UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZACÃO DE NOVOS FOTOSSENSIBILIZADORES DE COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO

FELIPE DIÓGENES ABREU

Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Idalina Maria Moreira de Carvalho

FORTALEZA

2013

FELIPE DIÓGENES ABREU

SÍNTESE E CARACTERIZACÃO DE NOVOS FOTOSSENSIBILIZADORES DE COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO

Dissertação de mestrado apresentada à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, com área de concentração em Química Inorgânica.

FORTALEZA

2013

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

A145s Abreu, Felipe Diógenes.
Síntese e caracterização de novos fotossensibilizadores de complexos poliridínicos de rutênio / Felipe Diógenes Abreu. – 2013.
78 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação(mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciêncais, Departamento de Química Orgânica e Inorgância, Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2013.
Orientação: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho.
Área de Concentração: Química.

1. Rutênio. 2. Oxigênio Singleto. I. Título.

CDD 540

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.

Felipe Diógenes Abreu

Felipe Diogenes Abreu

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 28/02/2013

EXAMINADORES:

Idalina Maria M de Carvalho

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

Prof. Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes
Universidade Federal do Ceará – UFC

Marcelo Oliveira Santiago

Prof. Dr. Marcelo Oliveira Santiago
Universidade Federal do Ceará - Cariri – UFC

Aos meus pais, pelo esforço e dedicação destinados a minha educação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo intenso esforço para me proporcionar uma educação moral e intelectual digna.

À minha namorada, pelo amor, companheirismo e cuidado nos momentos difíceis.

À Profa. Dra. Idalina M. M. de Carvalho, por toda sua dedicação e paciência em me orientar.

Ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso de Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) pela execução das analises de espectroscopia de ressonancia magnética nuclear.

À Profa. Dra. Neyde M. Iha e ao grupo de pesquisa do Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela realização dos testes de conversão de energia.

Aos professores do grupo de Bioinorgânica, em especial ao Professor Dr. Eduardo Henrique Silva de Sousa, pela contribuição dada a este trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Bioinorgânica, André, Auridéia, Carlos, Denise, Dieric, Elis, Florêncio, Géssica, Gilmara, Hyves, Jefferson, Michele, Nathalie, Natanna, Patrícia, Pedro, Priscila, Ramon, Renato, Samuel Victor, Sérgio, Socorro, Thiago dos Santos, Ticyano e Walysson pelos momentos de debates científicos e descontração.

Aos meus amigos Bruno, Denilson e Patrícia, pela amizade sincera e momentos de alegria.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

Aos órgãos financiadores, pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que não foram citadas, mas contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nesse trabalho foram sintetizados e caracterizados os sistemas bicromofóricos do tipo [Ru(dcbpy$_2$)mbpy-L], onde dcbpy = 4,4'- dicarboxi-2,2'-bipiridina, mbpy-OH = 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-ácido carboxílico e L = 2-aminoantraceno (2-ant) ou 2-aminonaftaleno (2-naf), com a finalidade de avaliar a potencial aplicação dos mesmos em dispositivos fotovoltaicos (Células Solares Sensibilizadas por Corantes, DSCs) e em terapia fotodinâmica (TFD). Os compostos foram caracterizados por UV-vis, emissão, IV, RMN ^{1}H e voltametria cíclica. Os espectros UV-vis destes complexos apresentaram bandas na região do visível (aproximadamente 460 nm) atribuídas a transições de transferência de carga metal ligante (MLCT). Os complexos apresentam bandas intensas de luminescência com tempos de vida do estado excitado de 712 e 787 ns para [Ru(dcbpy$_2$)mbpy-naf]$^{2+}$ e [Ru(dcbpy$_2$)mbpy-ant]$^{2+}$, respectivamente. O par redox RuIII/II dos complexos são deslocados positivamente (~1.36 V vs Ag/AgCl) em relação ao complexo de partida [Ru(dcbpy$_2$)Cl$_2$] (0,50 V vs Ag/AgCl). A performance fotovoltaica das células solares sensibilizadas com estes complexos foram obtidas sob condições de 1,5 AM. Os valores de eficiência global de conversão de energia (η) são muito inferiores aos obtidos para o corante Ru(dcbpy)$_2$(NCS)$_2$ (N3) nas mesmas condições experimentais. Os compostos foram também investigados em relação a geração de oxigênio singlete (^{1}O$_2$) com irradiação em 460 nm, e sua capacidade de fotoclivagem em DNA. Para o complexo [Ru(dcbpy$_2$)mbpy-naf]$^{2+}$, o estado excitado de menor energia é ^{3}MLCT com rendimento quântico de 0,0654 em metanol. Por outro lado, para o complexo [Ru(dcbpy$_2$)mbpy-ant]$^{2+}$, o estado excitado de menor energia está localizado no $^3\pi\pi$ do ligante antraceno, e exibe alto rendimento quântico de geração de ^{1}O$_2$ (0,86). Estudos preliminares da interação destes complexos com DNA plasmídico investigada por eletroforese em gel (agarose) mostram indícios de clivagem, sugerindo a potencialidade dos mesmos em TFD.

ABSTRACT

In this study were synthesized ruthenium (II) bichromophoric complexes of the type [Ru (dcbpy$_2$) mbpy-L] where dcbpy = 4,4 '- dicarboxy-2, 2'-bipyridine and mbpy-OH (4'-methyl-2, 2'-bipyridine-4-carboxylic acid) and L dyes 2-aminoanthracene (2-ant) or 2-aminonaphthalene (2-naphthyl) for the purpose of evaluating the potential use in photovoltaic devices (dye sensitizer solar cells DSC) and photodynamic therapy (PDT). Each of the complexes were characterized by UV/vis, visible emission, IV, ^{1}H NMR and cyclic voltammetric studies. The UV-vis spectra shows bands in the visible region (approximately 460 nm) assigned to metal to ligand charge transfer transition (MLCT). Both complexes showed strong luminescent bands in the visible region with an excited-state lifetime of 712 and 787 ns for [Ru(dcbpy$_2$)mbpy-naf]$^{2+}$ and [Ru(dcbpy$_2$)mbpy-ant]$^{2+}$, respectively. The Ru(II)/(III) couple in the complexes are shifted (1.36 V vs Ag/AgCl) positively with regard to that of the starting complex (0.50 V vs Ag/AgCl). The photovoltaic performance of the solar cells based on these complexes was obtained under AM 1.5 conditions. The overall efficiency of energy conversion (η) are much lower than those achieved for the dye *cis*-[Ru(dcbpy)$_2$(NCS)$_2$] (N3) under the same experimental conditions. The compounds were also investigated with respect on their $^1O_2$ generation quantum yields, with irradiation at 350, 419 and 575 nm, and photocleavage capabilities on DNA. For the [Ru(dcbpy$_2$)mbpy-ant]$^{2+}$ complex, the lowest energy excited state is ^{3}MLCT with better quantum yield of 0,0654. On the other hand, for [Ru(dcbpy$_2$)mbpy-ant]$^{2+}$ complex the lowest energy excited state is localized on $^3\pi\pi$ of the anthracene ligand, and exhibit high $^1O_2$ generation quantum yields (0,86). Preliminary studies of the interaction of these complexes with plasmid DNA conducted by gel electrophoresis showed signs of cleavage, suggesting their promising applications in PDT.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

1.1. Aspectos gerais dos compostos de coordenação polipiridínicos de Ru(II) 16

1.2. Principais aplicações dos complexos polipiridínicos de Ru(II) 18

1.2.1. Células Sensibilizadas por Corantes (CSSC) 18

1.2.2. Fotodissociação de água sensibilizada por complexos de rutênio 22

1.2.3 Aplicação de fotossensibilização 23

2. OBJETIVOS 28

3. PARTE EXPERIMENTAL 29

3.1. Reagentes e Soluções 29

3.1.1. Argônio 29

3.1.2. Solventes, Reagentes e Soluções 29

3.2. Equipamentos e técnicas experimentais 29

3.2.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-visível 29

3.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho 29

3.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H 30

3.2.4. Medidas Eletroquímicas 30

3.2.5 Espectroscopia de Emissão 30

3.3. Sínteses dos Compostos Orgânicos 31

3.4. Síntese dos Complexos 32

3.5. Montagem das células sensibilizadas por corantes 33

3.6. Eletroforese em gel de agarose 34

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 34

4.1. Caracterizações dos Compostos Orgânicos 34

4.1.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho 34

4.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H 37

5. Caracterização dos Complexos 43

5.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho 43

5.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H 47

5.3. Espectroscopias de Absorção Eletrônica e Emissão 50

5.4. Medidas Eletroquímicas 58

6. Geração de oxigênio singlete 61

7. Medidas fotovoltaicas 64

8. Estudos preliminares de fotoclivagem 66
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS 68
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 70
APENDICES 77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Jablonski para complexos polipiridínicos de rutênio..... 17

Figura 2. Princípio de operação de uma CSSC: círculos brancos representam as nanopartículas de TiO_2; pontos marrons representam as moléculas do corante; OCT: óxido condutor transparente; red:agente redutor; ox: agente oxidante..... 19

Figura 3 . Estrutura molecular dos sensibilizadores N3, N719..... 20

Figura 4. Curva corrente *versus* potencial característica de uma célula solar..... 21

Figura 5. Sistema para a redução fotoquímica da H_2O para H_2..... 22

Figura 6. Sistema para a oxidação fotoquímica da H_2O para O_2..... 23

Figura 7. Distribuição eletrônica nos orbitais moleculares (π^*) do oxigênio no estado excitado singlete ($^1\Sigma g^+$, $^1\Delta_g$) e no estado fundamental triplete ($^3\Sigma_g^-$)..... 24

Figura 8. Processos físico-químicos relacionados a TFD..... 25

Figura 9. Estruturas químicas dos ligantes terpiridínicos aril substituídos e seus complexos de Ru(II)..... 27

Figura 10. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante mbpy-naf em pastilha de KBr..... 36

Figura 11. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante mbpy-ant em pastilha de KBr..... 37

Figura 12. Espectro de Ressonância Magnética de ^1H para o ligante mbpy-naf em acetona deuterada(a); sinal do hidrogênio do grupo metila (b)..... 38

Figura 13. Espectro de Ressonância Magnética de ^1H bidimensional COSY para o ligante mbpy-naf em acetona deuterada..... 38

Figura 14. Numeração dos átomos de hidrogênio dos compostos: mbpy-OH (a); 2-aminonaftaleno (b); mbpy-naf (c)..... 39

Figura 15. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H para o ligante mbpy-ant em acetona deuterada (a); sinal do hidrogênio do grupo metila (b)..... 41

Figura 16. Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H bidimensional COSY para o ligante mbpy-ant em acetona deuterada..... 41

Figura 17. Numeração dos átomos de hidrogênio dos compostos: mbpy-OH (a); 2-aminoantraceno (b); mbpy-ant (c)..... 42

Figura 18. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-$[Ru(dcbpy)_2Cl_2]$ em pastilha de KBr..... 44

Figura 19. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ em pastilha de KBr..... 45

Figura 20. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ em pastilha de KBr..... 45

Figura 21. Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ (a); sinal do hidrogênio do grupo metila (b)..... 47

Figura 22. Numeração dos átomos de hidrogênio para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ 47

Figura 23. Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ (a); sinal do hidrogênio do grupo metila (b)..... 48

Figura 24. Numeração dos átomos de hidrogênio para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ 49

Figura 25. Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do complexo *cis*-$[Ru(dcbpy)_2Cl_2]$ em metanol na concentração de 5×10^{-5}mol. L^{-1}..... 51

Figura 26. Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ em metanol na concentração de 5×10^{-5}mol. L^{-1}..... 51

Figura 27. Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ em metanol na concentração de 5.10^{-5}mol.L^{-1}..... 52

Figura 28. Espectro de emissão normalizado (excitação de 460nm) para os complexos $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (—), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$(—) e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ (—) em metanol, na concentração de 5.10^{-5}mol.L^{-1} a 25°C..... 53

Figura 29. Espectro de emissão (excitação em 340 nm) para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ na concentração de 5.10^{-5} mol.L^{-1} em solução deareada de metanol..... 54

Figura 30. Espectro de emissão (excitação em 350 nm) para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ na concentração de 5.10^{-5} mol.L^{-1} em solução deareada de metanol..... 55

Figura 31. Diagrama de níveis de energia para os bicromóforos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$(a) e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$(b) . EF= Estado eletrônico fundamental..... 56

Figura 32. Espectros normalizados de absorção e emissão para os complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$(a) e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$(b) em solução deareada de acetonitrila na concentração de 5.10^{-5} $mol.L^{-1}$..... 56

Figura 33. Decaimento de luminescência para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ na concentração de 5.10^{-5} $mol.L^{-1}$ em solução deareada de metanol. T = 298K..... 57

Figura 34 Decaimento de luminescência para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ na concentração de 5.10^{-5} $mol.L^{-1}$ em solução deareada de metanol. T = 298K..... 57

Figura 35. Voltamograma cíclico a $100mV.s^{-1}$ do eletrodo de carbono vítreo em solução aquosa contendo NaTFA $0,1mol.L^{-1}$, pH = 3,0, contendo o complexo *cis*-$[Ru(dcbpy)_2Cl_2]$..... 59

Figura 36. Voltamograma cíclico a $100mV.s^{-1}$ eletrodo de carbono vítreo obtidos em solução de PTBA $0,1mol.L^{-1}$ em acetonitrila contendo complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$..... 59

Figura 37. Voltamograma cíclico a 200 $mV.s^{-1}$ eletrodo de carbono vítreo obtidos em solução de PTBA $0,1mol.L^{-1}$ em acetonitrila contendo complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$..... 60

Figura 38 Decaimento na intensidade dos espectros de fluorescência de DPBF em função do tempo de irradiação na presença de 20μM de $Ru(bpy)_3^{2+}$ (a), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ (b), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ (c) e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$(d). 61

Figura 39. Curva cinética linearizada do consumo de DPBF em função do tempo de irradiação em 350 nm. $Ru(bpy)_3^{2+}$ (■), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ (●), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ (▲) , $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$(▼)..... 63

Figura 40. Curvas de corrente *versus* potencial obtidas pelas células solares sensibilizadas complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$..... 65

Figura 41. Forma super enovelada SE (Forma I) (a), forma circular aberta CA (Forma II) (b), forma linear FL(Forma III) (c)..... 67

Figura 42. Eletroforese em gel de agarose do DNA plamísdico : **1** padrão DNA; **2** $Ru(bpy)_3^{2+}$ (escuro), **2'** $Ru(bpy)_3^{2+}$(claro); **3** controle (escuro), **3'** controle (claro); **4** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}naf)]^{2+}$(escuro), **4'** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}naf)]^{2+}$(claro); **5** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}ant)]^{2+}$(escuro), **5'**$[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}ant)]^{2+}$(claro).; **6** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}OH)]^{2+}$(escuro), **6'** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}OH)]^{2+}$(claro). Todos os complexos na concentração 100 μM. A irradiação foi realizada no comprimento de onda de 350 nm..... 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de infravermelho dos ligantes sintetizados..... 36

Tabela 2.Deslocamentos químicos de ^{1}H RMN e atribuições para o ligante mbpy-naf em DMSO deuterado..... 40

Tabela 3. Deslocamentos químicos de ^{1}H RMN e atribuições para o ligante mbpy-ant em DMSO deuterado..... 43

Tabela 4. Dados de infravermelho dos complexos sintetizados..... 46

Tabela 5. Deslocamentos químicos de ^{1}H RMN e atribuições para os complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ em metanol deuterado..... 50

Tabela 6. Dados espectroscópios para os complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$em metanol..... 53

Tabela 7. Dados fotofísicos para os complexos na concentração de $5x10^{-5}$ mol.L^{-1}..... 58

Tabela 8. Valores de rendimento quântico de geração de oxigênio singlete (Φ_{Δ})..... 64

Tabela 9. Valores de potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), fator de preenchimento (*ff*) e eficiência global de conversão de energia (η) para as células montadas com os complexos $Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$, N3 nas mesmas condições experimentais e N3' de acordo com a literatura[81]..... 66

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

bpy	2,2’-bipiridina
MLCT	Banda de transferência metal-ligante
DIC	N,N'-diisopropilcarbodiimida
CSSC	Células solares sensibilizadas por corantes
H_2dcbpy	4,4’-dicarboxi-2,2’-bipiridina
dcbpy	4,4’-dicarboxilato-2,2’-bipiridina
DMF	N,N-dimetilformamida
NCS	tiocianato
N3	$Ru(dcbpyH_2)_2(NCS)_2$
N719	$Ru(dcbpy)_2(NCS)_2$
I_{SC}	Corrente de curto-circuito
V_{OC}	Potencial de circuito aberto
$P_{máx}$	Potência máxima da célula solar
ff	Fator de preenchimento da célula
η	Eficiência global da célula
IPCE	Eficiência de conversão de luz monocromática em corrente elétrica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UV-Vis	Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível
PTBA	Perclorato de tetrabutilamônio
IV	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
λ	Comprimento de onda
ε	Coeficiente de absortividade molar
ν	Estiramento ou deformação axial
δ	Deformação angular
TFD	Terapia Fotodinâmica
$^3O_2$	Oxigênio molecular
$^1O_2$	Oxigênio singlete
$^1\Delta$	Primeiro estado excitado do O_2 molecular
$^1\Sigma_g^+$	Primeiro estado excitado do O_2 molecular
$^1\Sigma_g^1$	Estado fundamental do O_2 molecular
NaTFA	Trifluoroacetato de sódio
DPBF	difenilisobenzofurano
2-ant	2-aminoantraceno
2-naf	2-aminonaftaleno
Φ	Rendimento quantico de emissão
Φ_Δ	Rendimento quantico de geração de oxigenio singlete
mbpy-OH	4′-metil-2,2′-bipiridina-4-ácido carboxílico
mbpy-naf	4’ metil –*N*- (naftalen-2-il)-[2,2’bipiridina]-4-carboxamida
mbpy-ant	4’ metil -*N*-(antracen-2-il) -[2,2’bipiridina]-4-carboxamida

1.INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais dos compostos de coordenação polipiridínicos de Ru(II)

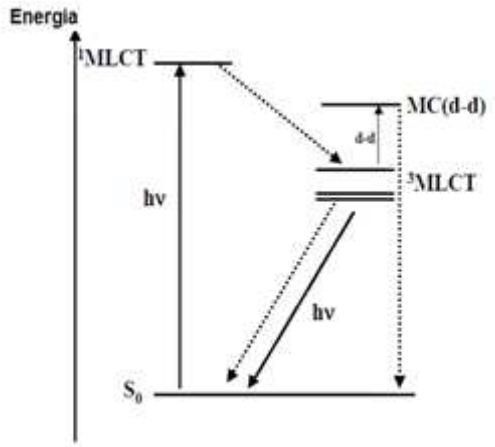
O complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridina) e seus derivados têm sido extensivamente estudados e utilizados em pesquisa durante as últimas décadas[1-9]. Características singulares tais como estabilidade química, propriedades redox, reatividade do estado excitado, emissão luminescente e tempo de vida do estado excitado, têm atraído a atenção de muitos pesquisadores para as mais diversas aplicações e desenvolvimento da fotoquímica inorgânica.

