



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CORANTES SENSIBILIZADORES DE
CÉLULAS SOLARES

AMANDA FONSECA LOPES

Orientadora: Prof^aDra. Idalina Maria Moreira de Carvalho

FORTALEZA

2015

AMANDA FONSECA LOPES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CORANTES SENSIBILIZADORES DE
CÉLULAS SOLARES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito básico para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho.

FORTALEZA

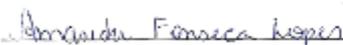
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- L85s Lopes, Amanda Fonseca.
 Síntese e caracterização de novos corantes sensibilizadores de células solares / Amanda Fonseca
Lopes. – 2015.
 65 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de
Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.
 Área de Concentração: Química Inorgânica.
 Orientação: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho.
1. Células Solares - Dispositivos fotoelétricos. 2. Energia renovável. 3. Energia - Fontes alternativas.
I. Título.

CDD 546

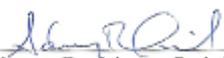
Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.


Amanda Fonseca Lopes

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 31/07/2015.

EXAMINADORES:


Prof. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho
Universidade Federal do Ceará – UFC


Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loliola
Universidade Federal do Ceará – UFC


Prof. Dr. Augusto Leite Coelho
Universidade Estadual do Ceará – UECE

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai por todo o carinho, apoio e dedicação a minha formação durante toda a minha vida. À minha irmã, Priscila por toda a força, torcida e momentos alegres;

Ao meu namorado, Marcos, por ter sido, junto à minha família, o meu alicerce durante todo esse tempo, não deixando que as dificuldades durante essa jornada me fizessem desistir, me ajudando sempre no que pôde, mesmo em momentos de grande correria;

À minha madrinha, Ana, pelo carinho, apoio, amizade sincera e torcida desde sempre;

Ao Thiago pelos momentos de descontração e pela presteza e paciência na obtenção dos RMNs;

Ao professor Tércio por ter auxiliado no desenvolvimento da pesquisa junto ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho, instalado na Universidade Federal do Ceará.

Ao Chaguinha e ao Adolfo por também terem sido prestativos e feito RMNs dos meus compostos;

Ao Pedro por ter feito os experimentos para a obtenção dos espectros de massa dos compostos;

À Prof^a Dra. Idalina, pela orientação e paciência durante todo esse tempo;

A todos os amigos do Laboratório de Bioinorgânica por todas as alegrias compartilhadas, presteza e por fazer do laboratório um ambiente em que deseja estar;

À Capes/FUNCAP pelo apoio financeiro (No. AE1-0052-00043.01.00/11 SPU No. 11295053-1);

A todos os professores que participaram da minha formação, fornecendo o que de mais valioso possuíam, o conhecimento;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFC pela oportunidade em fazer o curso de Mestrado.

RESUMO

O aumento da demanda energética mundial têm impulsionado o desenvolvimento de fontes alternativas de energia renováveis, como as células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs). Na tentativa de contribuir para esse propósito, quatro novos complexos bipyridínicos de rutênio, contendo ligantes quinonóides substituídos foram sintetizados e caracterizados para utilização como corantes sensibilizadores eficientes em DSSCs. Os complexos foram purificados por meio do uso de técnicas cromatográficas e caracterizados por meio do uso de técnicas espectroscópicas. Os resultados de UV-vis obtidos experimentalmente foram comparados com os obtidos a partir de estudos de DFT. Os espectros de UV-vis dos compostos apresentaram bandas em aproximadamente 524 nm, atribuídas a transições do tipo MLCT. A investigação teórica dos complexos sintetizados neste trabalho confirma que as bandas observadas nos espectros de UV-vis dos compostos são similares às observadas experimentalmente, sugerindo que as bases utilizadas nos cálculos de DFT são capazes de descrever o perfil eletrônico dos complexos. Os espectros vibracionais na região do infravermelho exibiram bandas características da presença de ligantes bipyridínicos e quinonóides. Os espectros de RMN de ^1H e COSY exibiram os sinais indicativos da presença dos ligantes quinonóides substituídos, bem como as correlações esperadas em cada caso. Os espectros de massa dos compostos NN-bqdi-Br e NN-bqdi-COOH exibiram fragmentos que confirmam a presença dos respectivos ligantes quinonóides nestes complexos. Os resultados obtidos evidenciam que os complexos NN-bqdi-(CH_3)₂, NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂ foram obtidos e como perspectivas futuras, pretende-se estudar a performance destes compostos como corantes sensibilizadores em DSSCs.

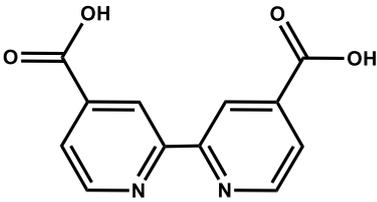
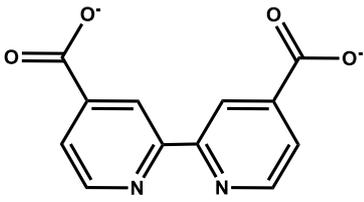
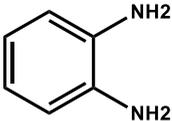
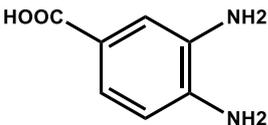
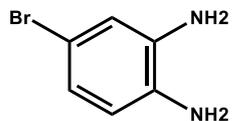
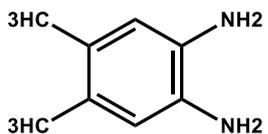
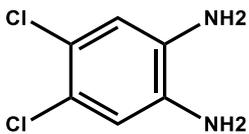
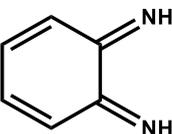
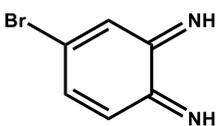
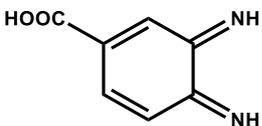
Palavras-chave: DSSC; Fontes renováveis de energia; MLCT; RMN.

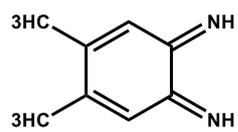
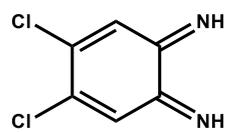
ABSTRACT

Increasing global energy demand has driven the development of renewable alternative energy sources, such as Dye sensitizers Solar Cells (DSSCs). In an attempt to contribute to this purpose, four new bipyridine ruthenium complexes containing substituted quinonoides ligands were synthesized and characterized for use as efficient dyes in DSSCs. The complexes were purified by using chromatographic techniques and characterized by the use of spectroscopic techniques. Experimental data obtained by UV-vis were compared with those from density functional theory (DFT) studies. The UV-vis spectra of these compounds showed bands at about 524 nm ascribed to MLCT transitions. Time-dependent DFT is in good agreement with experimental fit. The FT-IR showed the presence of characteristic bands quinonoid and bipyridine ligands. ^1H NMR spectra exhibited the signals of quinonoid ligands as well as the expected correlations in each case by COSY. The mass spectra of compounds NN-bqdi-Br and NN-bqdi-COOH exhibited fragments that confirm the presence of their respective quinonoid moiety. The results show that the NN-bqdi-complex $(\text{CH}_3)_2$, NN-bqdi-COOH, Nn-bqdi-Br and NN-bqdi-(Cl) $_2$ were obtained and with future perspectives to study the performance of these compounds such a dye for DSSCs.

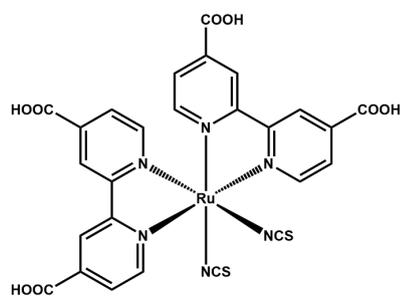
Keywords: DSSC; renewable energy sources; MLCT; RMN.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

MLCT	Transição eletrônica do tipo transferência de carga metal-ligante
bpy	2,2'-bipiridina
H ₂ dcbpy	
dcbpy	
opda	
opda-COOH	
opda-Br	
opda-(CH ₃) ₂	
opda-(Cl) ₂	
bqdi	
bqdi-Br	
bqdi-COOH	

bqdi-(CH₃)₂bqdi-(Cl)₂

N3



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 A importância dos recursos renováveis	1
1.2 As células solares e as DSSCs	2
1.3 Características desejáveis de um sensibilizador eficiente.....	4
1.4 Ligantes fenilênicos e a Química de coordenação	6
2. OBJETIVOS	9
Objetivo geral	9
Objetivos específicos.....	9
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	10
3.1 Reagentes e soluções	10
3.1.1 Ligantes	10
3.1.2 Solventes	10
3.2 Instrumentação e técnicas experimentais	10
3.2.1 Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis	10
3.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	10
3.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H e COSY	10
3.3.4 DFT e TD-DFT	10
3.3.5 Espectrometria de massa	11
3.3.6 Técnicas cromatográficas.....	12
3.4 SÍNTESES REALIZADAS	12
3.4.1 Síntese do ligante 4,4'-dicarboxy-2,2'bipyridina (H ₂ dcbpy)	12
3.4.2 Síntese do complexo precursor <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)Cl ₂].....	13
3.4.3 Sínteses dos complexos <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)(L)] ²⁺ , onde L= 4,5-dimetil-1,2-fenilenodiamina (bqdi-(CH ₃) ₂); ácido 3,4-diaminobenzoico (bqdi-COOH); 4-bromo-1,2-diaminobenzeno (bqdi-Br) ou 4,5-dicloro-o-fenilenodiamina (bqdi-(Cl) ₂)	14

3.5 PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS	15
3.5.1 Cromatografia em coluna Sephadex LH-20 do composto NN-bqdi-(CH ₃) ₂	15
3.5.2 Cromatografia em coluna de sílica gel do composto NN-bqdi-COOH ...	15
3.5.3 Cromatografia em coluna Sephadex LH-20 do composto NN-bqdi-Br ..	15
3.5.4 Cromatografia em coluna Sephadex LH-20 do composto NN-bqdi-(Cl) ₂	15
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1.1 Caracterização dos compostos	16
4.1.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta e Visível (UV-vis) do complexo precursor <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dc bpy)(bpy)Cl ₂] e dos compostos NN-bqdi-(CH ₃) ₂ , NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl) ₂	16
4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho do precursor <i>cis</i> - [Ru(H ₂ dc bpy)(bpy)Cl ₂] e dos complexos NN-bqdi-(CH ₃) ₂ , NN-bqdi-COOH, NN- bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl) ₂	24
4.1.4 Ressonância magnética Nuclear de ¹ H e COSY do complexo NN-bqdi- (CH ₃).....	28
4.1.5 Ressonância magnética Nuclear de ¹ H e COSY do complexo NN-bqdi- COOH	34
4.1.6 Ressonância magnética Nuclear de ¹ H e COSY do complexo NN-bqdi-Br	39
4.1.7 Ressonância magnética Nuclear de ¹ H e COSY do complexo NN-bqdi-(Cl) ₂	43
4.1.8 Espectrometria de massa	46
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma célula solar convencional de silício do tipo <i>p-n</i> . ⁶	2
Figura 2 - Representação do princípio de funcionamento de uma DSSC.	3
Figura 3 - Estrutura do complexo <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dc bpy) ₂ (NCS) ₂], conhecido como N3.	5
Figura 4 - Formas catecolóide (opda), semiquinonóide (s-bqdi) e quinonoide (bqdi) do ligante <i>o</i> -fenilenodiamina.....	6
Figura 5 - Esquema simplificado da síntese do ligante H ₂ dc bpy.	12
Figura 6 - Esquema simplificado da síntese do complexo precursor <i>cis</i> -[(H ₂ dc bpy)(bpy)Cl ₂].....	13
Figura 7 - Esquema simplificado das sínteses dos complexos contendo os ligantes bqdi.	14
Figura 8 - Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo precursor <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dc bpy)(bpy)Cl ₂] em metanol.	17
Figura 9 - Espectros de absorção na região do UV-vis normalizados para os complexos NN-bqdi-(CH ₃) ₂ (em preto); NN-bqdi-COOH (em vermelho); NN-bqdi-Br (em azul) e NN-bqdi-(Cl) ₂ (em verde) em metanol.	18
Figura 10 - Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo NN-bqdi-(Cl) ₂ (preto) teórico e (vermelho) experimental.....	19
Figura 11 - Orbitais moleculares para os complexos NN-bqdi-(CH ₃) ₂ , NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl) ₂	21
Figura 12 - Estruturas dos compostos NN-bqdi e NN-bqdi-Cl com seus respectivos valores de λ obtidos em água da MLCT referente à transição do metal para os ligantes quinonóides.	22
Figura 13 - Comparação entre os valores de λ em água para o composto NN-bqdi-Cl (A) e para o complexo NN-bqdi-(Cl) ₂ (B).	23
Figura 14 - Tendência observada em função do caráter acceptor dos substituintes presentes no bqdi. Todos os valores de λ ilustrados nesta figura foram obtidos em água.	23
Figura 15 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo precursor <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dc bpy)(bpy)Cl ₂] disperso em pastilha de KBr	24
Figura 16 - Espectros vibracionais na região do infravermelho do complexos NN-bqdi-(CH ₃) ₂ , NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl) ₂ dispersos em pastilha de KBr. ..	26

Figura 17 - Espectro ampliado de Ressonância magnética Nuclear de ^1H do complexo NN-bqdi-(CH_3) ₂ em D_2O . Frequência: 500 MHz.	29
Figura 18 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H do complexo NN-bqdi-(CH_3) ₂ em D_2O . Frequência: 500 MHz.	30
Figura 19 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H COSY do complexo NN-bqdi-(CH_3) ₂ em D_2O . Frequência: 500 MHz.	31
Figura 20 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H do complexo NN-bqdi-COOH em D_2O . Frequência: 500 MHz.....	35
Figura 21 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H COSY do complexo NN-bqdi-COOH em D_2O . Frequência: 500 MHz.....	36
Figura 22 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H do complexo NN-bqdi-Br em D_2O . Frequência: 300 MHz.....	40
Figura 23 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H COSY do complexo NN-bqdi-Br em D_2O . Frequência: 500 MHz.....	42
Figura 24 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H do complexo NN-bqdi-(Cl) ₂ em MeOD. Frequência: 300 MHz.....	45
Figura 25 - Espectro de massa do composto NN-bqdi-Br.	46
Figura 26 - Em A, espécie radicalar atribuída ao fragmento de m / z 343,86 e em B, espécie radicalar atribuída ao fragmento de m / z 274,82 (pico-base), ambas observadas no espectro de massa do complexo NN-bqdi-Br.....	46
Figura 27 - Espectro de massa do composto NN-bqdi-COOH.	47
Figura 28 - Espécie radicalar atribuída ao fragmento de m / z 325,94 (pico-base), observada no espectro de massa do complexo NN-bqdi-COOH.	47

LISTA DE TABELA

Tabela 1- Dados espectroscópicos dos complexos NN-bqdi-(CH ₃) ₂ , NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl) ₂ em metanol.	18
Tabela 2- Dados espectroscópicos teóricos obtidos para os complexos NN-bqdi-(CH ₃) ₂ , NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl) ₂ calculados por DT-DFT.	20
Tabela 3 - Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho observadas para o complexo <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dc bpy)(bpy)Cl ₂].	25
Tabela 4 - Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho observadas para todos os complexos sintetizados neste trabalho.	27
Tabela 5 - Deslocamentos químicos do espectro de RMN de ¹ H do complexo NN-bqdi-(CH ₃) ₂ em D ₂ O.	32
Tabela 6 - Deslocamentos químicos do espectro de RMN de ¹ H do complexo NN-bqdi-COOH em D ₂ O.	37
Tabela 7 - Deslocamentos químicos do espectro de RMN de ¹ H do complexo NN-bqdi-Br em D ₂ O.	39
Tabela 8 - Deslocamentos químicos do espectro de RMN de ¹ H do complexo NN-bqdi-(Cl) ₂ em MeOD.	44

1. INTRODUÇÃO

1.1 A importância dos recursos renováveis

Nas últimas décadas, o mundo sofreu um grande desenvolvimento econômico, acarretando em um aumento da demanda energética, e, para se ter uma ideia da dimensão dessa situação, de acordo com um relatório divulgado pela *International Energy Agency* (IEA) em 2013 acerca das emissões de CO₂, de 1971 a 2011 o fornecimento de energia proveniente de combustíveis fósseis mais que duplicou. Nesse sentido, os níveis de emissão de gases causadores do efeito estufa, como o CO₂, SO₂, CO e NO_x também tem aumentado, uma vez que a maior parte da energia mundial advém de combustíveis fósseis.¹

Considerando esse quadro e que estes combustíveis tratam-se de fontes não-renováveis de energia,² espera-se que os mesmos venham a se esgotar algum dia. Obviamente esse esgotamento não ocorrerá daqui a dez ou vinte anos, mas talvez daqui a algumas centenas de anos a indisponibilidade dos mesmos já seja notória. Além disso, devemos considerar que o problema da utilização em alto grau dos combustíveis fósseis não se restringe apenas a possibilidade de sua escassez, mas também a problemas como o comprometimento da camada de ozônio, chuvas ácidas, poluição de rios e mares.

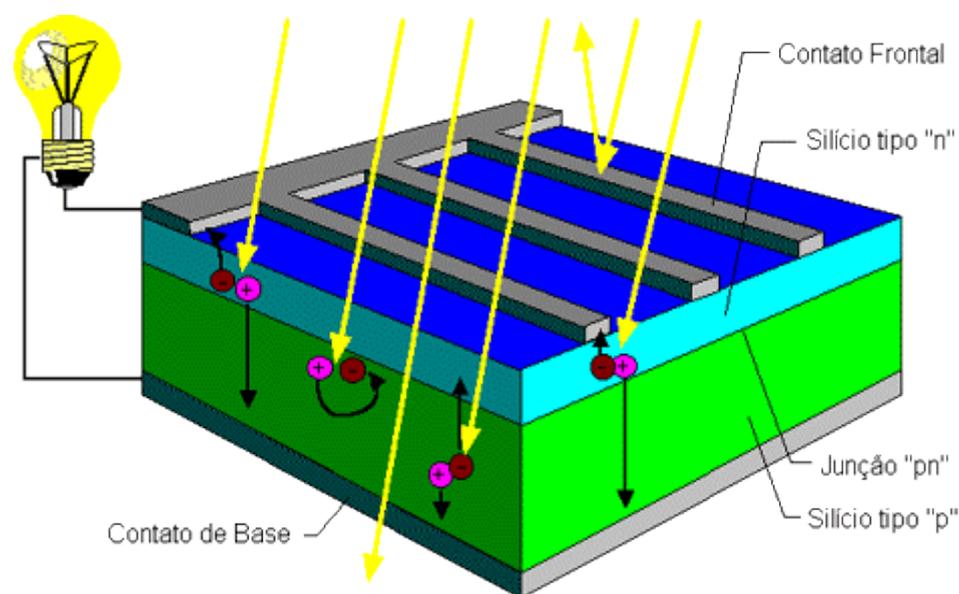
Nas últimas décadas fontes renováveis de energia, como a eólica, solar, biogás, o biodiesel, biomassa e as hidroelétricas tiveram um grande desenvolvimento. Entretanto, considerando a grande disponibilidade de luz proveniente do sol ($3 \cdot 10^{24}$ J / ano), um valor 10.000 vezes superior ao consumo da população mundial nesse mesmo período, a utilização da energia solar torna-se uma das mais interessantes, principalmente em um país como o Brasil, que possui regiões que se encontram bastante ensolaradas durante boa parte do ano.

Segundo Gratzel, se a Terra tivesse 0,1% da sua superfície recoberta por células solares, mesmo com uma eficiência de conversão de energia de 10%, poderíamos suprir a demanda energética do planeta sem problemas, mas, de uma forma geral, existe uma grande dificuldade da sociedade em aproveitar esse recurso,³ não sendo este problema restrito apenas ao Brasil. Essa dificuldade está muitas vezes relacionada ao alto custo inicial envolvido para a utilização de células solares e à necessidade de um alto grau de pureza dos reagentes utilizados e dos corantes sensibilizadores.

