M do complexo TPAtpy-bpydc em DMF, em solução 0,10 M de TBAClO₄ (eletrólito), $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

O voltamograma cíclico e de onda quadrada do complexo TPAtpy-bpydc é mostrado na figura 57, onde pode-se notar a presença de 5 processos redox em potenciais muito similares aos dos processos redox do complexo TPAtpy-isonic. Assim, o primeiro processo de oxidação em $E_{1/2} = 1,18$ V foi atribuído a oxidação do grupo trifenilamina e formação da respectiva espécie cátion radical, enquanto o segundo processo de oxidação em $E_{1/2} = 1,43$ V foi atribuído ao par Ru(III/II). Analogamente, em função da similaridade com o comportamento voltamétrico do complexo TPAtpy-isonic, o primeiro processo de redução em $E_{1/2} = -1,10$ V foi atribuído a formação da espécie ânion radical bpy⁻ da dicarboxibipiridina, enquanto o processo em $E_{1/2} = -1,39$ V foi atribuído a formação da espécie dianiônica bpy⁻²⁻. O último processo de redução em $E_{1/2} = -1,74$ V foi observado apenas por voltametria de onda quadrada e atribuído a redução do ligante TPAtpy, mais especificamente do grupo terpiridina a tpy⁻.

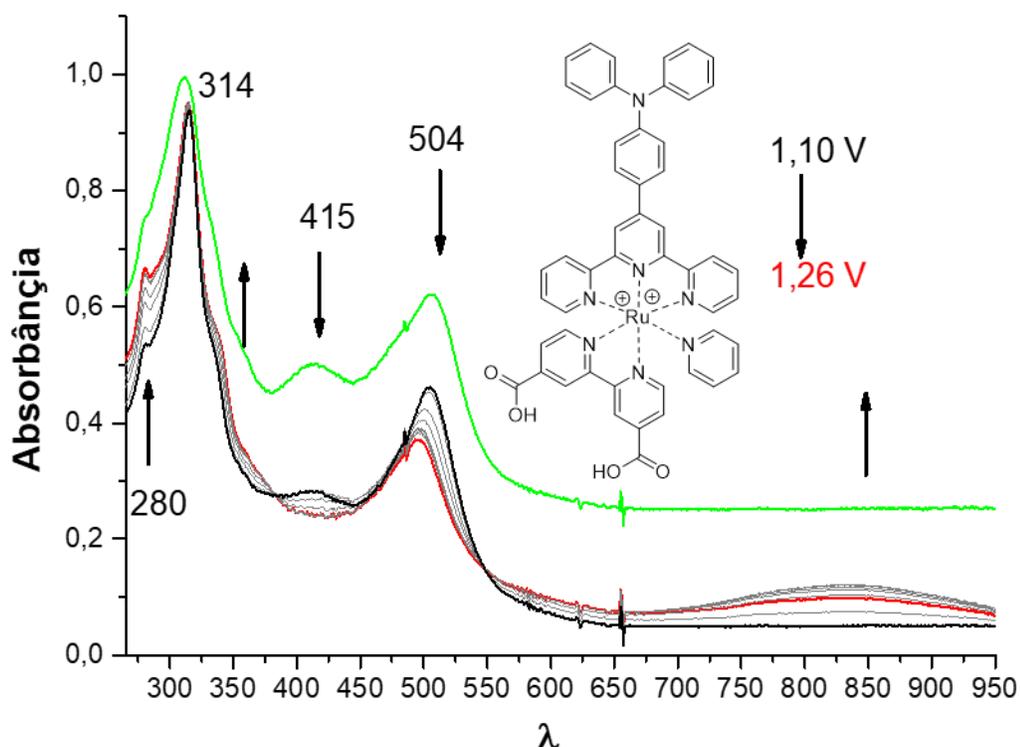


Figura 58. Mudanças espectrais registradas durante a primeira oxidação de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M do complexo TPAtpy-bpydc em DMF, em solução 0,10 M de TBAClO₄, em 1,26 V.

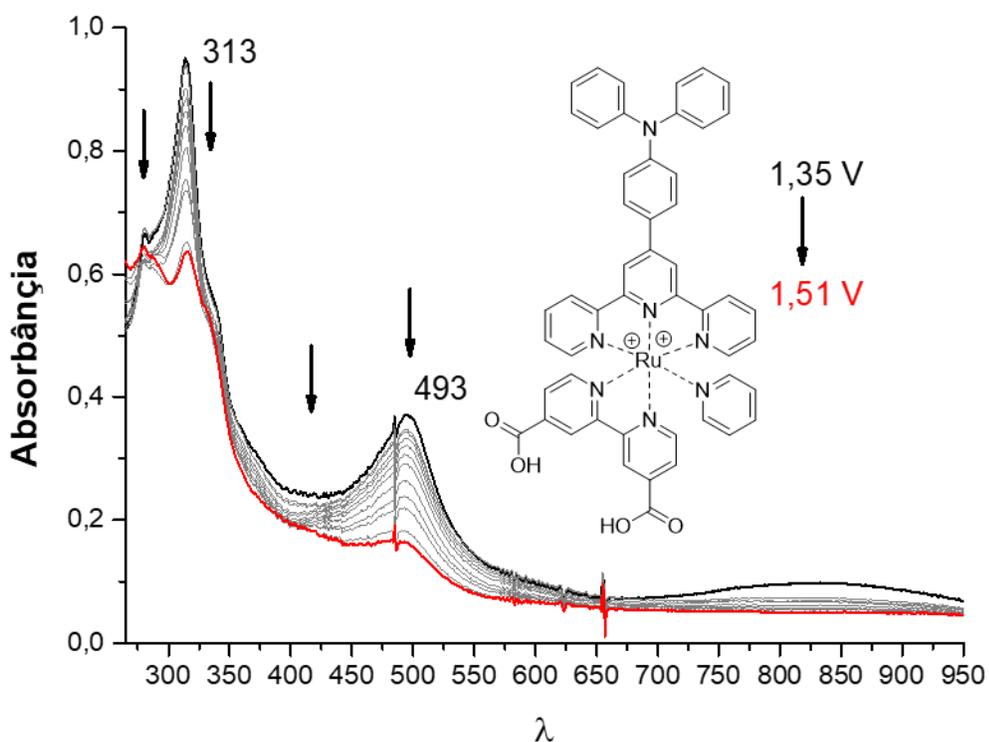


Figura 59. Mudanças espectrais registradas durante a segunda oxidação de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ M do complexo TPAtpy-bpydc em DMF, em solução 0,10 M de TBAClO₄, em 1,51 V.

A tendência observada nos resultados de espectroeletróquímica apresentadas nas figuras 58 e 59 é similar a observada para o complexo TPAtpy-isonic. Assim, pode-se supor que as mudanças espectrais ocorrem conforme a mesma sequência de reações que no caso do complexo TPAtpy-isonic, em função da grande similaridade estrutural.

Tabela 5. Comprimento de onda de absorção (absortividade molar) e de emissão dos complexos de rutênio em solução de DMF.

Composto	$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} / \text{nm}$
TPAtpy-tpymc	499 (3,11)	499 / 647
	314 (1,43)	
	276 (1,80)	
TPAtpy-isonic	508 (3,01)	508 / 653

TPAtpy-bpydc	410 (3,90)	508 / 661
	318 (1,43)	
	291 (1,12)	
	508 (8,01)	
	410 (9,60)	
	316 (2,88)	
	299 (3,58)	

4.2.5. Determinação do E_{0-0} e potenciais da célula

4.2.5.1. E_{0-0}

A diferença de energia entre os estados fundamental e excitado de menor energia, ou seja ambos nos seus níveis vibracionais fundamentais, é dado pelo parâmetro E_{0-0} . Todavia, em função do deslocamento das coordenadas de equilíbrio dos átomos no estado fundamental e excitado (Figura 60), na absorção de fótons ocorre uma transição do estado fundamental eletrônico e vibracional para estados eletrônicos e vibracionais excitados, enquanto que na fluorescência ocorrem transições do estado eletrônico excitado no seu estado vibracional fundamental para estados vibracionais excitados do estado eletrônico fundamental. Em outras palavras, a diferença de energia nos espectros de absorção é invariavelmente maior enquanto que nos espectros de emissão menores que E_{0-0} . Em outras palavras, geralmente, alguns modos vibracionais também são excitados quando a molécula passa do estado eletrônico e vibracional fundamental ao estado eletrônico excitado. No caso da emissão, a molécula usualmente passa do estado vibracional fundamental para estados vibracionais excitado do estado eletrônico fundamental. Assim, a diferença de energia é um pouco menor que a diferença de energia E_{0-0} , de modo que este geralmente é determinado pela média entre as energias dos picos das bandas de absorção e de emissão correspondentes ou, alternativamente, pela energia correspondente ao ponto no qual seus espectros de absorção e de emissão normalizados se interceptam quando superpostos.

Na figura 60 são mostradas as curvas de energia potencial correspondentes aos estados eletrônicos fundamental e excitado de menor energia, bem como os respectivos níveis vibracionais. As transições eletrônicas são indicadas por setas de modo a facilitar a

comparação da relação entre o E_{0-0} e as energias envolvidas nos processos de absorção e de fluorescência, considerando-se os mesmos níveis eletrônicos. Por outro lado, segundo a lei de Kasha, os decaimentos envolvendo níveis de energia similares ocorrem muito rapidamente (quase sempre muito mais rapidamente que a emissão) por meio de processos de relaxação não radioativos, ou seja, por meio da dissipação das diferenças de energia correspondentes para o meio (geralmente solvente). Se as superfícies de energia não fossem deslocadas horizontalmente, em função dos diferentes comprimentos de ligação nos estados fundamental e excitado, então, segundo o princípio de Franck-Condon quase nenhuma transição eletrônica seria observada.

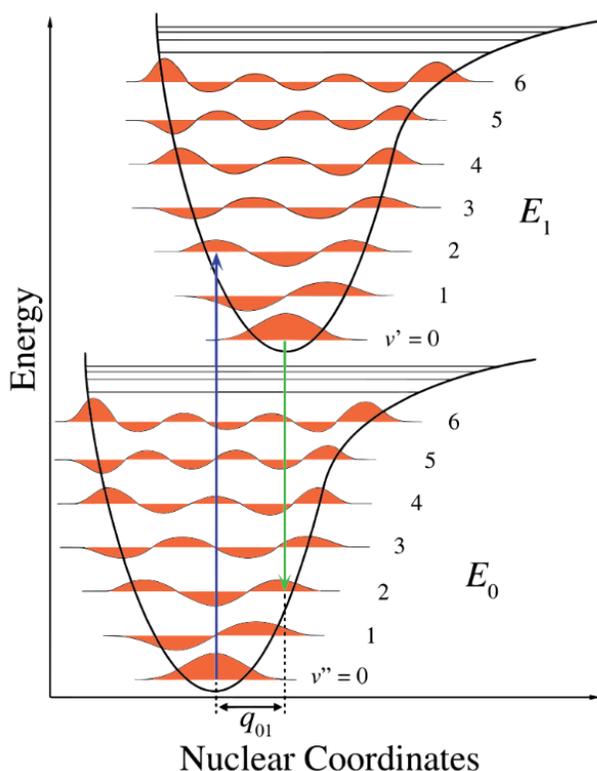


Figura 60. Ilustração esquemática das curvas de energia potencial dos estados fundamental e excitado, bem como dos respectivos níveis vibracionais, e das transições eletrônicas de absorção (linha azul) e de emissão (linha verde), segundo o princípio de Franck-Condon. https://en.wikipedia.org/wiki/Franck%E2%80%93Condon_principle

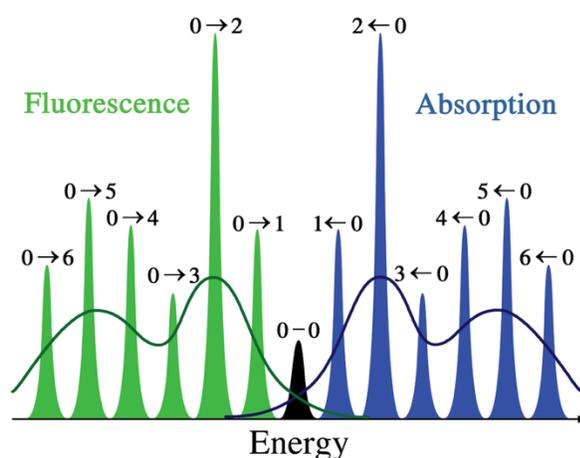


Figura 61. Representação esquemática mostrando os níveis vibrônicos das bandas de absorção e de fluorescência, incluindo o da transição 0-0, correspondente ao diagrama de energia potencial mostrado na figura 60. A simetria (banda de absorção e de emissão são imagens especulares um do outro) decorre da similaridade dos poços de energia potencial dos estados fundamental e excitado.

Nas figuras 62, 63 e 64 são apresentados os espectros de absorção e de emissão normalizados dos complexos de rutênio em DMF, onde pode-se visualizar o ponto de intersecção a partir do qual foram calculados os respectivos valores de E_{0-0} .

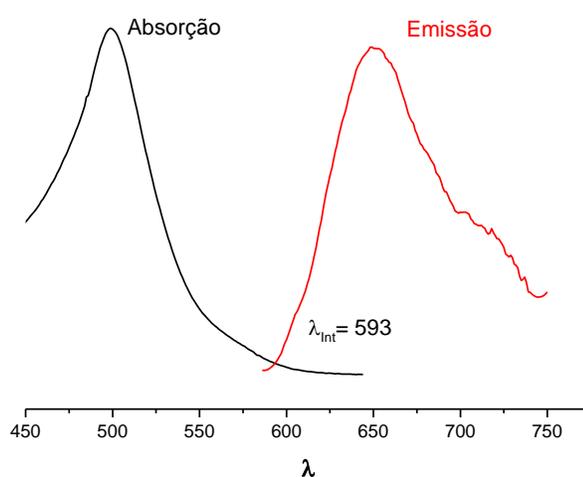


Figura 62. Espectros de absorção e de emissão em DMF, normalizados, mostrando o ponto de intersecção para determinação de E_{0-0} do complexo TPAtpy-tpymc.

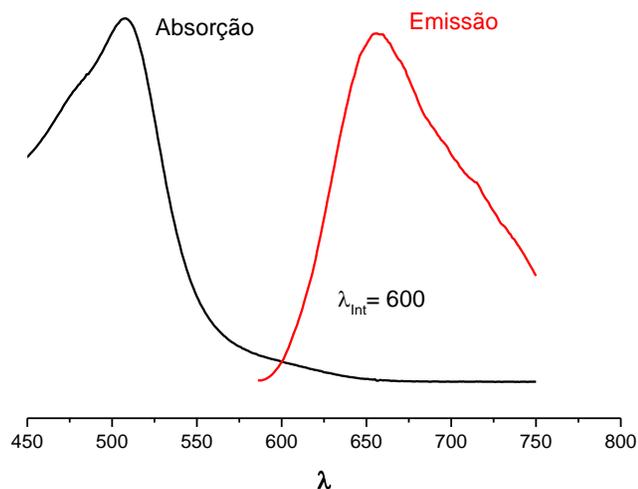


Figura 63. Espectros de absorção e de emissão em DMF, normalizados, mostrando o ponto de intersecção para determinação de E_{0-0} do complexo TPAtpy-isonic.