O estado fundamental eletrônico do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é muito estável, resultado de uma configuração d^6 spin baixo do cátion Ru^{2+} e a natureza quelante do ligante bipiridina. Os ligantes bipiridínicos são moléculas que possuem orbitais σ-doadores e orbitais π^* receptores, tal configuração eletrônica contribui para a estabilidade do complexo através do efeito de retrodoação. Os complexos polipiridínicos de rutênio (II) são muitas vezes caracterizados por uma banda larga de absorção na região do visível do espectro eletromagnético, atribuída a transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT).

O estado excitado responsável pela emissão da luminescência e reações bimoleculares do estado excitado é um ^{3}MLCT para a maioria dos complexos polipiridínicos de Ru(II). A Figura 1 é uma representação do diagrama de Jablonski para complexos polipiridínicos de rutênio. A equação 1 descreve esse estado, quando um elétron é promovido de um orbital do Ru para orbital π^* da bipiridina na presença de luz.

$$Ru(bpy)_3^{2+} + h\nu \rightarrow Ru^{III}(bpy^{-})(bpy)_2^{2+*} \qquad (1)$$

Figura 1. Diagrama de Jablonski para complexos polipiridínicos de rutênio . Linhas sólidas e pontilhadas são processos radiativos e não-radiativos, respectivamente.



Fonte: Adaptado de WANG, X.; DEL GUERZO, A.; SCHMEHL, R. H., *Photochem.Photobiol.B* 5, 55, 2004.

O processo de emissão de luz do $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é oriundo do estado excitado de menor energia, ^{3}MLCT. Este processo pode ser composto de três níveis muito próximos em energia[10,11]. Devido ao forte acoplamento spin-órbita induzido pelo centro metálico, a conversão do estado ^{1}MLCT para o ^{3}MLCT é rápida, por volta de 100 fs[12]. O rendimento quântico de formação do estado ^{3}MLCT é próximo de uma unidade[11, 13].

A excitação MLCT produz, ao mesmo tempo, um centro metálico fortemente oxidante e um ânion radical orgânico fortemente redutor (Ru^{III} e $bpy^{-\cdot}$, respectivamente). Esta característica é parcialmente responsável pelo seu uso difundido em esquemas de transferência eletrônica fotoinduzida. Outro aspecto importante é que o cátion $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ apresenta notável estabilidade química , podendo ser estocado em solução aquosa por meses [6]. Os estados excitados MLCT têm tempos de vida longos e possuem propriedades adequadas para atuar como doador de energia, e também como receptador e doador de elétron para uma espécie Q (representa um supressor) . As equações 2, 3 e 4 ilustram esses processos.

$$*Ru(bpy)_3^{2+} + Q \rightarrow Ru(bpy)_3^{3+} + *Q \quad \text{Transferência de energia} \qquad (2)$$

$$*Ru(bpy)_3^{2+} + Q \rightarrow Ru(bpy)_3^{3+} + Q^- \quad \text{Supressão oxidativa} \qquad (3)$$

$$*Ru(bpy)_3^{2+} + Q \rightarrow Ru(bpy)_3^{+} + Q^+ \quad \text{Supressão redutiva} \qquad (4)$$

A energia dos estados excitados dos complexos polipiridínicos de rutênio pode ser modificada pelo uso de diferentes ligantes[3]. O fino ajuste dessa energia pode ser feito com

diferentes substituintes nos ligantes. Por exemplo, a presença de substituintes (doadores ou retiradores de elétrons) pode alterar a densidade eletrônica no ligante e consequente

mente, a energia de transição MLCT. Estudos mostraram que existe uma relação linear entre a diferença de potencial redox (para a oxidação do metal e a redução do ligante), com a energia de transição correspondente a MLCT [14].

Reações de transferência de energia ou elétron envolvendo complexos de rutênio foram estudadas primeiramente contendo complexo e supressor não ligado. Um dos primeiros trabalhos nessa linha foi reportado por Bock, Meyer e Whitten com o estudo de transferência de elétrons bimolecular entre $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e metil viológeno[15]. Complexos bicromofóricos consistindo de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e um segundo cromóforo-supressor (grupos aromáticos tais como naftaleno, pireno, antraceno) covalentemente ligado a um dos ligantes bipiridínicos têm sido extensivamente utilizados para elucidar os mecanismos dos processos de transferência de energia e de elétrons em complexos de metais de transição[16-20]. Estes corantes orgânicos apresentam estados de energia tripleto próximas ao ^{3}MLCT do complexo de Ru e são bons emissores de luz. Nesses sistemas a escolha do cromóforo determina se o processo de transferência de energia ocorre via estado singleto ou tripleto, bem como a direção da transferência de energia[19]. Os processos fotofísicos nesses bicromofóros são determinados pelas posições relativas dos níveis de energia singleto e tripleto.

É relevante salientar ainda que progressos consideráveis têm sido feitos na engenharia molecular de novos compostos fotoativos com propriedades luminescente e redox bem especificas[20-25]. Tais estudos fornecem a base do conhecimento que poderão ter aplicação na elaboração de novos materiais.

1.2 Principais aplicações dos complexos polipiridínicos de Ru (II)

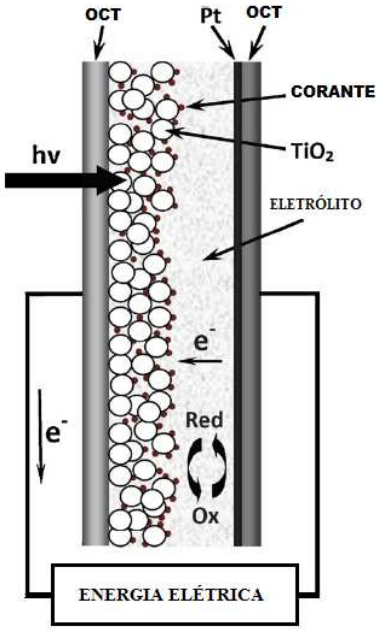
1.2.1 Células solares sensibilizadas por corantes (CSSC)

A crescente demanda de energia, juntamente com o esgotamento dos combustíveis fósseis e a preocupação com a preservação do ambiente global, torna extremamente importante o desenvolvimento de tecnologias de obtenção de energia não poluente e renovável [2,26]. Células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) constituem uma atraente alternativa em relação às células do estado sólido convencionais, devido ao seu custo de produção relativamente baixo, condições de trabalho sob luz suave, eficiência invariável com a temperatura, potencial transparência e flexibilidade[27-31]. Essas células são constituídas de

óxidos metálicos semicondutores sensibilizadas por corantes (fotosensibilizadores) [2,26,18]. A função do corante é absorver luz visível e injetar diretamente os elétrons excitados pela luz no semicondutor (tipicamente um filme de TiO_2). Esse tipo de mecanismo é totalmente distinto do modo de atuação de uma célula solar clássica: a fotoexcitação ocorre a partir da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, ambos os processos de separação e transporte de carga ocorrem dentro do mesmo componente.

A Figura 2 ilustra o princípio de funcionamento de uma CSSC. O fotodispositivo é basicamente compreendido por dois tipos de eletrodo: um fotoanodo e contra-eletrodo de platina. O fotoanodo é transparente, constituído de um filme fino mesoporoso de nanopartículas modificado com uma monocamada de espécies sensibilizadoras (moléculas orgânicas ou inorgânicas), no qual são quimicamente adsorvidas a superfície do semicondutor através de grupos funcionais tais como –COOH e $PO(OH)_2$. Ambos os eletrodos são depositados num substrato de vidro. Um meio apropriado contendo um par redox (geralmente o par I^-/I^{3-}) é inserido entre os dois eletrodos para transferir as cargas, a fim de regenerar o corante para o estado fundamental [2].

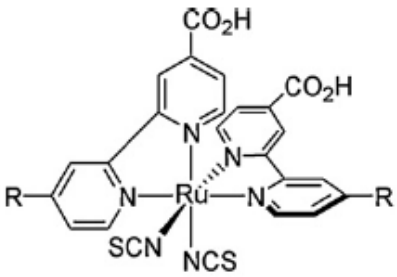
Figura 2. Princípio de operação de uma CSSCs: círculos brancos representam as nanopartículas de TiO_2; pontos marrons representam as moléculas do corante; OCT: óxido condutor transparente; red:agente redutor; ox: agente oxidante.



Fonte: VOUGIOUKALAKIS, G.C.; PHILIPPOPOULOS, A. I.; STERGIOPOULOS, T.; FALARAS, P. *Coord. Chem. Rev.* 255, 2602, **2011**(ADAPTADO).

Em geral, o dispositivo funciona no sentido de gerar corrente elétrica a partir da energia dos fótons, enquanto nenhuma espécie química é consumida ou transformada. Visto que o desempenho de uma CSSC é associado a alguns parâmetros que é ditado por uma interdependência entre seus componentes, é necessário enfatizar o imprescindível papel realizado pelo corante [2]. A eficiência de uma CSSC é altamente dependente do corante, uma vez que o mesmo vai proporcionar os elétrons fotoexcitados. De um modo geral, os complexos polipiridínicos de rutênio possuem as propriedades físicas exigidas para atuarem como sensibilizadores[2,26]. Uma variedade de complexos contendo metais de transição e corantes orgânicos têm sido empregados com sucesso [2,30]. O melhor desempenho fotovoltaico tanto em termos de conversão e estabilidade a longo prazo são para os complexos polipiridínicos de rutênio e ósmio. Os primeiros sensibilizadores de alta eficiência foram os complexos de rutênio $Ru(dcbpyH_2)_2(NCS)_2$ (N3) e $Ru(dcbpy)_2(NCS)_2$ (N719) (Figura 3), reportados em 1993 por Graetzel e colaboradores[19-22]. N3 e N719 apresentaram eficiência global de conversão de energia de 10,0 % e 11,2 % respectivamente, ambos absorvendo luz visível numa larga região do espectro visível.

Figura 3 . Estrutura molecular dos sensibilizadores **N3**, **N719.**



N3 : R = CO_2H

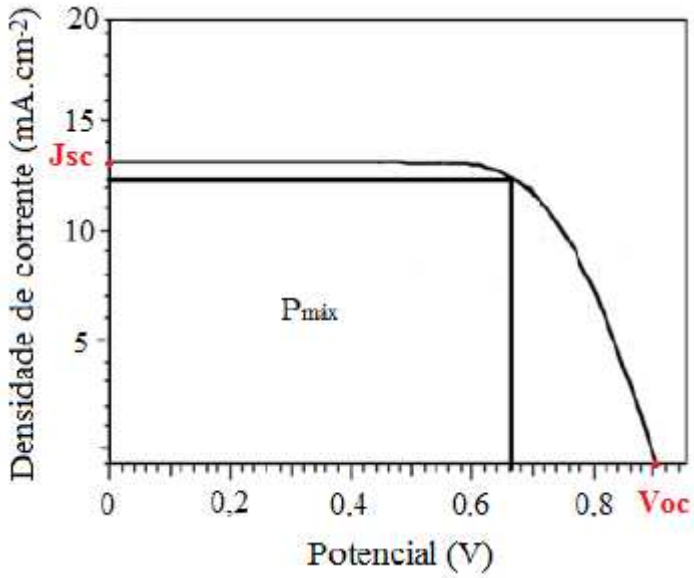
N719 : R = $CO_2^{\ominus}\ ^{\oplus}N(n\text{-}Bu)_4$

Fonte: VOUGIOUKALAKIS, G.C.; PHILIPPOPOULOS, A. I.; STERGIOPOULOS, T.; FALARAS, P. *Coord. Chem. Rev.* 255, 2602, **2011**.

A notável melhora na eficiência do N719 quando comparado com o N3, foi principalmente atribuída ao aumento na voltagem da célula fotovoltaica [2]. Desde então, uma grande variedade de sensibilizadores foram preparados, alcançando conversões de até 12,3%, sendo este valor ainda inferior aos valores de eficiência dos dispositivos convencionais a base de silício,arsênio e gálio, com valores de efficiencia entre 13 e 28% [2].

A eficiência global de conversão de energia (η) de uma CSSC pode ser calculada considerando o parâmetro fator de preenchimento (*ff*) que é a razão entre o potencial máximo (I_{max} x $V_{max,}$) e o produto da densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc})[1,30]. O fator de preenchimento pode ser obtido experimentalmente através de curva corrente *versus* potencial (Figura 4). As equações 5 e 6 expressam o fator de preenchimento e a eficiência global, respectivamente[1,30].

Figura 4. Curva corrente *versus* potencial característica de uma célula solar.



Fonte: Adaptado de GRÄTZEL, M. *J. Photochem. Photobiol.*,4,145, 2003.

$$ff = J_{max} \text{ x } V_{max}/J_{sc} \text{ x } V_{oc} \quad (5)$$

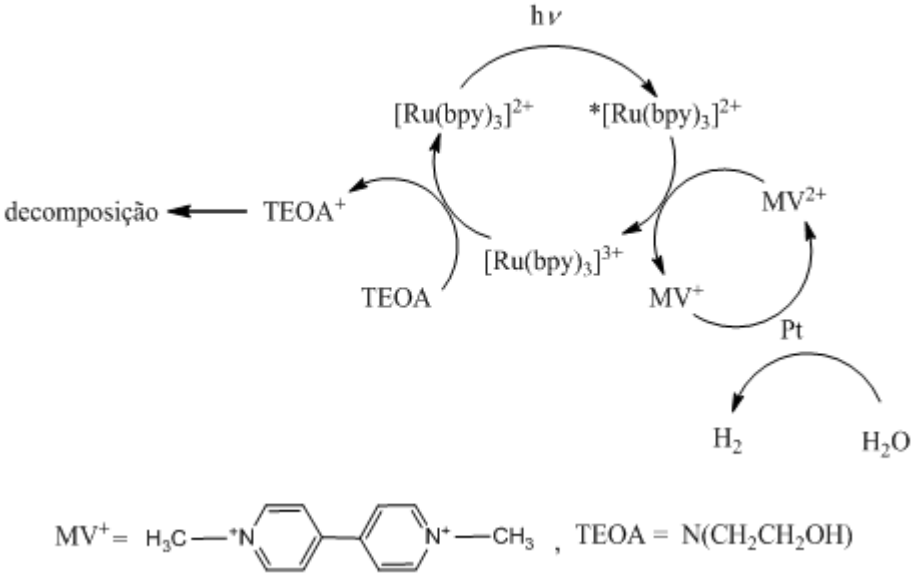
$$\eta = J_{sc} \text{ .} V_{oc} \text{ . } ff \text{ / Irr} \quad (6)$$

Onde Irr é a irradiância, o valor de potencia de luz solar emitida por área irradiada. Na maioria das condições seu valor é igual a 100 mW cm^{-2} juntamente com espectro de referência AM 1.5, que corresponde à radiação emitida pelo sol considerando a influência da atmosfera e a incidência de raios solares a 45° do horizonte[1,30].

1.2.2 Fotodissociação de água sensibilizada por complexos de rutênio.

Outra alternativa na busca de fontes renováveis de energia é a construção de dispositivos de fotossíntese artificial. Na fotossíntese natural, energia solar é convertida em energia química a partir de material orgânica complexa. Com a inspiração na natureza, a construção de um dispositivo fotossintético artificial tem sido o grande objetivo para os pesquisadores na resolução dos problemas de energia mundial [32,34,35]. A química redox exibida pelo complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e seus derivados tem promovido diversas investigações para uso desse complexo como fotosensibilizador nos processos de fotodissociação da água pela luz visível[32]. Avanços significativos têm sido reportados no desenvolvimento da catálise molecular para a oxidação da água utilizando complexos de rutênio mono, bi e multinuclear nos últimos cinco anos[32]. Uma ilustração de um sistema envolvendo a geração de H_2 está representado na Figura 5[33]. A absorção de luz pelo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ produz $*[Ru(bpy)_3]^{2+}$, o qual sofre supressão oxidativa pelo metilviológeno MV^{2+}.

Figura 5. Sistema para a redução fotoquímica da H_2O para H_2.

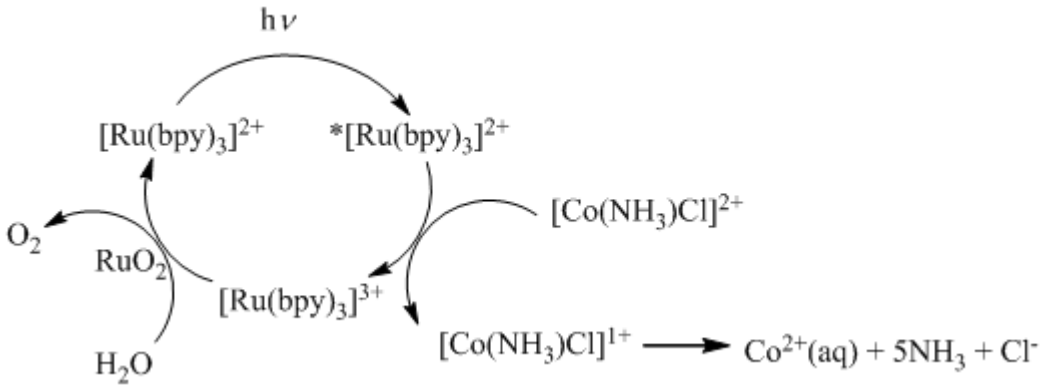


Fonte: Adaptado de KUTAL, C. *J.Chem..Educ.* 60,10,882,**1983.**

A rápida reação de retorno é evitada pela adição de um terceiro componente, um doador de elétrons, tal como a trietanolamina (TEOA),que é capaz de reduzir o $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Na presença de platina coloidal, outro produto, MV^+, reduz H_2O a H_2, sendo oxidada ao cátion original.