1.2 As células solares e as DSSCs

As células solares são dispositivos que possuem funcionamento baseado no efeito fotovoltaico, ao qual foi relatado inicialmente por Edmond Becquerel em 1839 e constitui-se no surgimento de uma diferença de potencial nas extremidades de um material semicondutor após a ocorrência da incidência de luz no meio.⁴ Como exemplo, podemos citar as células solares de silício do tipo p-n (Figura 1), uma das primeiras a surgir. Nelas, existem dois tipos de junções: aquelas em que o semicondutor é dopado positivamente (*junção p*) e a que o semicondutor é dopado negativamente (*junção n*).⁵

Figura 1 - Esquema de uma célula solar convencional de silício do tipo p-n.⁶



Nessas células, a incidência de raios solares provoca um deslocamento de cargas da porção n para a porção p, devido ao nivelamento do nível de Fermi dos dois condutores, gerando uma corrente elétrica.^{5, 7, 8} Desde a criação das células de silício, as células solares foram evoluindo até que se chegasse a criação das células solares sensibilizadas por corantes (*Dye-Sensitized Solar Cells-DSSCs*) (Figura 2).

Neste tipo de célula solar, inicialmente a luz incidente é absorvida pelo corante sensibilizador (S) que se encontra ancorado à superfície de um material semicondutor de *band gap* largo (TiO_2), gerando um estado excitado (S^*) de sua MLCT (equação 1).⁹ Em seguida, o corante fotoexcitado injeta elétrons na banda de condução do TiO_2 , havendo a formação de corante oxidado (S^+) no meio (equação 2).⁹⁻¹²

Equação 1: $\text{S (adsorvido no TiO}_2) + h\nu \rightarrow \text{S}^* \text{ (adsorvido no TiO}_2)$

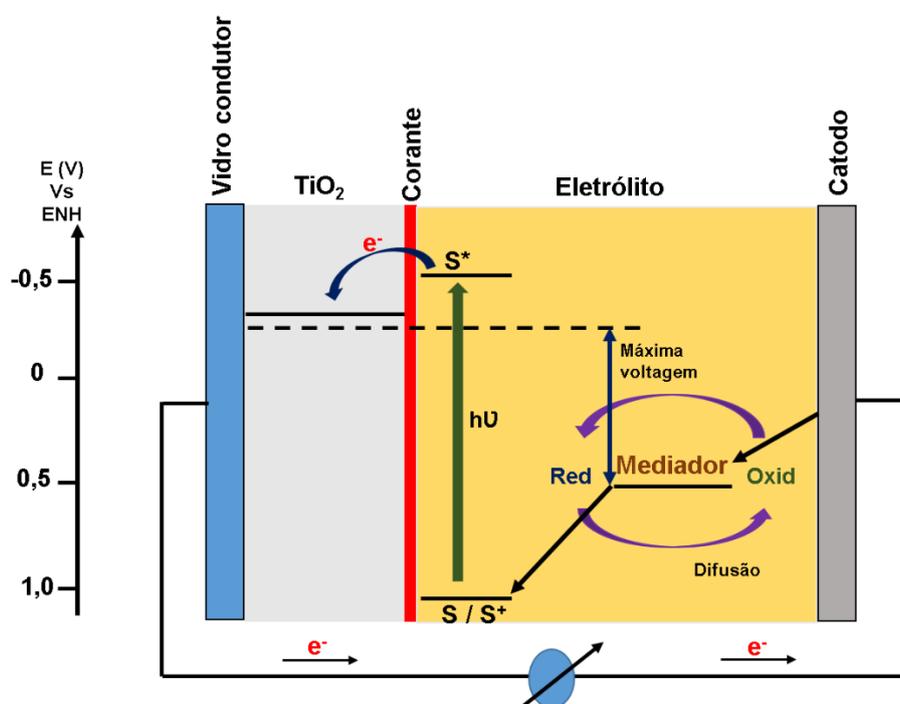
Equação 2: $\text{S}^* \text{ (adsorvido no TiO}_2) \rightarrow \text{S}^+ \text{ (adsorvido no TiO}_2) + \text{e}^- \text{ (injetado)}$

O elétron injetado flui através da rede de TiO_2 para um contato de trás e posteriormente, por meio de um circuito externo até chegar no contra-eletrodo. Na sequência, o corante que se encontra na forma oxidada recebe um elétron do eletrólito carreador, composto por iodeto/ triiodeto, oxidando-o (equação 3). Finalmente, o elétron que chega no contra-eletrodo através da corrente externa é transferido ao triiodeto, fazendo com que o mesmo seja reduzido a iodeto (equação 4).⁹⁻¹⁴

Equação 3: S^+ (adsorvido no TiO_2) + $3/2 \text{I}^-$ (adsorvido no TiO_2) \rightarrow S (adsorvido no TiO_2) + $1/2 \text{I}_3^-$

Equação 4: I_3^- (cátodo) + $2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$ (catodo)

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



Fonte: Elaborada pelo autor, inspirada no esquema descrito por Gratzel.^{13, 14}

Além de regenerar os íons iodeto do eletrólito carreador, é possível que os elétrons injetados recombinem-se com parte das espécies de corante que se encontram na forma oxidada (equação 5) ou ainda com alguns íons triiodeto (equação 6). Dessa forma, se qualquer uma dessas situações ocorrer, a eficiência da célula será comprometida.⁹

Equação 5: S^+ (adsorvido no TiO_2) + e^- (TiO_2) \rightarrow S (adsorvido no TiO_2)

Equação 6: I_3^- + 2e^- (TiO_2) \rightarrow 3I^- (anodo)

Considerando que um dos objetivos deste trabalho envolve a aplicação de novos complexos polipiridínicos de rutênio como corantes sensibilizadores de células do tipo DSSCs, de agora em diante o enfoque será dado apenas a este tipo de célula solar.

1.3 Características desejáveis de um sensibilizador eficiente

Conforme mencionado anteriormente, nas células solares sensibilizadas por corantes-DSSCs são utilizados corantes que atuam como sensibilizadores. Nestas células, a eficiência é altamente dependente do processo de separação de carga e, portanto, do corante utilizado. Nesse sentido, para que o corante consiga promover uma elevada eficiência de conversão, é necessário que o mesmo possua algumas características, tais quais:

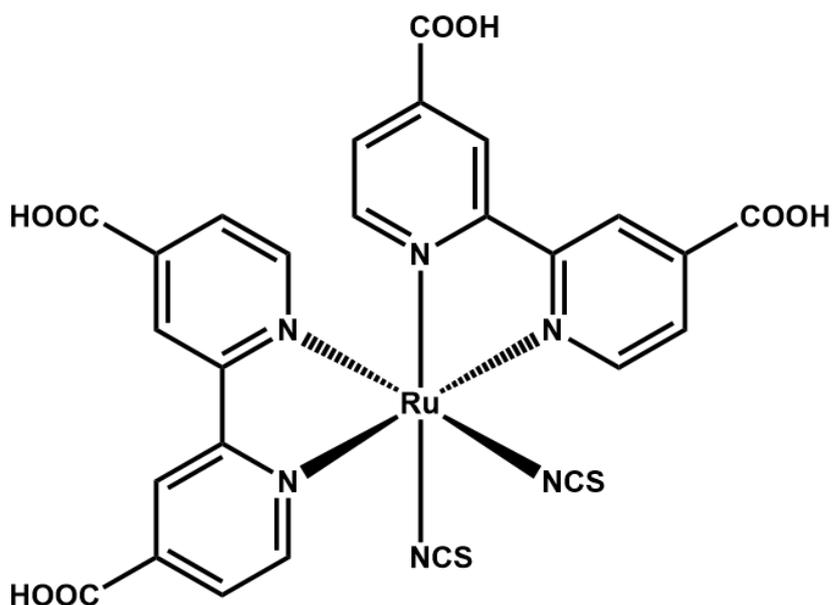
- (I) Absorver fortemente luz em uma ampla faixa da região do visível e do infravermelho¹² já que boa parte da luz solar que atinge a Terra é composta por radiação situada nesta faixa. Sendo assim, estes corantes devem possuir bandas do tipo MLCT intensas e largas na região do Vis-IV para garantir o máximo de absorção desta radiação.
- (II) Possuir baixa desativação do seu estado excitado, causada por calor ou luz;¹²
- (III) Encontrar-se intimamente ligado à superfície do semicondutor. Para tanto, a literatura reporta que é interessante a presença de grupos ditos ancoradores (-COOH; -H₃PO₃ ou SO₃H, por exemplo).¹⁵ Ainda que a literatura reporte que o melhor grupo para ancorar em óxidos de metais seja o H₃PO₃, em função da facilidade de síntese e de suas relativas estabilidades, o grupo ácido carboxílico (-COOH) e seus derivados (ésteres, cloretos de ácido, anidrido acético, sal de carboxilato e amidas) têm sido bastante empregados em DSSCs.
- (IV) O nível de energia do estado excitado do corante deve estar acima da energia da banda de condução do semicondutor (ver figura 2);^{9-12, 15, 16}
- (V) Possuir boa estabilidade química de seus três estados: fundamental, excitado e oxidado, o que evita que as reações equivalentes às equações 5 e 6 ocorram e que por consequência, a eficiência da célula solar seja reduzida;

- (VI) Possuir potencial de oxidação suficientemente mais baixo que o potencial redox do mediador para que a sua regeneração por meio da doação de elétron do eletrólito ocorra de forma rápida (ver figura 2);
- (VII) Apresentar uma estabilidade que garanta suportar que o ciclo de oxidação-redução envolvido no funcionamento das DSSCs aconteça por um tempo equivalente a 20 anos de exposição ao sol.⁹

Desde que Gratzel desenvolveu as DSSCs, diversos estudos com diferentes possíveis sensibilizadores foram realizados no sentido de estabelecer o que melhor se adequaria a essas características e portanto possuísse a melhor eficiência de conversão possível.¹² Dentre estes, podemos citar a utilização do complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{CN})(\text{dcbpy})_2$ (onde bpy = 2,2'-bipiridina e dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) em 1991 por Gratzel e colaboradores nas primeiras DSSCs em que a eficiência de conversão obtida foi de 7,1-7,9 %.

Outro exemplo bastante famoso foi o estudo realizado em 1993 por Gratzel e colaboradores em que neste caso o composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$, conhecido como N3 (Figura 3), apresentou uma eficiência de conversão de cerca de 10 % em laboratório, considerada uma das maiores obtidas até o momento. Em função desse resultado, o N3 foi o ponto de partida para o desenvolvimento de novos corantes sensibilizadores para DSSCs ao longo dos anos posteriores, os quais após otimizações estruturais e de outros constituintes da célula levaram ao registro máximo de cerca de 11% de eficiência.

Figura 3 - Estrutura do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$, conhecido como N3.



Fonte: Elaborada pelo autor.

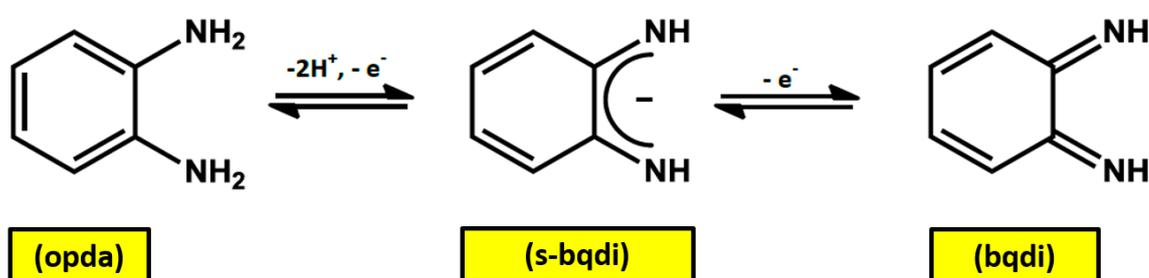
Ainda que a eficiência de conversão máxima registrada para os corantes sensibilizadores de DSSCs estudados em laboratório esteja em torno de 12 %, este valor ainda é bastante inferior ao alcançado pelas células solares de silício (em torno de 25 %). Por esse motivo, existe um grande interesse no desenvolvimento de sensibilizadores que possuam eficiências de conversão cada vez maiores, como é o caso dos complexos de rutênio, que vem sendo bastante utilizados nos últimos anos.¹²

1.4 Ligantes fenilênicos e a Química de coordenação

Os ligantes fenilênicos e seus derivados possuem três estados de oxidação diferentes: a forma completamente reduzida (catecolóide ou opda); a parcialmente oxidada (semiquinonóide ou s-bqdi)¹⁷⁻²² e a completamente oxidada (quinonóide ou bqdi), as quais são dependentes das condições de síntese utilizadas (Figura 4).

Conforme podemos observar na figura 4, quando ocorre a saída de dois átomos de hidrogênio e a perda de um elétron do ligante *o*-fenilenodiamina, este torna-se parcialmente oxidado, passando da forma catecolóide para a semiquinonóide. Caso torne a ocorrer a perda de mais um elétron, a forma predominante será aquela que o ligante encontra-se totalmente oxidado, ou seja, a quinonóide. Nesse contexto, os derivados fenilênicos monossustituídos e os dissustituídos também apresentarão mesmo comportamento.

Figura 4 - Formas catecolóide (opda), semiquinonóide (s-bqdi) e quinonóide (bqdi) do ligante *o*-fenilenodiamina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em função da interessante capacidade de conversão em três formas diferentes com estados de oxidação também distintos, esses ligantes são comumente

denominados redox-ativos.¹⁹⁻²³ Os ligantes *o*-fenilênicos possuem a capacidade de deslocalizar parte da densidade eletrônica dos complexos ao qual fazem parte, propiciando que os processos redox ocorram não só no centro metálico, mas também nesses ligantes.

Esse comportamento ocorre devido a uma alta energia dos orbitais HOMO ou uma baixa energia dos orbitais LUMO em comparação às geralmente exibidas por ligantes típicos. Nesse sentido, ligantes fenilênicos participam da transferência eletrônica através do processo de retrodoação.²³

De acordo com a literatura,^{22, 24, 25} os complexos que contém ligantes na forma quinonóide, por exemplo, possuem um alto grau de mistura entre os orbitais $d\pi$ do metal e os orbitais de fronteira $p\pi^*$ do ligante, originando um comportamento redox e espectroscópico únicos, que têm despertado interesse no estudo de complexos desta natureza.

Como exemplo, podemos citar o estudo realizado em nosso laboratório, publicado no ano de 2012 por Francisco e colaboradores²⁰ em que são sintetizados uma série de compostos de rutênio de geometria *cis* ou *trans* contendo ligantes dppb e *o*-fenilenodiamínicos nas formas bqdi ou opda. Neste trabalho, os autores observaram que os espectros de UV-vis dos compostos não apresentaram absorções superiores a 600 nm, indicando que os ligantes não estavam na forma semiquinonóide e que havia uma MLCT de alta intensidade em torno de 560 nm, equivalente a uma transição do tipo $p\pi^*(\text{ligantes ortofenilênicos}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ para o caso em que os ligantes encontravam-se na forma quinonóide.

Além disso, os resultados obtidos por meio de estudos eletroquímicos indicaram que ocorria para a geometria *cis* uma melhor sobreposição entre os orbitais $d\pi$ do metal e os de simetria adequada dos ligantes *o*-fenilênicos, resultando em uma retro-doação mais facilitada e em uma maior estabilização do átomo de rutênio na forma reduzida.²⁰

Koizumi e colaboradores também relataram em um artigo publicado em 2014 a presença de uma MLCT em torno de 516 nm para complexos de rutênio contendo ligantes quinonóides. Os autores observaram que ocorria o deslocamento destas bandas para regiões de menor energia com o aumento da conjugação e consequente estabilização dos orbitais LUMO dos complexos, ocasionada pela substituição do ligante 3,6-dibromo-1,2-benzoquinonadiimina por ligantes com maior conjugação.

Considerando o exposto, temos que a presença de uma banda de transferência de carga do metal para o ligante em complexos que contém ligantes quinonóides torna

interessante o desenvolvimento desse tipo de complexo para utilização como corante sensibilizador de células solares do tipo DSSC.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e realizar estudos de DFT de novos complexos polipiridínicos de rutênio, contendo ligantes quinonóides para utilizar como corantes sensibilizadores eficientes em células solares do tipo DSSC.

Objetivos específicos

- Sintetizar complexos polipiridínicos de rutênio contendo os ligantes: ácido 3,4-diaminobenzoico; 4-bromo-1,2-diaminobenzeno; 4,5-dicloro-*o*-fenilenodiamina e 4,5-dimetil-1,2-fenilenodiamina a partir do complexo precursor *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂];
- Utilizar cromatografia em coluna com sílica gel e ou Sephadex LH-20 como métodos de purificação dos compostos sintetizados;
- Selecionar as frações coletadas por meio do uso da espectroscopia na região do Uv-vis e Cromatografia em Camada Delgada (CCD);
- Caracterizar os complexos obtidos através do uso de: CCD; Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho; Espectroscopia de Absorção na Região do UV-vis; Espectrometria de massa; Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e COSY;
- Realizar estudos de DFT dos complexos sintetizados para confirmar a identidade das transições observadas nos espectros de UV-vis dos compostos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

3.1.1 Ligantes

Tanto o ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina, quanto os ligantes L (ácido 3,4-diaminobenzoico (opda-COOH); 4-bromo-1,2-diaminobenzeno (opda-Br); 4,5-dicloro-*o*-fenilenodiamina (opda-(Cl)₂) e 4,5-dimetil-1,2-fenilenodiamina (opda-(CH₃)₂)), utilizados neste trabalho, eram de procedência Aldrich e possuíam elevado grau de pureza.

3.1.2 Solventes

Os solventes utilizados neste trabalho possuíam procedência Vetec ou Synth e foram utilizados sem quaisquer purificações prévias.

3.2 Instrumentação e técnicas experimentais

3.2.1 Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis

Os espectros eletrônicos na região do UV-vis foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453, composto por um arranjo de diodos, acoplado a um computador. Além disso, todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando uma célula retangular de quartzo de 3,0 mL e caminho ótico de 1,0 cm.

3.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos a partir do uso de um espectrofotômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier- FTIR da ABB Bomem FTLA 2000-102, com janela espectral situada entre 4000 e 400 cm⁻¹. Todos os espectros foram registrados com as amostras dispersas em pastilhas de KBr.

3.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e COSY

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H e COSY foram obtidos utilizando em alguns casos um espectrômetro AVANCE DPX 500 Bruker a 500 MHz e em outros, um espectrômetro AVANCE DPX 300 Bruker, a 300 MHz.

3.3.4 DFT e TD-DFT

Todas as otimizações geométricas foram conduzidas utilizando-se da Teoria da densidade funcional (DFT) implementada no pacote de bases do Software Gaussian09 (Gaussian Inc, Wallingford, CT).²⁶ Distâncias de ligação e frequências vibracionais foram

previstas com a utilização do funcional híbrido B3LYP (restrito ou irrestrito, dependendo das espécies). Esta função usa uma combinação do funcional de troca de 03 parâmetros de Becke, B3, com o funcional de correlação com correções de gradiente fornecidas através dos estudos de Lee, Yang e Parr (LYP).²⁷⁻²⁹ Os elétrons de caroço (eletrons core) - 1s até 4f - foram descritos pelo Los Alamos National Laboratory, através da utilização³⁰ da função de base de pseudo-potencial de núcleo efetivo do tipo duplo-ZETA; (LANL2DZ), cuja aplicação serviu para otimizar e descrever o átomo de Ru. Para a caracterização dos outros átomos (C, H, N e O) utilizou-se a função de base conjunto de base 6-31G(d).

A análise vibracional foi realizada quando nenhuma frequência imaginária foi encontrada, indicando que as geometrias otimizadas foram em um mínimo da superfície de energia potencial. Os espectros de infravermelho foram gerados pelo programa GaussView usando uma largura de banda de 5 cm⁻¹. Baseado nas geometrias de equilíbrio nos estados fundamental e excitado, a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) foi aplicada para investigar as propriedades eletrônicas do estado excitado dos compostos.

As energias das excitações verticais foram determinadas por time-dependent density functional theory protocol (TD-DFT) usando também o funcional B3LYP e o conjunto misto de bases supracitado. Foi utilizado o modelo de solvatação contínuo³¹ "polarizable continuum model" (PCM), considerando a constante dielétrica do metanol, para simular o efeito do solvente.