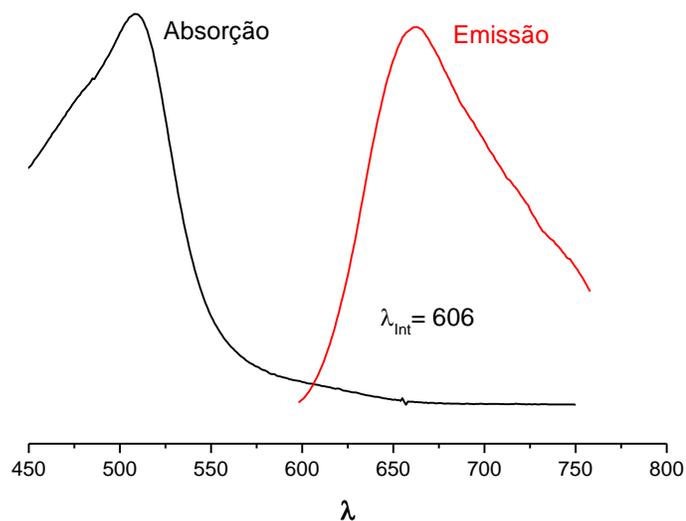


Figura 64. Espectros de absorção e de emissão em DMF, normalizados, mostrando o ponto de intersecção para determinação de E_{0-0} do complexo TPAtpy-bpydc.

Tendo-se em vista que a energia pode ser calculada pela equação de Planck-Einstein:

$$E = h\nu$$

$$E = hc / \lambda$$

$$E = 4.135667662(25) \cdot 10^{-15} \text{ (eV s)} \times 299792458 \text{ (m s}^{-1}\text{)} / \lambda \text{ (nm)}$$

$$E = 1,2398 \cdot 10^{-6} \text{ (eV} \cdot \text{m)} / \lambda \text{ (nm)}$$

Convertendo-se o comprimento de onda de metros para nm, temos que

$$E = 1240 \text{ (eV} \cdot \text{nm)} / \lambda \text{ (nm)}$$

$$E \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}$$

Assim, tendo-se os valores de E_{0-0} e dos potenciais redox no estado fundamental, o potencial redox da espécie no estado excitado pode ser calculado pela equação

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

onde $E(S^+/S^*)$ é o potencial redox do corante no estado excitado, $E(S^+/S)$ é o potencial redox no estado fundamental, e E_{0-0} é diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado de menor energia.

Assim, os potenciais redox no estado excitado foram determinados a partir dos dados de espectroscopia eletrônica e de eletroquímica e listados na tabela 6. O diagrama de energia dos orbitais dos complexos de rutênio em relação a banda de condução do TiO_2 e o potencial redox do par redox I_3^-/I^- é mostrado na figura 65. Nota-se que a energia dos complexos no estado excitado está apenas um pouco acima ($\sim 0,1$ V) da energia da banda de condução do TiO_2 , indicando que podem injetar elétrons na BC do semiconductor, mas a velocidade não deve ser muito elevada. Por outro lado, a diferença de energia para regeneração do fotosensibilizador de rutênio oxidado, gerado após a injeção fotoinduzida de elétrons, é muito grande ($> 0,8$ V) levando a perda de energia. Assim, o ideal seria encontrar complexos similares em que todos os níveis de energia estejam deslocados para cima, de modo a melhor distribuir as energias envolvidas nos processos de transferência de elétrons, assim maximizando a cinética bem como a eficiência energética das células solares sensibilizadas por corante (DSSCs).

Tabela 6. Valores de E_{0-0} , $E(S^+/S)$, $E(S^+/S^*)$ e E_{gap} obtidos pelas medidas eletroquímicas e de espectroscopia eletrônica para os compostos Ru-ctpy-TPA, Ru-isonic-TPA e Ru-dcbpy-TPA.

Complexo	E_{0-0}	$E(S^+/S)/ V vs EPH$	$E(S^+/S^*)/ V vs EPH$	$E_{gap}/ V vs EPH$
TPAtpy-tpymc	2,09	1,45	-0,64	-0,14
TPAtpy-isonic	2,06	1,69	-0,67	-0,17
TPAtpy-bpydc	2,05	1,43	-0,62	-0,12

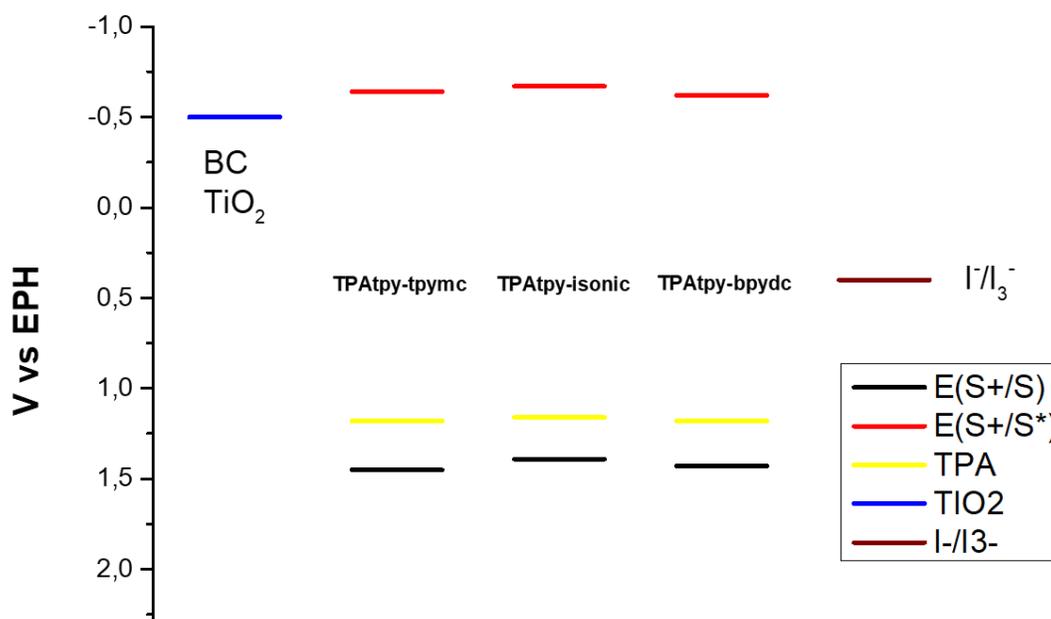


Figura 65. Esquema mostrando o diagrama de energia dos complexos TPAtpy-tpymc, TPAtpy-isonic e TPAtpy-bpydc, relativas a energia da banda de condução do TiO_2 e do potencial redox do mediador redox I_3^-/I^- obtidas na literatura.⁶⁵

4.3. Aplicação dos corantes TPAtpy-tpymc, TPAtpy-isonic e TPAtpy-bpydc em DSSCs

Foram montadas DSSCs utilizando os corantes TPAtpy-tpymc, TPAtpy-isonic e TPAtpy-bpydc como sensibilizadores. Depois, os dispositivos foram caracterizados determinando-se suas curvas I-V e os valores de IPCE, e os fatores limitantes para o funcionamento dos

mesmos foram determinados usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Curvas I-V foram registradas e os parâmetros de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência global das células solares (Figura 66) determinados. A corrente medida nas DSSCs é proveniente da injeção fotoinduzida de elétrons do sensibilizador no estado excitado (do orbital LUMO do corante) para a banda de condução (BC) do TiO_2 . Por outro lado, a voltagem gerada é dada pela diferença de energia entre o nível de Fermi do eletrodo de TiO_2 e o potencial redox do par redox I_3^-/I^- . Tanto a corrente quanto a voltagem podem ser influenciadas pela velocidade dos processos de transferência de elétrons, de difusão e de recombinação de cargas nas DSSCs.

Dentre os corantes aplicados, o TPAtpy-bpydc apresentou maiores valores de J_{sc} , V_{oc} e de eficiência global. Em comparação, o TPAtpy-bpydc apresentou J_{sc} (2.34 mA cm^{-2}) cerca de 2.5 e 7.5 vezes maior do que o TPAtpy-tpymc (0.91 mA cm^{-2}) e o TPAtpy-isonic (0.31 mA cm^{-2}), respectivamente. Já o V_{oc} dos corantes variou na ordem TPAtpy-bpydc (0.615 V) > TPAtpy-isonic (0.533 V) > TPAtpy-tpymc (0.501 V). Os maiores valores de J_{sc} e V_{oc} indicam uma maior eficiência quântica de conversão de fótons em elétrons do complexo TPAtpy-bpydc (0.94%) em relação aos demais corantes de rutênio, como mostrado na figura 66.

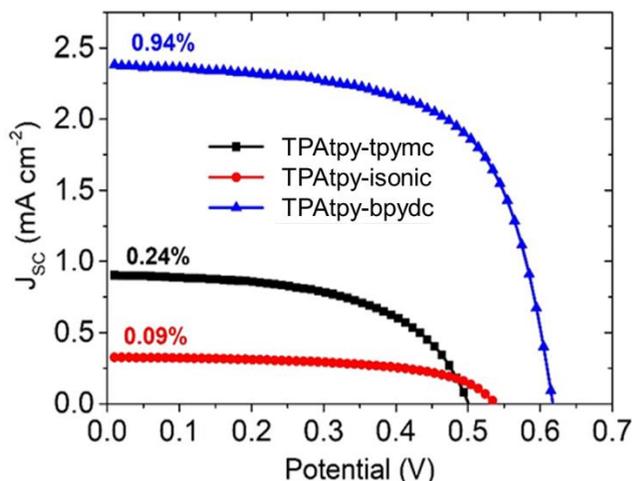


Figura 66. Curvas I-V determinadas para os corantes TPAtpy-tpymc, TPAtpy-isonic e TPAtpy-bpydc. As respectivas eficiências quânticas de fotoconversão estão indicadas nas curvas correspondentes.

Tabela 7. Parâmetros fotoeletroquímicos das DSSCs: corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência quântica de conversão de fótons em elétrons.

Complexo	J_{sc} (mA cm⁻²)	V_{oc} (V)	Eficiência quântica (%)
TPAtpy-tpymc	0.91 ± 0.08	0.501 ± 0.005	0.24 ± 0.03
TPAtpy-isonic	0.31 ± 0.12	0.533 ± 0.015	0.09 ± 0.03
TPAtpy-bpydc	2.34 ± 0.38	0.615 ± 0.008	0.94 ± 0.14

O espectro de fotoação (IPCE) das DSSCs preparadas com os corantes TPAtpy-tpymc, TPAtpy-isonic e TPAtpy-bpydc (Figura 67) foram determinados no sentido de avaliar suas eficiências em função do comprimento de onda da radiação incidente. A curva IPCE dos corantes analisados apresentaram perfis semelhantes aos respectivos espectros de absorção UV-vis, apresentando uma banda em 495 nm atribuído a fotoinjeção de elétrons para a BC do TiO₂ induzida pela transição MLCT dos corantes. A curva IPCE do TiO₂ é mostrada em verde, apresentando maior eficiência na faixa de 400 a 430 nm devido a absorção intrínseca do TiO₂ nessa região. A eficiência de conversão em 495 nm foi maior para o TPAtpy-bpydc (14.9%), seguido do TPAtpy-isonic (5.7%) e do TPAtpy-tpymc (1.0%), na mesma sequência dos valores de J_{sc} , indicando grande correlação entre a eficiência de injeção fotoinduzida de elétrons dos sensibilizadores com os valores de corrente de curto-circuito das DSSCs. Além disso, esse resultado mostra que o ligante dicarboxi-bipiridina do corante TPAtpy-bpydc promove a injeção de elétrons de forma mais eficiente do que os ligantes carboxi-terpiridina e carboxi-isonicotinato presentes nos corantes TPAtpy-tpymc e TPAtpy-isonic, respectivamente. A maior eficiência de injeção de elétrons do ligante dicarboxi-bipiridina provavelmente está relacionada com a presença de dois grupos carboxilatos que, portanto, formam uma ligação mais efetiva com a superfície do TiO₂ promovendo um melhor acoplamento do orbital LUMO do corante com os orbitais da banda de condução do semiconductor. Comparando-se os corantes TPAtpy-tpymc e TPAtpy-isonic, o primeiro apresentou maior eficiência em 495 nm, provavelmente

devido a maior característica π -receptora do ligante terpiridina em relação ao ácido isonicotínico resultando em um maior fluxo de elétrons injetados na BC do semiconductor.

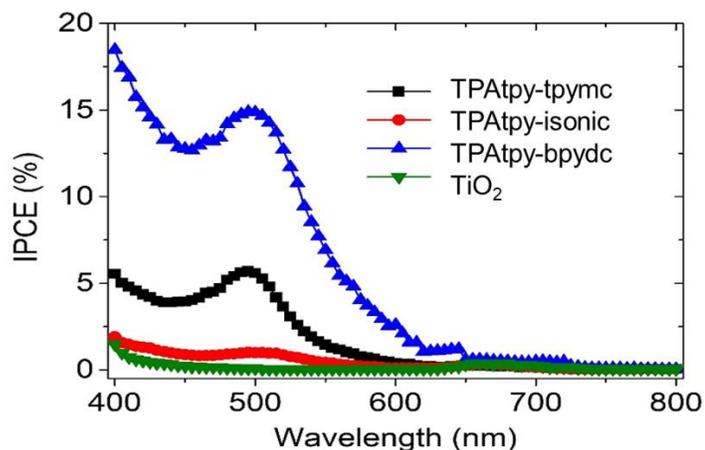


Figura 67. Curva de IPCE determinados para DSSCs preparadas com os corantes TPAtpy-tpymc, TPAtpy-isonic, e TPAtpy-bpydc, em comparação com o filme mesoporoso de TiO₂ não sensibilizado.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar os processos de transferência e difusão de cargas, assim como os processos de recombinação de elétrons do TiO₂ para o eletrólito e o corante oxidado nas células solares. Essa técnica permite caracterizar de forma quantitativa as interfaces TiO₂/TiO₂, TiO₂/Eletrólito, TiO₂/Corante e contra-eletrodo/eletrólito presentes nas DSSCs.⁶⁶

Foi possível observar 3 processos nos gráficos de Nyquist (Figura 68) e Bode Fase (Figura 68) atribuídos a transferência de elétrons do contra-eletrodo para o eletrólito em frequências altas, a transferência de elétrons do TiO₂ para o eletrólito e corante oxidado em frequências intermediárias, e a difusão dos íons presentes no eletrólito redox I₃⁻/I⁻ em frequências baixas.

Dentre os três parâmetros, a transferência de elétrons do TiO₂ para o corante oxidado e o eletrólito correspondente a recombinação de cargas, foi aquele mais influenciado pela substituição de um corante fotossensibilizador por outro na série de corantes de rutênio. De fato, foram observadas variações significativas no diâmetro do semicírculo central no gráfico

de Nyquist (Figura 68A) e o deslocamento da banda correspondente em frequências intermediárias no gráfico Bode Fase (Figura 68B). Verificou-se que a resistência de recombinação de elétrons diminuiu na ordem TPAtpy-bpydc > TPAtpy-isonic > TPAtpy-tpymc levando a redução do diâmetro do semicírculo central (Fig. 68A). Essa tendência foi acompanhada pelo deslocamento do processo relacionado ao TiO₂ para frequências mais altas (Fig. 68B). As variações observadas nos gráficos de Nyquist e Bode Fase indicam um aumento na velocidade de recombinação de elétrons nas DSSCs na sequência TPAtpy-tpymc > TPAtpy-isonic > TPAtpy-bpydc.