A produção de O_2 ocorre no sistema mostrado na Figura 6. Nesse caso, a supressão oxidativa do estado excitado $*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ por $[Co(NH_3)Cl]^{2+}$ gera o $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ e o $[Co(NH_3)Cl]^{1+}$. Essa última espécie decompõe-se rapidamente e irreversivelmente para o fraco redutor $Co^{2+}_{(aq)}$. O íon $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ é um oxidante forte o suficiente para oxidar H_2O a O_2 na presença de uma suspensão de RuO_2.

Figura 6. Sistema para a oxidação fotoquímica da H_2O para O_2.



Fonte: Adaptado de KUTAL, C. *J.Chem..Educ.* 60,10,882,**1983.**

1.2.3 Aplicação de fotossensibilização

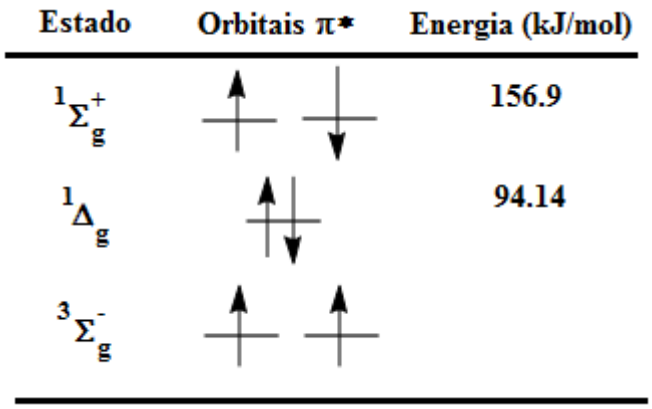
A Terapia Fotodinâmica (TFD) foi desenvolvida nas décadas passadas como um método alternativo ao tratamento tradicional de doenças cancerígenas e não cancerígenas[36]. Atualmente, um dos campos de pesquisa mais ativos dessa área é a terapia fotodinâmica de tumores[36-37]. Assim, a terapia fotodinâmica é um método emergente de tratamento de câncer de forma não invasiva, com a vantagem de se utilizar um composto fotoativo localizado especificamente nas células tumorais, deixando as células saudáveis ilesas. A menos que o paciente seja alérgico à droga em si, praticamente não há efeitos colaterais em células saudáveis visto que o composto atuará apenas nas células atingidas por luz de um faixa de comprimentos de onda (geralmente entre 620-850nm)[36].

O método usado em TFD baseia-se nas reações fotoquímicas entre luz, tecidos tumorais e um agente fotosensibilizador. Estes são na maioria das vezes porfirinas e a irradiação em determinados comprimento de onda leva a conversão fotoquímica do oxigênio molecular ($^3O_2$) a oxigênio singlete ($^1O_2$)[37]. Oxigênio singlete é o estado eletronicamente excitado do oxigênio molecular[36-39](Figura 7). A ativação do oxigênio molecular para o estado energético

com *spins* emparelhados (estado singleto) requer a superação da restrição por *spin*. O primeiro estado excitado, $^1\Delta_g$, tem dois elétrons com *spins* opostos no mesmo orbital has π*. O próximo estado singlete excitado, $^1\Sigma_g^+$, tem um elétron em cada orbital degenerado π* com spins opostos. Comparado ao estado fundamental, o estado $^1\Delta_g$ é extremamente reativo, oxida muitas funções orgânicas ricas em elétrons, como sulfetos, aminas e fenóis e com relação a outros estados eletronicamente, o estado $^1\Delta_g$ tem um longo tempo de meia-vida (da ordem de 1 μs em água) para reagir quimicamente[37]. Esse longo tempo de meia-vida torna a molécula excitada altamente relevante em ambiente biológico[37-39].

A geração de $^1O_2$ em meios biológicos pode ser feita por enzimas como as peroxidases e oxigenases bem como reação de peróxido de hidrogênio com hipoclorito ou peroxinitrito[40]. Tem sido mostrado que um dos papéis de geração de $^1O_2$ em sistemas biológicos pode estar implicado no mecanismo de defesa contra vírus e bactérias por células responsáveis pela fagocitose [41].

Figura 7. Distribuição eletrônica nos orbitais moleculares (π*) do oxigênio no estado excitado singlete ($^1\Sigma g^+$, $^1\Delta_g$) e no estado fundamental triplete ($^3\Sigma_g^-$).



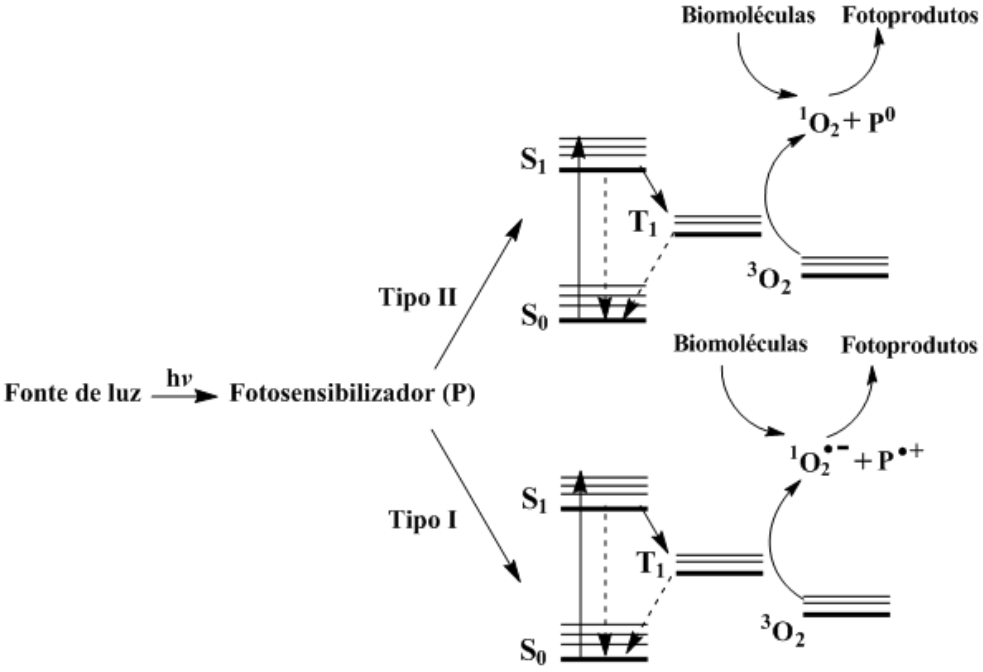
Fonte: Adaptado de DEROSA, M. C. & CRUTCHLEY, R. J. *Coord. Chem. Rev.* 234, 351, 2002.

O $^1O_2$ é considerado um agente citotóxico chave que danifica células via apoptose ou necrose. O estresse oxidativo causa dano a macromoléculas celulares tal como ácidos nucleicos, proteínas e lipídios[37]. Portanto, $^1O_2$ é capaz de reagir com moléculas de DNA, preferencialmente com guanina e pode formar vários produtos oriundos dessa reação[42]. Todas as quatro bases nitrogenadas são suceptíveis a dano oxidativo pelo $^1O_2$ devido ao seu baixo potencial redox, especialmente a guanina com o menor potencial redox de todas as bases nitrogenadas [43]. Esse fato explica o enorme número de danos que pode ser originado da oxidação da guanina[44]. Evidencias de diferentes laboratórios identificaram o 8-oxo-7,8-

dihidro-20-deoxiguanosina (8-oxodG) como um dos principais produtos da reação do $^1O_2$ com deoxinucleotídeos livres[45-48].

Os sensibilizadores desempenham um papel fundamental na excitação do oxigênio molecular para $^1O_2$. A função do sensibilizador se expressa na sua capacidade de absorção de luz (preferencialmente no espectro visível) e seus mecanismos de relaxação empregados para transferir energia para excitar a espécie $^3O_2$. O fenômeno de excitação do oxigênio molecular pode ser descrito como um processo físico-químico (Figura 8), onde o sensibilizador absorve um fóton de luz no estado fundamental sendo promovido para um estado excitado singlete de curto tempo de vida. Em seguida, pode ocorrer cruzamento intersistema e o estado de longa vida triplete pode ser acessado. O estado excitado triplete pode reagir diretamente com o substrato (S) produzindo um radical ou um íon radical do sensibilizador (P) e do substrato, esse tipo de sensibilizador é do tipo I. No entanto, no caso de sensibilizadores do tipo II, a molécula também pode transferir energia em excesso no estado excitado para o estado fundamental do oxigênio molecular ($^3O_2$), produzindo $^1O_2$, que por sua vez pode reagir com substratos para gerar produtos oxidados [37,38]. A maioria dos sensibilizadores possui alta eficiência quântica para a transição entre estados excitados singlete-triplete, tornando essa característica fundamental para um bom sensibilizador[49]. Maior parte dos sensibilizadores conhecidos usados em TFD é tipo II[37,38].

Figura 8. Processos físico-químicos relacionados a TFD.



Fonte: Adaptado de AGNEZ-LIMA, L. F. *et al. Mut. Res* 751, 15, 2012.

Quanto a natureza química, fotossensibilizadores são geralmente classificados como porfirínicos e não- porfirínicos. Esses compostos foram modificados através dos anos a fim de encontrar uma droga ideal[37]. Compostos a base de porfirina são frequentemente enquadrados como a primeira, segunda e terceira geração de sensibilizadores. O composto da primeira geração, hematoporfirina (Hp) foi isolado da hemoglobina em 1841. Infelizmente, esse primeiro fotossensibilizador demonstrou inúmeras limitações no qual levou a investigação de novos compostos de segunda e terceira geração[37]. Atualmente, a pesquisa na terceira geração de sensibilizadores está focada em moléculas transportadoras de fotossensibilizadores, visando alvos específicos, resultando o acumulo mínimo em células saudáveis[50].

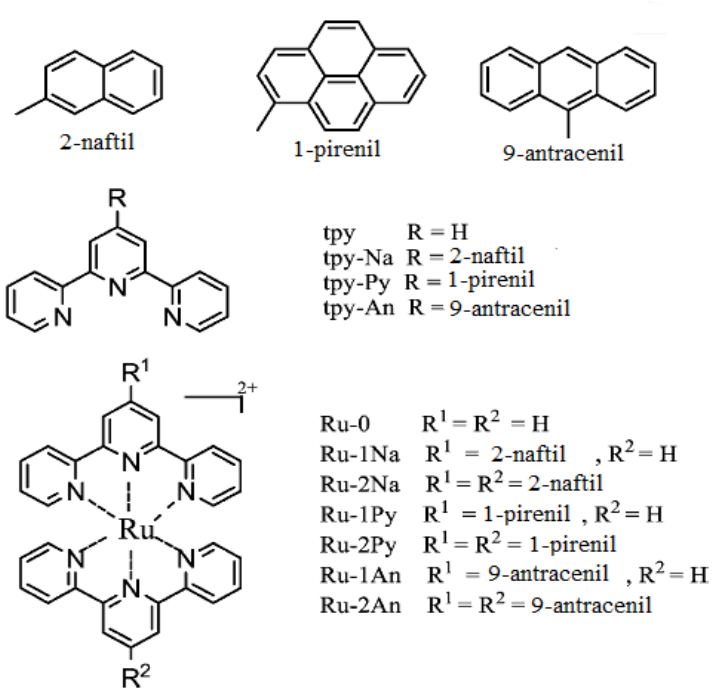
Além das boas propriedades fotofísicas, um fotossensibilizador ideal deve ser seletivo ao tecido alvo; ser seguro, ou seja, não apresente efeitos mutagênicos, carcinogênico ou alérgico; não deve ser tóxico em doses terapêuticas e não danificar células saudáveis[37]. Além disso, deve ser barato e fácil de sintetizar. Muitas drogas em TFD foram clinicamente aprovadas para o tratamento de muitas doenças[37]. Cada um dos atuais compostos comercialmente disponíveis possuem características especificas, mas nenhum deles é um agente ideal. A maioria deles possui caráter hidrofóbico e agregam-se facilmente em meio aquoso no qual pode afetar suas propriedades fotofísicas, químicas e biológicas.

Estudos de interação de DNA com complexos polipiridínicos de rutênio (II) tem sido o foco em muitos grupos de pesquisa em bioinorgânica [51-53]. Complexos polipiridínicos de rutênio possuem excelentes propriedades fotofísicas e redox, baixa toxicidade e maior eficácia frente a tumores primários. Todas essas características torna viável seu uso como drogas contra o câncer[53]. Na quebra de DNA fotoinduzida ativada por complexos polipiridínicos de rutênio (II), onde nenhuma reação química direta (tal como transferência de elétrons) ocorre entre complexo e DNA, a espécie $^1O_2$ é gerada através de transferência de energia do estado ^{3}MLCT dos complexos. Acredita-se que esse processo inicia a quebra da fita de DNA[54,55].

Portanto, a eficiência da clivagem fotoinduzida dos complexos de rutênio (II) geralmente depende da sua habilidade de gerar $^1O_2$ e da intensidade da interação (física ou química) com o DNA. Uma variedade de complexos de rutênio (II) tris(bidentados) por exemplo, trisbipiridil, trisfenantrolil e seus derivados, podem efetivamente fotoativar a clivagem de DNA devido ao longo tempo de vida dos seus estados ^{3}MLCT(na faixa de μs) [51,54,55]. Hui-Ying Ding e colaboradores[51] estudaram a capacidade de geração de oxigênio singlete de seis derivados de complexos terpiridínicos de rutênio(II)(Figura 9). O estudo avaliou o efeito dos substituintes aril (naftil, antracenil e pirenil) nos ligantes terpiridínicos,

sugerindo a promissora aplicação em processos envolvendo $^1O_2$,tal como fotoclivagem de DNA.

Figura 9. Estruturas químicas dos ligantes terpiridínicos aril substituídos e seus complexos de Ru(II).



Fonte: DING, H.-Y. *et al. J. Photochem. Photobiol., A* 177, 286,**2006**.

Neste trabalho, propõem-se explorar as propriedades espectroscópicas, fotofísicas e redox de complexos trisbipiridínicos de rutênio (II) com substituintes aril(grupo naftil ou antracenil) covalentemente ligado a um dos ligantes bipiridil; bem como avaliar a capacidade desses compostos na geração da espécie a $^1O_2$ e sua potencial aplicação em clivagem fotoinduzida de DNA.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho, propõem-se explorar as propriedades espectroscópicas, fotofísicas e redox de complexos trisbipiridínicos de rutênio (II) com substituintes aril (grupo naftil ou antracenil) covalentemente ligado a um dos ligantes bipiridil. Avaliar a capacidade desses compostos na geração da espécie a $^1O_2$ e sua potencial aplicação em clivagem fotoinduzida de DNA, bem como sensibilizadores em células solares.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Sintetizar os complexos do tipo $[Ru(dcbpy)_2L]^{2+}$, onde dcbpy = 4,4'- dicarboxi-2,2'-bipiridina e L é um ligante bipiridínico modificado com os corantes 2-aminoantraceno (2-ant) ou 2-aminonaftaleno (2-naf);

2. Caracterizar os complexos sintetizados por técnicas espectroscópicas de absorção eletrônica na região do UV-visível, na região do infravermelho, de emissão (estacionária e resolvida no tempo), de ressonância magnética nuclear de ^1H e por técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica);

3. Avaliar a capacidade de geração da espécie oxigênio singlete ($^1O_2$) e a potencial aplicação em fotoclivagem de DNA;

4. Aplicação dos compostos como sensibilizadores em células solares sensibilizadas por corante.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

3.1.1. Argônio

Nos experimentos em que foi necessária atmosfera livre de oxigênio, utilizou-se argônio de procedência White Martins. Este foi tratado para remover traços de oxigênio e água presentes no gás comercial em um sistema constituído de colunas contendo sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador BTS-R-11.9 (Fluka Chemika), mantidas a 60^{o}C para conservação da ativação do catalisador.

3.1.2. Solventes, Reagentes e Soluções

Os solventes orgânicos etanol (Synth), metanol (Synth), acetona (Synth), N,N-dimetilformamida – DMF (Synth), éter dietílico (Vetec) foram utilizados nas etapas sintéticas sem purificação prévia. Água deionizada foi utilizada nos procedimentos de síntese.

Os reagentes tricloreto de rutênio triidratado, 2-aminonaftaleno e 2-aminoatraceno de procedência Aldrich, foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se como eletrólito suporte uma solução 0,1 mol.L^{-1} de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) em acetonitrila grau HPLC, de procedência Tedia.

3.2. Equipamentos e técnicas experimentais

3.2.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-visível

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível em solução foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453 com arranjo de diodos, acoplado a um computador. As amostras foram analisadas em solução utilizando célula de quartzo retangular de caminho óptico de 1,0 cm.

3.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos compostos foram obtidos a partir de amostras dispersas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), utilizando um

Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR da ABB Bomem FTLA 2000-102, com janela espectral variando entre 4000 e 400cm^{-1}.

3.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e COSY foram obtidos em um espectrômetro AVANCE DPX 300 Bruker, a 300 MHz, utilizando solventes deuterados.

3.2.4. Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas dos complexos sintetizados foram realizadas utilizando-se um sistema eletroquímico potenciostato/galvanostato BAS Epsilon E2 818 à temperatura ambiente, utilizando uma célula convencional de três eletrodos. As medidas eletroquímicas envolvidas na caracterização do composto *cis*-$[Ru(dcbpy)_2Cl_2]$ foram realizadas utilizando eletrodos de carbono vítreo, platina e Ag/AgCl como eletrodo de trabalho, auxiliar e referência, respectivamente. Uma solução aquosa de NaTFA 0,1$mol.L^{-1}$ com pH 3,0 foi utilizada como eletrólito suporte.