As informações sobre energia e contribuição das transições, energia e a contribuição dos átomos dos orbitais foram analisadas usando os programas Gausssum 3,0³² e multiwfn.³³

3.3.5 Espectrometria de massa

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos em espectrômetro SHIMADZU, modelo LCMS-IT-TOF, equipado com uma fonte de ionização por electrospray (IES), sendo os scans adquiridos no modo positivo ou negativo. Condições gerais das análises: voltagens do capilar 3500V; temperatura e fluxo do gás secante: 150°C e 150µL/h. Nitrogênio foi utilizado como gás de nebulização e solução de

NaTFA foi usada como padrão para calibração do IT-TOF. As amostras foram obtidas por meio de injeção direta, com um fluxo de 0,2 mL/min de uma solução de MeOH/H₂O 90%.

3.3.6 Técnicas cromatográficas

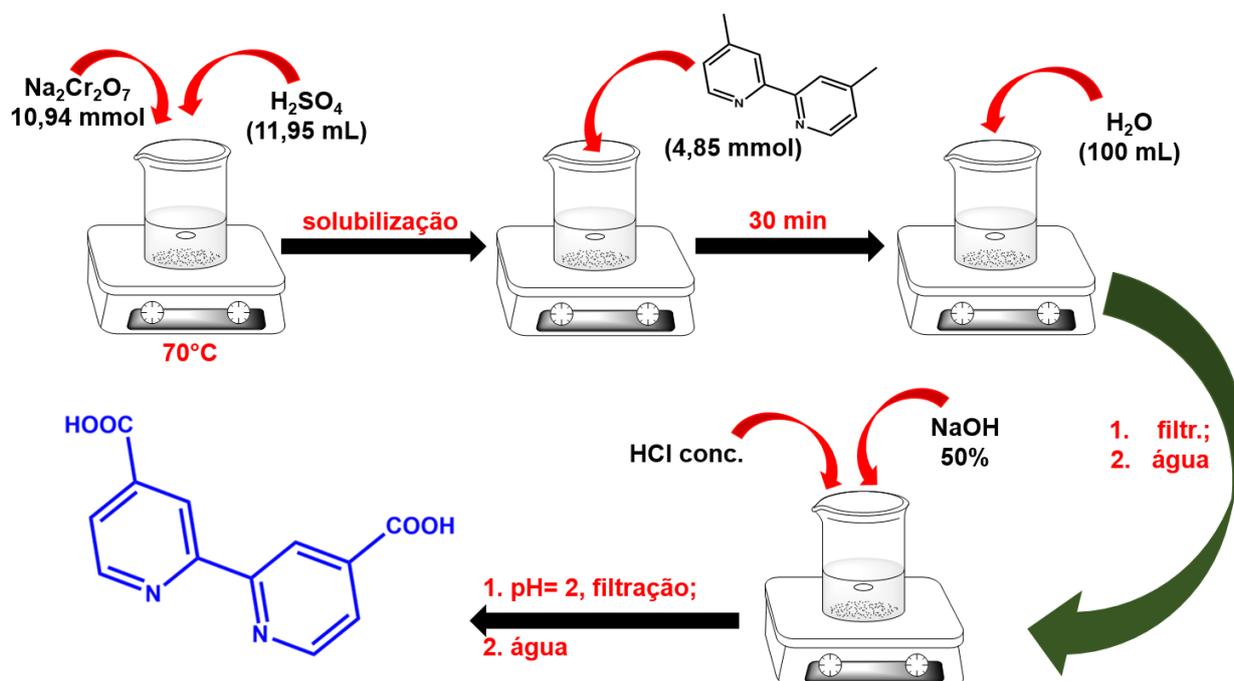
Todos os compostos inéditos, sintetizados neste trabalho foram purificados por meio da utilização de colunas cromatográficas Sephadex LH-20 ou sílica gel de procedência Acros. As placas de sílica possuíam procedência Aldrich.

3.4 SÍNTESES REALIZADAS

3.4.1 Síntese do ligante 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridina (H₂dcbpy)

3260 mg (10,94 mmol) de Na₂Cr₂O₇ foram solubilizados em 11,95 mL de H₂SO₄ concentrado previamente aquecido a 70 °C. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento até que houvesse a completa solubilização do sólido. A seguir, 892 mg (4,85 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina foram adicionados lentamente à solução, mantendo-se o sistema sob as mesmas condições por mais 30 minutos (Figura 5).

Figura 5- Esquema simplificado da síntese do ligante H₂dcbpy.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na sequência, o ligante foi precipitado pela adição cautelosa de cerca de 100 mL de água gelada, resultando em um sólido branco que foi filtrado e lavado com água gelada. Após esta etapa, o sólido obtido foi recristalizado através da solubilização do

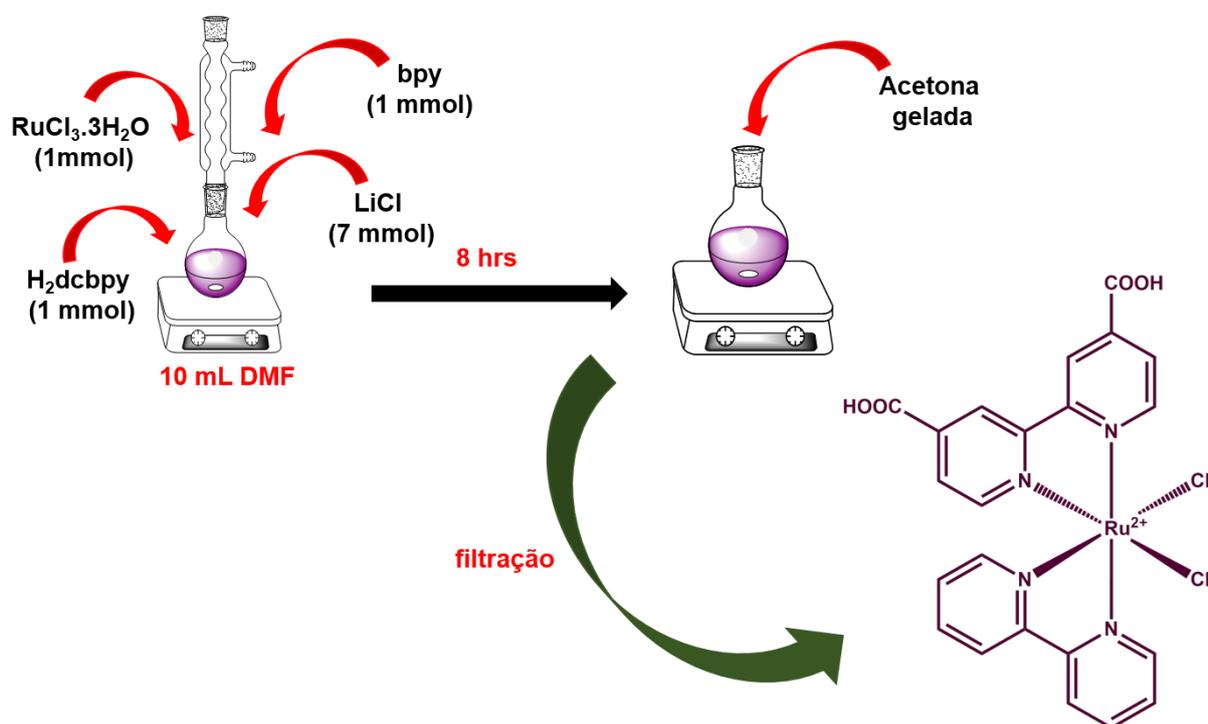
mesmo na menor quantidade possível de NaOH 50% e de pequenas quantidades de HCl concentrado.

A solução teve o seu pH ajustado para 2,0, ocorrendo novamente a precipitação de um sólido branco que foi filtrado, lavado com água gelada e armazenado em um dessecador a pressão reduzida. No decorrer deste trabalho o ligante 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridina será simbolizado por H₂dcbpy.³⁴

3.4.2 Síntese do complexo precursor *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)Cl₂]

Uma mistura composta por 100,0 mg de RuCl₃.3H₂O, 93,3 mg de dcbpy, 59,4 mg de bpy e 112,4 mg de LiCl em uma proporção de 1:1:1:7 foi solubilizada em cerca de 10 mL de dimetil formamida (DMF) e mantida sob agitação e refluxo durante oito horas. Após o tempo reacional, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, precipitada através da adição de acetona gelada e filtrada em um funil de placa porosa, obtendo-se um sólido roxo que foi lavado com acetona e éter³⁵ (Figura 6).

Figura 6 - Esquema simplificado da síntese do complexo precursor *cis*-[(H₂dcbpy)(bpy)Cl₂].

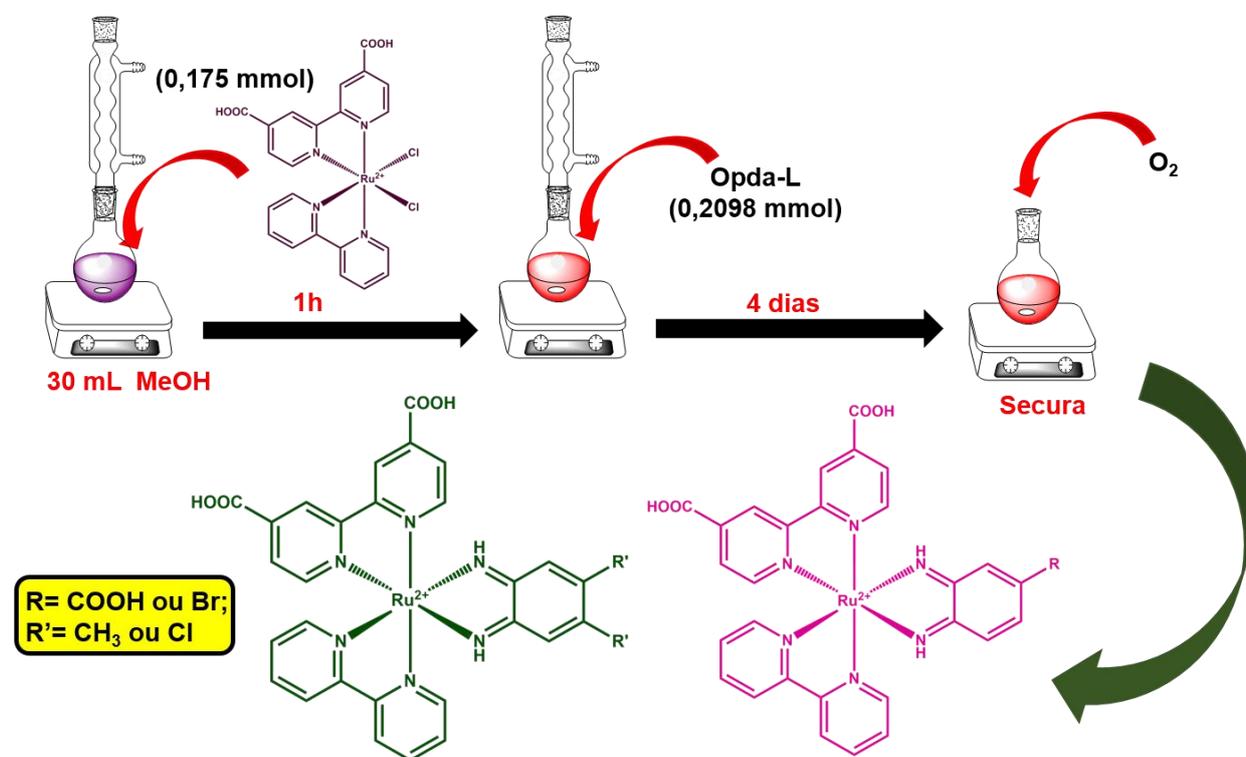


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4.3 Sínteses dos complexos cis -[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(L)]²⁺, onde L= 4,5-dimetil-1,2-fenilenodiamina (bqdi-(CH₃)₂); ácido 3,4-diaminobenzoico (bqdi-COOH); 4-bromo-1,2-diaminobenzeno (bqdi-Br) ou 4,5-dicloro-o-fenilenodiamina (bqdi-(Cl)₂)

Todos os compostos foram sintetizados utilizando procedimentos descritos na literatura com algumas modificações³⁶ (figura 7). Dessa maneira, uma solução composta por 0,1748 mmol do complexo precursor cis -[Ru(H₂dcbpy)(bpy)Cl₂] em 20 mL de metanol foi mantida sob agitação e refluxo durante uma hora. Em seguida, foram adicionados 0,2098 mmol do ligante L ao sistema reacional, mantendo-se o refluxo por mais quatro dias. Após este período, foi borbulhado oxigênio na solução até que houvesse a completa evaporação do solvente.

Figura 7 - Esquema simplificado das sínteses dos complexos contendo os ligantes bqdi.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No decorrer do trabalho as abreviaturas NN-bqdi-(CH₃)₂; NN-bqdi-COOH; NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂ serão utilizadas para designar, respectivamente os seguintes íons complexos: cis -[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(bqdi-(CH₃)₂)²⁺, cis -[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(bqdi-COOH)]²⁺, cis -[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(bqdi-Br)]²⁺ e cis -[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(bqdi-(Cl)₂)²⁺.

3.5 PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.5.1 Cromatografia em coluna Sephadex LH-20 do composto NN-bqdi-(CH₃)₂

80,0 mg do sólido obtido foram solubilizados em uma solução contendo 136 µL de acetona e 664 µL de metanol e purificado em uma coluna Sephadex LH-20 de 38 cm de altura e 2,7 cm de diâmetro, utilizando como eluente uma solução 17 % acetona / metanol. Dez frações foram coletadas, avaliadas por espectroscopia na região do UV-vis e CCD e as que correspondiam ao composto puro foram reunidas e concentradas.

3.5.2 Cromatografia em coluna de sílica gel do composto NN-bqdi-COOH

O sólido de cor vermelho escuro foi purificado por meio de cromatografia em uma coluna de sílica gel, utilizando como eluente uma solução 60 % acetona / (solução 1% m / v de KCl em água). Para tanto, 80,0 mg do composto foram previamente solubilizados em uma mistura composta por 395 µL de uma solução 1% de KCl e 500 µL de acetona, sendo posteriormente eluído em uma coluna de sílica gel de 38 cm de altura e 2,7 cm de diâmetro.

Na sequência, 10 frações de cerca de 50 mL foram coletadas, avaliadas por espectroscopia na região do UV-vis e CCD e as que continham o composto puro foram reunidas, evaporadas até a secura.

3.5.3 Cromatografia em coluna Sephadex LH-20 do composto NN-bqdi-Br

O sólido foi purificado por meio de cromatografia em coluna Sephadex LH-20, utilizando como eluente metanol. Nesse sentido, 80,0 mg do composto foram solubilizados em 800 µL de metanol e eluído em uma coluna de sílica gel de 38 cm de altura e 2,7 cm de diâmetro. Posteriormente, foram coletadas dez frações, de cerca de 50 mL as quais foram avaliadas por espectroscopia na região do UV-vis e CCD.

As frações que continham o composto puro foram reunidas e evaporadas até completa secura por meio do uso de um rotoevaporador.

3.5.4 Cromatografia em coluna Sephadex LH-20 do composto NN-bqdi-(Cl)₂

80 mg do sólido obtido foram previamente solubilizados em uma mistura contendo 40 µL de acetona e 760 µL de metanol e seguidamente purificado em uma coluna Sephadex LH-20 de 38 cm de altura e 2,7 cm de diâmetro, utilizando como eluente uma solução 5 % acetona / metanol. Dez frações de cerca de 50 mL foram

coletadas, avaliadas por meio de espectroscopia na região do UV-vis e CCD e as frações consideradas puras foram seguidamente reunidas e evaporadas até a completa secura.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

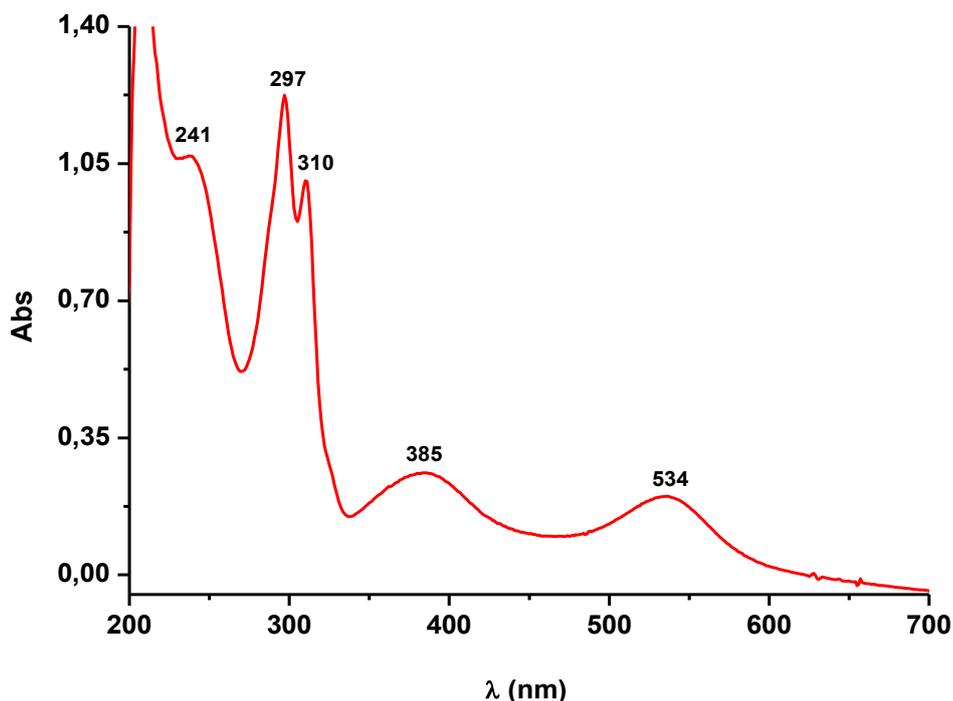
4.1.1 Caracterização dos compostos

4.1.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta e Visível (UV-vis) do complexo precursor *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂] e dos compostos NN-bqdi-(CH₃)₂, NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂

No espectro eletrônico do complexo precursor *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂] em metanol (Figura 8), podemos observar a presença de cinco bandas que estão distribuídas ao longo das regiões ultravioleta e visível. Na região de menor energia, encontram-se duas bandas com máximo de absorção em 385 e 534 nm, que correspondem a transições do tipo MLCT (transferência de carga do metal para o ligante) ($\rho\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi (\text{Ru}^{\text{II}})$).^{9, 37}

Além disso, na região de maior energia, existem três bandas em 241, 297 e 310 que, segundo a literatura, tratam-se de bandas intraligantes, que estão relacionadas a transições do tipo $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ dos ligantes bipyridínicos.³⁸

Figura 8 - Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo precursor *cis*- [Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂] em metanol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No que diz respeito aos espectros de absorção na região do UV-vis em metanol dos complexos sintetizados, observou-se um perfil espectral semelhante em todos os casos (Figura 9), com a ocorrência de duas bandas na região de maior energia, em aproximadamente 245 e 289 nm, que foram atribuídas a transições intraligantes do orbital $\pi\pi$ dos ligantes bipyridínicos e fenilênicos para os orbital $\pi\pi^*$ desses ligantes ($\pi\pi^*(bpy) \leftarrow \pi\pi(bpy)$ e $\pi\pi^*(bqdi-L) \leftarrow \pi\pi(bqdi-L)$).^{20, 36, 39}

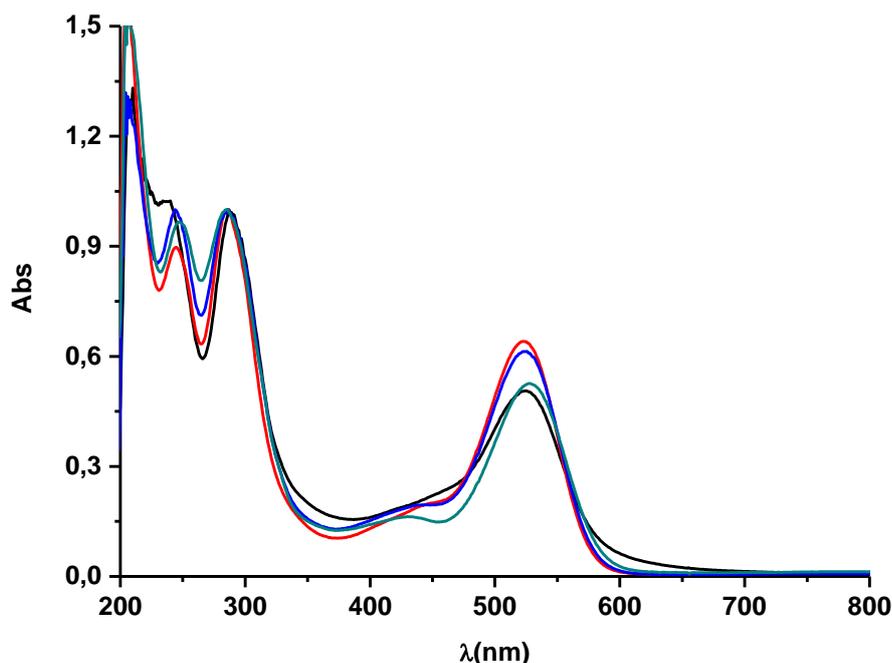
Além dessas bandas, foi possível observar nos espectros eletrônicos destes compostos uma nova banda relativamente intensa na região do visível, situada em torno de 523 nm para o caso do NN-bqdi-Br, 524 nm para o NN-bqdi-(CH₃)₂ e NN-bqdi-COOH e 528 nm para o NN-bqdi-(Cl)₂ (Tabela 1). Este comportamento sugere que a introdução dos ligantes fenilênicos modificam similarmente o centro Ru(bpy)(dc bpy).^{39, 40}

A presença da banda de absorção de alta intensidade no visível é comum para complexos que contém ligantes quinonóides na sua composição e é característica de uma transição do tipo MLCT em que para este caso, a transferência de carga ocorre do orbital $d\pi$ (Ru^{II}) para o orbital $\pi\pi^*$ dos ligantes quinonóides, existentes em cada complexo.^{20, 21, 40}

A literatura reporta que complexos que contém ligantes catecolóides não apresentam MLCT na região do visível em função da indisponibilidade, por parte destes

ligantes, de orbitais π^* vazios de baixa energia que possibilitem essa transição.³⁶ Em contrapartida, ligantes semiquinonóides e quinonóides possuem orbitais de caráter π^* vazios de baixa energia que possibilitam a observação de transições do tipo MLCT na região do visível no espectro de absorção destes compostos.^{36, 41}

Figura 9 - Espectros de absorção na região do UV-vis normalizados para os complexos NN-bqdi-(CH₃)₂ (em preto); NN-bqdi-COOH (em vermelho); NN-bqdi-Br (em azul) e NN-bqdi-(Cl)₂ (em verde) em metanol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 1- Dados espectroscópicos dos complexos NN-bqdi-(CH₃)₂, NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂ em metanol.