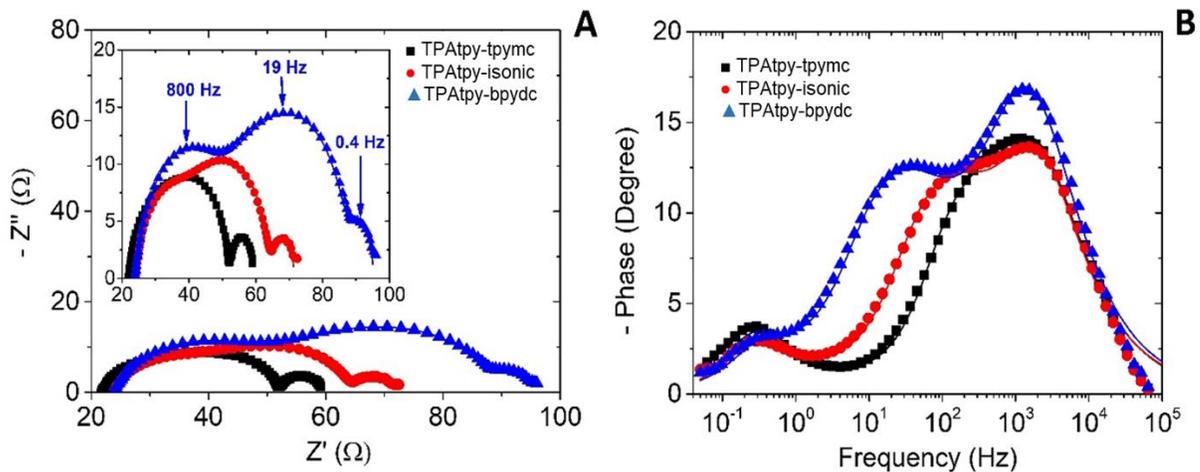


Figura 68. Gráficos de Nyquist e de Bode fase de DSSCs sensibilizadas com os corantes TPAtpy-tpymc (preto), TPAtpy-isonic (vermelho) e TPAtpy-bpydc (azul), obtidas usando as células irradiadas sob condição AM 1.5G, 100 W cm⁻², aplicando-se uma perturbação sinusoidal de $\Delta E=20$ mV sobre o potencial de circuito aberto, na faixa de 0,01 a 100.000 Hz.

Os espectros de impedância foram simulados usando um circuito equivalente do tipo linha de transmissão, mostrado na Figura 69, para determinar os parâmetros resistivos e capacitivos dos dispositivos fotoeletroquímicos.

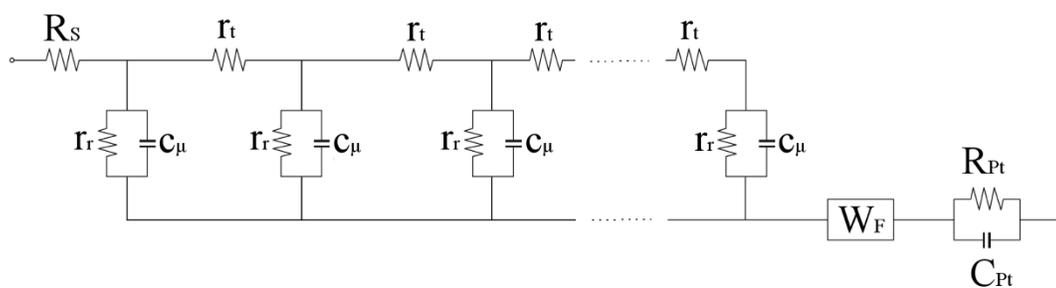


Figura 69. Esquema do circuito equivalente do tipo linha de transmissão utilizado para a simulação dos espectros de impedância. Figura reproduzida da referência 66.

Dessa forma, os parâmetros referentes aos dispositivos DSSCs como a resistência de recombinação de elétrons (R_r), a resistência de difusão de elétrons (R_t) e a capacitância química do TiO_2 (C_μ), assim como os parâmetros referentes ao contra-eletrodo e eletrólito como a resistência do contra-eletrodo (R_{pt}), a capacitância do contra-eletrodo (C_{pt}) e a resistência de difusão dos íons I^- e I_3^- (R_w) foram obtidos de forma precisa e quantitativa, e listado na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros de resistência em série nas DSSCs (R_s), resistência de difusão de elétrons (R_t), resistência de recombinação de elétrons (R_r), capacitância química do TiO_2 (C_μ), resistência do contra-eletrodo (R_{pt}), capacitância do contra-eletrodo (C_{pt}) e resistência de difusão dos íons I^- e I_3^- (R_w) obtidos por simulação dos espectros de impedância usando o circuito equivalente do tipo linha de transmissão.

Complexo	R_s (Ω)	R_t (Ω)	R_r (Ω)	C_μ (μF)	R_{pt} (Ω)	C_{pt} (μF)	R_w (Ω)
TPAtpy-tpymc	21.7	43.9	7.7	203	10.5	10.0	8.0
TPAtpy-isonic	23.6	57.6	13.5	259	10.3	9.6	8.6
TPAtpy-bpydc	23.5	83.3	20.0	789	19.9	7.8	9.5

Com base na análise dos resultados de simulação dos espectros de impedância é possível perceber uma mudança significativa dos parâmetros de R_t , R_r e C_μ (Tabela 8). A resistência de difusão de elétrons, que está relacionada com a corrente medida nas DSSCs,

apresentou ter baixa influência sobre a característica das curvas I-V, pois R_t aumentou na sequência TPAtpy-tpymc (42.9Ω) < TPAtpy-isonic (57.6Ω) < TPAtpy-bpydc (83.3Ω), mas não levou a diminuição de J_{sc} nessa mesma ordem. Por outro lado, os parâmetros R_r e C_μ , relacionados diretamente aos processos de recombinação de elétrons, mostraram efeito significativo sobre a voltagem de circuito aberto das DSSCs, pois o aumento desses parâmetros foi acompanhado pelo aumento de V_{oc} (tabela 7) como esperado em função da diminuição dos processos de recombinação de elétrons na sequência TPAtpy-tpymc > TPAtpy-isonic > TPAtpy-bpydc. Para complementar a análise de impedância, foi calculado o tempo de vida (t_n), o coeficiente de difusão (D_n) e o comprimento de difusão (L_n) dos elétrons no TiO_2 (Tabela 9), utilizando as equações 1 a 3.

$$t_n = R_r \times C_\mu \quad (1)$$

$$D_n = \frac{L^2}{R_t \times C_\mu} \quad (2)$$

$$L_n = \sqrt{t_n \times D_n} \quad (3)$$

Tabela 9. Tempo de vida (t_n), coeficiente de difusão (D_n) e comprimento de difusão (L_n) dos elétrons na banda de condução do TiO_2 .

Complexo	t_n (ms)	D_n ($10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	L_n (μm)
TPAtpy-tpymc	1.6	2.60	6.4
TPAtpy-isonic	3.5	1.36	6.9
TPAtpy-bpydc	15.8	0.29	6.8

Como esperado, houve a diminuição de D_n e o aumento de t_n na sequência TPAtpy-tpymc, TPAtpy-isonic e TPAtpy-bpydc devido ao aumento dos valores de R_t , R_r e C_μ . O TPAtpy-bpydc apresentou maior t_n confirmando a menor taxa de recombinação de elétrons responsável pelo maior valor de V_{oc} . Os comprimentos de difusão dos corantes apresentaram valores parecidos por volta de $7 \mu\text{m}$, portanto menores do que a espessura do filme de TiO_2 das DSSCs ($\sim 14.5 \mu\text{m}$). Esse resultado mostra que a eficiência global dos corantes de rutênio foi prejudicada principalmente pelas altas taxas de recombinação de elétrons.

Uma possível explicação para as diferenças na taxa de recombinação de elétrons dos corantes analisados pode ser atribuída a carga residual em suas estruturas moleculares (Figura 14 e 16). Comparando-se as estruturas dos fotossensibilizadores, podemos perceber que o complexo TPAtpy-bpydc apresenta carga zero enquanto os corantes TPAtpy-tpymc e TPAtpy-isonic apresentam carga +1. Segundo um trabalho recente publicado pelo nosso grupo, o aumento da carga negativa na série $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{btzH})_2]^{-2} < [\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{btzH})(\text{btz})]^{-3} < [\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{btz})_2]^{-4}$ (onde dcbpy é o ligante ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico desprotonado e btzH é o benzotriazol) leva a uma diminuição significativa do processo de recombinação de elétrons do TiO_2 para o eletrólito como consequência da repulsão eletrostática afastando os íons I_3^- da interface. Isso proporcionou uma maior separação entre a superfície do TiO_2 e os íons I_3^- minimizando os processos de recombinação de elétrons. De forma análoga, podemos atribuir as altas taxas de recombinação de elétrons do TPAtpy-tpymc e do TPAtpy-isonic a carga positiva desses corantes que tendem a aproximar os íons I_3^- da superfície do TiO_2 assim aumentando a velocidade daquele processo. Para complementar esse raciocínio, foi calculada a quantidade de corantes adsorvidos na superfície de cada eletrodo de TiO_2 das DSSCs, com o intuito de avaliar quantitativamente esse efeito (Figura 70). Claramente, as quantidades de complexo adsorvido nos filmes mesoporosos de TiO_2 foram bastantes distintos para os três complexos estudados, seguindo a sequência TPAtpy-isonic < TPAtpy-bpydc < TPAtpy-tpymc. O fato dos complexos TPAtpy-tpymc e TPAtpy-isonic terem carga positiva 1+, e considerando-se que o primeiro foi o que se adsorveu em maiores quantidades no TiO_2 , pode-se explicar as maiores taxas de recombinação de elétrons que no dispositivo preparado com o corante TPAtpy-isonic. Já o complexo TPAtpy-bpydc, apesar de ter sido adsorvido em quantidades maiores que TPAtpy-isonic, possui carga igual a zero e, conseqüentemente, deve levar a uma menor concentração de I^- na interface TiO_2 /solução. Isso também se reflete na menor taxa de recombinação de elétrons, inclusive menor que com TPAtpy-tpymc, demonstrando a relevância da carga do complexo na eficiência das DSSCs.

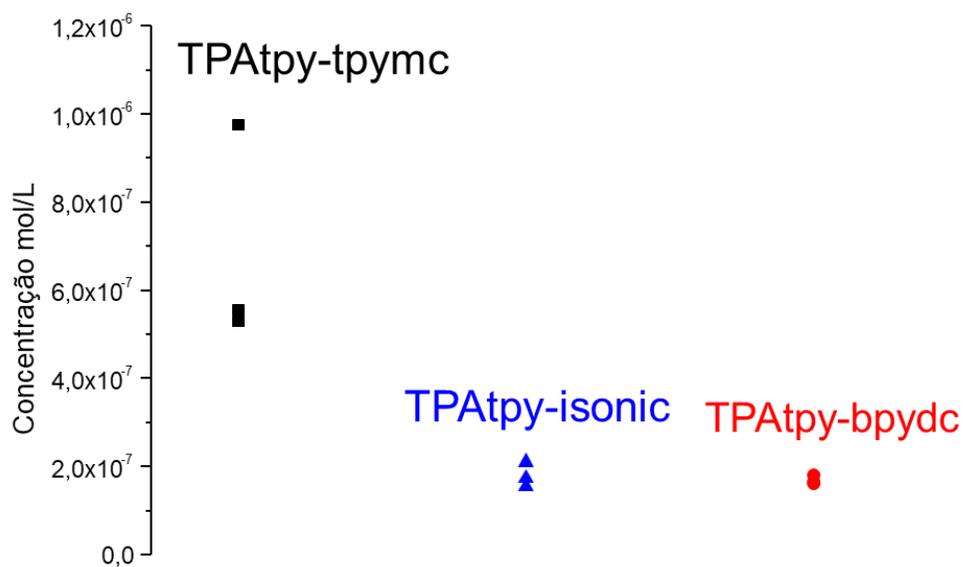


Figura 70. Gráfico da concentração dos corantes TPAtpy-tpymc, TPAtpy-isonic e TPAtpy-bpydc adsorvidos no TiO₂ de cada um dos dispositivos DSSCs.

Por meio da caracterização das DSSCs por espectroscopia de impedância foi possível inferir que a voltagem das células solares foi principalmente influenciada pelos parâmetros R_r , C_μ e t_n . Por outro lado, a corrente das células solares foi afetada pela taxa de injeção de elétrons dos corantes na banda de condução do TiO₂, como demonstrado nos espectros de IPCE. De fato, este parece ser o fator determinante da eficiência global das DSSCs.

5. Conclusões e Considerações Finais

Os aspectos importantes desenvolvidos nesta dissertação foram o design, a preparação, a caracterização e a aplicação de novos fotossensibilizadores supramoleculares na preparação de células solares sensibilizadas por corantes. Por outro lado, foram explorados e aprimorados uma boa parte das rotas sintéticas a serem abordadas visando a preparação de sistemas supramoleculares mais complexos baseados nos ligantes TPAtpy e TPAtpy2, e os sistemas porfirínicos P1 e P2, que serão parte do projeto de doutorado.

No presente trabalho foram apresentadas evidências de que ligantes bidentados (bpy) melhoram as propriedades de complexos de rutênio constituídos apenas por ligantes

tridentados (tpy). A incorporação de cromóforos secundários e ligantes como a piridina aumentou significativamente a intensidade das bandas de absorção na região do visível quando comparados com o análogo tridentado, conseguindo assim absortividades molares maiores na região do espectro solar. Em particular, houve aumento expressivo na região de maiores comprimentos de onda, que podem contribuir para aumentar a eficiência de fotoconversão de DSSCs, como foi o caso do complexo TPAtpy-tpymc que apresentou a maior eficiência na série.

Em distintos complexos reportados na literatura, verificou-se que a presença do grupo TPA em complexos de rutênio assegura uma correspondência de polaridade entre o corante altamente polar de Ru e o condutor de buracos não polar, melhorando conseqüentemente a compatibilidade e contato elétrico na interface, um dos fatores fundamentais para o bom desempenho desses dispositivos. Além disso, a maior absortividade molar decorrente da conjugação estendida levou a uma coleta mais eficiente de luz solar, que por sua vez, resultou em uma maior J_{sc} no caso do sistema TPAtpy-bpydc.

Como uma das mais importantes contribuições as perspectivas futuras, o presente trabalho demonstrou a maior eficiência na injeção de elétrons nas DSSCs sensibilizadas com o complexo do ligante ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico, o qual em razão do maior número de pontos de ancoragem e da carga negativa que gera no complexo diminui as reações de recombinação. Assim pode-se pensar no ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico como uma das melhores opções para ancorar os sistemas supramoleculares futuros no filme de TiO_2 mesoporoso.

6. Anexos

6.1. Sistemas Porfirínicos.

Na área das DSSC são também usados como fotossensibilizadores corantes orgânicos, que geralmente mostram algumas vantagens sobre os corantes baseados em complexos metálicos. Por exemplo, os corantes orgânicos podem ser obtidos por meio de rotas mais econômicas, através de estratégias bem estabelecidas, gerando estruturas com coeficientes de absorção HOMO e LUMO e potenciais redox no estado excitado adequadas para as finalidades em vista.⁶⁷ Além disso, os corantes orgânicos geralmente seguem o modelo D- π -R, ou seja, as transições eletrônicas podem ser do tipo transferência de carga doador-receptor, que geram estados de separação de cargas efetivas. Por sua vez, as porfirinas têm sido listadas como candidatos eletroativos ideais, devido às suas propriedades eletrônicas, fotofísicas, estruturais e fotoeletroquímicas.