As medidas eletroquímicas para os compostos $[Ru(bpy)_2mbpy\text{-}naf](BF_4)_2$ e $[Ru(bpy)_2mbpy\text{-}ant](BF_4)_2$ foram realizadas em solução de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) 0,1$mol.L^{-1}$ em acetonitrila , utilizando eletrodos de carbono vítreo, platina e Ag/AgCl imerso em solução contendo o eletrólito utilizado como eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, respectivamente. Utilizou-se ferroceno como padrão interno, admitindo que o par redox $Fc^{+/0}$ apresenta $E_{1/2}$ = 0,450 V *vs* Ag/AgCl.

3.2.5. Espectroscopia de emissão

Os experimentos de espectroscopia de emissão estacionária e resolvida no tempo foram realizados utilizando Fluorímetro Estacionário QM-40 (PTI) e Fluorímetro Resolvido no Tempo TM-20 (PTI), respectivamente.

3.2.5.1. Rendimento Quântico de emissão

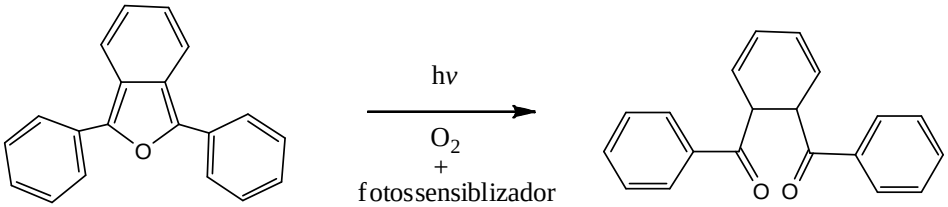
A equação 7 foi utilizada para a determinação do rendimento quântico de emissão.

$$\Phi_{amostra} = (I_a/I_p)(Abs^p{}_{\lambda exc}/ Abs^a{}_{\lambda exc})\ \Phi_p \quad (7)$$

onde I_a e I_p são as áreas dos espectros corrigidos de emissão da amostra e do padrão obtidos nas mesmas condições experimentais, Abs são as absorbâncias das soluções no mesmo comprimento de excitação e Φ_p é o rendimento quântico do padrão, no caso, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Φ (MeOH) = 0,045 e Φ (H_2O) = 0,042).

3.2.5.2. Rendimento Quântico de geração de $^1O_2$

Para determinar o rendimento quântico de geração de $^1O_2$ pelos complexos de rutênio (II) foi adotada a reação da espécie de $^1O_2$ com o 1,3 difenilisobenzofurano (DPBF) [51]. A reação se dá na presença de luz e ocorre como descrito na equação (8):



(8)

Neste experimento, 2 mL das soluções dos complexos de rutênio (20μM) em metanol contendo 20 μM de DPBF foram adicionados em uma cubeta de quartzo. A irradiação das amostras foram efetuadas com fluorímetro estacionário QM-40. O consumo de DPBF foi monitorado pela diminuição da intensidade da sua banda fluorescente no máximo de emissão (λ_{exc} =405 nm, $^{em}\lambda_{máx}$=475 nm) em diferentes tempos de irradiação. O complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ foi usado como padrão, cujo valor de rendimento quântico de geração de $^1O_2$ é igual $^p\Phi_\Delta$= 0,81 em solução de metanol saturada de ar[56,57].O valor de rendimento quântico de geração da espécie $^1O_2$ ($^a\Phi_\Delta$) para os complexos foi determinado a partir da equação (9)[51]:

$$k^a/k^p = {}^a\Phi_\Delta / {}^p\Phi_\Delta \qquad (9)$$

onde k^a e k^p são os coeficientes angulares das curvas cinéticas $I_t - I_0 / I_t$ vs tempo de irradiação da amostra e do complexo padrão .

3.3. Síntese dos compostos orgânicos

3.3.1. Síntese do composto 4′-metil-2,2′-bipiridina-4-ácido carboxílico (mbpy-OH).

Esse composto foi preparado pelo método descrito por McCafferty e colaboradores[58].

3.3.2. Síntese do composto 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbpy)

Esse composto foi preparado pela metodologia descrita na literatura[58].

3.3.3 Síntese dos ligantes 4’ metil –*N*- (naftalen-2-il)-[2,2’bipiridina]-4-carboxamida (mbpy-naf) e 4’ metil -*N*-(antracen-2-il) -[2,2’bipiridina]-4-carboxamida (mbpy-ant)

O seguinte procedimento experimental foi realizado na síntese dos ligantes mbpy-naph e mbpy-anth: Dissolveu-se 100 mg (0,471 mmol) de 4′-Metil-2,2′-bipiridina-4-ácido carboxílico e 87 μL (0,619 mmol) de N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC) em 1 mL de DMF sob agitação**.** Após 10 minutos foi adicionado a mistura reacional 63,1mg (0,466 mmol) de 1-hidróxi-benzotriazol. Em seguida, adicionou-se 1 mmol do corante orgânico (2-aminonaftaleno ou 2-aminoantraceno) e 20 μL (0,181 mmol) de *N*-metil morfolina. A reação se processou durante toda a noite a temperatura ambiente. Após esse período, a solução resultante foi filtrada e rotoevaporada a fim de concentrá-la. Os sólidos foram obtidos através da precipitação com etanol e éter etílico, recristalizados e lavados com acetona. Rendimento: 46% (mbpy-naf) e 77% (mbpy-ant).

3.4. Síntese dos complexos

3.4.1. Síntese do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)$_2$Cl$_2$]

Solubilizou-se 304,7 mg (1,16 mmol) de $RuCl_3.3H_2O$ juntamente com 568,6 mg (2,32 mmol) de 2 2'-bipiridina-4 4'-ácido carboxílico e 346,6 mg de LiCl (8,17 mmol) em 50 mL de DMF. Manteve-se a mistura sob refluxo e agitação por 8 horas. Logo após este período um precipitado preto foi recolhido por filtração lavado com acetona gelada e seco a vácuo. Rendimento: 85%

3.4.2. Síntese dos complexos [Ru(dcbpy)$_2$mbpy-naf]$^{2+}$, [Ru(dcbpy)$_2$mbpyOH]$^{2+}$ e [Ru(dcbpy)$_2$mbpy-ant]$^{2+}$

Em um balão de 100 mL dissolveu-se 100 mg de [Ru(dcbpy)$_2$Cl$_2$] com o ligante mbpy-L (onde L = naf, ant ou OH) em relação estequiométrica complexo precursor/ligante (1:1,5) em 30 mL de uma solução água/etanol (1:1). Manteve-se a reação sob refluxo e agitação por 8 horas. Ao final desse período, concentrou-se a solução por rotoevaporação para uma posterior purificação do complexo em coluna de exclusão Sephadex LH-20 (tamanho das partículas entre 25-100 μm), usando metanol como fase móvel. As frações resultantes foram analisadas por espectroscopia de absorção eletrônica, sendo aquelas com espectros semelhantes concentradas a quase secura. Posteriormente adicionou-se gotas de HBF_4 seguido

por etanol e éter etílico. Logo após o precipitado foi recolhido por filtração, lavado com acetona e seco a vácuo. Rendimento: 2 % ($Ru(dcbpy)_2$mbpy-naf) e 1,5 % ($Ru(dcbpy)_2$mbpy-ant)

3.5. Montagem das células solares sensibilizadas por corantes

O preparo dos constituintes das CSSC's e sua montagem foram realizados no Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

3.5.1. Fotoanodo

Os filmes semicondutores de TiO_2 foram preparados através da técnica de *painting*, que consiste no espalhamento de uma pasta contendo precursores de TiO_2 na superfície do vidro condutor com o auxílio de uma espátula, seguido de tratamento térmico a 450^oC por 10 minutos. Utilizou-se vidro condutor FTP TEC15 de procedência Pilkington.

Para a obtenção dos fotoanodos sensibilizados por corante, os vidros condutores recobertos com filmes de TiO_2 foram imersos por 90 minutos em soluções metanólicas contendo os complexos $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}naf)]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}ant)]^{2+}$ a $1x10^{-3}$ mol L^{-1}. Após este período, os fotoanodos foram removidos da solução, lavados com metanol e secos por meio de secador térmico. Testes fotovoltaicos nas mesmas condições experimentais foram realizados com o composto N3 (procedência SKM), com o objetivo de comparar os resultados obtidos.

3.5.2. Contraeletrodo

Utilizou-se como contraeletrodo um vidro condutor FTO TEC 15 procedências Pilkington, recoberto com filme fino de platina.

3.5.3. Mediador eletroquímico

Utilizou-se uma solução contendo iodeto de lítio (LiI, Aldrich), iodo (Merck) e piridina (Aldrich) em uma mistura de acetonitrila e N-metil-2-oxazolidinona 9:1, de tal forma que as concentrações de LiI, iodo e piridina fossem, respectivamente, iguais a 0,5 mol L^{-1}, 0,05 mol L^{-1} e 0,5 mol L^{-1}.

3.5.4. Montagem das células

As células foram montadas em um arranjo do tipo sanduíche. O fotoanodo sensibilizado por corante e o contraeletrodo foram postos em contato e, entre eles, adicionou-se uma pequena quatidade do mediador eletroquímico. Em seguida, as CSSC's foram seladas com material adesivo.

3.5.5. Medidas fotovoltaicas

As curvas de corrente *versus* potencial das CSSC's montadas foram obtidas por meio de um Simulador Solar Oriel, utilizando condições A.M. 1,5 e com potência de 100 mW cm^{-2}.

3.6 Eletroforese em géis de agarose

A análise de clivagem de DNA de plasmídeo (pBR322) pelos complexos foi examinada por eletroforese em gel agarose usando célula horizontal de eletroforese Bio-Rad Mini-Sub Cell GT . Um volume de 2,2 μL de solução 100 μM de cada complexo foi adicionado a 41,8μL da pré-mistura contendo tampão Tris-HCl (50μM), DNA e água. As amostras foram irradiadas em reator fotoquímico com 2 lâmpadas de 350 nm. Em seguida, 12 μL das amostras foram injetadas no gel de agarose para a corrida com tempo de duração de 1 hora. O potencial aplicado na cuba de eletroforese foi de 70 V , os valores de corrente oscilavam entre 51 e 55 mA.

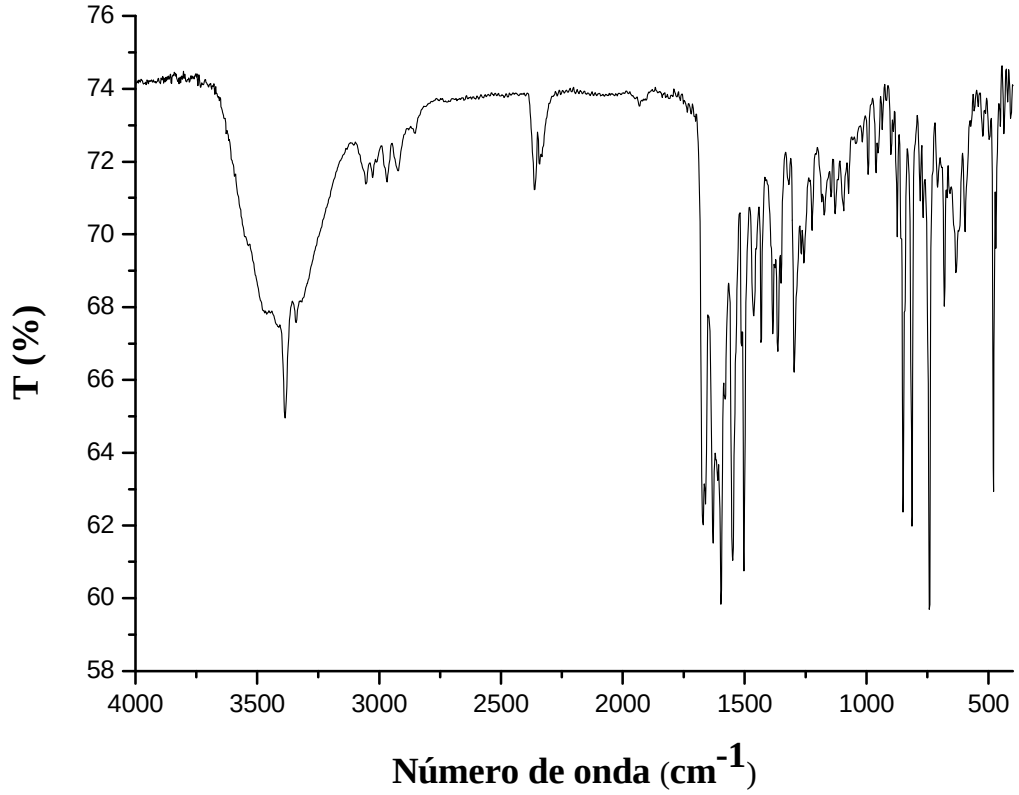
4. Resultados e discussão

4.1.Caracterização dos compostos orgânicos

4.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O espectro vibracional (Figura 10) na região do infravermelho do ligante mbpy-naf apresentou bandas associadas aos grupos funcionais presentes na molécula.

Figura 10. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante mbpy-naf em pastilha de KBr



Fonte: O autor

Para o grupo amida as seguintes bandas foram observadas: absorções em 3381 e 1670 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos das ligações N-H e C=O [18,58-62], respectivamente. E, em 1550 cm^{-1}, a banda relativa a deformação angular atribuída ao N-H de amida secundária [58-61]. A banda em 2922 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C-H do grupo metila[59,61]. As bandas para os anéis aromáticos do grupo naftil observadas foram: em 3055 e 1630 cm^{-1} [59-61], estiramentos relacionados ao C-H e a C=C, e em 813 e 744 cm^{-1} [27] verifica-se as bandas de deformação angular das ligações C-H do anel aromático. Os estiramentos das ligações C=C e C=N associados aos anéis piridínicos encontram-se em 1595 e 1295 cm^{-1}, respectivamente [58-60]. O deslocamento do grupo carboxílico relativo a amida, em 1670 cm^{-1}, em relação ao ácido carboxílico em 1707cm^{-1} do composto de partida 2,2'-bipiridina-4,4'-ácido carboxílico[58],indicam a formação do composto desejado (mbpy-naf). A Tabela 1 mostra as principais bandas observadas e as tentativas de atribuição.

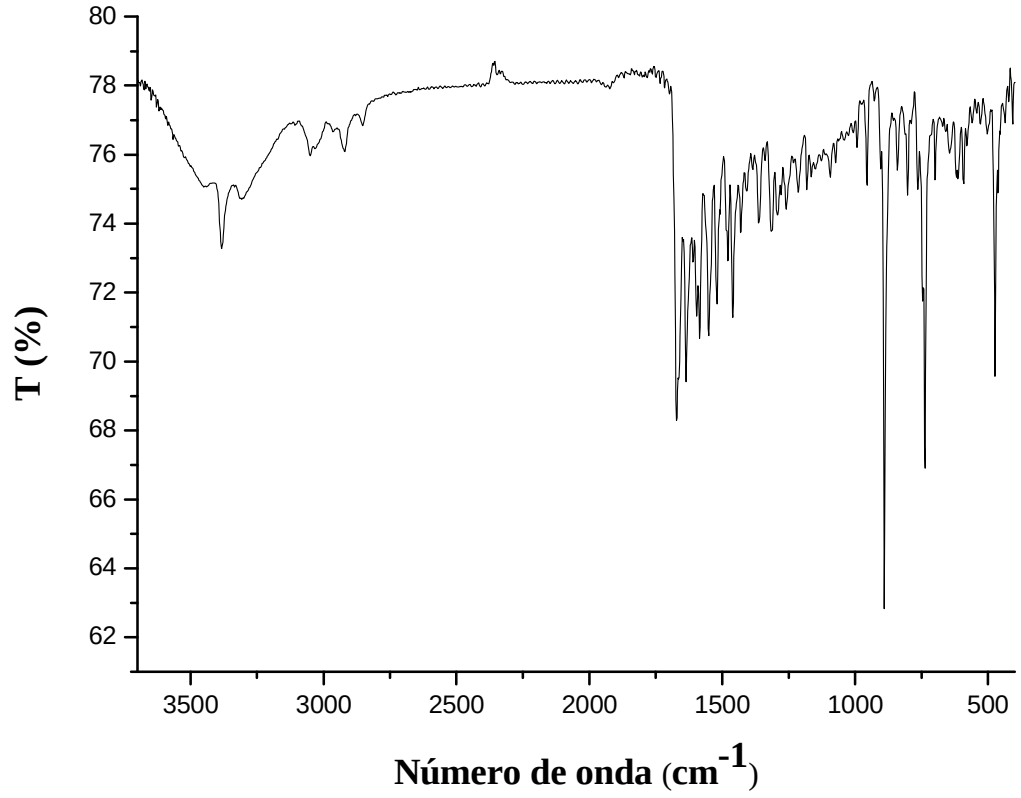
Tabela 1- Dados de infravermelho dos ligantes sintetizados.

Número de onda (cm^{-1})			Tentativa de atribuição
mbpy-OH	**mbpy-naf**	**mbpy-ant**	
3442	-	-	ν(O-H)
-	3381	3384	ν (N-H)
-	3055	3050	ν (C-H) do corante[a]
2921	2922	2919	ν (C-H) do grupo metila
1707	-	-	ν (C=O) de ácido carboxílico
-	1670	1672	ν (C=O) de amida
1600	1595	1597	ν (C=C) do anel piridínico
-	1630	1635	ν (C=C) do corante[a]
-	1550	1550	δ (N-H)
1382	-	-	ν_s (COO^-) de ácido carboxílico
1291	1295	1292	ν (C-N)
-	813, 744	891,735	δ (C-H) do corante[a]

ν_s = estiramento simétrico; δ = deformação angular; *a*= refere-se ao grupo aromático naftil ou antracil presente nos ligantes sintetizados.

O espectro vibracional do ligante mbpy-ant (Figura 11) é análogo ao espectro do composto mbpy-naf, visto a semelhança estrutural entre ambos.

Figura 11. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante mbpy-ant em pastilha de KBr.