Complexos	λ (nm) (ϵ , mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	Atribuição
NN-bqdi-(CH ₃) ₂	239 (2,70.10 ⁴)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	289 (2,65.10 ⁴)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	459 (6,81.10 ³)	$\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
	524 (1,37.10 ⁴)	$\rho\pi^*(bqdi-(CH_3)_2) \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
NN-bqdi-COOH	244 (1,08.10 ⁴)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	286 (1,78.10 ⁴)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	438 (3,62.10 ³)	$\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
	524 (1,08.10 ⁴)	$\rho\pi^*(bqdi-COOH) \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
NN-bqdi-Br	244(1,27.10 ⁴)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	285(1,15.10 ⁴)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	435(7,53.10 ⁴)	$\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})

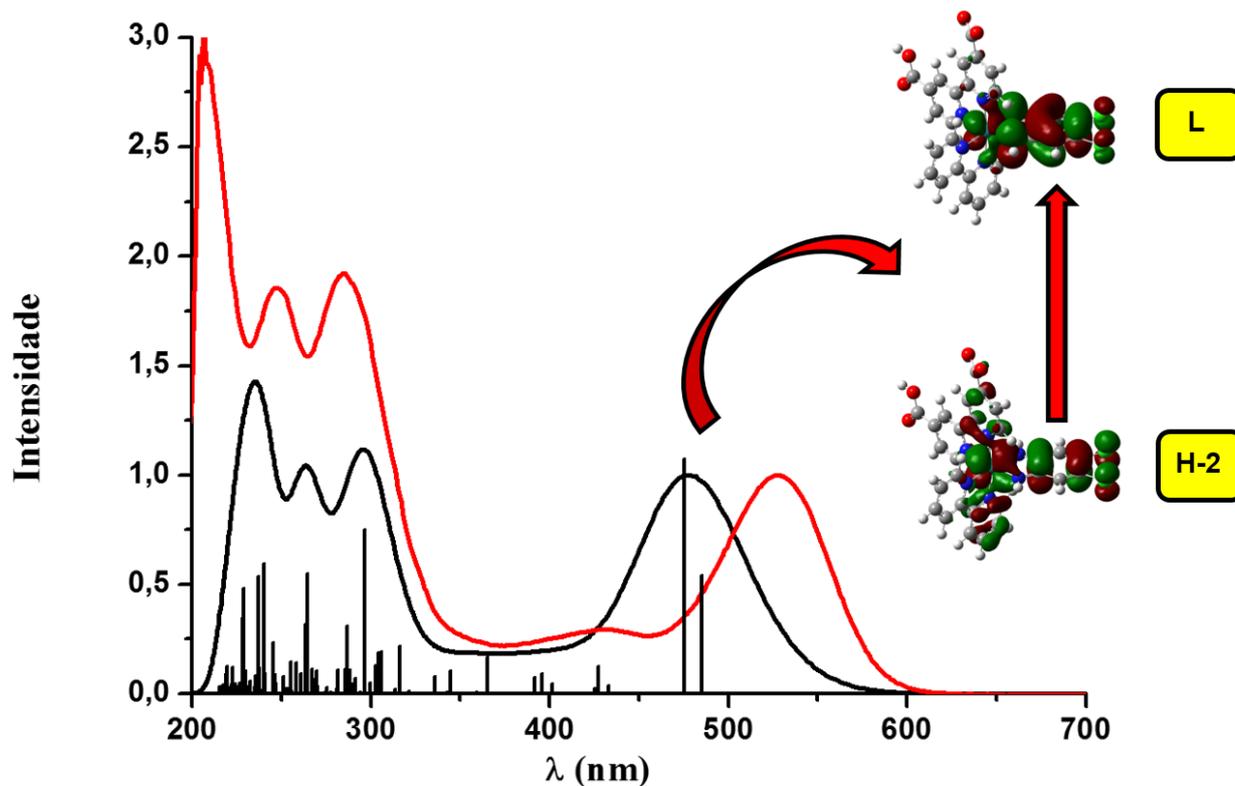
	523 ($3,38 \cdot 10^4$)	$\rho\pi^*(\text{bqdi-Br}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$
NN-bqdi-(Cl)₂	245 ($7,32 \cdot 10^4$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	288 ($7,48 \cdot 10^4$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	434 ($1,38 \cdot 10^3$)	$\rho\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$
	528 ($4,45 \cdot 10^4$)	$\rho\pi^*(\text{bqdi-(Cl)}_2) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A investigação teórica dos complexos sintetizados resultou na obtenção de espectros eletrônicos com perfis espectrais semelhantes aos observados experimentalmente, ocorrendo apenas uma diferença em relação a posição das bandas, o que geralmente é bastante comum neste tipo de estudo.

O estudo teórico também demonstrou uma compatibilidade com as atribuições feitas com base no que é reportado na literatura para complexos semelhantes aos sintetizados neste trabalho. A Figura 10 ilustra um exemplo do espectro teórico obtido para o complexo NN-bqdi-(Cl)₂ e na tabela 2 estão sumarizados os resultados das transições observadas para as bandas no visível.

Figura 10 - Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo NN-bqdi-(Cl)₂ (preto) teórico e (vermelho) experimental.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2- Dados espectroscópicos teóricos obtidos para os complexos NN-bqdi-(CH₃)₂, NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂ calculados por DT-DFT.

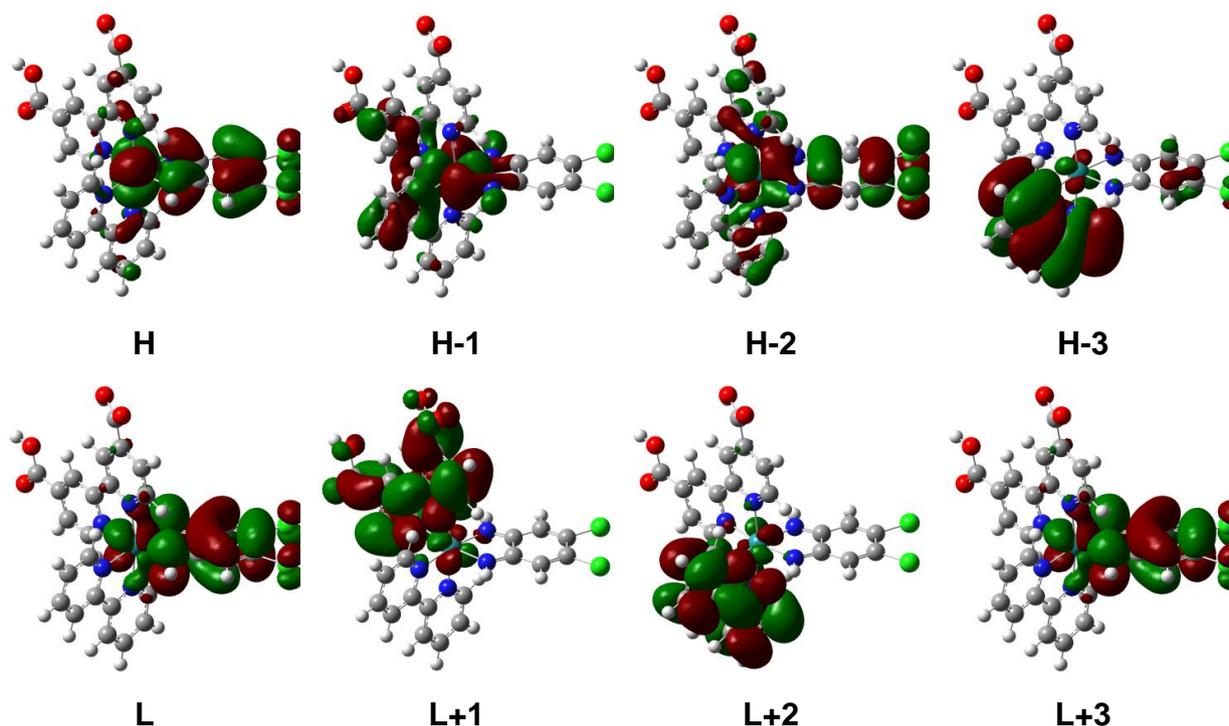
Composto	Transição eletrônica (nm)	Força do oscilador	Orbitais ocupados	Orbitais vazios	Contribuição (%)
NN-bqdi-(CH ₃) ₂	521,51	0,0099	H	L + 1	92
	467,28	0,4474	H-2	L	80
	452,23	0,0213	H-1	L + 1	62
	414,95	0,0711	H-2	L+1	53
	386,89	0,0527	H	L + 3	73
	362,59	0,0452	H-2	L+2	66
NN-bqdi-COOH	483,81	0,0560	H	L + 1	85
	468,11	0,3683	H-2	L	79
	425,52	0,043	H-1	L + 1	71
	388,41	0,0497	H-2	L+1	62
	364,97	0,0543	H	L + 3	55
			H-1	L+2	41
NN-bqdi-Br	492,92	0,0608	H	L+1	84
	472,88	0,4165	H-2	L	78
	431,44	0,0356	H-1	L+1	69
	400,90	0,0445	H-2	L+1	52
	370,51	0,0559	H	L + 3	52
			H-1	L+2	44
NN-bqdi-(Cl) ₂	485,52	0,1707	H	L+1	68
	475,52	0,3396	H-2	L	62
	427,34	0,0396	H-1	L+1	48
	395,78	0,0289	H-2	L+1	48
	365,38	0,0536	H	L + 3	53
			H-1	L+2	45

Fonte: Elaborada pelo autor.

A intensa banda de baixa energia com máximo de absorção em 523 nm consiste primariamente de uma transição do HOMO-2→LUMO com uma significativa contribuição das transições HOMO→LUMO+1 e HOMO-1→LUMO+1. Os orbitais HOMO e HOMO-1 estão em grande parte localizados no Ru(bqdi-L) e Ru(bpy), Figura 11, com os orbitais moleculares LUMO e LUMO +1 consistindo, respectivamente, dos ligantes com caráter π^* bqdi-L e dcbpy.

O ombro no espectro de UV-vis (Figura 10) em torno de 459 nm para o complexo NN-bqdi-(CH₃)₂ e em 434 nm para os demais complexos são devidas as transições HOMO-2→LUMO+1, HOMO→LUMO+3 e HOMO-1→LUMO+2. As duas primeiras transições estão relacionadas a uma transferência de carga do Ru para os orbitais π* do ligante dcby, enquanto que a terceira transição trata-se de uma transferência de carga do metal para o ligante bpy.

Figura 11 - Orbitais moleculares para os complexos NN-bqdi-(CH₃)₂, NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂.



Fonte: Elaborada pelo autor.

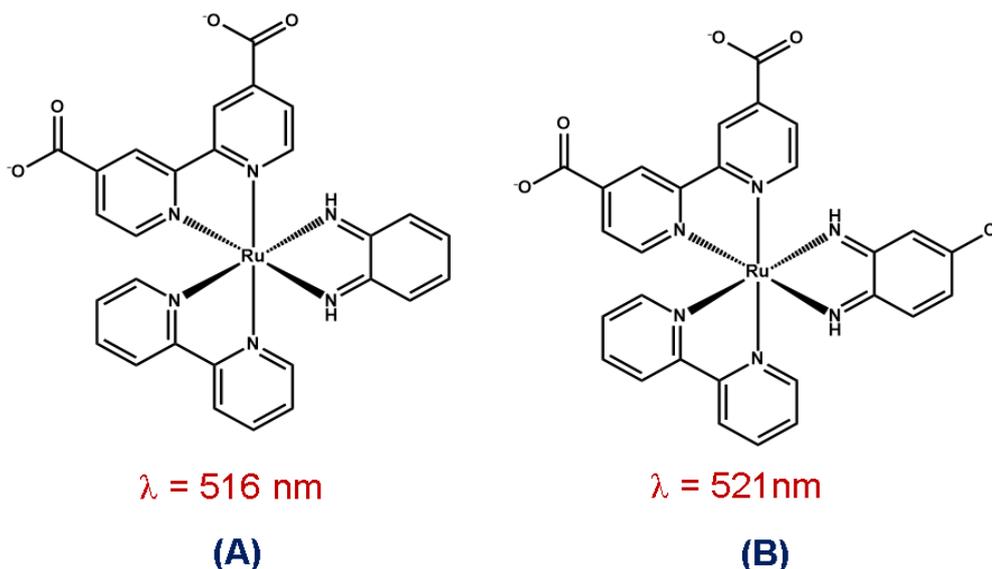
Vale salientar que como os complexos sintetizados possuíam estrutura semelhante, diferenciando-se apenas nos substituintes presentes nos grupos bqdi utilizados, esperava-se que houvesse uma maior variação da posição desta MLCT em função da mudança desses grupos. Todavia, se avaliarmos as posições desta banda para os dois complexos monosubstituídos (NN-bqdi-COOH e NN-bqdi-Br), notamos que esta praticamente não deslocou, já que esteve situada em torno de 524 nm. Em contrapartida, no caso dos complexos disubstituídos (NN-bqdi-(CH₃)₂ e NN-bqdi-(Cl)₂), esta MLCT encontra-se em 524 e em 528 nm, respectivamente.

O comportamento observado para este último caso provavelmente tem a ver com o caráter aceptor dos substituintes presentes no ligante bqdi. Nesse contexto, a

presença de ligantes doadores no ligante bqdi atua doando densidade eletrônica ao anel, fazendo com que a densidade eletrônica esteja preferencialmente no ligante bqdi. Sendo assim, a transferência de carga do metal para o ligante torna-se mais difícil, necessitando de uma maior energia para ocorrer. Em contrapartida, a presença de substituintes aceptores de elétrons no ligante bqdi facilita a ocorrência desta transição, pois este tipo de substituinte torna o anel bqdi menos rico em elétrons, facilitando a transição referente à transferência de carga do rutênio para o ligante bqdi substituído.

Um trabalho realizado anteriormente em nosso laboratório,⁷ ao qual envolveu a síntese, a caracterização e a aplicação de dois novos complexos polipiridínicos de rutênio contendo os ligantes bqdi e bqdi-Cl (Figura 12) como corantes sensibilizadores de DSSC, demonstrou um comportamento da MLCT dos ligantes quinonóides semelhante ao observado no presente trabalho. Nesse contexto, a substituição de um dos hidrogênios do ligantes bqdi por um cloro resultou no deslocamento da MLCT da quinona para o vermelho, passando de 516 nm para o complexo com o ligante bqdi para 521 nm para o complexo contendo o bqdi-Cl.

Figura 12 - Estruturas dos compostos NN-bqdi e NN-bqdi-Cl com seus respectivos valores de λ obtidos em água da MLCT referente à transição do metal para os ligantes quinonóides.

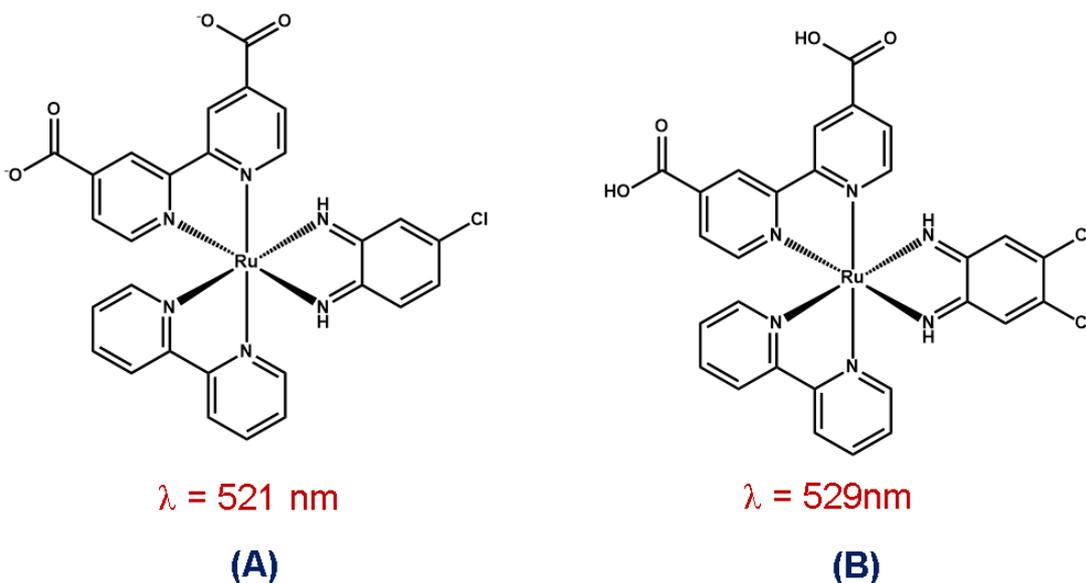


Fonte: Elaborada pelo autor.

Se agora compararmos os valores de λ obtidos em água da MLCT do composto ilustrado na figura 9B e do complexo NN-bqdi-Cl₂, notamos, conforme o esperado, que

esta banda desloca para o vermelho com o aumento do número de substituinte cloro no anel do bqdi (Figura 13).

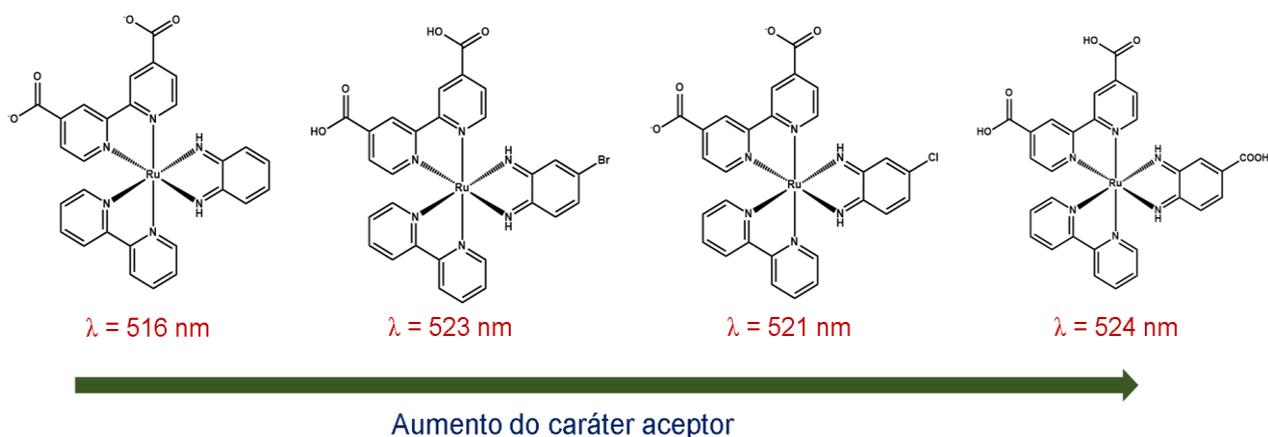
Figura 13 - Comparação entre os valores de λ em água para o composto NN-bqdi-Cl (A) e para o complexo NN-bqdi-(Cl)₂ (B).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além disso, se desta vez fizermos uma comparação entre os valores de λ observados para os compostos da figura 10 e os complexos NN-bqdi-Br e NN-bqdi-COOH, podemos observar um deslocamento desta banda para o vermelho com o aumento do caráter acceptor do substituinte presente no anel do bqdi, com exceção da tendência observada entre o complexo da Figura 13B e o NN-bqdi-Br (Figura 14).