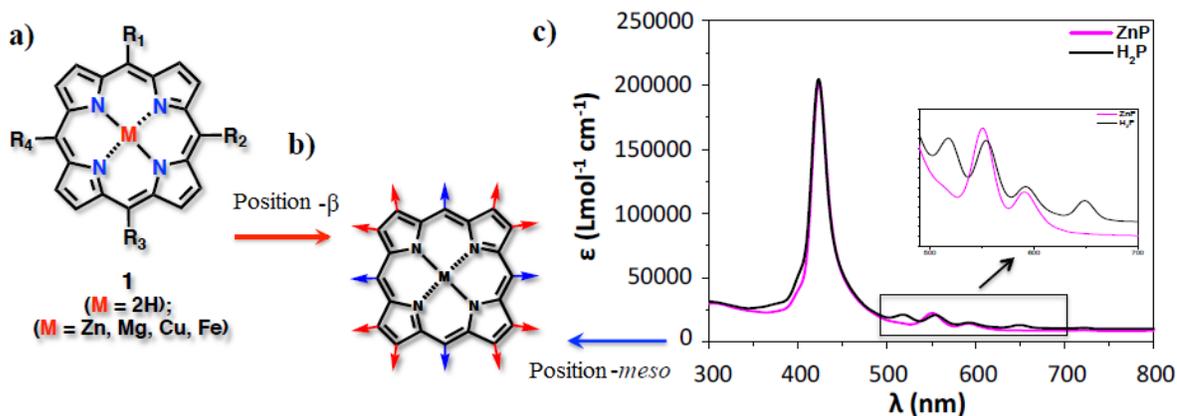


Figura 71. a) Estrutura molecular do anel porfirínico quelante, b) Possíveis posições de substituição no anel porfirínico, e c) Espectro de absorção UV-vis típico de metaloporfirinas e porfirinas base livre.

Do ponto de vista estrutural as porfirinas têm uma grande versatilidade química, pois oferecem a possibilidade de ter vários substituintes e diferentes padrões específicos em torno do anel macrocíclico. De fato, este oferece dois tipos de posições de substituição, 8 posições β nos anéis de pirrol e 4 posições *meso* nas ligações metileno (figura 71), que permite uma extensão da conjugação e aumento da eficiência de absorção. No entanto, as substituições

nas posições *meso* também são preferidas devido a sua maior reatividade relativa e facilidade de síntese. As propriedades que destacam as porfirinas são o seu baixo potencial de oxidação em processos oxidativos e a forte absorção-emissão na região visível do espectro eletromagnético. Os sistemas porfirínicos têm dois tipos de bandas de absorção características, a banda Soret em torno de 400 a 450 nm, e uma série de bandas de absorção de intensidade moderada na região de 500 a 650 nm denominadas bandas Q.⁶⁸ Devido às características já mencionadas e à capacidade de participar em processos redox reversíveis, como também a extensão de suas propriedades de absorção, as porfirinas e seus derivados têm sido usados como grupos doadores de elétrons e antenas receptoras de luz em sistemas eletroativos do tipo doador-receptor, D-R.⁶⁹

Nos últimos anos foram desenhados e sintetizados uma variedade de derivados de porfirinas para aplicações em DSSCs.^{70,71} O uso de porfirinas como sensibilizadores em células solares foi demonstrado por primeira vez por Kay e Grätzel em 1993^{72,73}. A eficiência daquele dispositivo foi de apenas $\eta = 2.6\%$, mas a demonstração da viabilidade desse tipo de sistema fizeram aumentar os esforços para melhorar as propriedades dos dispositivos baseados em porfirinas. Em 2004, Grätzel et al reportaram uma série de porfirinas de zinco, funcionalizadas com ácido benzóico, conseguindo uma eficiência de $\eta = 4.8\%$. Subsequentemente foram explorados outros tipos de grupos coordenantes para ancoragem do fotossensibilizadores porfirínicos na superfície do filme de TiO₂ mesoporoso.^{74,75}

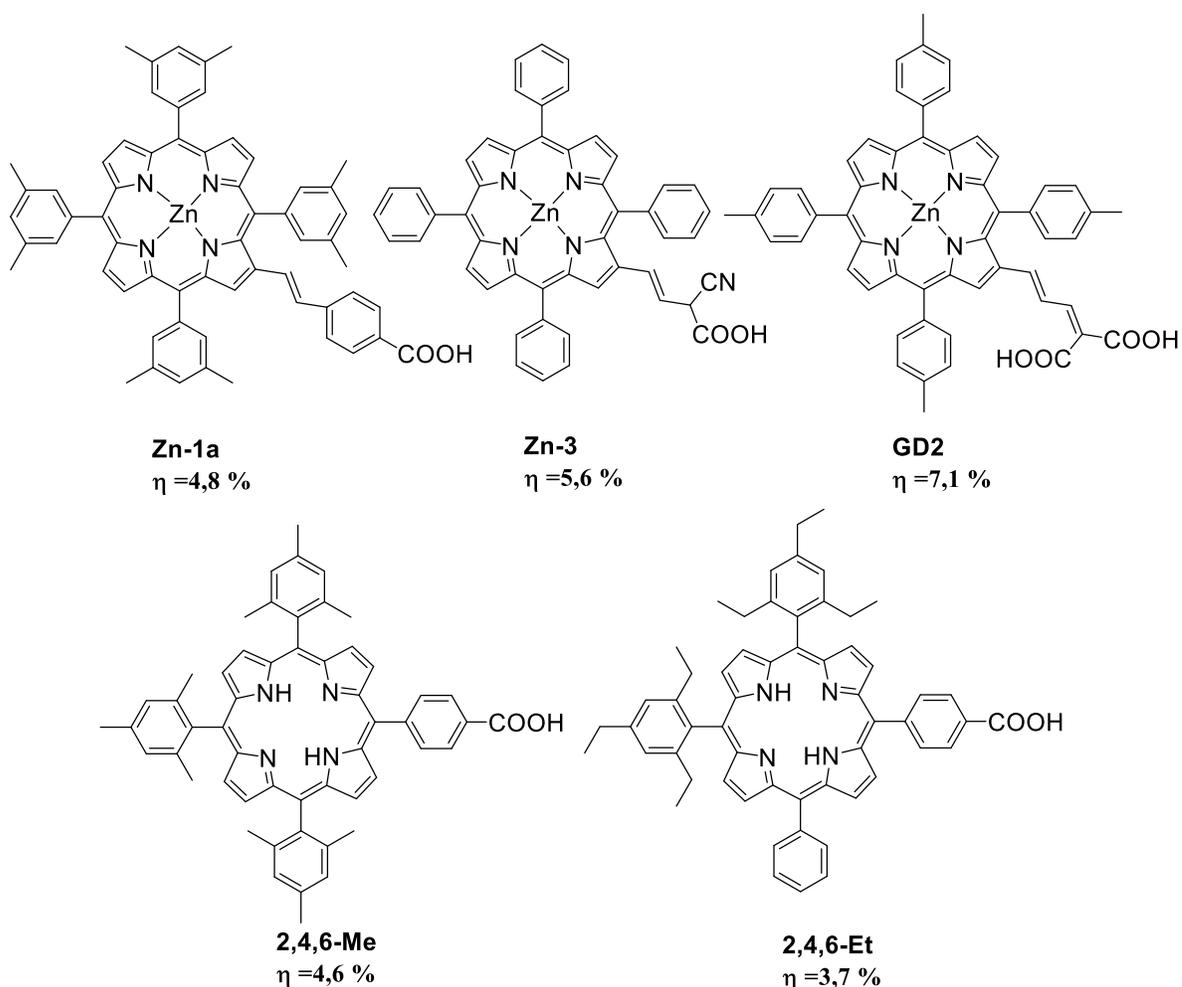


Figura 72. Estruturas moleculares de derivados de porfirina usados como fotossensibilizadores de DSSCs.

Imahori et al⁷⁶ reportaram uma série de porfirinas assimétricas como fotossensibilizadores. No estudo, a natureza e os efeitos eletrônicos e estéricos gerados por cada um dos substituintes foram vitais para aumentar os rendimentos de conversão dos dispositivos, onde a 2,4,6-Me mostrou a melhor eficiência ($\eta = 4.6\%$) dentro da série reportada (Fig. 72). A principal desvantagem no desenvolvimento dos dispositivos com sistemas orgânicos como as porfirinas foram as moderadas tensões de circuito aberto (V_{OC}), devido à agregação molecular e competição dos processos de recombinação de carga no dispositivo. Nesse contexto, Tian et al mostraram que as tensões de circuito aberto podem ser melhoradas se a recombinação de carga for reduzida e a eficiência da injeção fotoinduzida de elétrons for

incrementada em função do design de fotossensibilizadores com estrutura apropriada.⁷⁷ Assim, foi introduzido um novo conceito em design de fotossensibilizadores, ou seja, o uso de longas cadeias alcoxi para proteger o anel porfirínico de modo a prevenir a recombinação de carga e reduzir efetivamente a agregação molecular, assim melhorando a eficiência de injeção de elétrons.

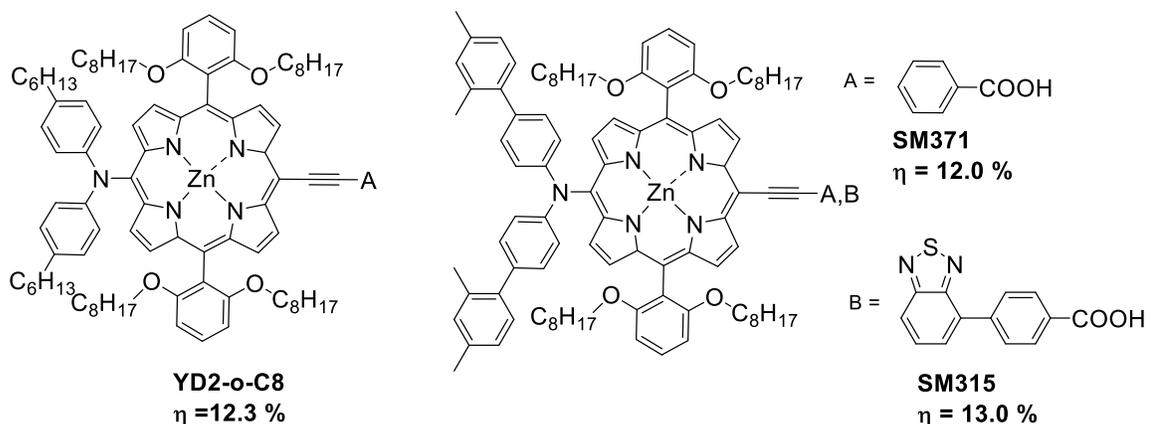


Figura 73. Estrutura molecular dos sistemas porfirínicos YD2-o-C8, SM371 e SM315.

Baseado na estratégia de Tian et al, Yella e Grätzel reportaram sistemas nos quais quatro cadeias alquílicas posicionadas em dois dos substituintes *meso* conseguiram diminuir efetivamente o grau de agregação e, assim, melhorar sua eficiência. A nova geração daqueles sensibilizadores está baseada na combinação de coletores de luz doador- π -receptor (D- π -R). A forte absorvidade molar conseguida com essa combinação “push-pull” permite o uso de filmes mesoporosos de TiO₂ mais finos, que melhoram a coleta de elétrons pelo eletrodo além de diminuir os custos de fabricação.^{78,79} O desenvolvimento de um sensibilizador D- π -R com resposta fotoeletroquímica pancromática, continua sendo o objetivo principal na busca de sistemas mais eficientes baseados nos protocolos de fabricação padrão de DSSCs.⁷⁹

6.2. Síntese de complexos binucleares

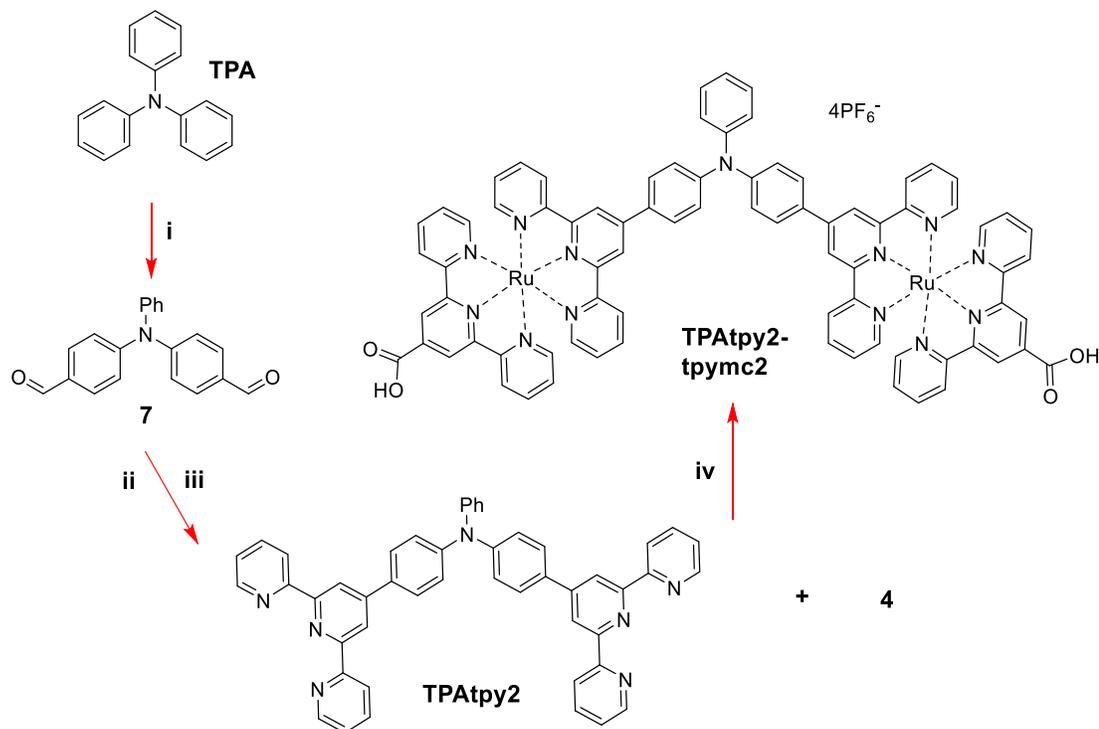


Figura 73. Esquema mostrando a rota sintética utilizada na preparação do complexo TPAtpy2-tpymc2.

6.2.1. Síntese de 4,4'-(fenilazanodii)dibenzaldeído (7)

Num balão de duas bocas com 25 mL de DMF, foram dissolvidos 5 g (2,2 mmol) de TPA. A solução foi esfriada até 0 °C e 22 mL de POCl₃ foram adicionados gota a gota durante uma hora e, então, mantida a 120 °C por doze horas. A mistura foi esfriada até a temperatura ambiente e vertida sobre gelo e água. O ácido fosfórico gerado na reação foi neutralizado com uma solução de NaOH 5 M adicionada gota a gota. O precipitado formado foi filtrado usando um funil de Büchner e lavado com água até obter um sólido marrom, que foi purificado por cromatografia em coluna de sílica, usando CH₂Cl₂ como eluente. O produto na forma de um sólido amarelo esverdeado foi obtido com rendimento de 80%.