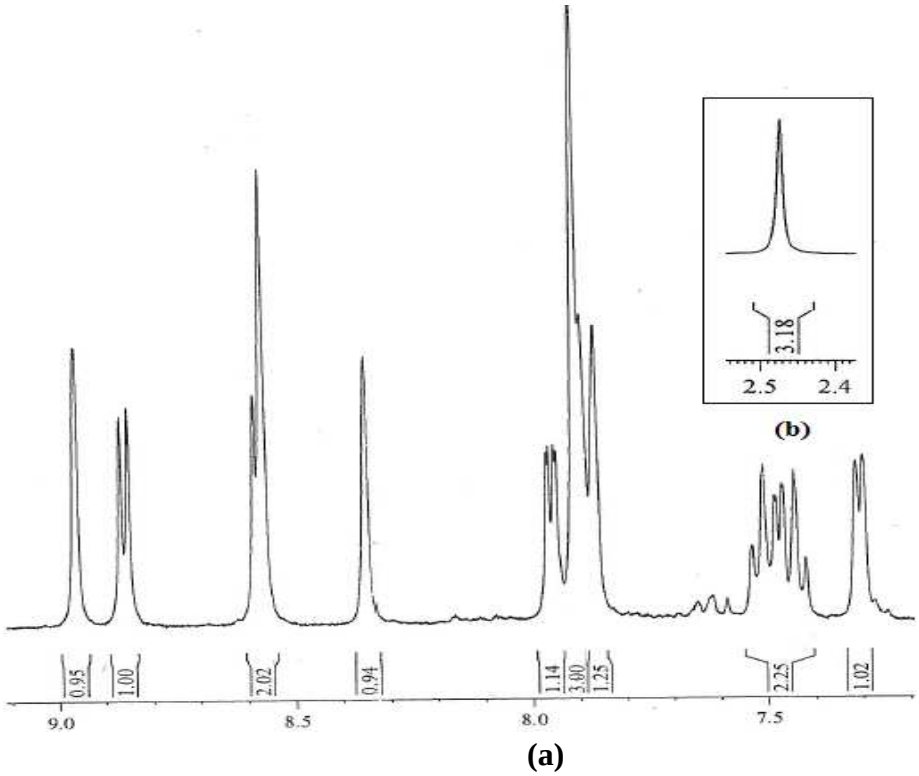
Fonte: O autor

As bandas relativas ao estiramento e a deformação angular da ligação N-H de amida secundária foram observadas em 3384 e 1550 cm^{-1}, respectivamente [18,58-62]. Analogamente ao mbpy-naf, a absorção em 1672 cm^{-1}, também foi atribuída ao estiramento C=O do grupo amida, sendo um forte indicativo da obtenção do composto. A banda em 2919 cm^{-1} é referente ao estiramento C-H do grupo metila[58,61]. Em 1597 e 1292 cm^{-1}, observam-se, respectivamente, os estiramentos das ligações C=C e C=N associados aos anéis piridínicos [59-62]. O estiramento C-H e C=C do grupo aromático antracil foram observados em 3050 e 1635 cm^{-1}, respectivamente[58-61]. As bandas em 891 e 735 cm^{-1} foram atribuídas a deformação angular das ligações C-H do corante antraceno[61]. As principais bandas observadas para o composto mbpy-ant e suas tentativas de atribuição estão listados na Tabela 1.

4.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H

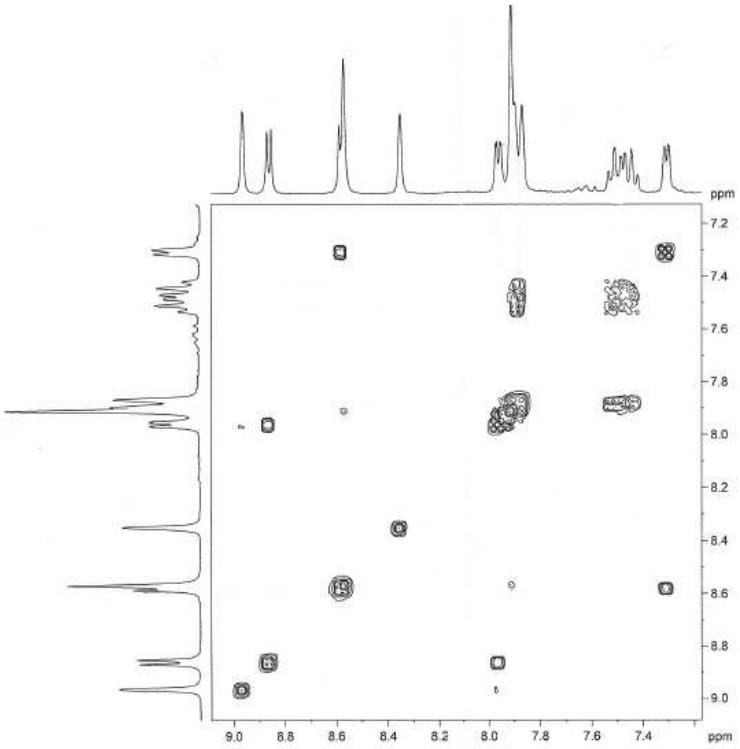
O espectro de RMN de ^{1}H em acetona deuterada para o ligante mbpy-naf e o espectro COSY são apresentados nas Figuras 12 e 13, respectivamente. A Figura 14 apresenta as numerações dos hidrogênios para os compostos precursores e para o ligante mbpy-naf.

Figura 12. Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H para o ligante mbpy-naf em acetona deuterada(a); sinal do hidrogênio do grupo metila (b)



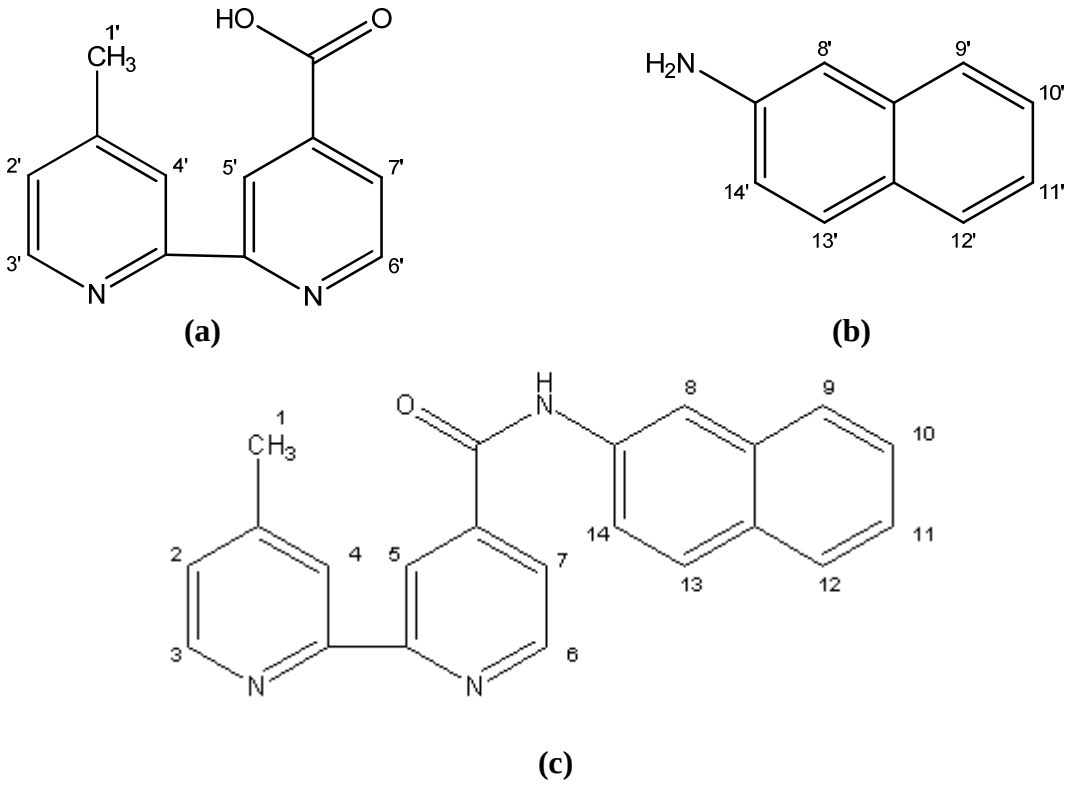
Fonte: O autor

Figura 13. Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H bidimensional COSY para o ligante mbpy-naf em acetona deuterada.



Fonte: O autor

Figura 14. Numeração dos átomos de hidrogênio dos compostos: mbpy-OH (a); 2-aminonaftaleno (b); mbpy-naf (c).



Fonte: O autor

A Figura 12 ilustra o espectro de RMN de ^{1}H para o ligante mbpy-naf. O sinal de hidrogênio ligado a carbono sp^3 referente ao grupo metila apresenta sinal em 2,47 ppm (Figura 12b). Os dubletos correlacionados em 7,30 e 8,59 ppm foram atribuídos aos hidrogênios 2 e 3, respectivamente.Os dubletos em torno de 8,86 e 7,94 ppm foram atribuídos aos hidrogênios 6 e 7, respectivamente, os quais correlacionam-se como mostrado no espectro de COSY. Os singletos em 8,96 e 8,35 ppm, são relativos aos hidrogênios 5 e 4. Os dois tripletos em 7,42 e 7,51 ppm correlacionados foram atribuídos aos hidrogênios 11 e 10, respectivamente. O dubleto em 7,87 ppm também correlaciona-se com o hidrogênio 11, portanto, pode-se atribuir esse sinal ao hidrogênio 12. Do mesmo modo, pode-se atribuir o sinal em torno de 7,86 ppm ao hidrogênio 9, uma vez que o espectro de COSY apresenta uma correlação deste com o hidrogênio 10. O dubleto referente ao hidrogênio 14 foi observado em 7,90 ppm e há uma correlação do mesmo com um dubleto em 8,55 ppm atribuído ao hidrogênio 8 e com o hidrogênio 13 em 7,90 ppm. É importante ressaltar que os sinais de próton do ligante sintetizado são próximos dos valores encontrados na literatura[62,63]. A Tabela

2 resume todos os valores de deslocamentos químicos para o ligante bpy-naf e os compostos de partida mbpy-OH e 2-aminonaftaleno(2-naf) para comparação.

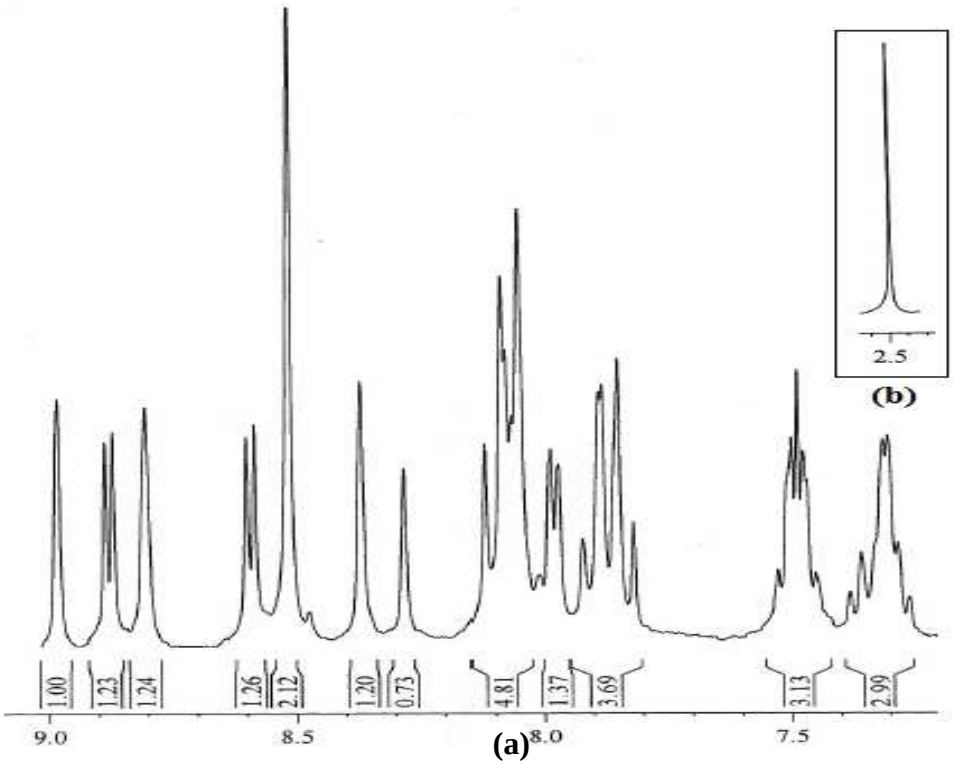
Tabela 2. Deslocamentos químicos de ^{1}H RMN e atribuições para o ligante mbpy-naf em acetona deuterada.

Numeração dos hidrogênios			**δ^{1}H (ppm)**		
			mbpy-OH	**2-naf**	**mbpy-naf**
1’	-	1	2,42	-	2,47
2’	-	2	7,32	-	7,30
3’	-	3	8,57	-	8,59
4’	-	4	8,25	-	8,34
5’	-	5	8,81	-	8,96
6’	-	6	8,83	-	8,86
7’	-	7	7,85	-	7,94
-	8’	8	-	6,81	8,55
-	9’	9	-	7,47	7,86
-	10’	10	-	7,26	7,51
-	11’	11	-	7,07	7,42
-	12’	12	-	7,61	7,87
-	13’	13	-	7,56	7,90
-	14’	14	-	6,95	7,90

Os resultados obtidos através da espectroscopia de RMN de ^{1}H confirmam a obtenção do ligante mbpy-naph de acordo com a estrutura proposta (Figura 14 c).

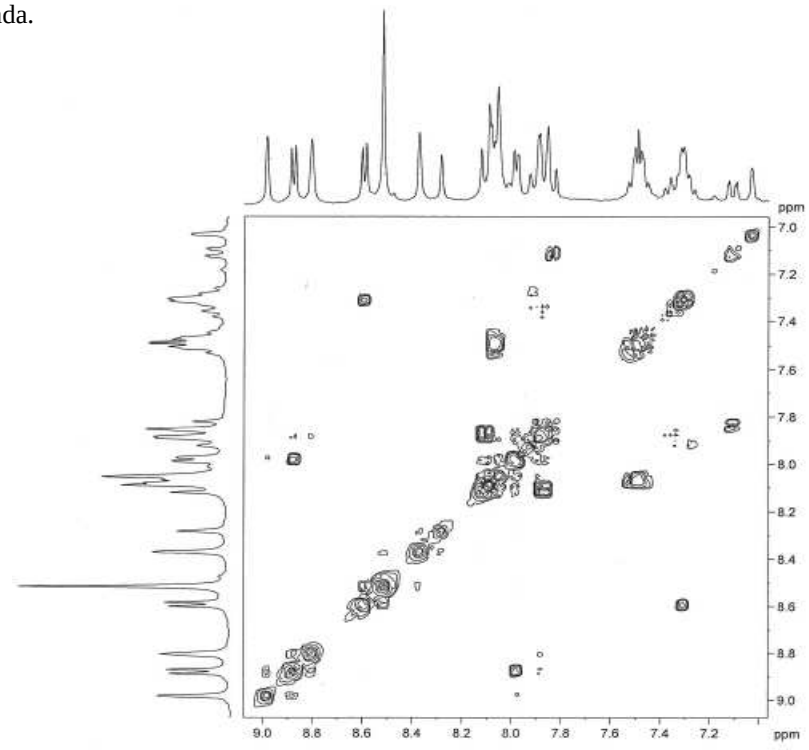
O espectro de RMN de ^{1}H em acetona deuterada para o ligante mbpy-ant e o espectro COSY são apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente. A Figura 17 apresenta a numeração dos hidrogênios para a molécula.

Figura 15. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H para o ligante mbpy-ant em acetona deuterada (a); sinal do hidrogênio do grupo metila (b).



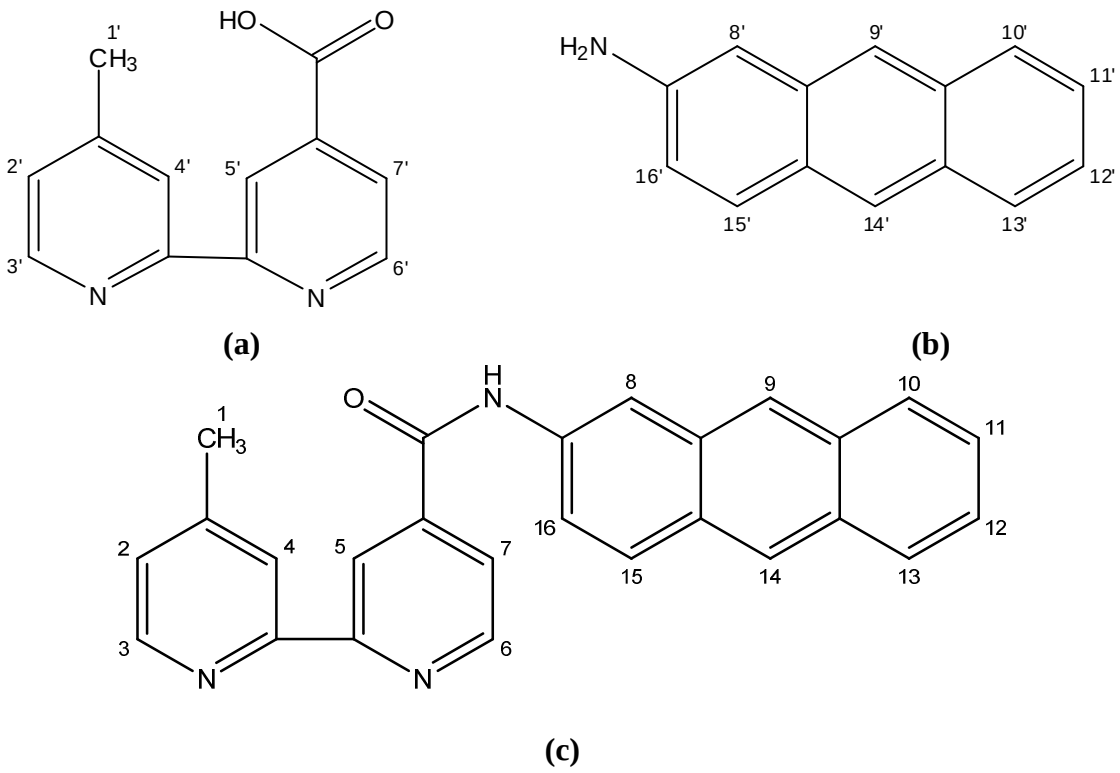
Fonte: O autor

Figura 16. Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H bidimensional COSY para o ligante mbpy-ant em acetona deuterada.