Figura 14 - Tendência observada em função do caráter acceptor dos substituintes presentes no bqdi. Todos os valores de λ ilustrados nesta figura foram obtidos em água.



Fonte: Elaborada pelo autor.

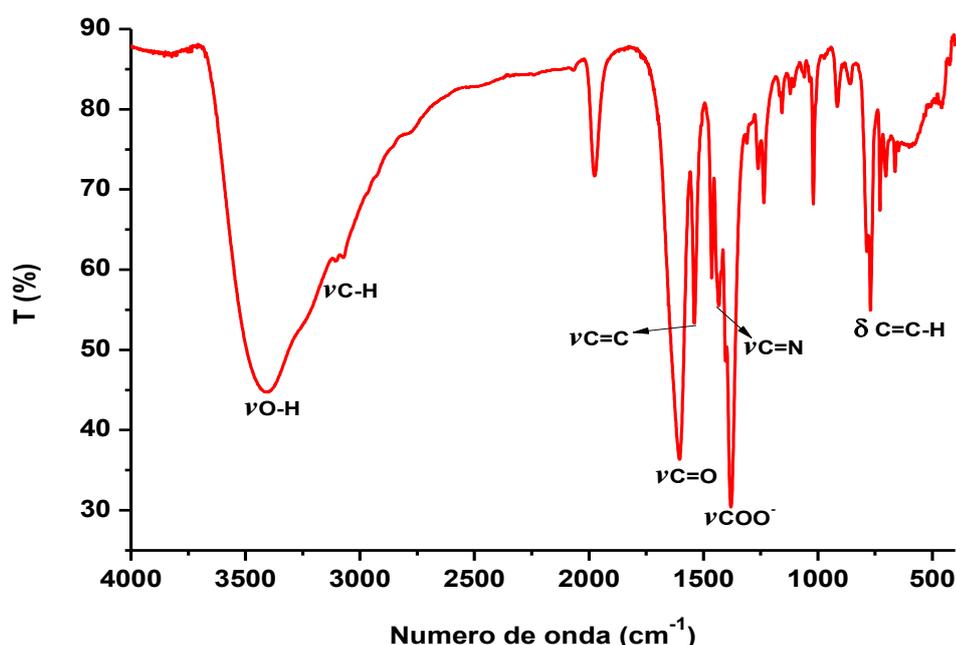
Os espectros eletrônicos dos compostos sintetizados neste trabalho exibiram maiores diferenças na posição de uma banda de baixa intensidade, que foi atribuída a uma transferência de carga do orbital $d\pi$ do rutênio para $\pi\pi^*$ dos ligantes bipyridínicos ($\pi\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$) e variou entre 434 e 459 nm (Tabela 1).

Este comportamento sugere que a MLCT referente a transição $\pi\pi^*(bqdi-L) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ possui menor sensibilidade que a MLCT que corresponde a transição $\pi\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$.

4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho do precursor *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂] e dos complexos NN-bqdi-(CH₃)₂, NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂

No espectro vibracional do complexo *cis*- [Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂] (Figura 15) podemos observar a presença de uma banda situada em 3405 cm⁻¹, a qual é característica de estiramentos simétrico e assimétrico de O-H de água de hidratação (Tabela 3).^{19, 42, 43} Esta banda aparece com um aspecto consideravelmente mais largo que as demais presentes no espectro deste complexo, indicando uma sobreposição de bandas.

Figura 15 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo precursor *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂] disperso em pastilha de KBr



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além disso, podemos observar em 1605 cm^{-1} um estiramento simétrico característico da ligação C=O de ácido carboxílico^{42, 44} e em 1382 cm^{-1} , um estiramento simétrico COO⁻ também característico desse grupo.¹⁹ Esses estiramentos evidenciam a presença dos grupos carboxílicos no complexo precursor e, como encontram-se situados em uma região que também é característica de estiramentos C=C^{43, 45}, temos que o perfil das bandas em 1605 e em 1382 cm^{-1} pode ter sofrido contribuição de bandas de estiramento C=C.

Tabela 3 - Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho observadas para o complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)Cl₂].

Nº de onda (cm ⁻¹)	Tentativa de atribuição	Nº de onda (cm ⁻¹)	Tentativa de atribuição
3405	$\nu_s(\text{O-H})$	1433	$\nu_s(\text{C=N})$
3093	$\nu_s(\text{C-H})$	1382	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1605	$\nu_s(\text{C=O})$	1020	Respiração do anel
1546	$\nu_s(\text{C=C})$	772	$\delta(\text{C=C-H})$
1466	$\nu_s(\text{C=N})$	-----	-----

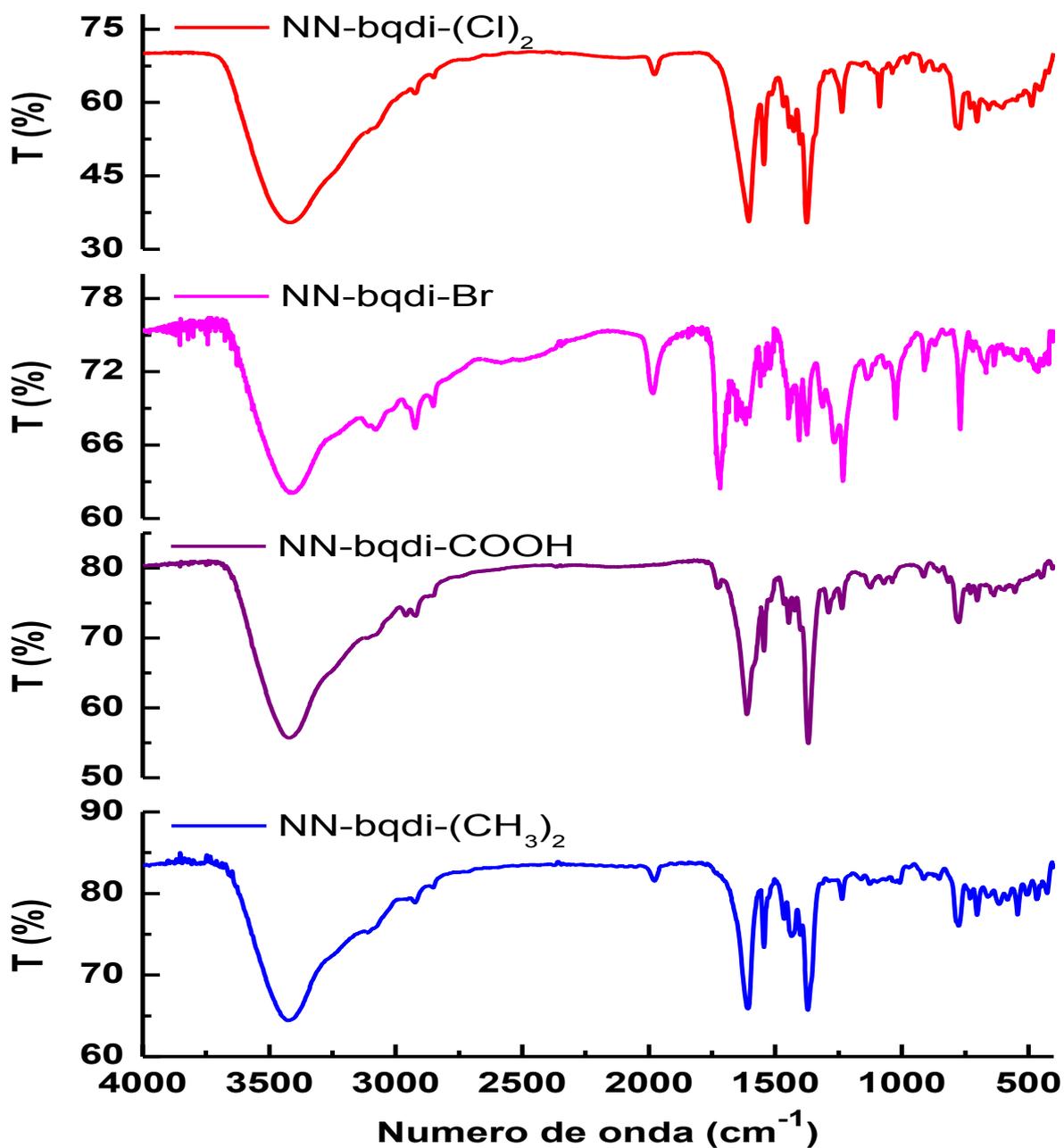
Fonte: Elaborada pelo autor.

A existência de anéis piridínicos no composto precursor é evidenciada através de estiramentos simétricos de ligações C=C em 1546 cm^{-1} e C=N em 1466 e 1433 cm^{-1} no espectro vibracional deste composto. Conforme o esperado para a presença de anéis, pôde-se observar um estiramento simétrico da ligação C-H de aromáticos e uma deformação fora do plano de grupos (CCH) em 3093 e em 772 cm^{-1} , respectivamente.⁴² Além disso, outro fator que evidencia a presença de ligantes piridínicos é a existência de uma banda situada em 1020 cm^{-1} , característica da respiração de anéis piridínicos.

Nos espectros vibracionais dos complexos NN-bqdi-(CH₃)₂, NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂ (Figura 16) existe uma banda que variou entre 3409 e 3427 cm^{-1} , que pode estar associada a estiramentos O-H simétrico e assimétrico de água. No caso do complexo NN-bqdi-(CH₃)₂ esta banda provavelmente encontra-se sobreposta

com um estiramento N-H discreto em torno de 3251 cm^{-1} , característico da presença de ligantes benzoquinonadiimínicos¹⁹ (tabela 4).

Figura 16 - Espectros vibracionais na região do infravermelho do complexos NN-bqdi-(CH₃)₂, NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂ dispersos em pastilha de KBr.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4 - Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho observadas para todos os complexos sintetizados neste trabalho.

Número de onda (cm ⁻¹)				Tentativa de atribuição
NN-bqdi-(CH ₃) ₂	NN-bqdi-COOH	NN-bqdi-Br	NN-bqdi-(Cl) ₂	
3427	3427	3409	3423	v _s (O-H)
3251	-----	-----	-----	v _s (N-H)
3107, 3072	3107, 3072	3108, 3077	3079	v _s (C-H) _{arom}
2921	-----	-----	-----	v _s (C-H) _{alc.}
1606	1616	1715	1606	v _s (C=O) + v _s (C=C)
1545	1545	1455, 1407	1545	v _s (C=C)
1435	1442	1372	1379	v _s (C=N)
1400	-----	-----	-----	δ (CH ₃)
1366	1373	-----	1372	v _s (COO ⁻)
774	774	1030, 769	905	δ (C=C-H)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um fator que corrobora para a presença dos ligantes biperidínicos e benzoquinonadiimínicos nestes complexos são os estiramentos C=C, C=N e C-H de aromáticos. Na primeira situação, a posição dos estiramentos variou entre 1407 e 1545 cm⁻¹; na segunda situação, de 1372 a 1442 cm⁻¹ e na última situação, de 3072 a 3108 cm⁻¹.¹⁹ Deformações angulares C=C-H também foram identificadas entre 774 e 1030 cm⁻¹.

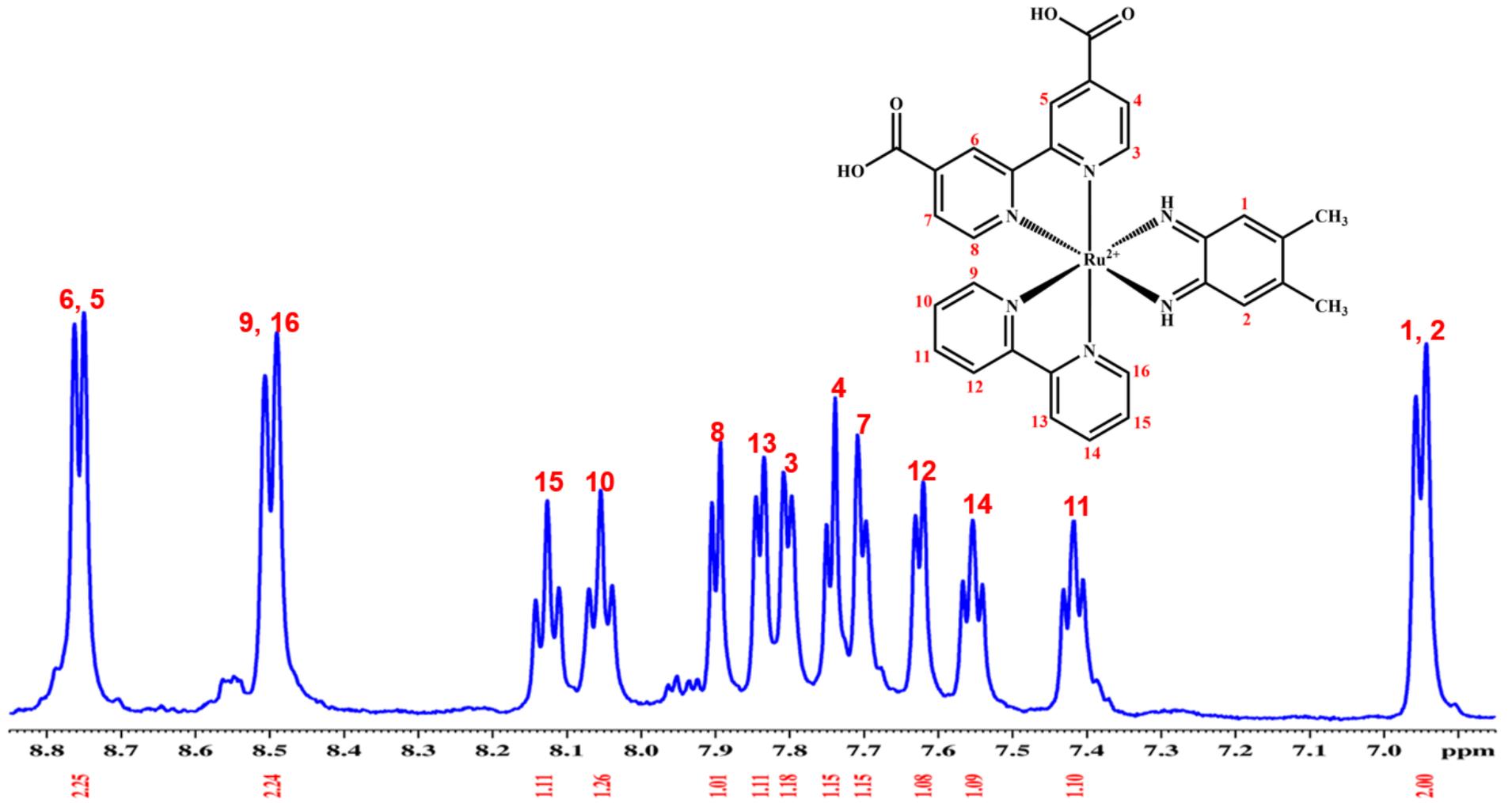
No caso do complexo NN-bqdi-(CH₃)₂, conforme o esperado em função da presença do ligante metila, um estiramento simétrico C-H característico de alcanos em 2921 cm⁻¹ e uma deformação angular de CH₃ em 1400 cm⁻¹ foram identificadas.¹⁹

Outro fator que corrobora para a presença do ligante dcbpy nos complexos sintetizados é a existência de uma banda de estiramento simétrico C=O entre 1606 e 1715 cm⁻¹. Estas bandas possivelmente sofreram contribuições de estiramentos simétricos C=C, uma vez que estes dois tipos de estiramentos ocorrem na mesma região. Todas as bandas, bem como suas respectivas correlações encontram-se na tabela 4.

4.1.4 Ressonância magnética Nuclear de ^1H e COSY do complexo NN-bqdi-(CH₃)

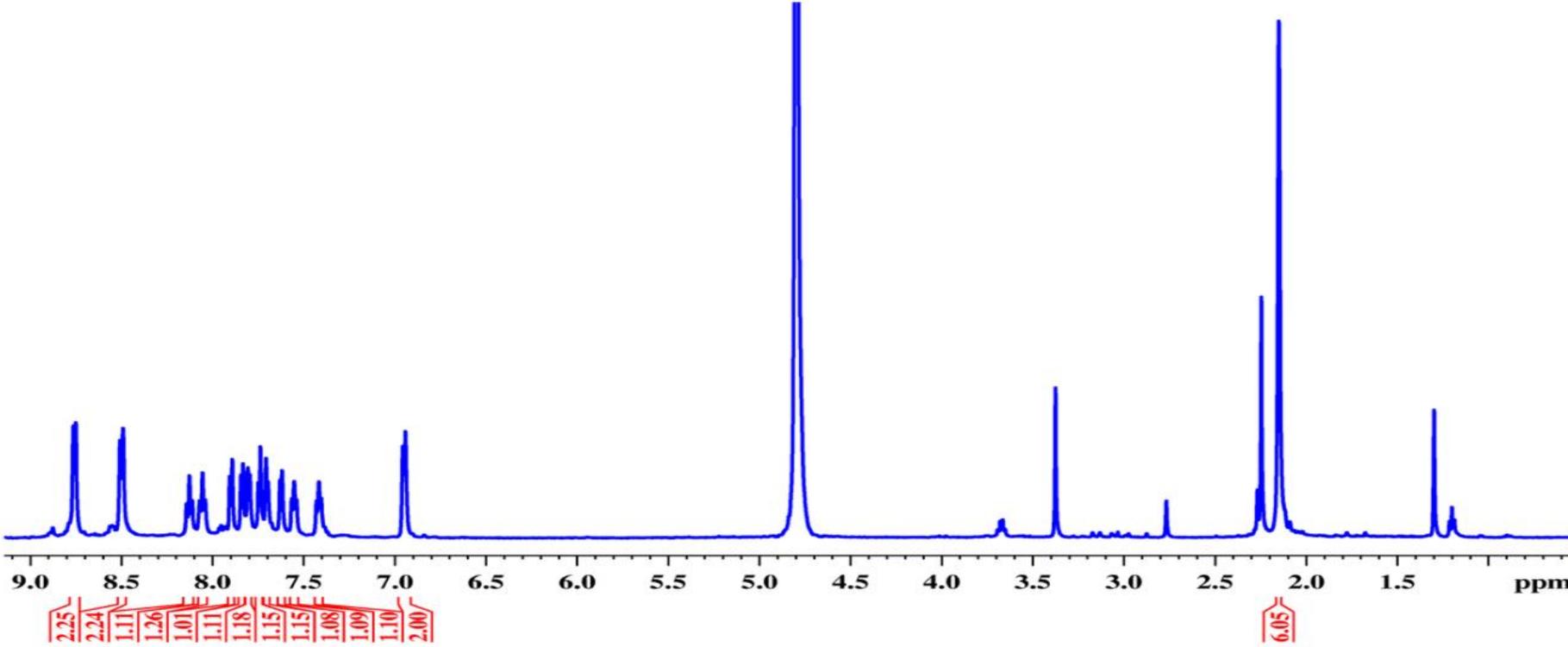
Além de espectroscopia de absorção na região do UV-vis e espectroscopia vibracional, a estrutura do complexo NN-bqdi-(CH₃)₂ pôde ser elucidada através de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e COSY (figuras 17, 18 e 19). Dessa forma, o espectro de RMN de ^1H apresentou dois simpletos bem protegidos, em torno de 6,95 ppm que foram atribuídos aos H₁ e H₂ presentes no ligante bqdi-(CH₃)₂ (tabela 5). Esta atribuição pôde ser confirmada por meio do RMN de COSY deste complexo, já que estes dois sinais não apresentam nenhum acoplamento além do existente entre eles mesmos.