6.2.2. Síntese do ligante 4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)-N-(4-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-il)fenil)-N-fenilanelina (TPAtpy2)

480 mg (1,59 mmol) de **4** e 786 μL (7 mmol) de acetilpiridina foram dissolvidos em 50 mL de etanol. Depois de dois minutos de agitação vigorosa foram adicionados 280 mg de NaOH e a mistura mantida a 25 °C por vinte e quatro horas. Então, o solvente foi eliminado sob vácuo num evaporador rotatório gerando um sólido marrom. A este intermediário foram adicionados 2,6 g de acetato de amônio e 10 mL de ácido acético glacial, e a mistura refluxada por doze horas. Finalmente a solução foi esfriada e neutralizada com uma solução de Na_2CO_3 . O produto foi extraído com CH_2Cl_2 e purificado por cromatografia em coluna de alumina usando mistura 1:2 de Hexano:EtOAc como eluente. O produto foi obtido na forma de um sólido amarelo com rendimento de 34%.

6.2.3. Síntese do complexo binuclear TPAtpy2-tpymc2

50 mL de uma mistura MetOH:H₂O (5:1) contendo 215,01 mg (0,44 mmol) de **3**, 157 mg (0,22 mmol) de TPAtpy2 e N-etilmorfolina (1,0 mL), foi refluxada por doze horas. O solvente foi eliminado a vácuo num evaporador rotatório e o sólido purificado por cromatografia em coluna de sílica usando mistura de acetone:MetOH:sol. NaNO_3 (3:1:1) como eluente. O rendimento foi de 43,1%.

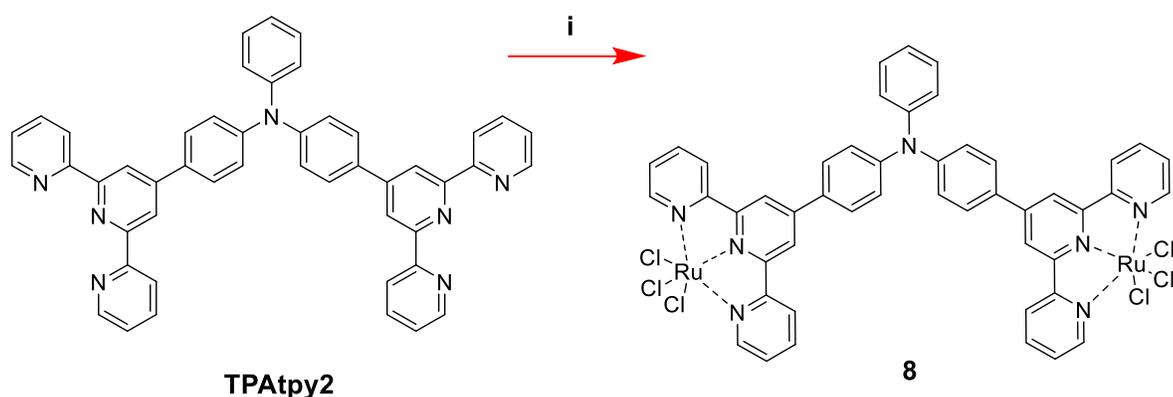


Figura 74. Esquema mostrando a síntese do complex **8** a partir do ligante TPAtpy2.

6.2.4. Síntese do complexo binuclear 9.

Num balão de fundo redondo, foram adicionados 50 ml de etanol, 233,59 mg (0,33 mmol) de TPAtpy2 e 150 mg (0,66 mmol) de RuCl₃·H₂O, e a mistura refluxada por 12 horas. Após atingir a temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada e o precipitado lavado com etanol (3 x 10 ml), e seco num dessecador sob vácuo. O composto foi utilizado na próxima etapa sem purificação. O rendimento foi de 98,1%.

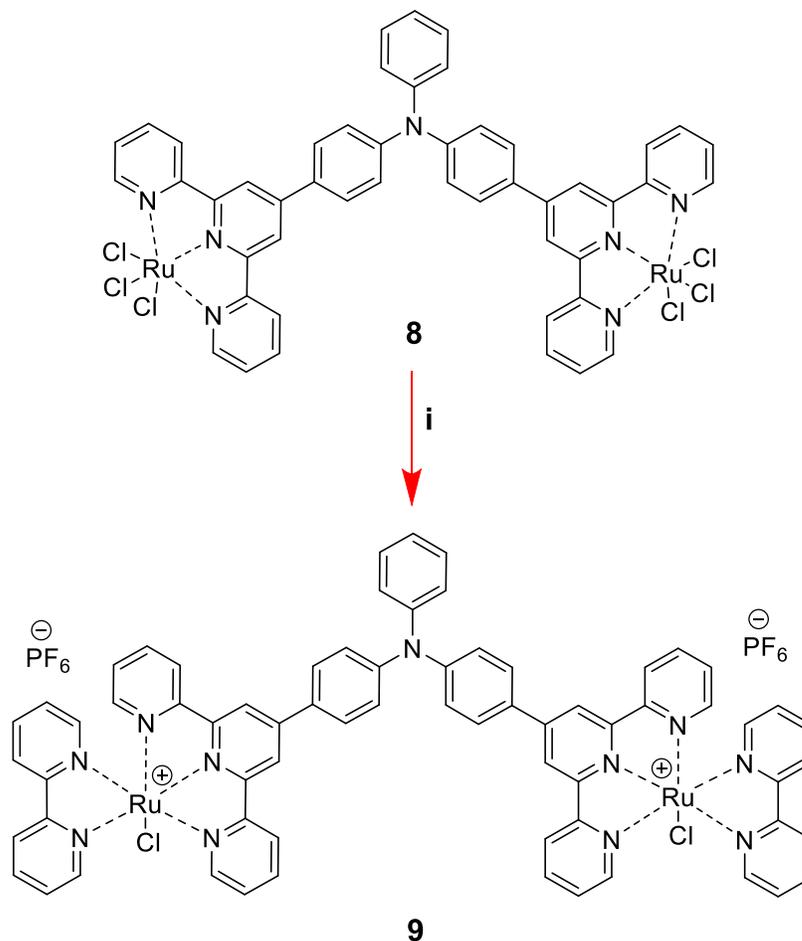


Figura 75. Esquema da rota de preparação do complexo 9 a partir do complexo 8.

6.2.5. Síntese do complexo binuclear 9 (perspectivas).

Em 50 mL de uma mistura etanol:água 3:1 v/v, foram dissolvidos 112,2 mg (0,1 mmol) de 8, 32 mg (0,2 mmol) de bpy, 42 mg de LiCl e 1 ml de 4-etilmorfolina, e a mistura refluxada por 8 horas. Então, a solução resultante foi evaporada a vácuo num evaporador rotatório e o

complexo precipitado com solução aquosa de $\text{NH}_4(\text{PF}_6)$, seco e purificado por cromatografia em coluna de sílica gel utilizando gradiente de polaridade (mistura DMF:MetOH:sol.aqu. LiCl 20:1:1 como eluente). Rendimento 18%.

6.2.6. Caracterização por ^1H -RMN e massas, perspectivas

Como já foi mencionado, o ligante TPAtpy2 foi obtido por uma rota distinta daquela usada para o ligante TPAtpy. Porém, tendo-se em vista a simetria da molécula, o composto apresentou um espectro de ^1H -RMN (Figura 76) muito similar ao espectro de ^1H -RMN do ligante TPAtpy livre, como mostrado na figura 76.

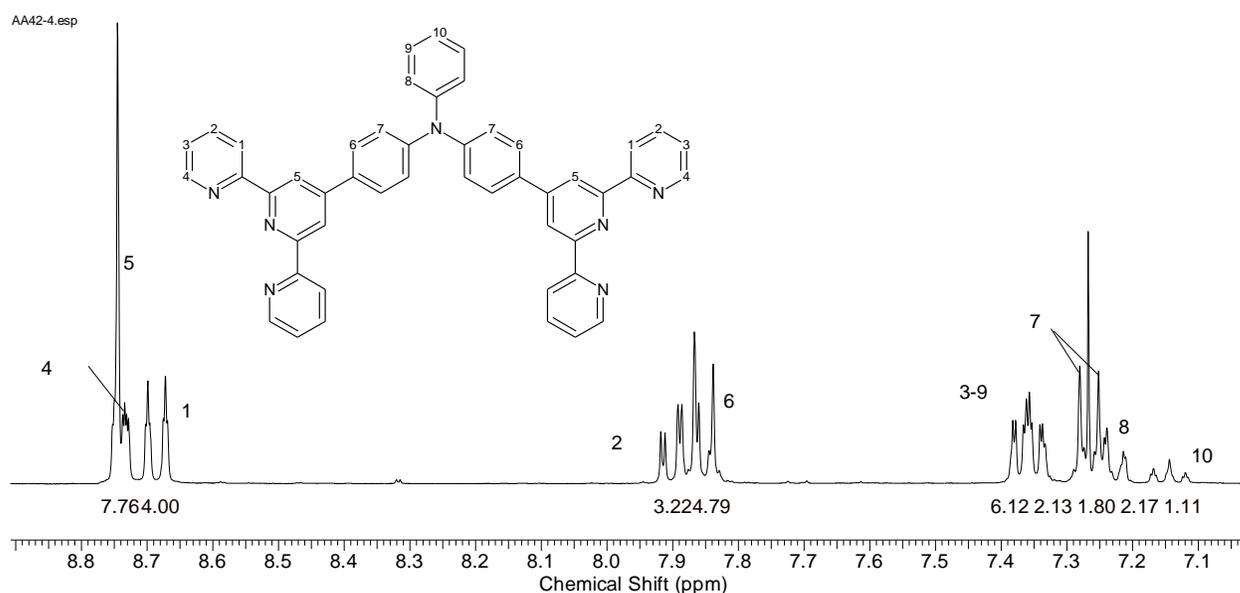


Figura 76. Estrutura molecular e respectivo espectro de ^1H NMR (300 MHz, clorofórmio-*d*) do ligante bis-terpiridínico TPAtpy2 livre.

#51.100.esp

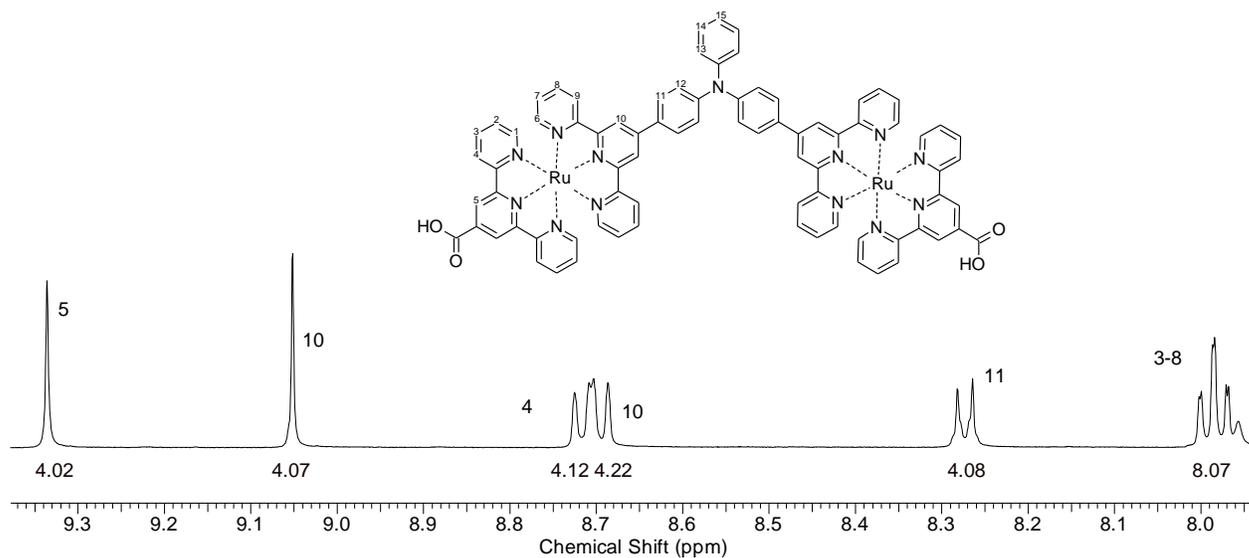


Figura 77. Estrutura molecular e respectivo espectro de ^1H -RMN (500 MHz, ACN-d_3) do complexo TPAtpy2-tpymc2, na região de 7,9 a 9,5 ppm.

#51.100.esp

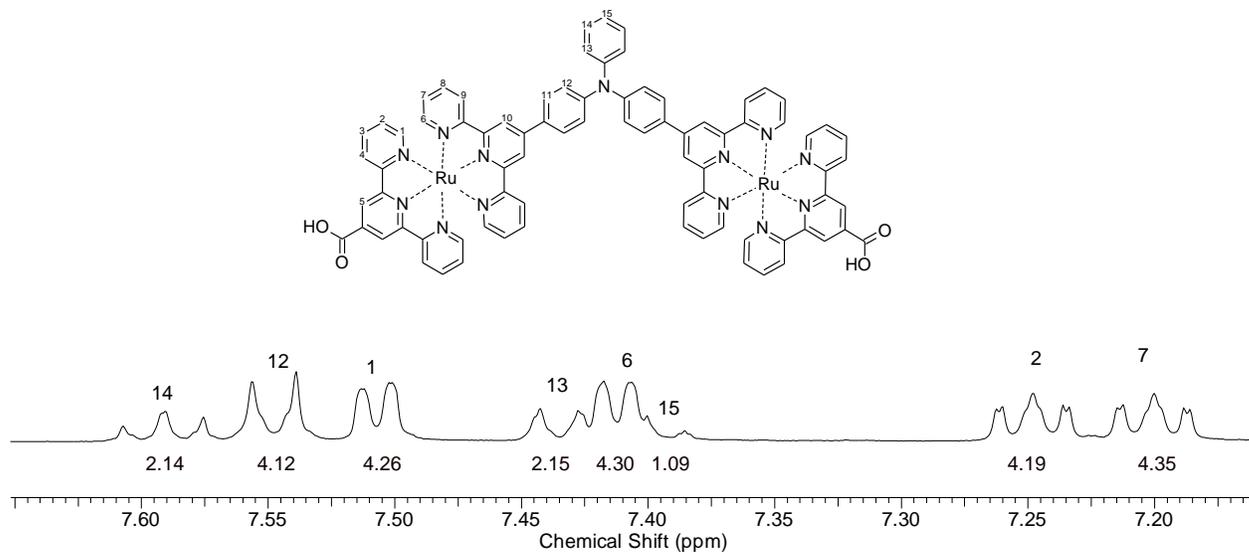


Figura 78. Estrutura moléculr e respectivo espectro de ^1H -RMN (500 MHz, ACN-d_3) do complexo TPAtpy2-tpymc2, na região de 7,15 a 7,65 ppm.