Fonte: O autor

Figura 17. Numeração dos átomos de hidrogênio dos compostos: mbpy-OH (a); 2-aminoantraceno (b); mbpy-ant (c).



Fonte: O autor

A Figura 15 ilustra o espectro de ^{1}H para o ligante mbpy-naf. O sinal de hidrogênio ligado a carbono sp^3 referente ao grupo metila apresenta sinal em 2,50 ppm (Figura 15 b). Os dubletos correlacionados (Figura 16) referentes aos hidrogênios 2 e 3 estão em 7,30 e 8,58 ppm, respectivamente. Os singletos dos hidrogênios 4 e 5 apareceram em 8,28 e 8,97 ppm. Os dois hidrogênios correlacionados 6 e 7 apresentaram sinais em 8,87 e 7,96 ppm respectivamente. Os dois tripletos dos hidrogênios 11 e 12 apresentaram sinais na mesma região em aproximadamente 7,47 ppm. Os dubletos em 8,03 ppm também correlacionam-se com os hidrogênio 11 e 12, portanto pode-se atribuir esses sinais aos hidrogênios 10 e 13. O dubleto de dubleto referente ao hidrogênio 16 aparece em 7,86 ppm e há uma correlação deste com um dubleto em 8,10 ppm atribuído ao hidrogênio 15. Os singletos referentes aos hidrogênios 8, 9 e 14 apareceram em 8,80, 8,36 e 8,51 ppm, respectivamente. Os valores de deslocamento químico obtidos nesse estudo estão na mesma faixa dos valores encontrados na literatura [62,63]. A Tabela 3 resume todos os valores de deslocamentos químicos para o ligante bpy-ant e os compostos de partida mbpy-OH e 2-aminoantraceno(2-ant) para comparação.

Tabela 3. Deslocamentos químicos de ^{1}H RMN e atribuições para o ligante mbpy-ant em acetona deuterada.

Numeração dos hidrogênios			δ^{1}H (ppm)		
			mbpy-OH	**2-ant**	**mbpy-ant**
1’	-	1	2,42	-	2,50
2’	-	2	7,32	-	7,30
3’	-	3	8,57	-	8,58
4’	-	4	8,25	-	8,28
5’	-	5	8,81	-	8,97
6’	-	6	8,83	-	8,87
7’	-	7	7,85	-	7,96
-	8’	8	-	6,88	8,80
-	9’	9	-	7,99	8,36
-	10’	10	-	7,89	8,03
-	11’	11	-	7,27	7,47
-	12’	12	-	7,34	7,47
-	13’	13	-	7,84	8,03
-	14’	14	-	8,25	8,51
-	15’	15	-	7,78	8,10
-	16’	16	-	7,03	7,86

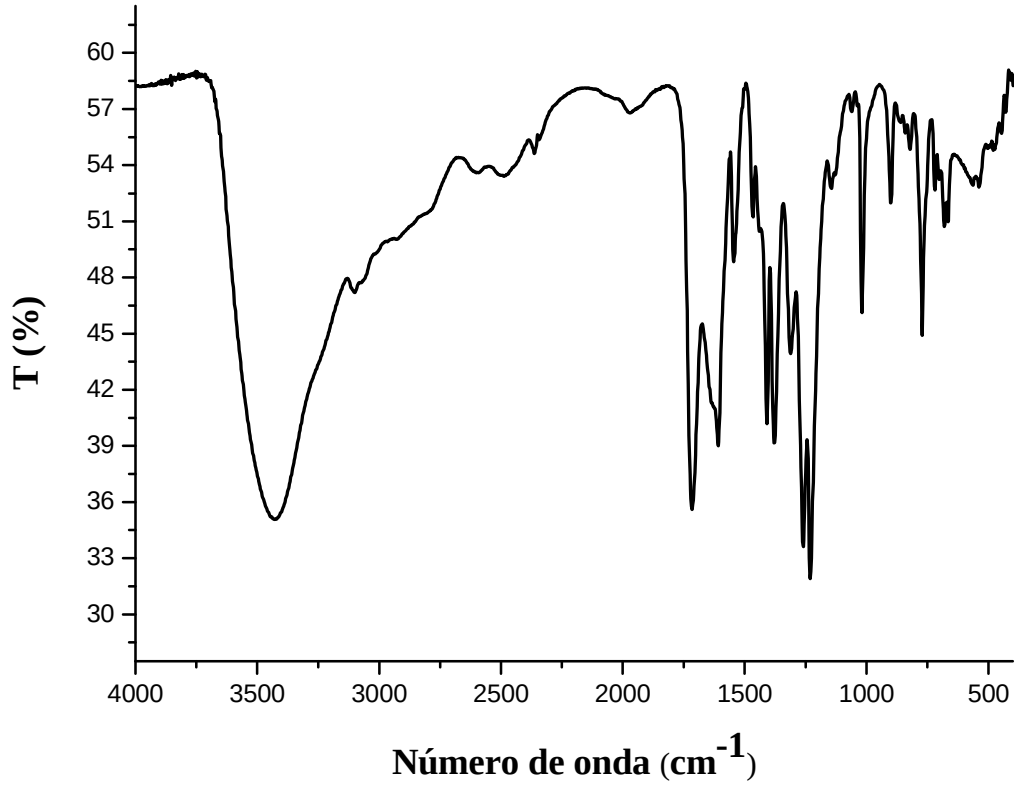
Os resultados obtidos através da espectroscopia de RMN de ^{1}H demonstram que os sinais de deslocamento para o ligante mbpy-ant apresentam valores próximos dos sinais do composto mbpy-naf, uma vez que os mesmos apresentam semelhança estrutural. Os dados de RMN de ^{1}H também confirmam a obtenção do ligante mbpy-ant de acordo com a estrutura proposta (Figura 17 c).

5. Caracterização dos complexos

5.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

O complexo *cis*-[Ru(dcbpy)$_2$Cl$_2$] é o precursor dos sensibilizadores que serão sintetizados e sua caracterização será discutida para estudos comparativos. O espectro de IV do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)$_2$Cl$_2$] em pastilha de KBr ilustrado na Figura 18 apresenta uma banda larga em 3435 cm^{-1}, relativa ao estiramento O-H do grupo carboxila [60,64].

Figura 18. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)$_2$Cl$_2$] em pastilha de KBr.

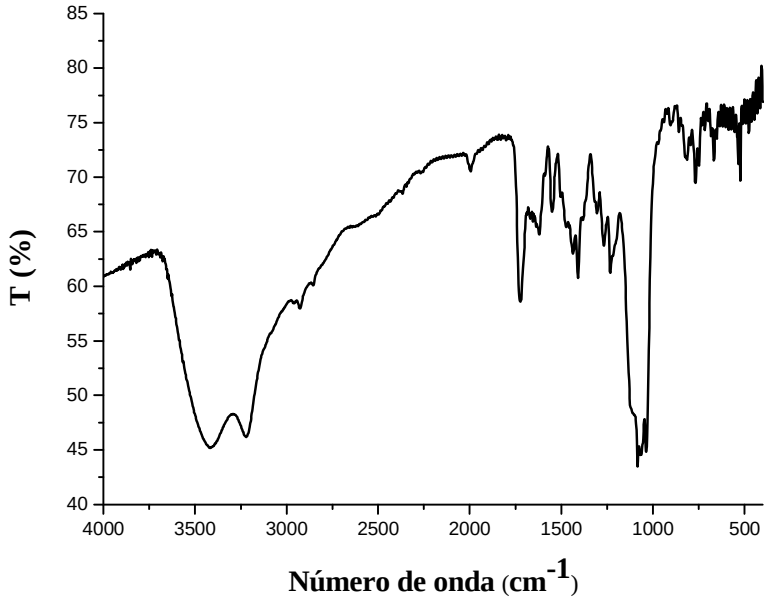


Fonte: O autor

As bandas em 1713 e 1376 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento C=O do grupo carboxílico e ao estiramento simétrico do grupo (COO$^-$), respectivamente [60,64]. Estas bandas evidenciam a presença dos grupos carboxílicos no ligante bipiridina. Em 3103 e 771 cm^{-1} observa-se as bandas relativas ao estiramento C—H e sua deformação fora do plano, respectivamente [60,64]. As bandas em 1468 e 1410 cm^{-1} são relativas aos estiramentos simétricos C=C e C=N dos anéis piridínicos, respectivamente [60,64].

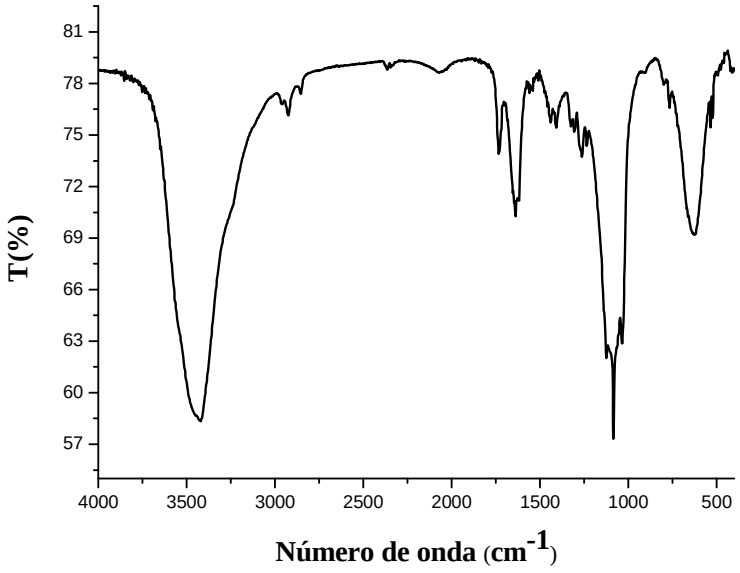
O espectro vibracional na região do infravermelho dos complexos [Ru(dcbpy)$_2$mbpy-naf]$^{2+}$ e [Ru(dcbpy)$_2$mbpy-ant]$^{2+}$ estão representados na Figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf](BF_4)_2$ em pastilha de KBr.



Fonte: O autor

Figura 20. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]$ $(BF_4)_2$ em pastilha de KBr.



Fonte: O autor

Para os grupos carboxílicos presentes nos ligantes bipiridínicos pode-se observar uma banda larga em torno de 3420 cm^{-1} atribuído ao estiramento O-H e uma intensa banda em torno de 1725 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=O e ao seu estiramento simétrico em 1380 cm^{-1} [60,64]. Com relação ao grupo amida, nota-se a presença do estiramento da ligação N-H em 3220 cm^{-1} para o complexo com o ligante mbpy-naf e a mesma encontra-se encoberta pela larga banda do grupo O-H para o complexo com mbpy-ant. O estiramento C=O de amida

foi observado em 1670 e 1640 cm^{-1}, para os complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$, respectivamente [18,58,62]. A banda em 1477 e 1440 cm^{-1} para oscomplexos contendo mbpy-naf e mbpy-ant, respectivamente, é referente ao estiramento das ligações dos anéis piridínicos C=C [60, 61,64]. O estiramento da ligação C=N do anel aromático [60, 61,64] e do C-H do grupo metila encontram-se em torno de 1410 e 2925 cm^{-1}, respectivamente. Observou-se também a presença de estiramentos C=C e C-H de aromáticos em torno de 1620 e 2960 cm^{-1}, respectivamente, relativos aos sistemas aromáticos naftil e antracil. As deformações angulares C-H foram observadas em 815 e 747 cm^{-1} para o naf e em 798 e 765 cm^{-1} para o ant [61]. O sinal intenso em 1081 cm^{-1} foi atribuído a deformação angular do contra-íon BF_4^- [65]. Os dados de espectroscopia vibracional apontam a coordenação dos ligantes mbpy-naf e mbpy-ant. A Tabela 4 resume as principais bandas e suas respectivas tentativas de atribuição.

Tabela 4. Dados de infravermelho dos complexos sintetizados.

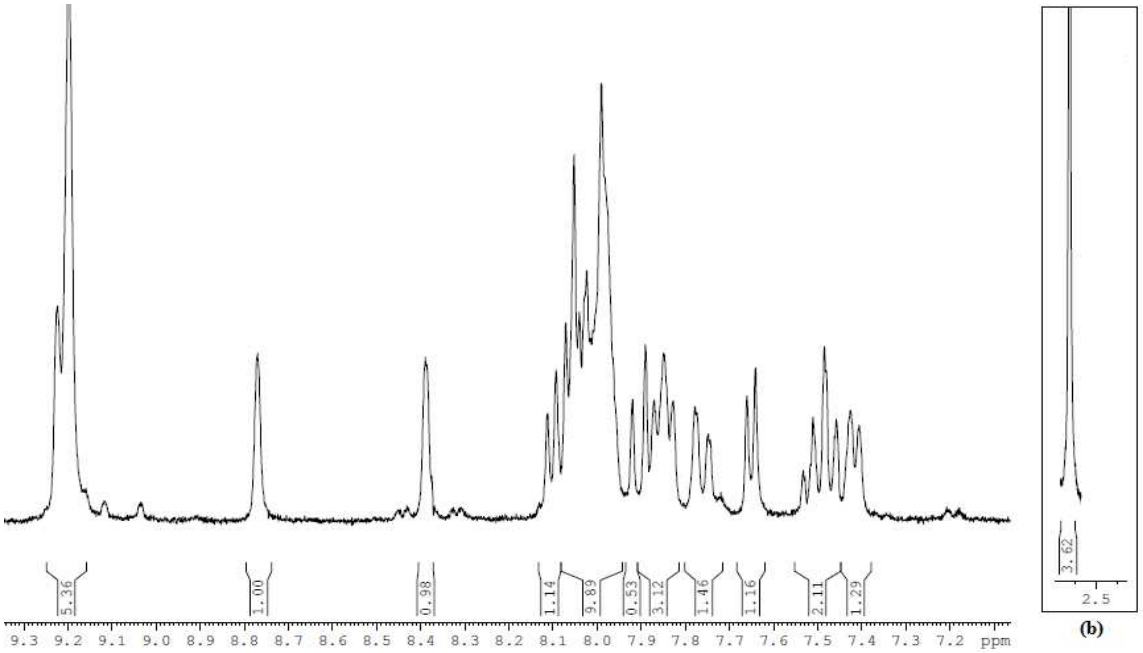
Número de onda (cm^{-1})			**Tentativa de atribuição**
***cis*-[Ru(dcbpy)$_2$Cl$_2$]**	**[Ru(dcbpy)$_2$mbpy-naf] (BF_4)$_2$**	**[Ru(dcbpy)$_2$mbpy-ant] (BF_4)$_2$**	
3435	3420	3426	ν (O–H)
-	3220	-	ν (N-H)
-	2961	2960	ν(C-H) do corante[a]
3103	2925	2925	ν (C-H) do grupo metila
1713	1723	1730	ν (C=O) de ácido carboxílico
-	1670	1640	ν (C=O) de amida
-	1620	1618	ν (C=C) do corante
1468	1477	1440	ν (C=C) dos anéis piridínicos
1410	1410	1407	ν (C=N) dos anéis piridínicos
1376	1380	1380	ν_s (COO^-)
-	1081	1081	δ B-F
-	815	798	δ (C-H) do corante[a]
-	747	765	δ (C-H) do corante[a]

ν_s = estiramento simétrico; δ = deformação angular; *a*= refere-se ao grupo aromático naftil ou antracil presente nos ligantes mbpy-naf e mbpy-ant.

5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H

O espectro de RMN de ^{1}H em metanol deuterado para os compostos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ estão ilustrados nas Figura 21 e 23. As Figuras 22 e 24 apresentam as numerações para os hidrogênios destes complexos.

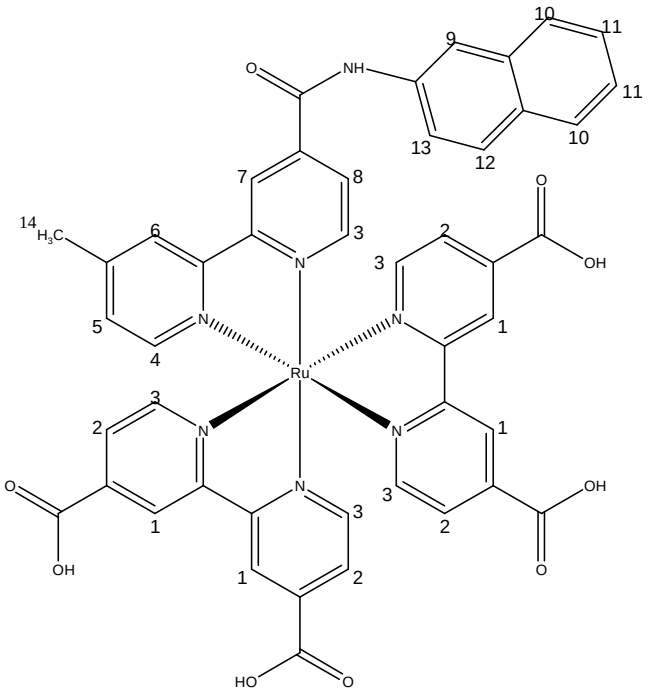
Figura 21. Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ (a); sinal do hidrogênio do grupo metila (b).