Figura 17 - Espectro ampliado de Ressonância magnética Nuclear de ^1H do complexo NN-bqdi-(CH_3) $_2$ em D_2O . Frequência: 500 MHz.



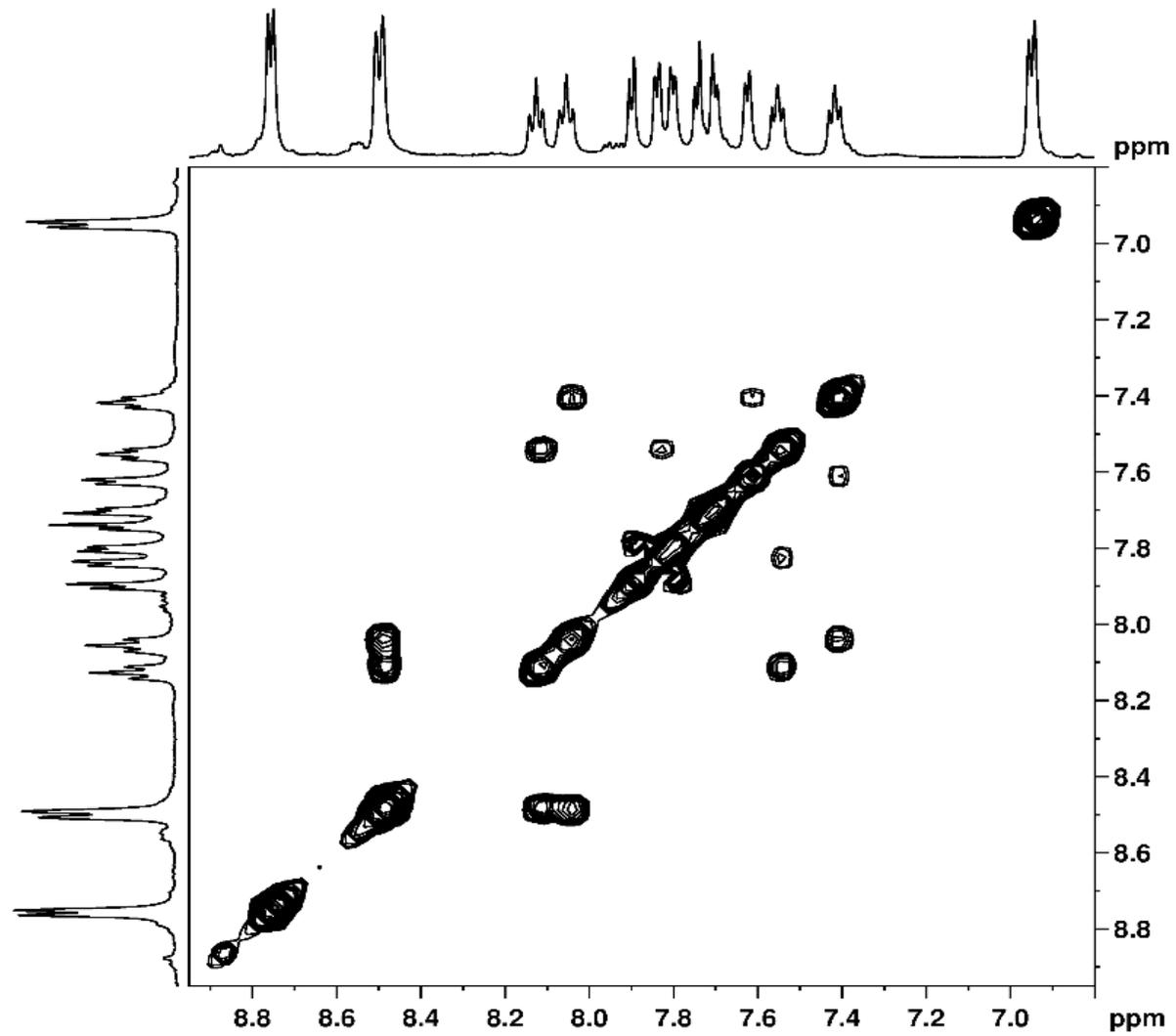
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 18 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ¹H do complexo NN-bqdi-(CH₃)₂ em D₂O. Frequência: 500 MHz.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H COSY do complexo NN-bqdi-(CH_3) $_2$ em D_2O . Frequência: 500 MHz.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5 - Deslocamentos químicos do espectro de RMN de ^1H do complexo NN-bqdi-(CH_3)₂ em D_2O .

Hidrogênio	δ ^1H (ppm)	Hidrogênio	δ ^1H (ppm)
1	6,95	9	8,50
2	6,95	10	8,05
3	7,80	11	7,42
4	7,75	12	7,62
5	8,76	13	7,84
6	8,76	14	7,55
7	7,70	15	8,13
8	7,90	16	8,50

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o complexo em questão também foi possível observar no espectro de RMN de ^1H a existência de um simpleto para seis hidrogênios em 2,15 ppm, a qual trata-se de região característica de sinais de prótons alifáticos (figura 18). A presença deste sinal no espectro de RMN de ^1H encontra-se consistente com o esperado, uma vez que ele está relacionado com os dois substituintes CH_3 do ligante bqdi(CH_3)₂.³⁹

Conforme o esperado para um complexo que apresenta bipyridina em sua estrutura, no espectro de RMN de ^1H deste complexo deveria aparecer um tripleto para cada um dos seguintes hidrogênios da bpy: H_{10} , H_{11} , H_{14} e H_{15} . Quatro tripletos para um hidrogênio cada foram de fato observados no espectro de RMN de ^1H do complexo em questão, sendo que dois deles encontravam-se em uma região de maior proteção, em 7,42 e 7,55, enquanto que os outros dois, em uma região mais desprotegida, em 8,05 e 8,13 ppm.

Como os H_{11} e H_{14} ocupam posições semelhantes na bpy, os seus respectivos sinais deveriam aparecer ou muito próximos um do outro ou sobrepostos, o que também é válido para o caso do H_{10} e H_{15} . Conforme podemos observar no espectro de RMN de ^1H embora os dois tripletos mais protegidos e os dois mais desprotegidos tenham aparecido muito próximos entre si, os sinais apresentaram-se bem definidos. Após avaliar as posições que seriam mais protegidas e desprotegidas, os sinais em 7,42 e 7,55 ppm foram atribuídos aos H_{11} e H_{14} e os observados em 8,05 e 8,13 ppm, aos H_{10} e H_{15} , respectivamente.

Pode-se também observar no espectro de RMN de ^1H a existência de um sinal para dois hidrogênios em 8,76 ppm, ao qual apresenta-se como o mais desprotegido dentre todos os sinais. Para a estrutura do complexo em questão, temos que H_3 poderia acoplar apenas com o H_4 e o H_8 , apenas com H_7 resultando no aparecimento de um dubleto para cada caso. Além disso, o H_4 poderia acoplar com o H_3 e com o H_5 a distância, aparecendo um dubleto de dubleto ou acoplar apenas com o H_3 , resultando em um sinal equivalente a um dubleto.

Semelhantemente ao caso do H_4 , o hidrogênio H_7 poderia acoplar com H_8 e H_6 , gerando um dubleto de dubleto ou apenas com H_8 , o que resultaria no surgimento de um dubleto. Além disso, H_5 e H_6 poderiam acoplar respectivamente, com H_4 e H_7 , resultando em um dubleto com J_{meta} ou não acoplar com nenhum hidrogênio, gerando um simpleto em cada caso. Nesse contexto, se considerarmos as posições de cada um desses hidrogênios, temos que o esperado seria que H_4 , H_5 , H_6 e H_7 deveriam ser os hidrogênios mais desprotegidos, já que estão orto aos grupos carboxilatos da dcbpy.

Conforme podemos observar no espectro de RMN de ^1H , existem um sinal em 8,76 ppm e um dubleto para dois hidrogênios em 8,50 ppm, onde ambos encontram-se desprotegidos, comparados aos demais sinais presentes no espectro. Os dois simpletos foram atribuídos aos H_5 e H_6 , enquanto que o dubleto, aos hidrogênios H_9 e H_{16} . O fato de o dubleto não ter sido relacionado aos H_4 e H_7 , mesmo sendo esperado que estes também deveriam ser os hidrogênios mais desprotegidos, depois de H_5 e H_6 , se deu porque após avaliação do espectro de COSY, foi observado que os hidrogênios responsáveis por este dubleto acoplam fortemente com os H_{15} e H_{10} .

Avaliando-se as correlações existentes no espectro de COSY, temos que o sinal equivalente ao H_{14} acopla fortemente com um dubleto para um hidrogênio em 7,84 ppm. O hidrogênio H_{14} poderia acoplar fortemente apenas com H_{13} e H_{15} , já que o acoplamento com H_{16} seria mais fraco, devido a sua posição meta em relação a H_{14} . Conforme mencionado anteriormente, o sinal de H_{15} corresponde a um tripleto e não a um dubleto e encontra-se em 8,1 ppm. Entretanto, H_{13} poderia aparecer como um dubleto e por esse motivo foi atribuído ao sinal em 7,84 ppm.

Avaliando o espectro de COSY podemos ver que o sinal correspondente ao H_{11} acopla fortemente com H_{10} e com um dubleto em 7,62 ppm. Como o esperado é que H_{11} acople fortemente apenas com H_{10} e H_{12} , este sinal foi atribuído a H_{12} . Os simpletos dos H_5 e H_6 também exibiram um acoplamento com um dubleto em 7,70 ppm. Conforme dito anteriormente, H_6 e H_5 poderiam acoplar apenas com H_7 e H_4 , respectivamente e os

sinais destes dois últimos hidrogênios deveriam aparecer próximos um do outro, já que são bastante parecidos. Sendo assim, o sinal em 7,70 ppm foi atribuído a H₇ e o dubleto que aparece próximo a ele, em 7,75 ppm, ao H₄.

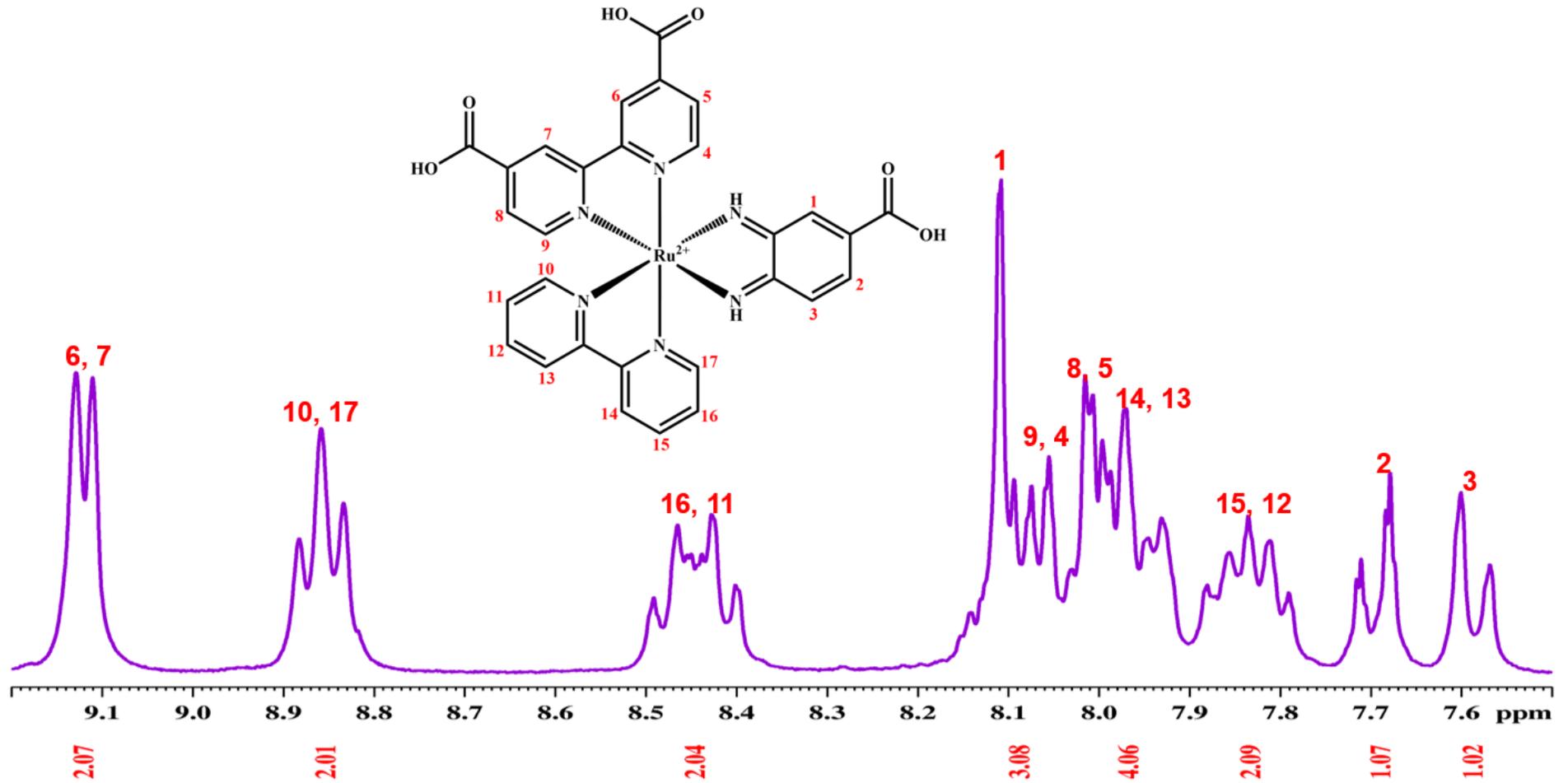
Se avaliarmos as correlações para o sinal atribuído a H₇, temos que além de acoplar com H₆ e H₅, existe um acoplamento com um dubleto, localizado em 7,90 ppm, o que leva a crer que o mesmo deva se tratar de H₈. Finalmente, o dubleto para um hidrogênio, localizado próximo do sinal de H₁₃, em 7,80 ppm foi atribuído ao H₃ da dcbpy. As atribuições dos sinais correspondentes aos hidrogênios dos ligantes bipyridínicos foram feitas de acordo com a literatura.⁴⁴

Os sinais existentes no RMN de ¹H e as correlações observadas no COSY do complexo em questão confirmam a presença dos ligantes dcbpy, bpy e bqdi-(CH₃)₂ e indicam que o complexo NN-bqdi-(CH₃)₂ foi obtido.

4.1.5 Ressonância magnética Nuclear de ¹H e COSY do complexo NN-bqdi-COOH

O espectro de RMN de ¹H do complexo NN-bqdi-COOH (figura 20), assim como no caso anterior, continha dois simpletos muito próximos, em 9,12 ppm e um tripleto em 8,85 ppm, em que ambos estavam relacionados a dois hidrogênios (tabela 6). Sabe-se que o esperado seria que os hidrogênios mais desprotegidos do complexo deveriam ser H₅, H₆, H₇ e H₈, por ocuparem posições orto aos grupos carboxilatos.

Figura 20 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H do complexo NN-bqdi-COOH em D_2O . Frequência: 500 MHz



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 21 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H COSY do complexo NN-bqdi-COOH em D_2O . Frequência: 500 MHz.

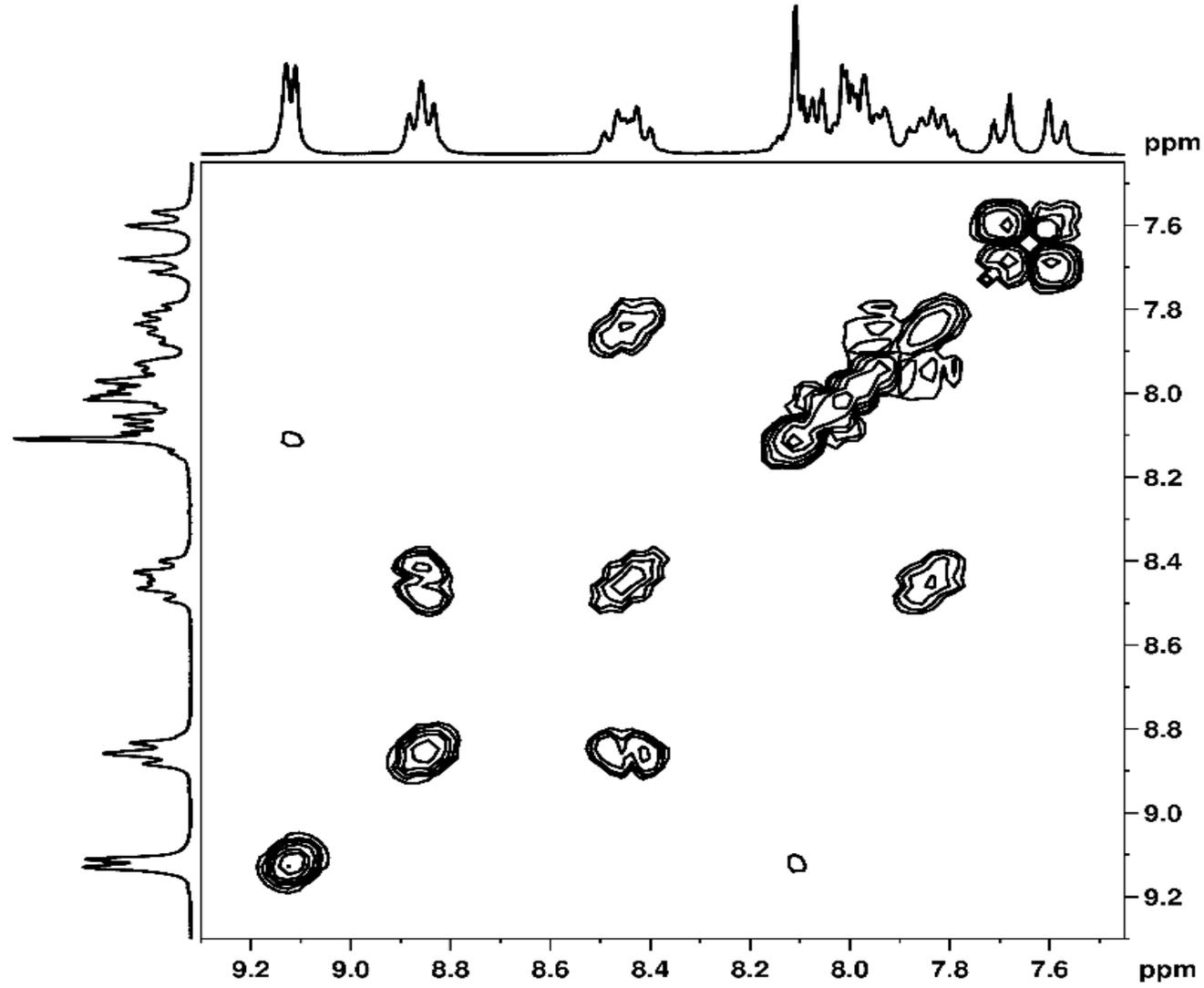


Tabela 6 - Deslocamentos químicos do espectro de RMN de ^1H do complexo NN-bqdi-COOH em D_2O .

Hidrogênio	δ ^1H (ppm)	Hidrogênio	δ ^1H (ppm)
1	8,10	10	8,85
2	7,70	11	8,45
3	7,58	12	7,84
4	8,05	13	7,93
5	8,0	14	7,98
6	9,12	15	7,84
7	9,12	16	8,45
8	8,0	17	8,85
9	8,06	-----	-----

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, dados obtidos a partir do espectro de RMN de ^1H do complexo NN-bqdi- $(\text{CH}_3)_2$, em conjunto com as correlações existentes no espectro de COSY destes complexo indicam que os dois hidrogênios mais desprotegidos deveriam ser H_6 e H_7 , seguidos de H_5 e H_8 . Dessa forma, os sinais em 9,12 ppm foram atribuídos a H_6 e H_7 e o que se encontra em 8,85 ppm, a H_{10} e H_{17} . Avaliando o espectro de COSY (figura 21), observa-se que H_6 e H_7 acoplam entre si e com dois dubletos em 8,0 ppm, os quais provavelmente são H_5 e H_8 , já que estes são os únicos hidrogênios que H_6 e H_7 podem acoplar e que dão sinais equivalentes a dubletos.