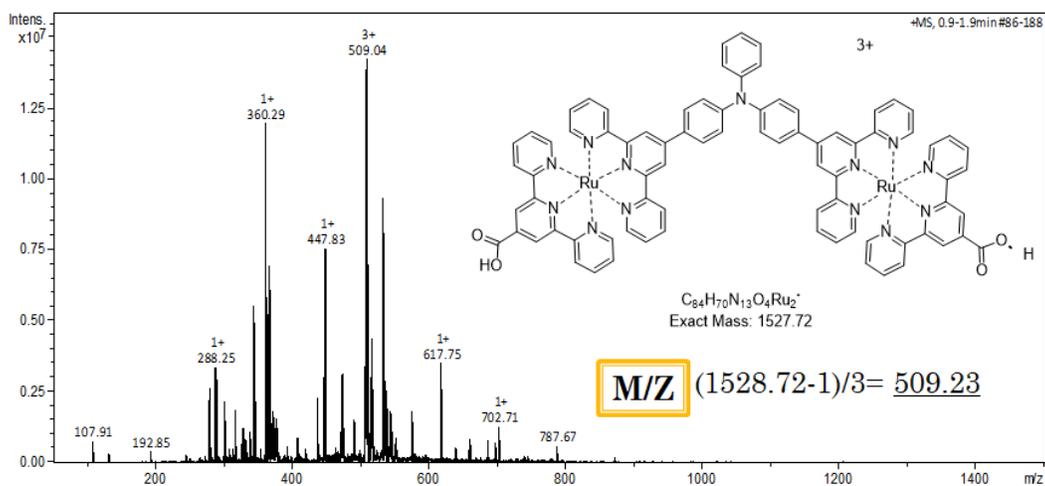


Figura 79. Espectro ESI+/MS do complexo TPAtpy2-tpymc2, obtido a partir de amostra preparada em MeOH. Espectrômetro de massas: Amazon Speed ETD – Bruker Daltonics, Capilar: 4500 V, Nebulizador: 12 Psi, Fluxo de gás: 5 L/min, Temp: 200 °C.

analisis mejorado.esp

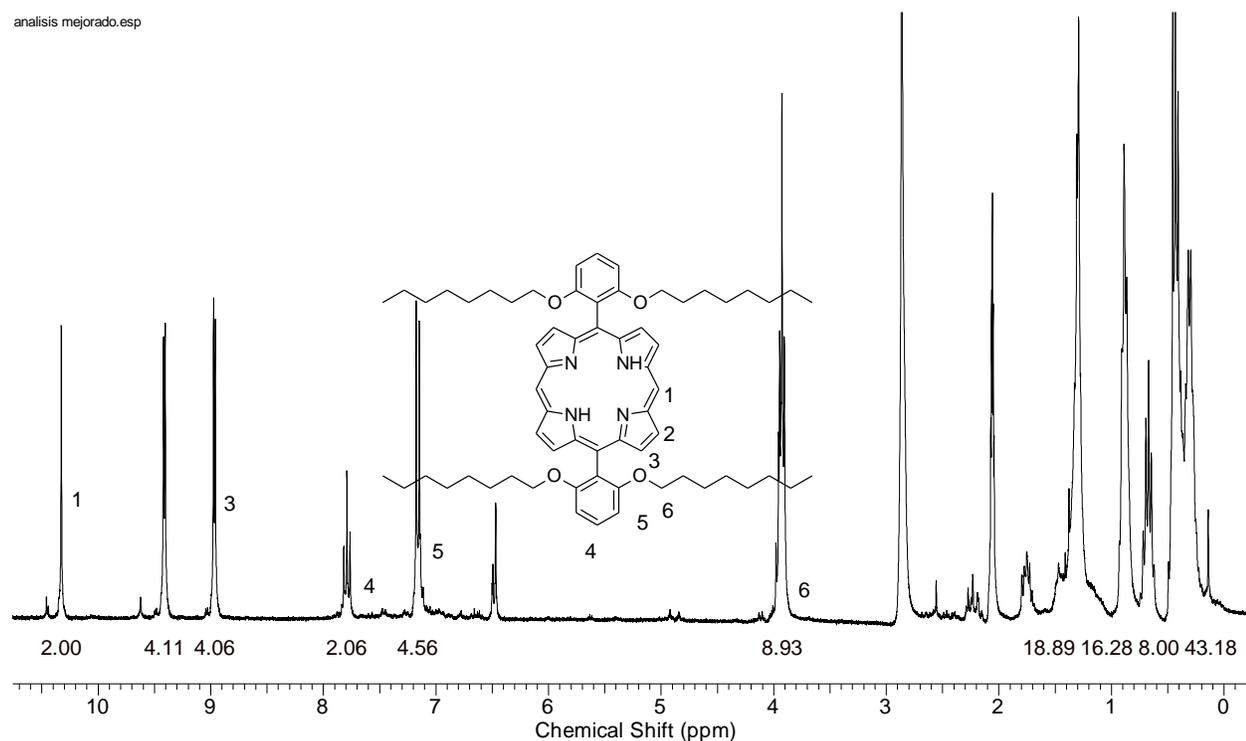


Figura 80. Estrutura molecular e respectivo espectro de ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) da porfirina P1.

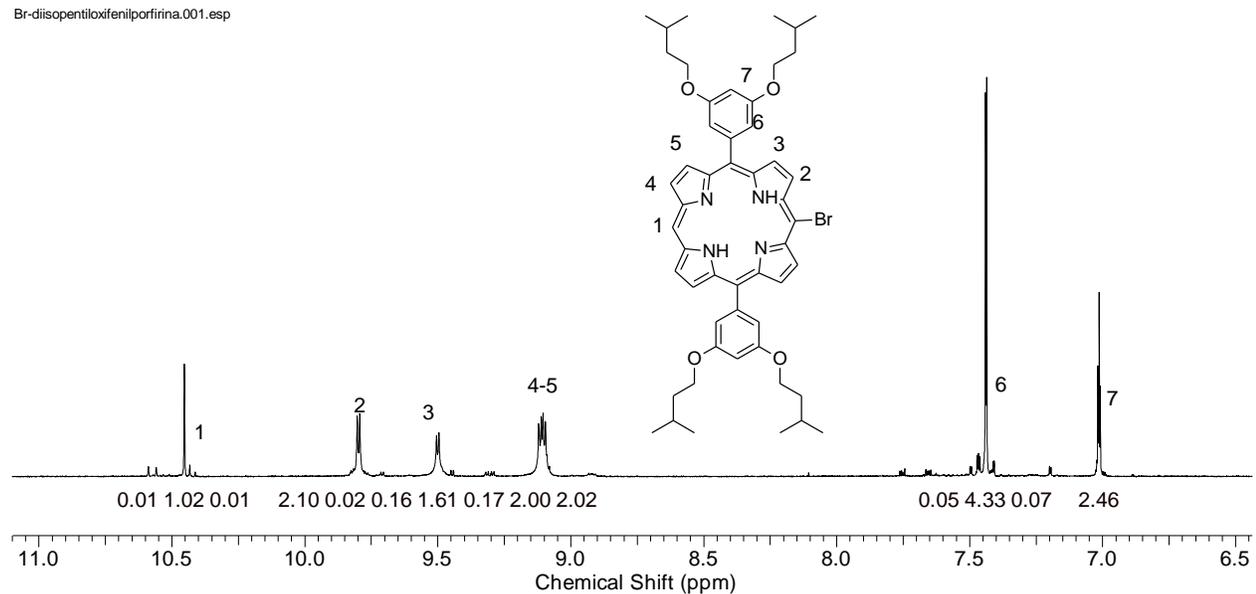


Figura 81. Estrutura molecular e respectivo espectro de ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) da porfirina P2.

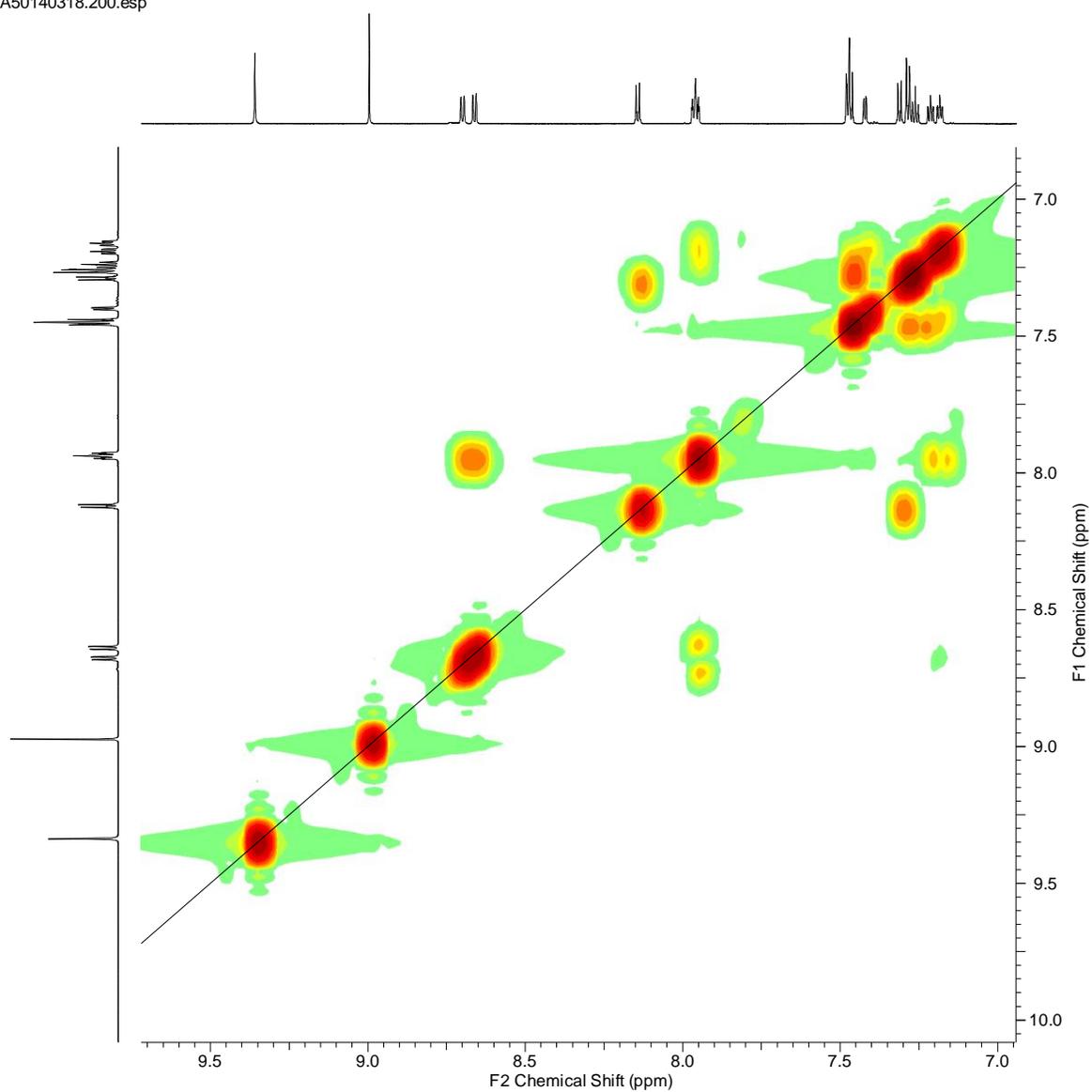


Figura 82. Espectro COSY do complexo TPAtpy-tpymc, em CD₃CN, 500 MHz.

Cosy.200.esp

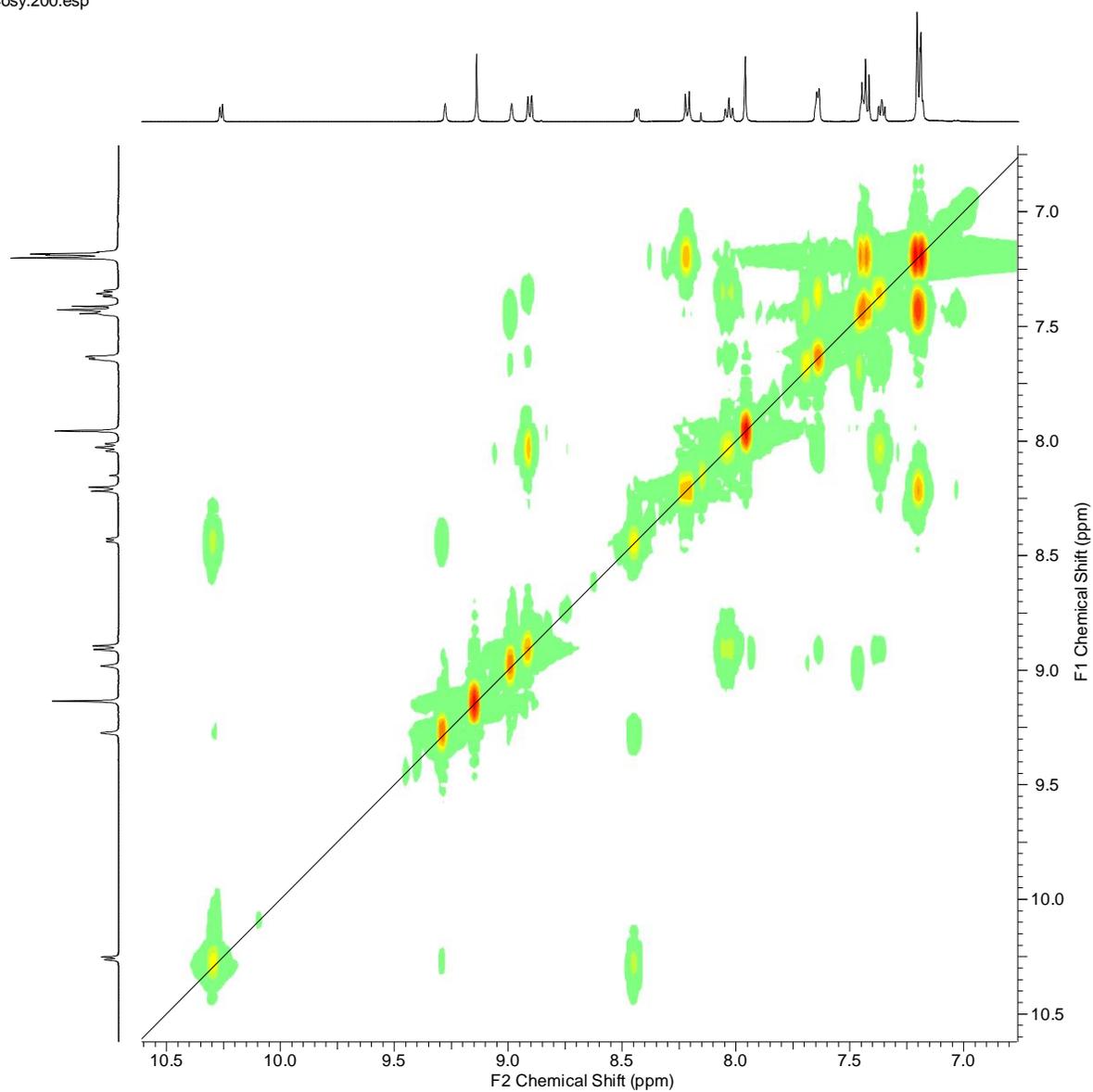


Figura 83. Espectro COSY do complexo **5**, CD₃CN, 500 MHz.