(a)

Fonte: O autor

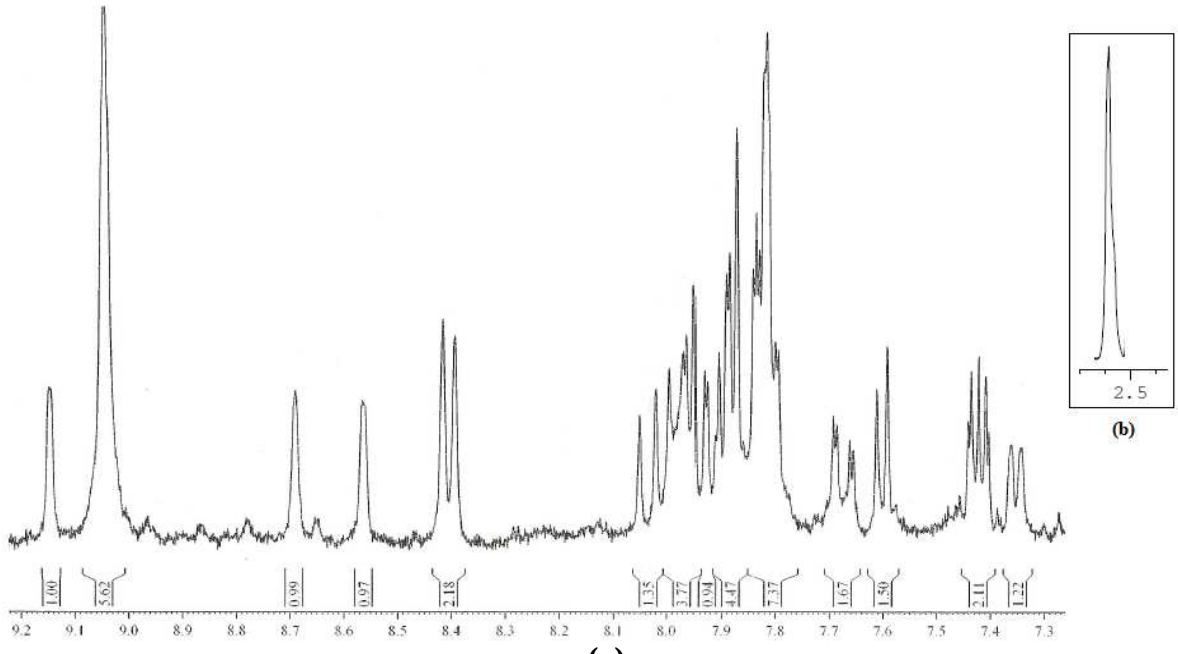
Figura 22. Numeração dos átomos de hidrogênio para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$.



Fonte: O autor

Como apresentado no espectro de RMN de ^{1}H da Figura 21, os hidrogênios com numeração 1 são magneticamente equivalentes e apresentam um singleto por volta de 9,19 ppm, próximo a esses encontra-se o sinal do hidrogênio de amida em 9,21 ppm. Os hidrogênios 2 também são magneticamente equivalentes e seus dubletos estão por volta de 8,05 ppm. O mesmo raciocínio pode ser usado para identificar os hidrogênios 3 onde apresentam um dubleto por volta de 7,97 ppm e valor de integração igual a 5,36 para os cinco hidrogênios magneticamente equivalentes. Os singletos para os hidrogênios 6 e 7 são vistos em 8,38 e 9,22 ppm, respectivamente. Por volta 7,65 ppm é observado um dubleto atribuído ao hidrogênio 4. O dubleto atribuído ao hidrogênio 5 foi observado por volta de 7,4 ppm. Em 8,10 ppm atribuiu-se o dubleto ao hidrogênio 8. Os sinais referentes ao grupo aromático naftil foram atribuídos como se segue: Singleto por volta de 8,76 ppm atribuído ao hidrogênio 9; Os dubletos dos hidrogênios magneticamente equivalentes 10 por volta 7,50 ppm; tripleto por volta de 7,85 ppm aos dois hidrogênios magneticamente equivalentes 11 e por fim, os dubletos em 7,91 ppm e 7,77 ppm atribuído aos hidrogênios 12 e 13, respectivamente. O sinal de singleto do grupo metila (14), foi observado por volta de 2,60 ppm (Figura 21 b). Os dados de RMN de ^{1}H do composto sintetizado sugerem fortemente a obtenção do complexo de acordo com a estrutura proposta (Figura 22).

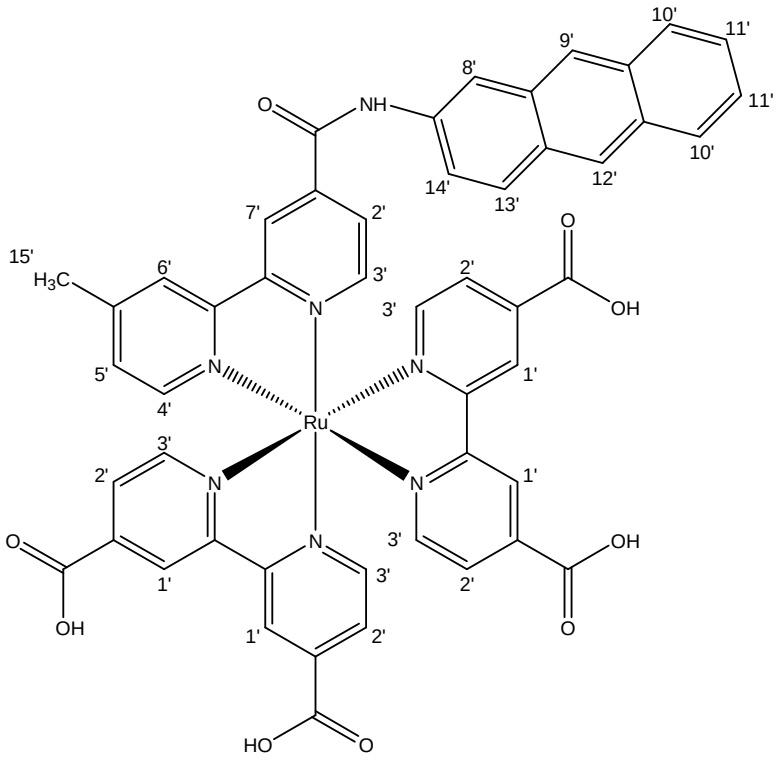
Figura 23. Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ (a); sinal do hidrogênio do grupo metila (b).



(a)

Fonte: O autor

Figura 24. Numeração dos átomos de hidrogênio para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$



Fonte: O autor

A Figura 23 ilustra o espectro de RMN de ^1H para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$. O sinal de singleto atribuídos aos hidrogênios de número 1' são magneticamente equivalentes apresentando valores de deslocamento químico por volta de 9,04 ppm. Os hidrogênios 2' apresentam seus sinais em 7,82 ppm. Os cinco hidrogênios equivalentes 3' apresentam um sinal em 7,88 ppm. Os singletos para os hidrogênios 6' e 7' foram observados em 8,69 e 9,15 ppm, respectivamente. Em 7,60 ppm é visto um dubleto de dubleto atribuído ao hidrogênio 4'. O dubleto atribuído ao hidrogênio 5' é observado por volta de 7,35 ppm. Os hidrogênios atribuídos aos hidrogênios do grupo aromático antracenil são: dois dubletos dos hidrogênios 10' por volta 7,98 ppm; tripleto por volta de 7,42 ppm atribuído aos dois hidrogênios magneticamente equivalentes 11'; os dubletos em 8,04 ppm e 7,68 ppm atribuído aos hidrogênios 13' e 14', respectivamente e, finalmente os singletos em 8,56, 8,42 e 8,39 ppm para os hidrogênios 8', 9'e 12', respectivamente. O singleto para o hidrogênio 15' de metila aparece em por volta de 2,57 ppm (Figura 23 b). A Tabela 5 resume os valores de deslocamento químico para todos os sinais discutido de ambos os complexos.

Tabela 5. Deslocamentos químicos de ^{1}H RMN e atribuições para os complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ em metanol deuterado.

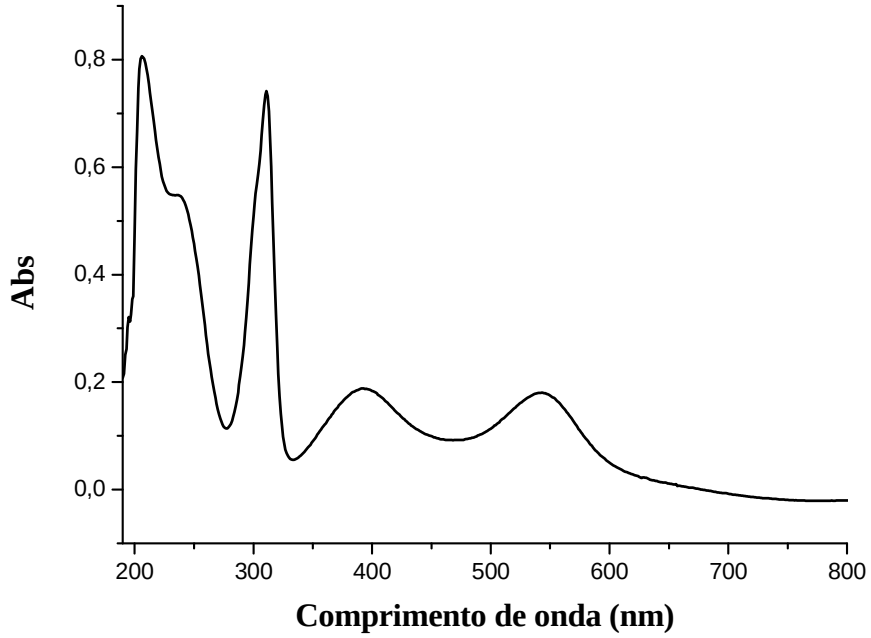
Numeração dos Hidrogênios		**δ ^{1}H**	
		$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$	**$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$**
1	1’	9,19	9,04
2	2’	8,05	7,82
3	3’	7,97	7,88
4	4’	7,65	7,60
5	5’	7,40	7,35
6	6’	8,38	8,69
7	7’	9,22	9,15
8	8’	8,11	8,56
9	9’	8,76	8,42
10	10’	7,50	7,98
11	11’	7,85	7,42
12	12’	7,91	8,39
13	13’	7,77	8,04
14	14’	2,60	7,68
-	15’	-	2,57

As informações estruturais obtidas por espectroscopia de RMN de ^{1}H confirmam a presença dos três ligantes coordenados nos complexos sintetizados, estando de acordo as estruturas propostas (Figura 24 e 22).

5.3. Espectroscopia de Absorção Eletrônica e Emissão

O espectro eletrônico do complexo de partida em metanol está apresentado na Figura 25. Observa-se duas bandas em 392 e 542 nm, atribuídas a transições de carga do metal para o ligante (MLCT) do orbital dπ (Ru^{II}) para o orbital pπ* dos ligantes bipiridínicos [64-68]. As bandas de alta energia em 206, 237 e 311 nm são atribuídas às transições intraligante pπ* ← pπ dos ligantes bipiridínicos [64,65,69].

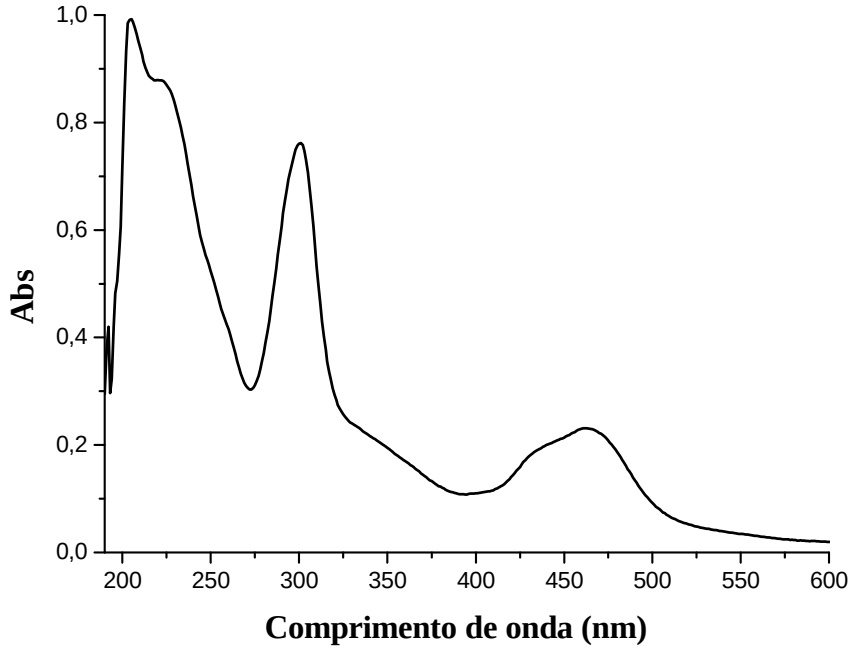
Figura 25. Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)$_2$Cl$_2$] em metanol na concentração de 5.10^{-5}mol.L^{-1}.



Fonte: O autor

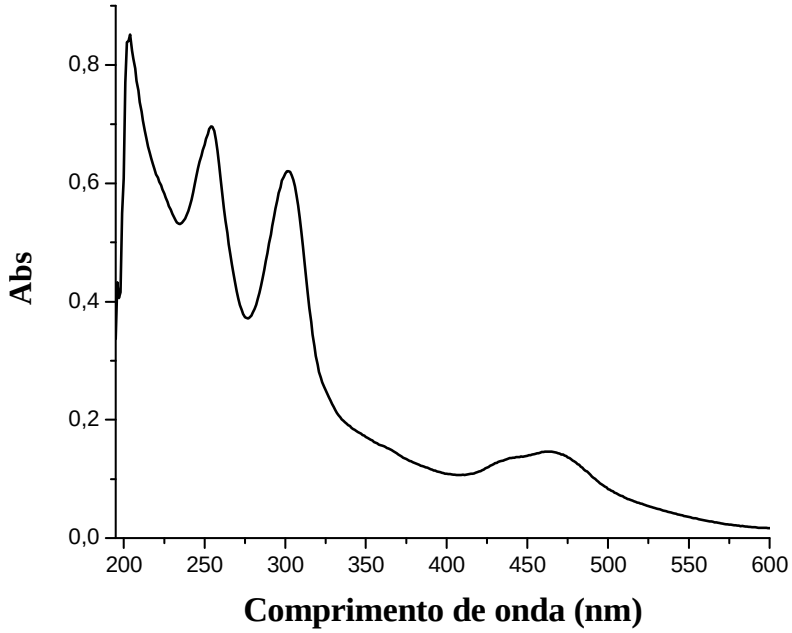
O espectro de absorção eletrônica dos complexos [Ru(dcbpy)$_2$mbpy-naf]$^{2+}$ e [Ru(dcbpy)$_2$mbpy-ant]$^{2+}$ em metanol (Figura 26 e 27) apresentam o perfil espectral típico do [Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$**.**

Figura 26. Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do complexo [Ru(dcbpy)$_2$mbpy-naf]$^{2+}$ em metanol na concentração de 5.10^{-5}mol.L^{-1}.



Fonte: O autor

Figura 27. Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ em metanol na concentração de $5.10^{-5}mol.L^{-1}$.



Fonte: O autor

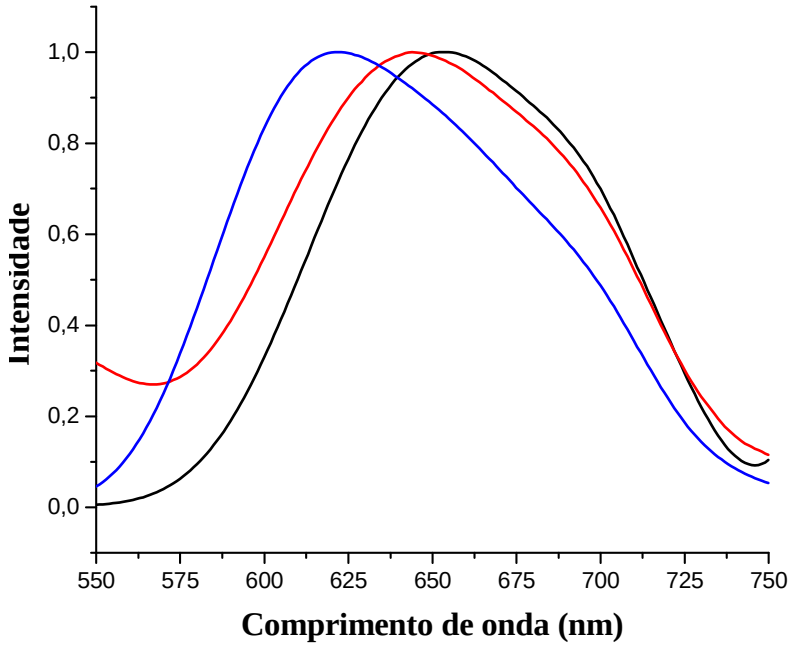
Para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ observa-se três bandas de alta energia em torno de 204, 220 e 300 nm foram atribuídas às transições intraligantes $p\pi^* \leftarrow p\pi$ dos ligantes bipiridínicos [1,3,70,71]. O ombro por volta de 340 nm foi atribuído a transição do tipo *d-d* do centro metálico [3,71-74]. A banda observada na região do visível em 462 nm foi atribuída a transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT) referente a transição $p\pi^* \leftarrow d\pi$ [1,3,63,72-74]. De perfil espectral semelhante, o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ também apresenta três bandas de alta energia ($p\pi^* \leftarrow p\pi$) e uma banda na região do visível (MLCT) em 464 nm. O deslocamento para o vermelho com relação a MLCT do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, máximo de absorção em 450 nm em metanol [3,63,72-74], pode ser atribuído a presença dos grupos carboxílicos nos ligantes bipiridínicos [1,74] e a presença dos substituintes ricos em elétrons na posição 4,4' da bipiridina. Geralmente espera-se que ligantes com grande densidade eletrônica causassem um deslocamento para o azul na banda de MLCT. Contudo, uma possível explicação para o comportamento oposto seria a presença de substituintes na posição 4,4' da bipiridina, pois estes possuem orbitais moleculares espacialmente difusos no qual a transferência de carga é favorecida [1]. A Tabela 6 lista as transições observadas para os complexos e suas atribuições.

Tabela 6. Dados espectroscópios para os complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$em metanol.

Complexos	λ (nm) – ε (mol.L^{-1}.cm^{-1})	Atribuição
$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$	204 (6,4.10^4) 220 (6,5. 10^4) 300 (5,9. 10^4) 340 462 (1,6.10^4)	pπ^* ← pπ pπ^* ← pπ pπ^* ← pπ dπ^* ← dπ pπ^*←dπ
$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$	203 (3,5. 10^4) 254 (4,3. 10^4) 300 (3,8. 10^4) 340 464 (1,9. 10^4)	pπ^* ← pπ pπ^* ← pπ pπ^* ← pπ dπ^* ← dπ pπ^*←dπ

A luminescência dos complexos foi estudada por técnicas fotoestacionárias e resolvida no tempo. O espectro de emissão dos complexos com excitação em 460 nm (máximo de absorção da banda MLCT) está ilustrado na Figura 28.