Avaliando o espectro de COSY, podemos observar que H_{10} e H_{17} acoplam fortemente com dois tripletos em 8,45 ppm. Considerando as possibilidades de acoplamento destes hidrogênios, temos que H_{10} e H_{17} poderiam acoplar fortemente apenas com H_{11} e H_{16} . Estes hidrogênios podem aparecer no espectro de RMN de ^1H como tripletos, resultantes do acoplamento entre H_{10} e H_{12} , para a primeira situação e entre H_{17} e H_{15} , para a segunda. Nesse contexto, temos que os dois tripletos em questão provavelmente tratam-se de H_{11} e H_{16} , indicando a presença do ligante bpy no complexo NN-bqdi-COOH.

Conforme discussões feitas anteriormente, o ligante bpy deveria apresentar quatro tripletos no espectro de RMN de ^1H e até o momento, identificamos apenas dois deles, que no caso são H_{11} e H_{16} . No espectro de RMN de ^1H , existem dois tripletos sobrepostos em 7,84 ppm que de acordo com o espectro de COSY, possuem um

acoplamento forte com H₁₁ e H₁₆, dando indícios de que os mesmos se tratam de H₁₂ e H₁₅.

Estes tripletos encontram-se mais desprotegidos que os dois primeiros tripletos observados no espectro do complexo NN-bqdi-(CH₃)₂, provavelmente porque no complexo anterior o ligante bqdi possuía dois grupos metila, que são protetores, enquanto que no complexo NN-bqdi-COOH em vez disso, existe um substituinte ácido carboxílico, que é altamente desprotetor. Dessa forma, o grupo carboxílico deve atuar, desprotegendo H₁₂ e H₁₅ e por esse motivo eles aparecem deslocados para regiões que indicam maior desproteção no espectro de RMN de ¹H do complexo NN-bqdi-COOH.

De acordo com a estrutura do complexo em questão, o ligante bdqi-COOH apresenta três hidrogênios que deveriam aparecer no espectro de RMN de ¹H na forma de um simpleto ou de um dubleto, para o caso de H₁; de um dubleto de dubleto ou de um dubleto, para H₂ e de um dubleto, para o sinal equivalente a H₃. Nesse contexto, um simpleto bastante intenso, situado em 8,10 ppm pôde ser identificado no espectro de RMN de ¹H, sendo atribuído a H₁; um dubleto de dubleto em 7,70 ppm e um dubleto em 7,58 ppm, puderam ser atribuídos respectivamente a H₂ e H₃.

Conforme o esperado, as correlações do espectro de COSY não exibem nenhum acoplamento de H₁ com qualquer outro hidrogênio, enquanto que H₂ e H₃ acoplam apenas entre si, indicando que as atribuições feitas para estes sinais são consistentes. Continuando, até o momento todos os hidrogênios do complexo foram atribuídos, exceto H₄, H₉, H₁₃ e H₁₄. Para desvendar os sinais correspondentes a estes hidrogênios, foram avaliadas as possíveis multiplicidades dos sinais e as posições que deveriam ser mais desprotegidas.

Sendo assim, espera-se que H₄ e H₉ devam acoplar apenas com H₅ e H₈, respectivamente, gerando dubletos mais desprotegidos que H₁₃ e H₁₄, pois eles estão próximos a grupos carboxílicos que, como visto anteriormente, são desprotetores. H₁₃ e H₁₄ podem gerar dubletos resultantes do acoplamento entre H₁₂ e H₁₅, respectivamente. Considerando essas duas situações e que no espectro de RMN de ¹H são observados dois dubletos desprotegidos em torno de 8,0 e 8,01 ppm, além de dois dubletos mais protegidos, situados em 7,94 ppm e 7,97 ppm, temos que os dois primeiros sinais são equivalentes a H₄ e H₉, enquanto que os dois últimos, a H₁₄ e H₁₃, respectivamente.

Essas atribuições foram confirmadas por meio do COSY, existe um acoplamento de H₁₃ com H₁₂ e de H₁₄ com H₁₅, Além de um acoplamento de H₉ com H₈ e de H₄ com H₅. Nesse contexto, temos que todos os hidrogênios esperados para o complexo NN-

bqdi-COOH puderam ser identificados, indicando que esse complexo foi obtido e as atribuições para os hidrogênios bipyridínicos foram feitas de acordo com a literatura.⁴⁴

4.1.6 Ressonância magnética Nuclear de ^1H e COSY do complexo NN-bqdi-Br

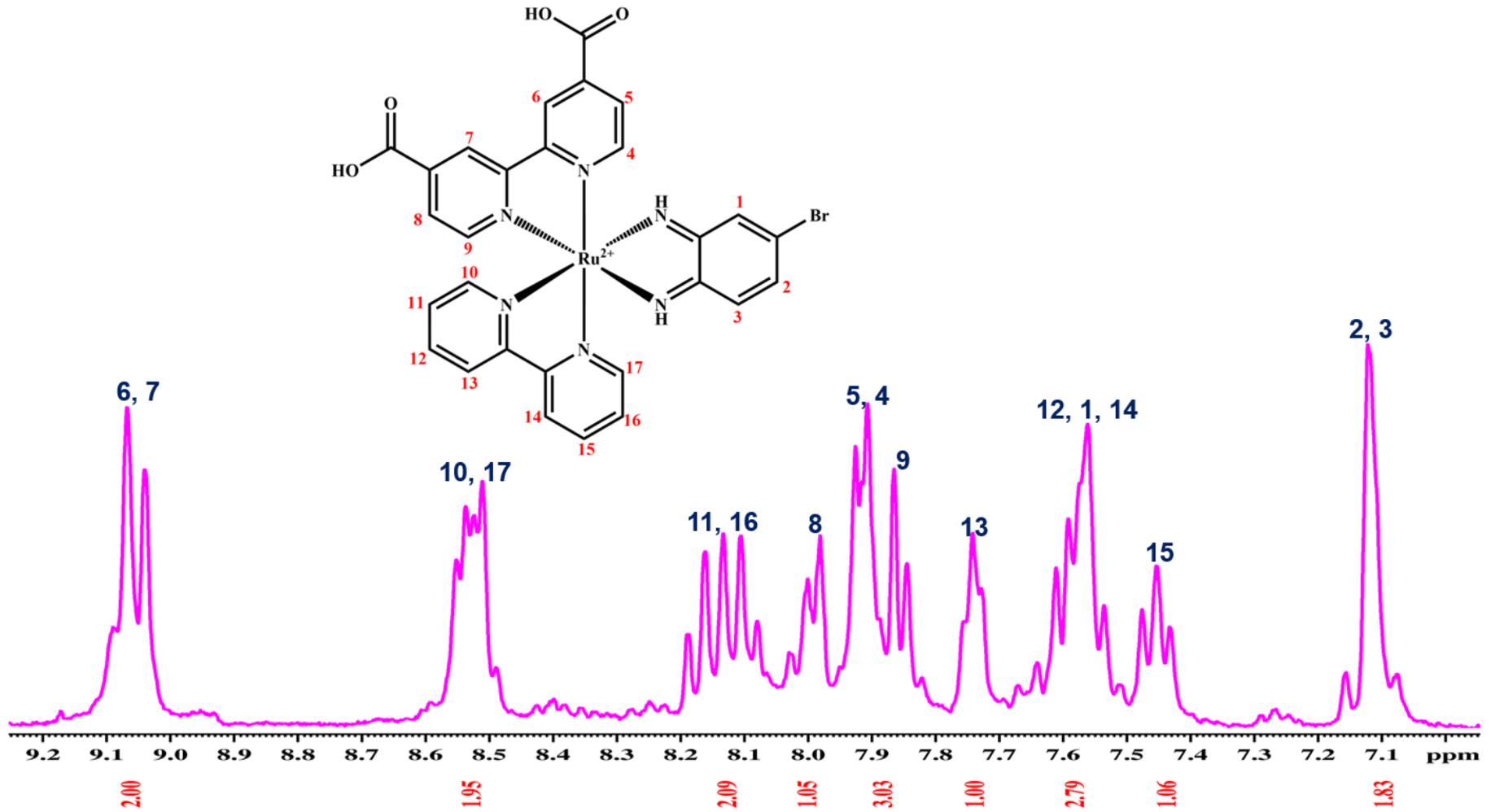
No espectro de RMN de ^1H do complexo NN-bqdi-Br (figura 22), assim como no caso anterior, foi possível observar a presença de um dubleto para dois hidrogênios em 9,05 ppm que foi atribuído a H_6 e H_7 (tabela 7). Embora H_5 e H_8 , assim como H_6 e H_7 também estejam localizados orto a grupos carboxílicos, que são altamente desprotetores, resultados obtidos para o complexo NN-bqdi-(CH_3)₂ por meio das correlações existentes no espectro de COSY do mesmo indicam que H_6 e H_8 são os mais desprotegidos.

Tabela 7 - Deslocamentos químicos do espectro de RMN de ^1H do complexo NN-bqdi-Br em D_2O .

Hidrogênio	δ ^1H (ppm)	Hidrogênio	δ ^1H (ppm)
1	7,57	10	8,52
2	7,11	11	8,13
3	7,11	12	7,57
4	7,91	13	7,74
5	7,91	14	7,57
6	9,05	15	7,45
7	9,05	16	8,13
8	7,99	17	8,52
9	8,85	-----	-----

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H do complexo NN-bqdi-Br em D_2O . Frequência: 300 MHz.



Fonte: Elaborada pelo autor.

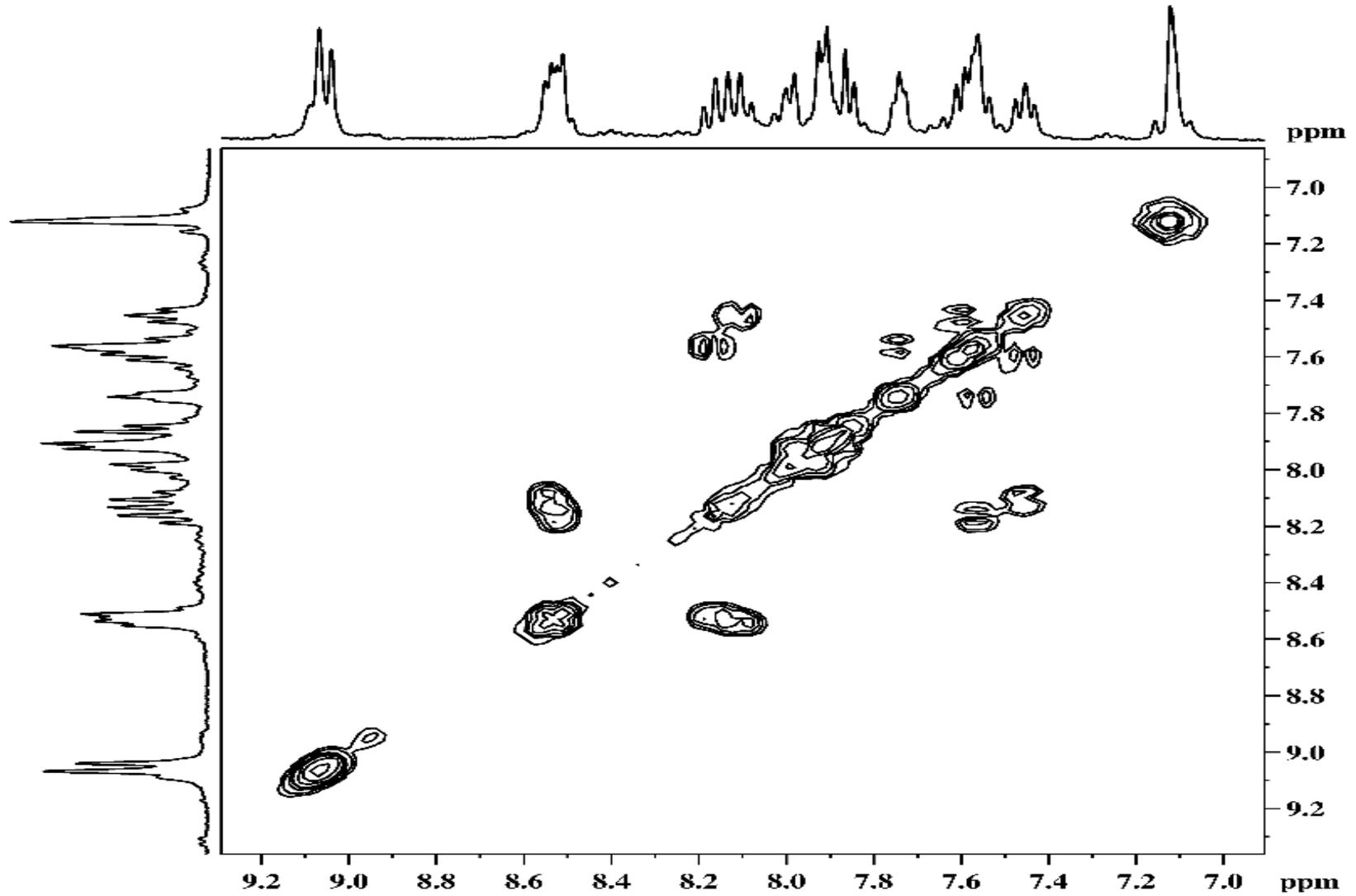
Depois de H₆ e H₇, os hidrogênios mais desprotegidos deveriam ser H₁₀ e H₁₇, segundo as correlações observadas no espectro de COSY do composto NN-bqdi-(CH₃)₂. Nesse contexto, o sinal referente a dois dubletos para dois hidrogênios, sobrepostos em 8,52 ppm, ao qual é uma região de bastante desproteção, foi relacionado a H₁₀ e H₁₇.

Conforme mencionado anteriormente são esperados quatro tripletos referentes a H₁₁, H₁₂, H₁₅ e H₁₆ que estão presentes no ligante bpy. No espectro de RMN de ¹H, observa-se a presença de dois tripletos para dois hidrogênios que estão sobrepostos em 8,13 ppm, que foram atribuídos a H₁₁ e H₁₆ e de um tripleto para um hidrogênio em 7,45 ppm, relacionado a H₁₅. Além disso, acredita-se que existe um quarto tripleto, referente a H₁₂, que encontra-se sobreposto no sinal em 7,57 ppm, já que este está bastante próximo do sinal relacionado a H₁₅.

De acordo com o esperado, H₁₁ deveria acoplar fortemente apenas com H₁₂ e H₁₀, enquanto que H₁₆ somente com H₁₅ e H₁₇. As correlações existentes no espectro de COSY do complexo NN-bqdi-Br (figura 23) indicam que os tripletos atribuídos a H₁₁ e H₁₆ acoplam com H₁₀, H₁₂, H₁₅ e H₁₇, sustentando a ideia de que as atribuições feitas para estes hidrogênios encontram-se condizentes.

No espectro de COSY, também podemos observar que o sinal em 7,57 ppm possui um acoplamento com H₁₅, indicando que além do sinal de H₁₂, existe um dubleto sobreposto que possivelmente equivale a H₁₄. Essa suposição é conveniente, já que fora o H₁₆, que já foi definido anteriormente como sendo o sinal situado em 8,13 ppm, apenas H₁₅ poderia acoplar com H₁₄ dessa maneira.

Figura 23 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H COSY do complexo NN-bqdi-Br em D_2O . Frequência: 500 MHz.



Um sinal para um hidrogênio em 7,74 ppm que, de acordo com o espectro de COSY, acopla apenas com H₁₂ foi atribuído a H₁₃. Este hidrogênio poderia acoplar com H₁₂ e H₁₁, resultando no surgimento de um dupletos de dupletos ou apenas com H₁₂, o que levaria a um dupletos. Nesse sentido, a existência de apenas um acoplamento com o H₁₂ no espectro de COSY e o perfil exibido por este sinal no RMN de ¹H indicam que o mesmo trata-se de um dupletos que não desdobrou totalmente.

Em 7,9 ppm também constam dois sinais sobrepostos que estão relacionados a três hidrogênios. Possivelmente estes sinais tratam-se de dois dupletos, referentes a H₄, H₉ e H₅ do ligante dcbpy. Nesse contexto, espera-se que o dupletos mais protegido seja equivalente aos dois primeiros hidrogênios, enquanto que o mais desprotegido, ao último. Outro indicativo da presença do ligante dcbpy é um dupletos de dupletos, posicionado em 8,0 ppm que foi atribuído a H₈.

Sinais indicativos da presença do ligante bqdi-Br também foram encontrados no espectro de RMN de ¹H deste complexo. Dessa forma, o sinal em 7,11 ppm foi atribuído a H₂ e H₃, já que de acordo com o COSY, eles acoplam apenas entre si, além de estarem em uma região bem protegida. Além disso, acredita-se que exista um simpleto equivalente a H₁, inserido em meio aos sinais sobrepostos em que H₁₂ e H₁₄ aparecem. Todas os sinais correspondentes aos hidrogênios dos ligantes biperidínicos foram determinados, utilizando como suporte o comportamento observado na literatura para complexos que contém esses ligantes.⁴⁴

4.1.7 Ressonância magnética Nuclear de ¹H e COSY do complexo NN-bqdi-(Cl)₂

Assim como para os compostos anteriores, o composto NN-bqdi-(Cl)₂ foi caracterizado por meio de RMN de ¹H (figura 24) e os sinais equivalentes aos hidrogênios biperidínicos foram determinados de acordo com a literatura. Semelhantemente aos casos anteriores, foram encontrados dois sinais que estavam relacionados a dois hidrogênios, onde um deles estava localizado em uma região de maior desproteção, em 9,03 ppm e foi relacionado a H₅ e H₆, enquanto que o segundo, com multiplicidade equivalente a um dupletos, encontrava-se um pouco menos desprotegido em 8,50 ppm e foi atribuído a H₉ e H₁₆ (tabela 8).

Tripletos situados em 7,43, 8,08 e 8,14 ppm, indicativos da presença do ligante bpy no complexo, foram atribuídos a H₁₁, H₁₀ e H₁₅, respectivamente, além de dois sinais, localizados em 7,57 e 7,53 ppm, que provavelmente são equivalentes a H₁₄ e H₁₂. Um

simpleto indicativo do ligante bqdi-Cl₂, relacionado a dois hidrogênios foi observado no espectro de RMN de ¹H e, 7,08 ppm foi atribuído a H₁ e H₂.

Conforme discussões feitas anteriormente e os sinais observados no espectro de RMN de ¹H do complexo NN-bqdi-(Cl)₂, H₇ e H₄ deveriam aparecer como dubletos em uma região próxima dos sinais de H₁₁ e H₁₄. Por esse motivo, os dubletos em 7,53 e em 7,71 ppm foram relacionados a H₇ e a H₄, respectivamente. Além desses sinais, foi possível identificar quatro dubletos no espectro de RMN de ¹H do complexo NN-bqdi-(Cl)₂.