cosy.300.esp

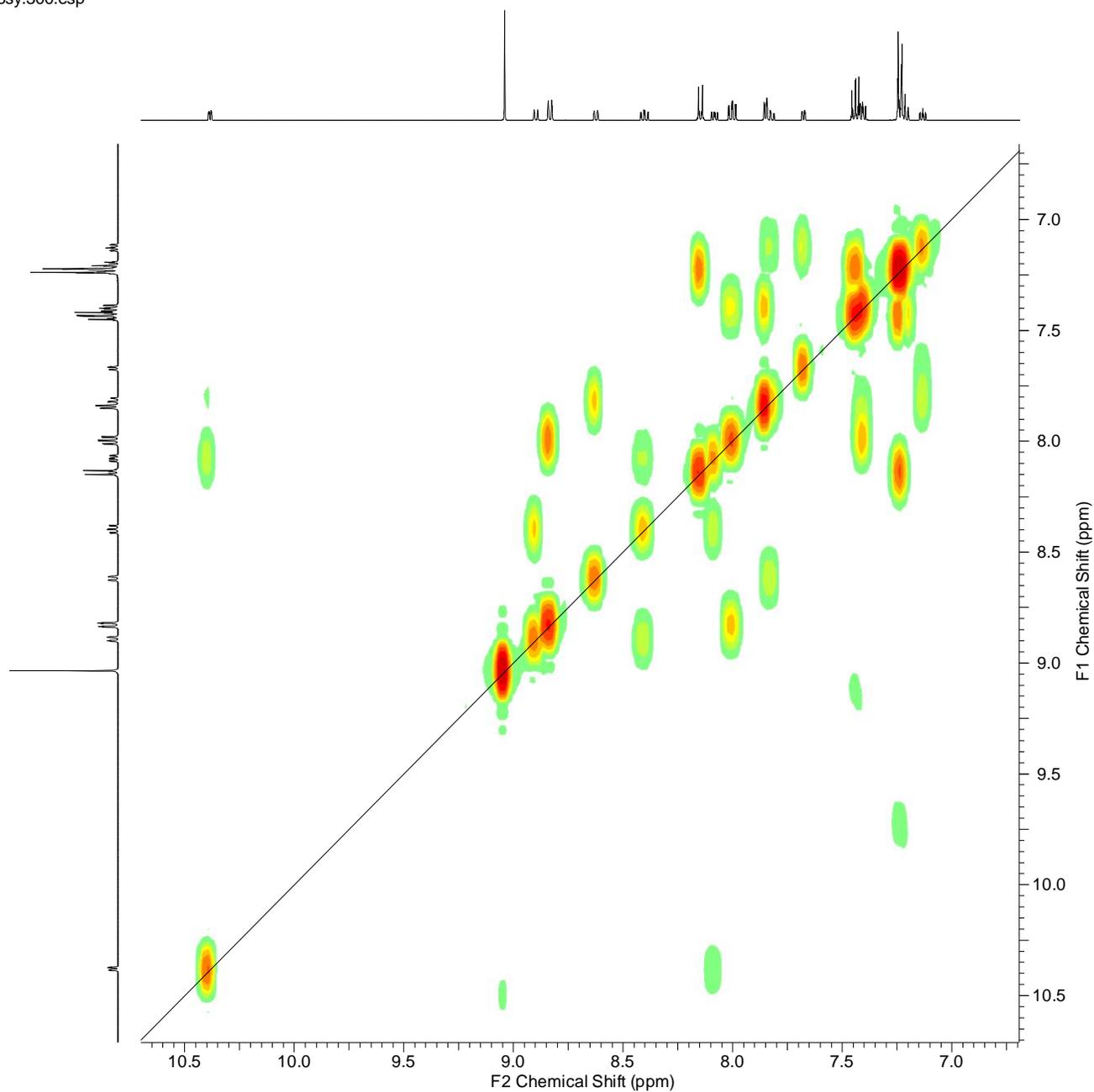


Figura 84. Espectro COSY do complexo **6**, acetona-d₆, 500 MHz.

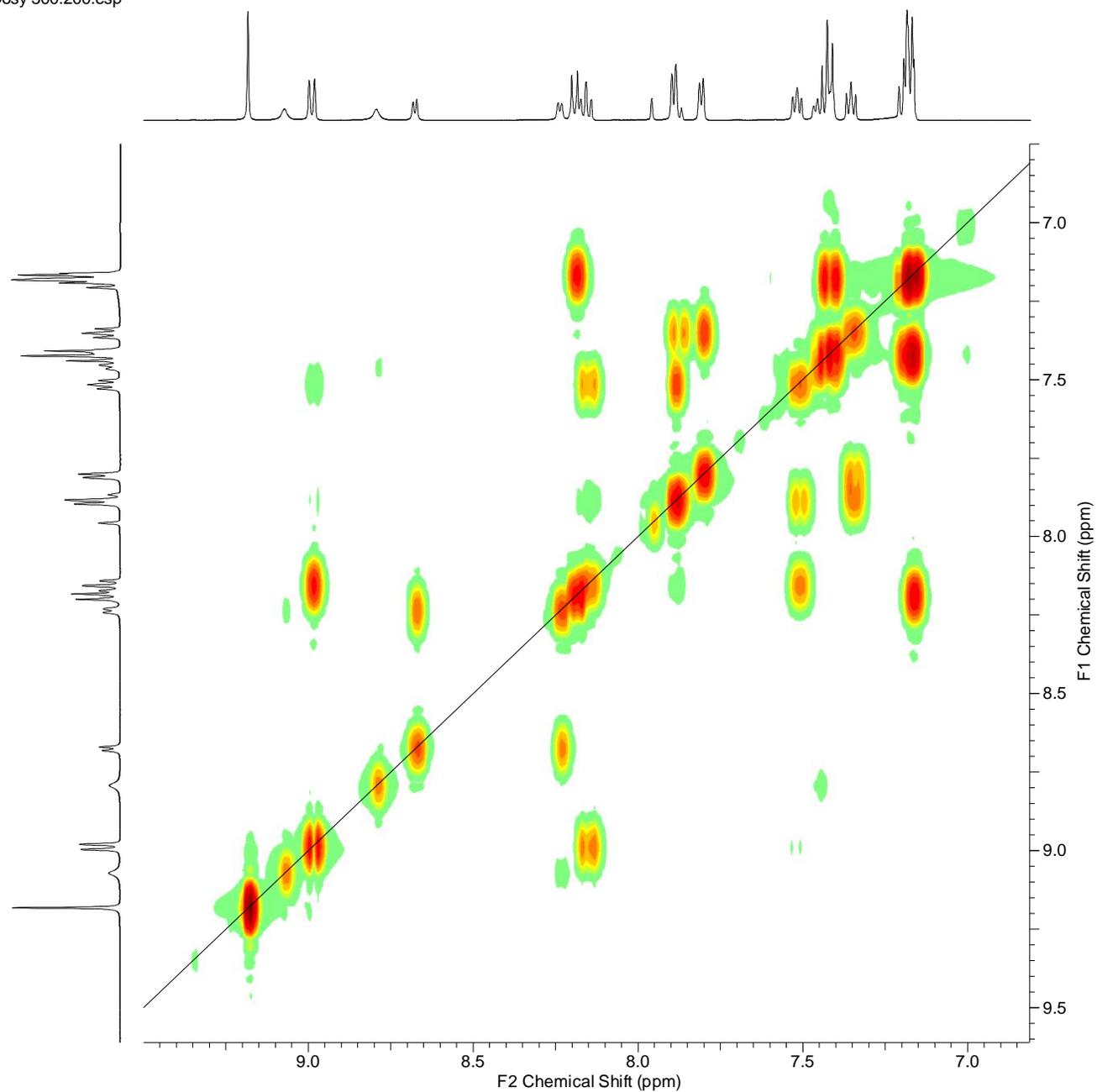


Figura 85. Espectro COSY do complexo TPAtpy-bpydc, DMSO-d₆, 500 MHz.

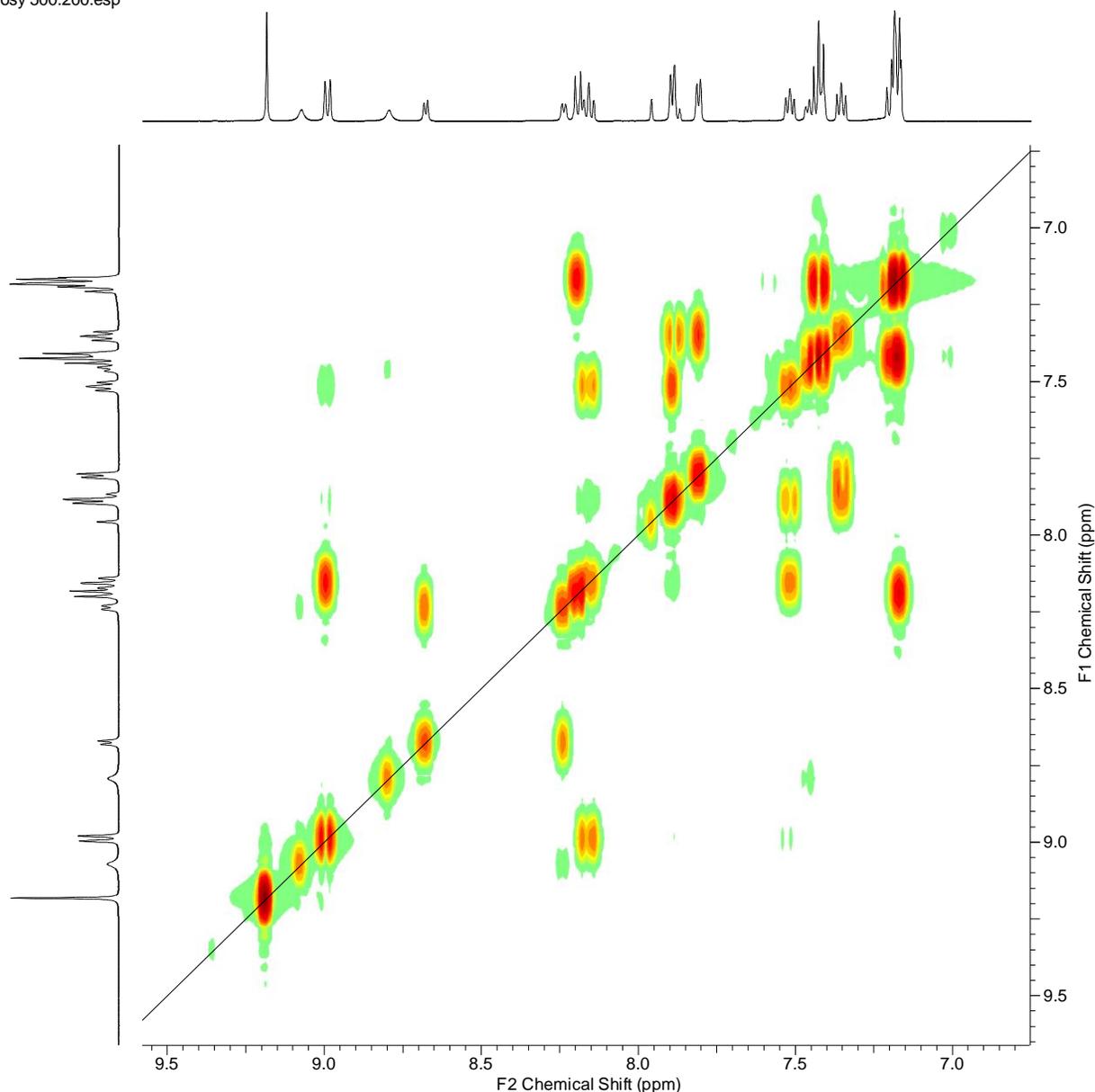


Figura 86. Espectro COSY do complexo TPAtpy-isonic, DMSO-d₆, 500 MHz.

7. Perspectivas Futuras

Obtido as unidades TPAtpy, TPAtpy2, **3**, P1 e P2 está sendo planejada a preparação de sistemas supramoleculares mais complexos que os apresentados no presente trabalho. Considerando-se que o ligante 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico é o mais eficiente para injetar elétrons no TiO₂, como também que a carga negativa do complexo diminui as reações de

recombinação. Por outro lado, verificou-se que a separação de cargas tende a ser favorecida quanto maior for a distância entre o centro metálico de rutênio no complexo e o sistema regenerador, melhorando assim a eficiência. Esses resultados possibilitam pensar em sistemas com design inteligente que aproveitem cada uma das suas características individuais sinergicamente favorecendo processos específicos desejados.

8. Referências

- (1) Eia. World Energy Demand and Economic Outlook EIA's Handling of Non-U.S. Policies in the International Energy Outlook. *U.S. Energy Inf. Adm.* **2016**, 2016 (May 2015), 7–17.
- (2) Kannan, N.; Vakeesan, D. Solar Energy for Future World: - A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 62, 1092–1105.
- (3) Shevaleevskiy, O. The Future of Solar Photovoltaics: A New Challenge for Chemical Physics. *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80 (10), 2079–2089.
- (4) Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells: A Brief Overview. *Sol. Energy* **2011**, 85 (6), 1172–1178.
- (5) Brian O'Regan, M. G. © 1991 Nature Publishing Group. *Lett. To Nat.* **1991**, 353, 737–740.
- (6) Guimaraes, R. R.; Parussulo, A. L. A.; Araki, K. Impact of Nanoparticles Preparation Method on the Synergic Effect in Anatase/rutile Mixtures. *Electrochim. Acta* **2016**, 222, 1378–1386.
- (7) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (1), 49–68.
- (8) Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, H. P. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*. 2010, pp 6595–6663.
- (9) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33 (5), 269–277.
- (10) J. M. Kroon^{1*}, y, N. J. Bakker¹, H. J. P. Smit¹, P. Liska², K. R. Thampi², P. Wang², S. M. Zakeeruddin², M. G.; tzel², A. Hinsch³, S. Hore⁴, U. Wu rfel⁴, R. Sastrawan⁴, J. R. D.; E. Palomares⁵, H. Pettersson⁶, T. Gruszecki⁶, J. Walter⁷, K. S. and G. E. T.

Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells Having Maximum Performance. *Prog. Photovolt Res. Appl.* **2007**, *15* (February 2013), 659–676.

- (11) Haque, S. A.; Palomares, E.; Cho, B. M.; Green, A. N. M.; Hirata, N.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. Charge Separation versus Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: The Minimization of Kinetic Redundancy. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (10), 3456–3462.
- (12) Haque, S. A.; Handa, S.; Peter, K.; Palomares, E.; Thelakkat, M.; Durrant, J. R. Supermolecular Control of Charge Transfer in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Towards a Quantitative Structure-Function Relationship. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (35), 5740–5744.
- (13) Pashaei, B.; Shahroosvand, H.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (16), 9485–9564.
- (14) Singh, S. P.; Gupta, K. S. V; Chandrasekharam, M.; Islam, A.; Han, L.; Yoshikawa, S.; Haga, M.; Roy, M. S.; Sharma, G. D. 2,6-Bis(1-Methylbenzimidazol-2-Yl)pyridine: A New Ancillary Ligand for Efficient Thiocyanate-Free Ruthenium Sensitizer in Dye-Sensitized Solar Cell Applications. **2013**.
- (15) Wei, L.; Na, Y.; Yang, Y.; Fan, R.; Wang, P.; Li, L. Efficiency of Ruthenium Dye Sensitized Solar Cells Enhanced by 2,6-bis[1-(Phenylimino)ethyl]pyridine as a Co-Sensitizer Containing Methyl Substituents on Its Phenyl Rings. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (2), 1273–1280.
- (16) Fan, S. Q.; Kim, C.; Fang, B.; Liao, K. X.; Yang, G. J.; Li, C. J.; Kim, J. J.; Ko, J. Improved Efficiency of over 10% in Dye-Sensitized Solar Cells with a Ruthenium Complex and an Organic Dye Heterogeneously Positioning on a Single TiO₂ Electrode. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (15), 7747–7754.
- (17) Barpuzary, D.; Banik, A.; Panda, A. N.; Qureshi, M. Mimicking the Heteroleptic Dyes for an Efficient 1D-ZnO Based Dye-Sensitized Solar Cell Using the Homoleptic ruthenium(II) Dipyrrophenazine Complex as a Photosensitizer. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (8), 3892–3902.
- (18) Araki, K.; Losco, P.; Engelmann, F. M.; Winnischofer, H.; Toma, H. E. Modulation of Vectorial Energy Transfer in the tetrakis[tris(bipyridine)ruthenium(II)]porphyrinate Zinc

- Complex. *J. Photochem. Photobiol. a-Chemistry* **2001**, *142* (1), 25–30.
- (19) Sinn, S.; Schulze, B.; Friebe, C.; Brown, D. G.; Jäger, M.; Altuntaş, E.; Kübel, J.; Guntner, O.; Berlinguette, C. P.; Dietzek, B.; Schubert, U. S. Physicochemical Analysis of ruthenium(II) Sensitizers of 1,2,3-Triazole-Derived Mesoionic Carbene and Cyclometalating Ligands. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (4), 2083–2095.
- (20) Nogueira, A. F.; Furtado, L. F. O.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E. Sensitization of TiO₂ by Supramolecules Containing Zinc Porphyrins and Ruthenium-Polypyridyl Complexes. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (2), 396–398.
- (21) Arcos, W. A.; Guimaraes, R. R.; Insuasty, B.; Araki, K.; Ortiz, A. Structural Effects on the Photoelectrochemical Properties of New Push-Pull Dyes Based on Vinazene Acceptor Triphenylamine Donor. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1111*, 157–165.
- (22) Arteaga, D.; Cotta, R.; Ortiz, A.; Insuasty, B.; Martín, N.; Echegoyen, L. Zn(II)-Porphyrin Dyes with Several Electron Acceptor Groups Linked by Vinyl-Fluorene or Vinyl-Thiophene Spacers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dye. Pigment.* **2015**, *112* (li), 127–137.
- (23) Insuasty, A.; Ortiz, A.; Tigreros, A.; Solarte, E.; Insuasty, B.; Martín, N. 2-(1,1-Dicyanomethylene)rhodanine: A Novel, Efficient Electron Acceptor. *Dye. Pigment.* **2011**, *88* (3), 385–390.
- (24) Echeverry, C. A.; Insuasty, A.; Herranz, M. Á.; Ortíz, A.; Cotta, R.; Dhas, V.; Echegoyen, L.; Insuasty, B.; Martín, N. Organic Dyes Containing 2-(1,1-Dicyanomethylene)rhodanine as an Efficient Electron Acceptor and Anchoring Unit for Dye-Sensitized Solar Cells. *Dye. Pigment.* **2014**, *107*, 9–14.
- (25) Tigreros, A.; Ortiz, A.; Insuasty, B. Effect of π -Conjugated Linkage on Photophysical Properties: Acetylene Linker as the Better Connection Group for Highly Solvatochromic Probes. *Dye. Pigment.* **2014**, *111*, 45–51.
- (26) Urbani, M.; Gra, M.; Nazeeruddin, M. K. Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. **2014**.
- (27) Sirbu, D.; Turta, C.; Benniston, A. C.; Abou-Chahine, F.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; Wood, C.; Gibson, E. Synthesis and Properties of a Meso- Tris-ferrocene Appended Zinc(II) Porphyrin and a Critical Evaluation of Its Dye Sensitised Solar Cell

- (DSSC) Performance. *RSC Adv.* **2014**, 4 (43), 22733–22742.
- (28) Lee, J.-K.; Yang, M. Progress in Light Harvesting and Charge Injection of Dye-Sensitized Solar Cells. *Mater. Sci. Eng. B* **2011**, 176 (15), 1142–1160.
- (29) Wang, Z. S.; Yamaguchi, T.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Significant Efficiency Improvement of the Black Dye-Sensitized Solar Cell through Protonation of TiO₂ Films. *Langmuir* **2005**, 21 (10), 4272–4276.
- (30) Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Cointe, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (8), 1613–1624.
- (31) Choi, H.; Baik, C.; Kim, S.; Kang, M.-S.; Xu, X.; Kang, H. S.; Kang, S. O.; Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. Molecular Engineering of Hybrid Sensitizers Incorporating an Organic Antenna into Ruthenium Complex and Their Application in Solar Cells. *New J. Chem.* **2008**, 32, 2233.
- (32) Argazzi, R.; Murakami Iha, N. Y.; Zabri, H.; Odobel, F.; Bignozzi, C. A. Design of Molecular Dyes for Application in Photoelectrochemical and Electrochromic Devices Based on Nanocrystalline Metal Oxide Semiconductors. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (13–14), 1299–1316.
- (33) Rajput, A. P.; Girase, P. D. Available Online at [Www.ijpcbs.com](http://www.ijpcbs.com) REVIEW ARTICLE ON VILSMEIER-HAACK REACTION. **2012**, 3 (1), 25–43.
- (34) Vilsmeier, A.; Haack, A. Über Die Einwirkung von Halogenphosphor Auf Alkyl-Formanilide. Eine Neue Methode Zur Darstellung Sekundärer Und Tertiärer P-Alkylamino-Benzaldehyde. *Chem. Ber.* **1927**, 60, 119–122.
- (35) The Vils Meyer Reaction of Non Aromatic Compounds.pdf.
- (36) Wang, Z. Vilsmeier Formylation. *Compr. Org. Name React. Reagents* **2008**, 2872–2879.
- (37) Meth-cohn, O.; Polytechnic, N.-T. The Vilsmeier-Haack Reaction. *Compr. Org. Synth.* **1991**, 2 (1), 777–794.
- (38) Gaifa Lai; Xiu R. Bu; Javier Santos; Eric A. Mintz. Reinvestigation of the Vilsmeier-Haack Formylation of Triphenylamine. *SYNLETT* **1997**, 1275–1276.
- (39) Mallegol, T.; Gmouh, S.; Meziane, M. A. A.; Blanchard-Desce, M.; Mongin, O. Practical

and Efficient Synthesis of tris(4-Formylphenyl)amine, a Key Building Block in Materials Chemistry. *Synthesis (Stuttg)*. **2005**, No. 11, 1771–1774.

- (40) Wang, Y.; Leung, M. Promoted Chemical Cross-Linker for Polyvinylcarbazole and Its Applications for Photolithographic Hole-Transport Materials. **2011**, 8771–8779.
- (41) Jo, H. J.; Choi, Y. C.; Ryu, J.; Hyeon, J. Molecular Crystals and Liquid Crystals Synthesis and Characterization of Organic Photo-Sensitizers Containing Multi-Acceptors for the Application of Dye-Sensitized Solar Cells. **2010**, No. June 2012, 37–41.
- (42) Hofmeier, H.; Schubert, U. S. Recent Developments in the Supramolecular Chemistry of Terpyridine-Metal Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33 (6), 373–399.
- (43) Schubert, U. S.; Winter, A.; Newkome, G. R.; B, J. *Multilayer Thin Films Functional Supramolecular Architectures Supramolecular Chemistry Carbon Nanotubes and Related Structures Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes Advanced Nanomaterials Supramolecular Polymer Chemistry Modern Supra.*
- (44) Kelly, T. R.; Lee, Y.; Mears, R. J. Synthesis of Cyclo-2,2':4',4'':2'',2''':4''',4''':2''',2''':4''',4-Sexipyridine. *J. Org. Chem.* **1997**, 62 (9), 2774–2781.
- (45) Potts, K. T.; Cipullo, M. J.; Ralli, P.; Theodoridis, G.; York, N. L.e.m. **1981**, No. 20, 3584–3585.
- (46) Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K. Electrocatalysis on Tetra-ruthenated Nickel and Cobalt Porphyrins Electrostatic Assembled Films. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 590 (2), 111–119.
- (47) Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Fabrication of Thin Film Dye Sensitized Solar Cells with Solar to Electric Power Conversion Efficiency over 10%. *Thin Solid Films* **2008**, 516 (14), 4613–4619.
- (48) Joshi, V. D.; Kshirsagar, M. D.; Singhal, S. Synthesis and Biological Evaluation of Some Novel Isoxazoles and Benzodiazepines. *J. Chem. Pharm. Res.* **2012**, 4 (6), 3234–3238.
- (49) Robson, K. C. D.; Koivisto, B. D.; Gordon, T. J.; Baumgartner, T.; Berlinguette, C. P. Triphenylamine-Modified ruthenium(II) Terpyridine Complexes: Enhancement of Light Absorption by Conjugated Bridging Motifs. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (12), 5335–5337.
- (50) Fan, C.; Ye, C.; Wang, X.; Chen, Z.; Zhou, Y.; Liang, Z.; Tao, X. Synthesis and Electrochromic Properties of New Terpyridine-Triphenylamine Hybrid Polymers. *Macromolecules* **2015**, 48 (18), 6465–6473.

- (51) Bi, X.; Pang, Y. Optical Response of Terpyridine Ligands to Zinc Binding: A Close Look at the Substitution Effect by Spectroscopic Studies at Low Temperature. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (13), 3311–3317.
- (52) Liu, J.; Zhu, Y.; Tian, X.; Li, F.; Xu, W.; Zhang, Y.; Wang, C.; Zhang, J.; Zhou, H.; Wu, J.; Tian, Y. Synthesis, Crystal Structures of a Series of Novel 2, 2',6',2''-Terpyridine Derivatives: The Influences of Substituents on Their Photophysical Properties and Intracellular Acid Organelle Targeting. *Dye. Pigment.* **2016**, *128*, 149–157.
- (53) Mondal, P. C.; Manna, A. K. New Journal of Chemistry Synthesis of Heteroleptic Terpyridyl Complexes of Fe (II), Ru (II): Optical and. **2016**, No. li, 1–13.
- (54) Hwang, S.-H.; Moorefield, C. N.; Wang, P.; Fronczek, F. R.; Courtney, B. H.; Newkome, G. R. Design, Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Hexagonal Metallomacrocycles Based on Triphenylamine: [M6(4,4'-bis(2,2':6',2''-terpyridinyl)triphenylamine)6(X)12]; [M = Fe(II), PF6⁻ and Zn(II), BF4⁻]. *Dalton Trans.* **2006**, 6 (29), 3518–3522.
- (55) Husson, J.; Knorr, M. Syntheses and Applications of Furanyl-Functionalised 2, 2': 6', 2'' -Terpyridines. **2012**, 379–389.
- (56) Husson, J.; Dehaut, J.; Guyard, L. Preparation of Carboxylate Derivatives of Terpyridine via the Furan Pathway. **2014**, 9 (1), 21–26.
- (57) Beley, M.; Kirsch, G. A Novel Pathway for the Synthesis of a Carboxylic Acid-Functionalised Ru(II) Terpyridine Complex A Novel Pathway for the Synthesis of a Carboxylic Acid-Functionalised Ru (II) Terpyridine Complex. **2003**, No. September 2014, 2–6.
- (58) Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J. Cis-Trans Isomerism in (trpy)(PPh₃)RuCl₂. Comparisons between the Chemical and Physical Properties of a Cis-Trans Isomeric Pair. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (5), 1404–1407.
- (59) Song, P.; Sun, S. G.; Liu, J. Y.; Xu, Y. Q.; Han, K. L.; Peng, X. J. Theoretical and Experimental Study on the Intramolecular Charge Transfer Excited State of the New Highly Fluorescent Terpyridine Compound. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2009**, *74* (3), 753–757.
- (60) Braterman, P. S.; Song, J. I.; Peacock, R. D. Electronic Absorption Spectra of the iron(II)

Complexes of 2,2'-bipyridine, 2,2'-bipyrimidine, 1,10-Phenanthroline, and 2,2':6',2''-terpyridine and Their Reduction Products. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (4), 555–559.

- (61) Jakubikova, E.; Chen, W.; Dattelbaum, D. M.; Rein, F. N.; Rocha, R. C.; Martin, R. L.; Batista, E. R. Electronic Structure and Spectroscopy of [Ru(tpy)₂]²⁺, [Ru(tpy)(bpy)(H₂O)]²⁺, and [Ru(tpy)(bpy)(Cl)]⁺. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (22), 10720–10725.
- (62) Basel, U.; Road, L. Pendant-Functionalised Ligands for Metallosupramolecular Assemblies ; Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes of. **1994**.
- (63) Metcalfe, C.; Spey, S.; Adams, H.; Thomas, J. A. Extended Terpyridyl and Triazine Complexes of d⁶-Metal Centres. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, No. 24, 4732–4739.
- (64) Matias, T. A.; Mangoni, A. P.; Toma, S. H.; Rein, F. N.; Rocha, R. C.; Toma, H. E.; Araki, K. Catalytic Water-Oxidation Activity of a Weakly Coupled Binuclear Ruthenium Polypyridyl Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (36), 5547–5556.
- (65) Kalyanasundaram, K. Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177* (1), 347–414.
- (66) Guimarães, R. R.; Parussulo, A. L. A.; Toma, H. E.; Araki, K. Enlightening the Synergic Effect of Anatase/rutile Mixtures in Solar Cells. *Electrochim. Acta* **2016**, *188*, 523–528.
- (67) Pan, J.; Song, H.; Lian, C.; Liu, H.; Xie, Y. Cocktail Co-Sensitization of Porphyrin Dyes with Additional Donors and Acceptors for Developing Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Dye. Pigment.* **2017**, *140*, 36–46.
- (68) Zeng, Z.; Zhang, B.; Li, C.; Peng, X.; Liu, X.; Meng, S.; Feng, Y. A Key Point of Porphyrin Structure Affect DSSCs Performance Based on Porphyrin Sensitizers. *Dye. Pigment.* **2014**, *100* (1), 278–285.
- (69) Zhao, L.; Wagner, P.; Van Der Salm, H.; Clarke, T. M.; Gordon, K. C.; Mori, S.; Mozer, A. J. Dichromophoric Zinc Porphyrins: Filling the Absorption Gap between the Soret and Q Bands. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (10), 5350–5363.
- (70) Imahori, H.; Umeyama, T.; Kurotobi, K.; Takano, Y. Self-Assembling Porphyrins and Phthalocyanines for Photoinduced Charge Separation and Charge Transport. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (34), 4032.
- (71) Imahori, H.; Umeyama, T.; Ito, S. Large Pi-Aromatic Molecules as Potential Sensitizers

- for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1809–1818.
- (72) Kay, A.; Graetzel, M. Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization of Titania Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (23), 6272–6277.
- (73) Kay, a; Humphry-Baker, R.; Graetzel, M. Artificial Photosynthesis .2. Investigations on the Mechanism of Photosensitization of Nanocrystalline TiO₂ Solar-Cells by Chlorophyll Derivatives. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (3), 952–959.
- (74) Wang, Q.; Campbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Humphry-baker, R.; Nazeeruddin, M. K.; Gra, M. Efficient Light Harvesting by Using Green Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films. **2005**, 15397–15409.
- (75) Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Schmidt-Mende, L.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D. L. Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (32), 11760–11762.
- (76) Imahori, H.; Hayashi, S.; Hayashi, H.; Oguro, A.; Eu, S.; Umeyama, T.; Matano, Y. Effects of Porphyrin Substituents and Adsorption Conditions on Photovoltaic Properties of Porphyrin-Sensitized TiO₂ Cells. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (42), 18406–18413.
- (77) Ning, Z.; Fu, Y.; Tian, H. Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells: What We Know and What We Need to Know. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (9), 1170.
- (78) Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeerudin, M. K.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* (80-.). **2011**, *334* (January), 629–634.
- (79) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (3), 242–247.