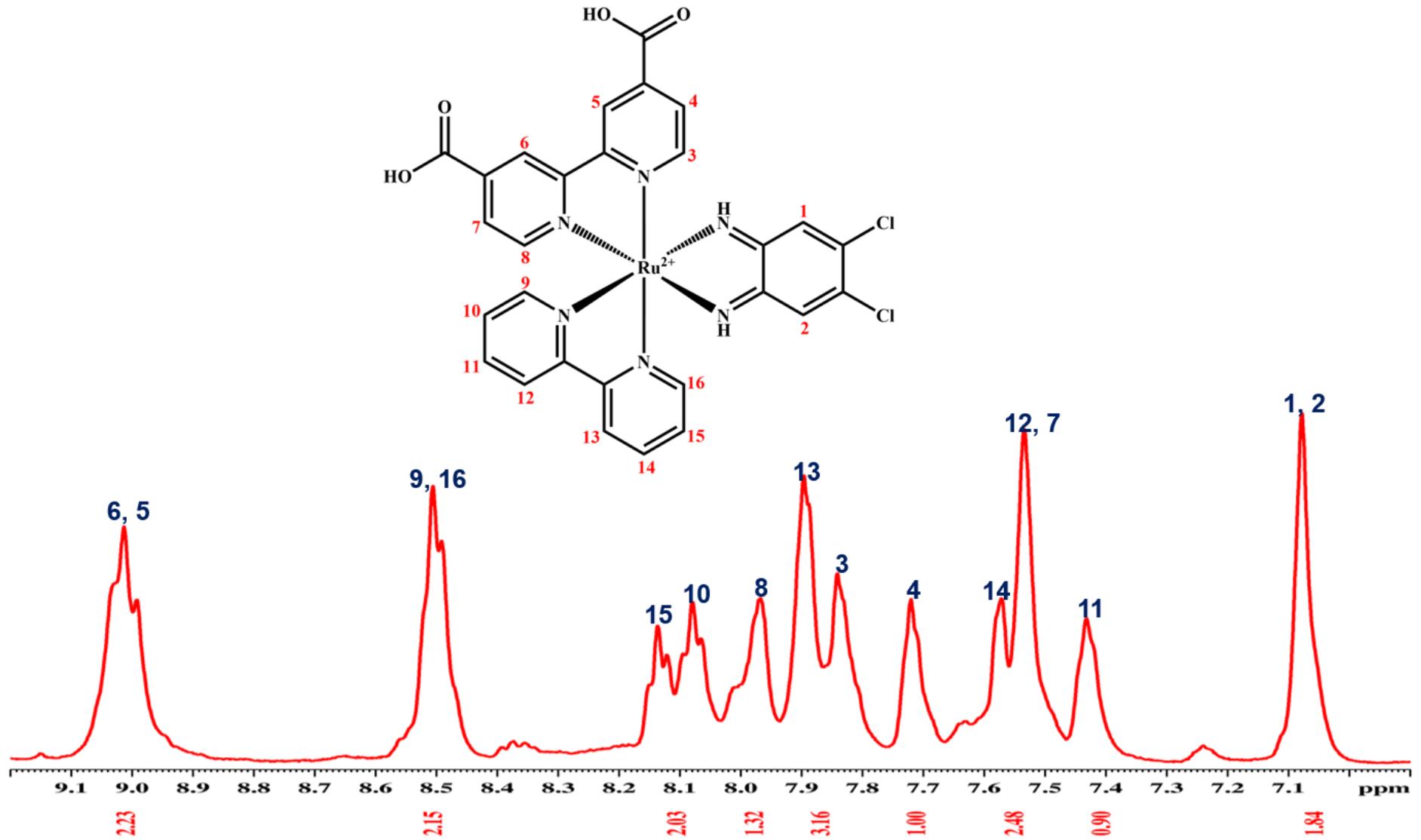
O dubleto mais desprotegido, situado em 7,97 ppm foi atribuído a H₈; o segundo dubleto em 7,84 ppm, a H₃ e H₁₃. Essas atribuições foram feitas através de comparações com as posições dos sinais encontrados para o complexo NN-bqdi-(CH₃)₂ que possui estrutura muito próxima da esperada para este composto, mudando apenas os substituintes presentes nos ligantes bqdi.

Tabela 8 - Deslocamentos químicos do espectro de RMN de ¹H do complexo NN-bqdi-(Cl)₂ em MeOD.

Hidrogênio	δ ¹ H (ppm)	Hidrogênio	δ ¹ H (ppm)
1	7,08	9	8,50
2	7,08	10	8,08
3	7,84	11	7,43
4	7,71	12	7,53
5	9,03	13	7,89
6	9,03	14	7,57
7	7,53	15	8,14
8	7,97	16	8,50

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 24 - Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ^1H do complexo NN-bqdi-(Cl) $_2$ em MeOD. Frequência: 300 MHz..



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.8 Espectrometria de massa

A estrutura do complexo NN-bqdi-Br pôde ser confirmada pela presença de um fragmento com m/z 343,86 no espectro de massa do complexo NN-bqdi-Br (figura 25). Esse fragmento indica uma espécie radicalar de massa igual a 687,98, em que o rutênio encontra-se ligado aos ligantes dcby, bpy e bqdi-Br (figura 26-A). Além deste fragmento, também foi observado no espectro de massa do complexo NN-bqdi-Br um pico-base com m/z 274,82, condizente com uma espécie radicalar da figura 26-B.

Figura 25 - Espectro de massa do composto NN-bqdi-Br.

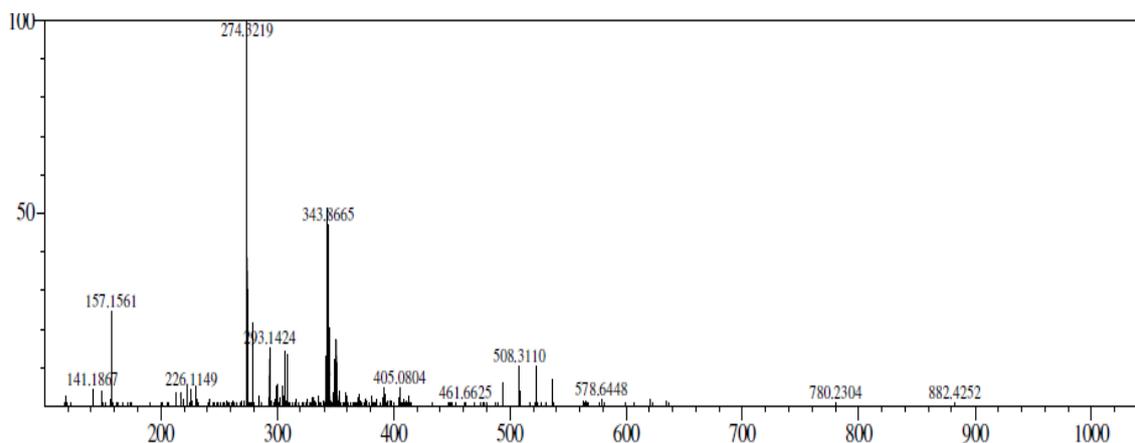
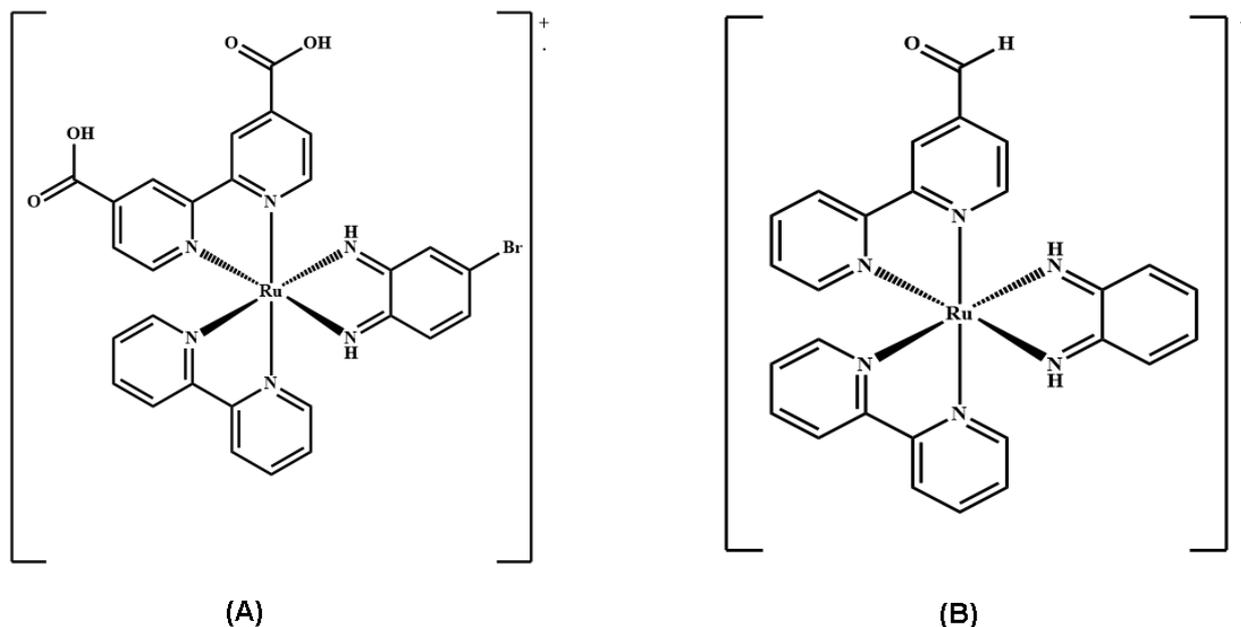


Figura 26 - Em A, espécie radicalar atribuída ao fragmento de m/z 343,86 e em B, espécie radicalar atribuída ao fragmento de m/z 274,82 (pico-base), ambas observadas no espectro de massa do complexo NN-bqdi-Br.



No caso do complexo NN-bqdi-COOH, observou-se um fragmento com m/z igual a 274,3 no espectro de massa deste composto (figura 27), ao qual, assim como no caso anterior, foi atribuído à espécie radicalar ilustrada na figura 26-B. Entretanto, é interessante observar que, diferentemente do caso anterior, este fragmento não é equivalente à espécie mais estável, uma vez que este pico não corresponde ao pico-base. A espécie mais estável é, portanto, aquela em que o rutênio encontra-se ligado aos ligantes dcbpy, bpy e bqdi-COOH (figura 28).

Figura 27 - Espectro de massa do composto NN-bqdi-COOH.

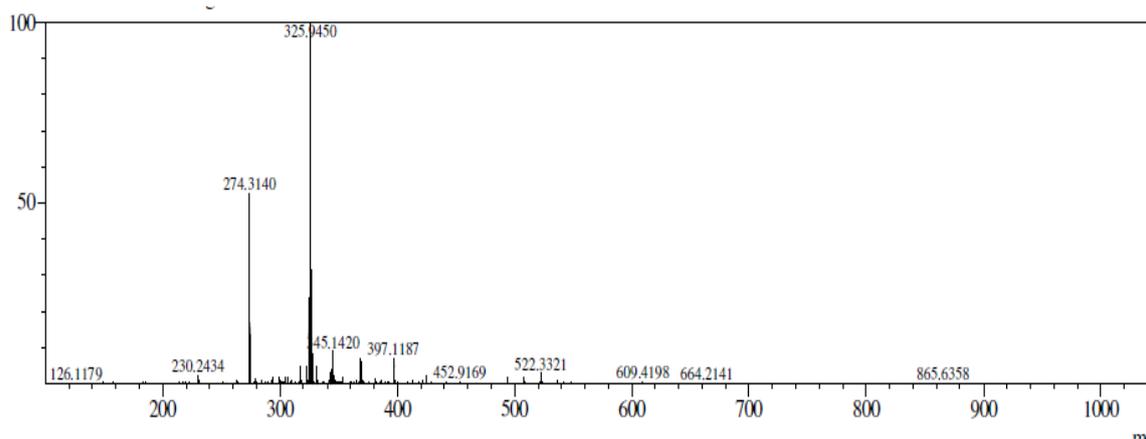
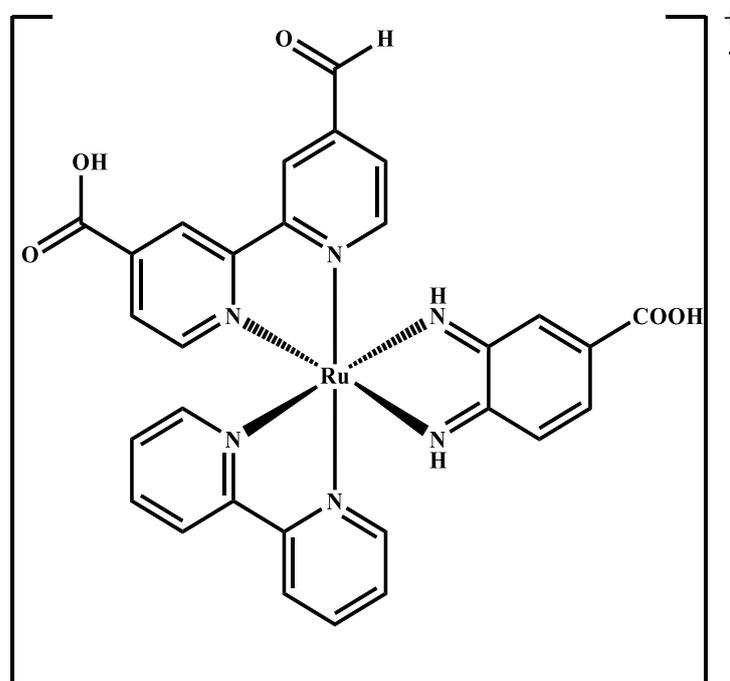


Figura 28 - Espécie radicalar atribuída ao fragmento de m/z 325,94 (pico-base), observada no espectro de massa do complexo NN-bqdi-COOH.



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os espectros eletrônicos dos compostos NN-bqdi-(CH₃)₂, NN-bqdi-COOH, NN-bqdi-Br e NN-bqdi-(Cl)₂ apresentaram perfis espectrais semelhantes entre si e bastante diferentes do observado para o complexo precursor, uma vez que os mesmos continham apenas duas bandas intraligantes em vez de três e uma MLCT do tipo $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ que evidenciam a presença de ligantes bipyridínicos nestes complexos.

Os espectros eletrônicos dos compostos também continham uma banda de alta intensidade, que não se encontrava presente no espectro eletrônico do complexo precursor. Esta banda foi atribuída a uma MLCT do tipo $\rho\pi^*(bqdi-L) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ e é um indicativo de que os ligantes quinonóides encontram-se coordenados na forma oxidada nos complexos avaliados.

A presença destas bandas nos espectros eletrônicos desses complexos torna bastante promissora a utilização dos mesmos como corantes sensibilizadores de células solares (DSSCs), uma vez que um dos pré-requisitos para tal aplicação é que o corante possua uma banda de alta absorção na região do visível e do infravermelho, afim de que a maior parte da radiação solar seja absorvida e uma maior eficiência de conversão seja garantida.

A investigação teórica dos complexos sintetizados neste trabalho confirma que as bandas observadas nos espectros de UV-vis dos compostos são similares às observadas experimentalmente, sugerindo que as bases utilizadas nos cálculos de DFT são capazes de descrever o perfil eletrônico dos complexos.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos sintetizados exibiram estiramentos característicos da presença dos ligantes dcbpy e bpy, uma vez que $\nu_{C=O}$ e $\nu_{C=N}$ puderam ser identificados. Considerando que a banda correspondente a ν_{O-H} da água é bastante larga e que os estiramentos N-H também aparecem nessa região, é possível que estes últimos estejam sobrepostos nos espectros de infravermelho dos compostos, o que sustentaria ainda mais a tese de que os ligantes bqdi-L estão presentes nos compostos avaliados na forma oxidada.

Todos os complexos sintetizados neste trabalho tiveram suas estruturas elucidadas por meio de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e COSY. De acordo com o esperado, todos os sinais correspondentes aos hidrogênios dos ligantes bipyridínicos e dos ligantes bqdi-L foram identificados por meio da correlação dessas duas técnicas e encontravam-se deslocados em função da mudança do ligante bqdi-L.

Os espectros de massa dos compostos NN-bqdi-Br e NN-bqdi-COOH exibiram fragmentos que confirmam a presença dos respectivos ligantes quinonóides nestes complexos. Considerando os excelentes resultados obtidos até o momento no que diz respeito a obtenção dos compostos descritos nesse trabalho e a presença de MLCTs bastante promissoras para a aplicação destes compostos como corantes sensibilizadores em DSSCs, estudos fotovoltaicos deverão ser realizados para avaliar a eficiência de conversão dos mesmos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IEA, *CO2 Emissions from Fuel Combustion*. IEA, **2013**.
2. Kroll, M. *The monetary cost of the non-use of renewable energies- A first Study*; World Future Council, **2013**.
3. Gratzel, M., *Nature*, *414*, 338-344, **2001**.
4. Neves, T. P. C., Universidade Estadual Paulista, Araraquara, **2008**.
5. Costa, S. V., Dissertação de mestrado, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo, **2011**.
6. Silva, M. S. P., Qualificação de doutorado, Universidade Federal do Ceará, **2011**.
7. Lima, P. A., Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2012**.
8. Aberle, A. G., *Thin Solid Films*, *511–512*, 26-34, **2006**.
9. Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Lagref, J. J.; Liska, P.; Comte, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Schenk, K.; Graetzel, M., *Coordination Chemistry Reviews*, *248*, 1317-1328, **2004**.
10. Yum, J.-H.; Moehl, T.; Yoon, J.; Chandiran, A. K.; Kessler, F.; Grätzel, M., *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*, 16799-16805, **2014**.
11. Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M., *Journal of the American Chemical Society*, *127*, 16835-16847, **2005**.
12. Ahmad, S.; Guillen, E.; Kavan, L.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *Energy & Environmental Science*, *6*, 3439-3466, **2013**.
13. Grätzel, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *164*, 3-14, **2004**.
14. Grätzel, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *4*, 145-153, **2003**.
15. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H., *Chemical Reviews*, *110*, 6595-6663, **2010**.
16. Monteiro, C. J. P. D., Dissertação de mestrado, Universidade de Coimbra, **2012**.
17. Bittner, M. M.; Lindeman, S. V.; Popescu, C. V.; Fiedler, A. T., *Inorganic Chemistry*, *53*, 4047-4061, **2014**.

18. Kundu, T. C., A. D.; Laha, B.; Mobin, S. M.; Lahiri, G. K., *Indian Journal of Chemistry*, **50**, 1324-1333, **2011**.
19. Das, A.; Ghosh, P.; Plebst, S.; Schwederski, B.; Mobin, S. M.; Kaim, W.; Lahiri, G. K., *Inorganic Chemistry*, **54**, 3376-3386, **2015**.
20. dos Santos Francisco, T.; de Oliveira Cruz, D. C.; Batista, A. A.; Ferreira, A. G.; Ellena, J.; de S. Moreira, Í.; Sousa, E. H. S.; de Carvalho, I. M. M.; Longhinotti, E.; Diógenes, I. C. N., *Polyhedron*, **31**, 104-109, **2012**.
21. Rochford, J.; Tsai, M.-K.; Szalda, D. J.; Boyer, J. L.; Muckerman, J. T.; Fujita, E., *Inorganic Chemistry*, **49**, 860-869, **2010**.
22. Nath Mitra, K.; Choudhury, S.; Castineiras, A.; Goswami, S., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2901-2906, **1998**.
23. Blanchard, S.; Derat, E.; Desage-El Murr, M.; Fensterbank, L.; Malacria, M.; Mouriès-Mansuy, V., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 376-389, **2012**.
24. Ghosh, A. K.; Peng, S.-M.; Paul, R. L.; Ward, M. D.; Goswami, S., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 336-340, **2001**.
25. Saha, A.; Das, C.; Mitra, K. N.; Peng, S.-M.; Lee, G. H.; Goswami, S., *Polyhedron*, **21**, 97-104, **2002**.
26. Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian 09, Gaussian. In Inc:Wallingford CT: USA, **2009**.
27. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Physical Review B*, **37**, 785-789, **1988**.
28. Becke, A. D., *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 5648-5652, **1993**.
29. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J., *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 11623-11627, **1994**.
30. Yang, Y.; Weaver, M. N.; Merz, K. M., *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 9843-9851, **2009**.
31. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., *Chemical Reviews*, **105**, 2999-3094, **2005**.

32. O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M., *Journal of Computational Chemistry*, 29, 839-845, **2008**.
33. Lu, T.; Chen, F., *Journal of Computational Chemistry*, 33, 580-592, **2012**.
34. Oki, A. R.; Morgan, R. J., *Synthesis Commun*, 24, 4093, **1995**.
35. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M., *Journal of the American Chemical Society*, 115, 6382-6390, **1993**.
36. Masui, H.; Lever, A. B. P.; Dodsworth, E. S., *Inorganic Chemistry*, 32, 258-267, **1993**.
37. Walsh, J. L.; Bullock, R. M.; Meyer, T. J., *Inorganic Chemistry*, 19, 865-869, **1980**.
38. Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Shklover, V., *Inorganic Chemistry*, 37, 5251-5259, **1998**.
39. Koizumi, T.-a.; Hayashi, H.; Shiozaki, S.; Yamamoto, T., *Inorganica Chimica Acta*, 421, 427-432, **2014**.
40. Taheri, S.; Behzad, M.; Nazari, H.; Khaleghian, A., *ISRN Inorganic Chemistry*, 2013, 6, **2013**.
41. Masui, H.; Lever, A. B. P.; Auburn, P. R., *Inorganic Chemistry*, 30, 2402-2410, **1991**.
42. Nakamoto, K., *Infrared and raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 6ª edição ed.; **2009**.
43. Cutin, E. H.; Katz, N. E., *Polyhedron*, 10, 653-657, **1991**.
44. Field, L. D., *Organic structures from spectra* 4ª edição ed.; **2008**.
45. Silverstein, R. M. B., G. C.; Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* 5ª edição ed.; **1994**.