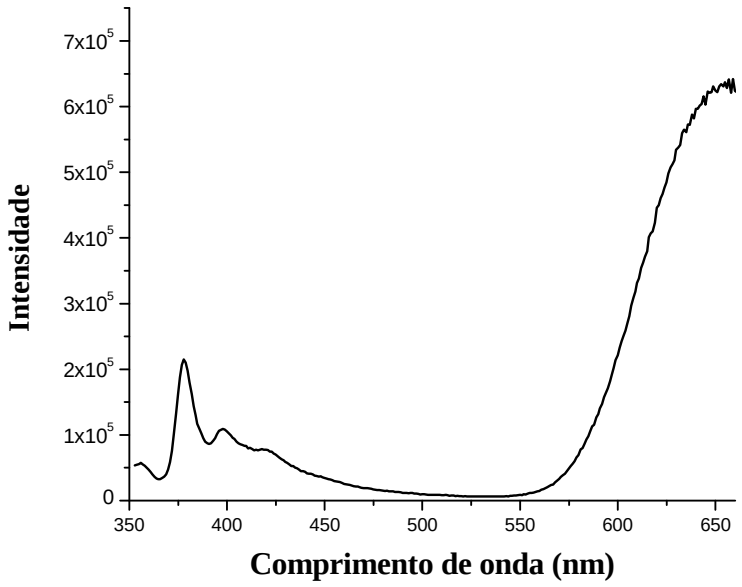
Figura 28. Espectro de emissão normalizado (excitação de 460nm) para os complexos $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (—), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$(—) e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ (—) em metanol, na concentração de 5.10^{-5}mol.L^{-1} a 25^{o}C.



Fonte: O autor

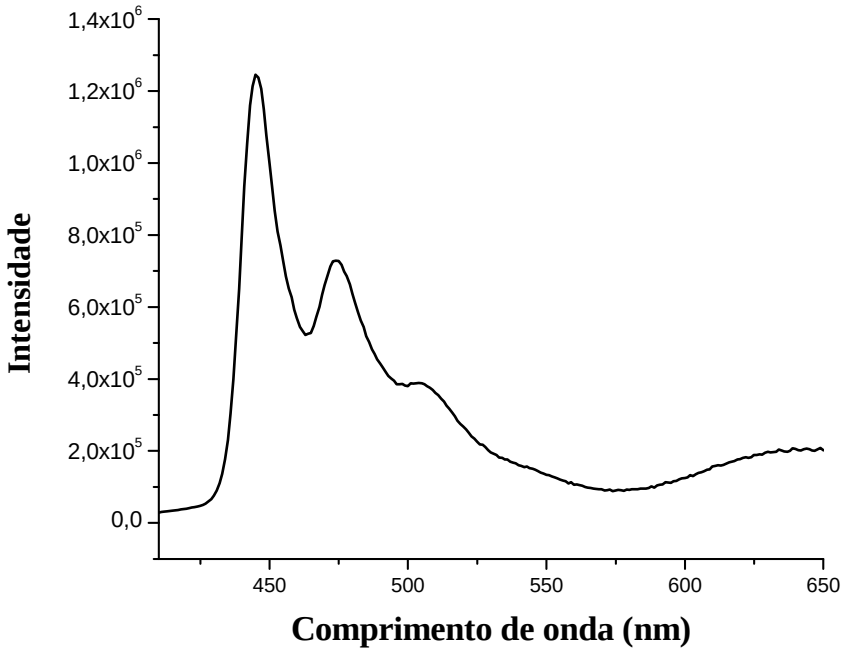
A emissão apresenta-se como uma banda larga com máximo em 620, 653 e 644 nm, para os complexos $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$, respectivamente. Esta luminescência é característica do estado ^{3}MLCT [72-75]. Os máximos de emissão dos complexos sintetizados estão deslocados para o vermelho em relação ao $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Esse comportamento pode ser atribuído a dois fatores: o primeiro seria um efeito específico da ponte amida presente em uma das bipiridina, diminuindo a energia eletrônica do estado ^{3}MLCT e quebra da simetria entre os três ligantes bipiridínicos [72], o outro motivo pode estar associado a presença de substituintes retiradores de elétrons (grupos ácido carboxílicos) na posição 4,4' dos ligantes bipiridil[40]. Para o sistema e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$, onde a energia do estado triplete deste corante é superior ao nível ^{3}MLCT (42 kcal/mol), temos um deslocamento maior da banda de emissão. Os corantes mbpy-naf e mbpy-ant livres apresentam fluorescência e para visualizar a presença destes corantes nos complexos, realizaram-se experimentos com excitação na banda de menor energia destes corantes. O espectro de emissão para os complexos com excitação nos corantes estão nas Figuras 29 e 30.

Figura 29. Espectro de emissão (com excitação em 340 nm) para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ na concentração de 5.10^{-5} mol.L^{-1} em solução deareada de metanol.



Fonte: O autor

Figura 30. Espectro de emissão (com excitação em 350 nm) para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ na concentração de 5.10^{-5} mol.L^{-1} em solução deareada de metanol.

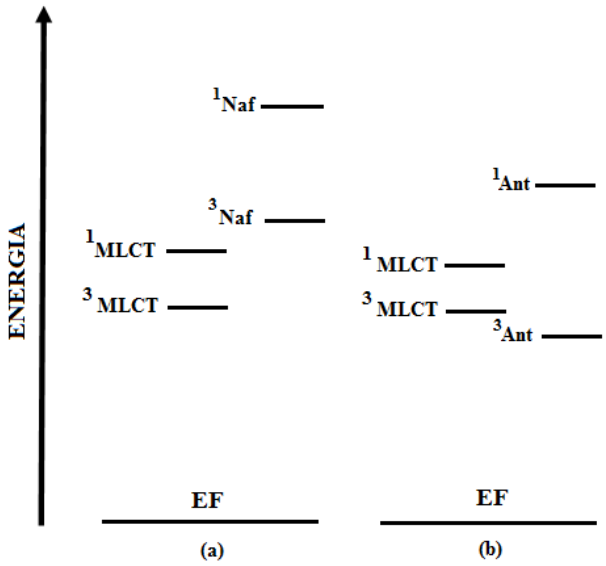


Fonte: O autor

As bandas estruturadas entre 360 e 430 nm são indícios dos corantes coordenados aos complexos, tal comportamento já foi reportado na literatura [72].

Os rendimentos quântico (Φ_{em}) observados para os complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ em acetonitrila foram 0,0572 e 0,0414, respectivamente. Em metanol os rendimentos apresentaram valores de 0,0654 e 0,0088 para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$, respectivamente. É interessante notar também que houve brusca diminuição da Φ_{em} metanol para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$, provavelmente esse fato deve-se pela forte supressão do estado ^{3}MLCT pelo estado triplete (^{3}A) do grupo antracenil presente no ligante mbpy-ant, sendo mais significativa em metanol[19]. Esse processo pode ser melhor ilustrado na Figura 31, onde é apresentado um diagrama de níveis de energia típicos para os compostos em questão[19,51] . Ele relaciona os níveis energéticos dos cromóforos aromáticos presentes nos ligantes e os estados MLCT dos complexos.

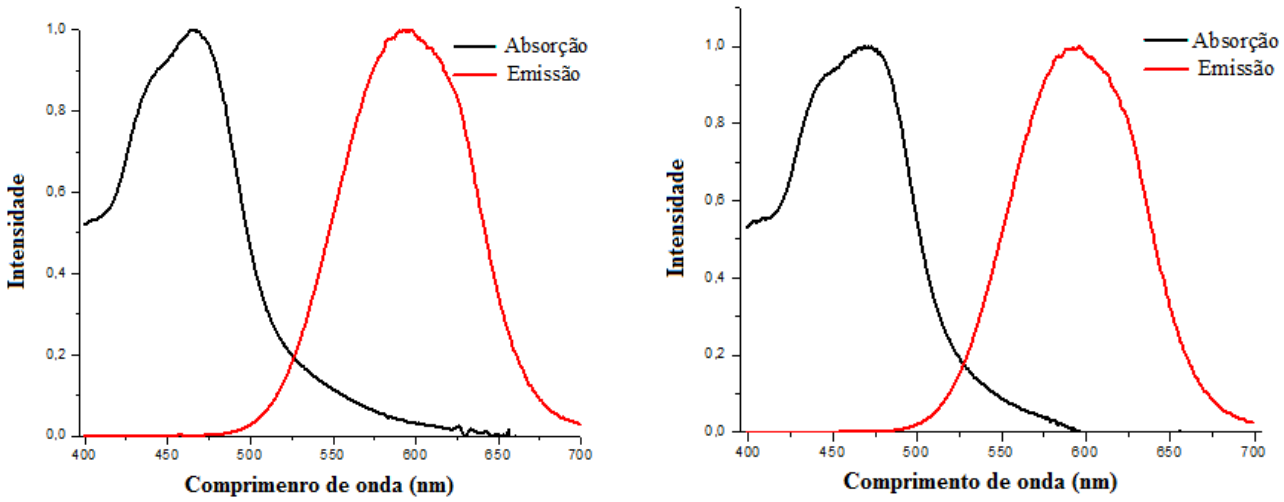
Figura 31. Diagrama de níveis de energia para os bicromóforos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$(a) e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$(b) . EF= Estado eletrônico fundamental.



Fonte: Adaptado de WILSON, G. J.; SASSE, W.H.F.; MAU, A.W.-H. *Chem. Phys. Lett.* 250, 583, **1996.**

A energia de $E_{0\text{-}0}$ da transição ^{3}MLCT foi calculada a partir da interseção entre os espectros normalizados de absorção e emissão (Figura 32). Os valores encontrados foram 226,0 e 225,6 kJ/mol para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$, respectivamente. Estes dados serão posteriormente utilizados para os cálculos dos orbitais de fronteira dos complexos.

Figura 32. Espectros normalizados de absorção e emissão para os complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$(a) e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$(b) em solução deareada de acetonitrila na concentração de 5.10^{-5} mol.L^{-1}.

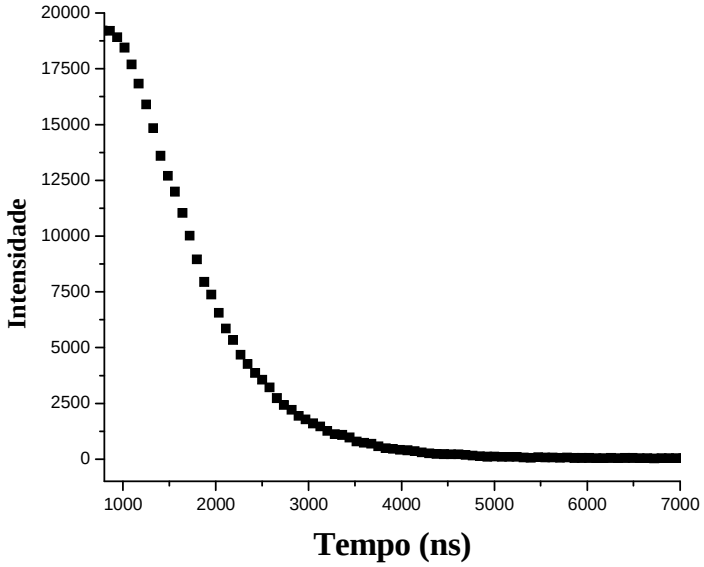


(a) **(b)**

Fonte: O autor

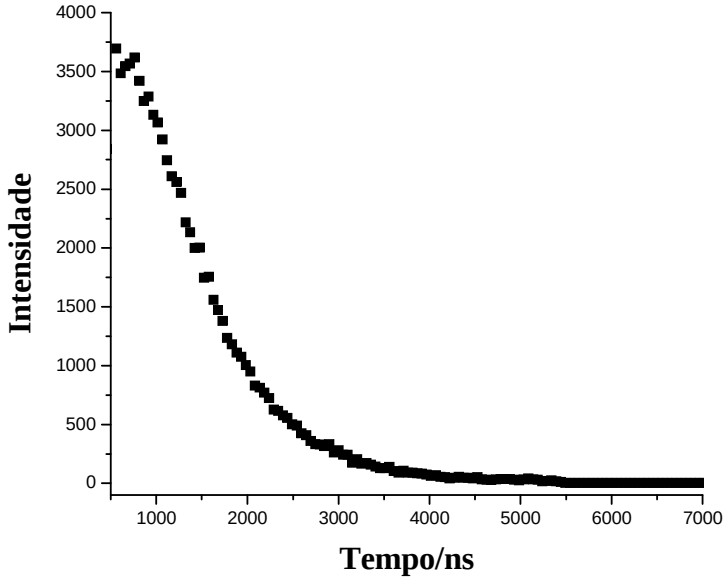
Os tempos de vida dos complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ foram 712 e 787 ns, respectivamente. A Figura 33 e 34 mostram o decaimento de luminescência para os complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$,respectivamente.

Figura 33. Decaimento de luminescência para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ na concentração de 5.10^{-5} mol.L^{-1} em solução deareada de metanol. T = 298K.



Fonte: O autor

Figura 34. Decaimento de luminescência para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ na concentração de 5.10^{-5} mol.L^{-1} em solução deareada de metanol. T = 298K.



Fonte: O autor

Os valores dos tempos de meia-vida τ dos complexos são relativamente próximos do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$(720ns em metanol) [3], com exceção do complexo modificado com o ligante mbpy-ant, cujo tempo de tempo de vida é ligeiramente maior dos demais. Tal fato provavelmente esteja associado a proximidade dos estados excitados ^{3}MLCT e o estado excitado triplete do corante (Figura 31), ambos os estados mantidos em um equilíbrio dinâmico,contribuindo para o tempo de vida do complexo[76]. A Tabela 7 lista os dados fotofísicos para os complexos.

Tabela 7. Dados fotofísicos para os complexos na concentração de $5x10^{-5}$ mol.L^{-1}.

Complexo	λ_{em} (nm)		Φ_{em}		τ (ns)[a]
	Metanol	Acetonitrila	Acetonitrila	Metanol	
$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$	653	670	0,0572	0,0654	712
$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$	644	668	0,0414	0,0088	787

a = medida realizada em metanol

Os resultados obtidos para os complexos são inferiores aos obtidos por Carvalho e colaboradores[72], mas seguem a mesma tendência. Reforçando a ideia que os complexos com os ligantes carboxilatos (dcbpy) diminuem a energia do estado ^{3}MLCT, modificando a energia da banda de transição de luminescência (Figura 31).

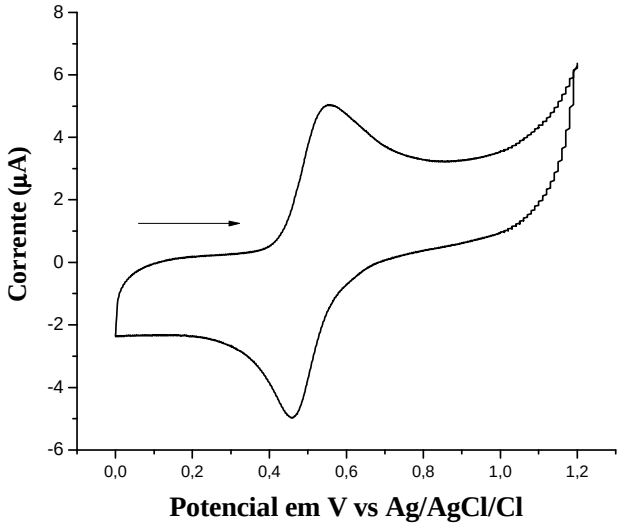
A partir das caracterizações de dados espectroscópicos, pode-se inferir a presença dos ligantes aromáticos receptores de energia, suportando o caráter bicromóforos dos complexos em estudo, ou seja, há na estrutura dos compostos uma parte doadora de energia (que compreende o centro metálico) e a parte receptora de energia (grupos naftil e antracenil). Os dados de IV e RMN apóiam essas inferências acerca desse aspecto estrutural dos compostos. Além disso, os bicromóforos apresentam interessantes propriedades fotofísicas, especialmente elevado tempo de vida do estado excitado, tornando-se potencialmente úteis em TFD e em dispositivos de conversão de energia.

5.4 Medidas Eletroquímicas

A Figura 35 apresenta o voltamograma cíclico obtido para o composto precursor *cis*-$[Ru(dcbpy)_2Cl_2]$ em NaTFA 0,1mol.L^{-1} em pH = 3,0, com velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1}. O processo associado ao par redox RuIII/II mostrou-se *quasi-reversível* com $E_{1/2}$ = 0,504 V *vs* Ag/AgCl. Este valor é mais positivo que o potencial de meia onda encontrado para

o composto $[Ru(bpy)_2Cl_2]$[70]. A presença de grupos retiradores de elétrons nos ligantes torna mais difícil a oxidação do metal, causando aumento do potencial [34].

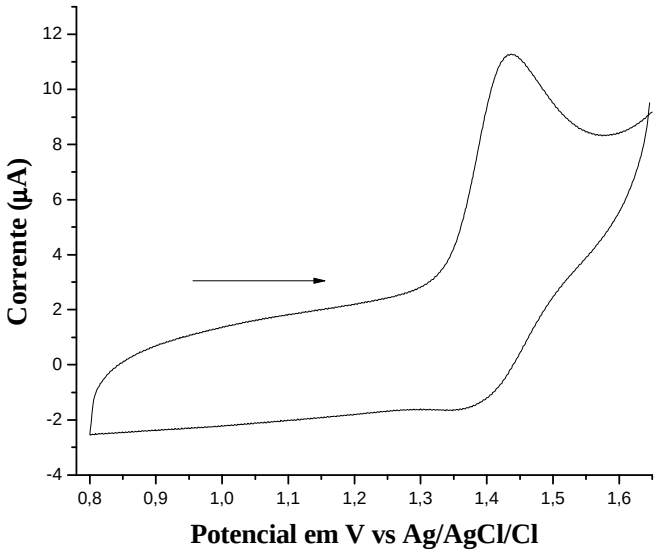
Figura 35. Voltamograma cíclico a 100mV.s^{-1} do eletrodo de carbono vítreo em solução aquosa contendo NaTFA 0,1mol.L^{-1}, pH = 3,0, contendo o complexo *cis*-$[Ru(dcbpy)_2Cl_2]$.



Fonte: O autor

O voltamograma cíclico para os compostos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$são apresentados nas Figura 36 e 37, respectivamente.

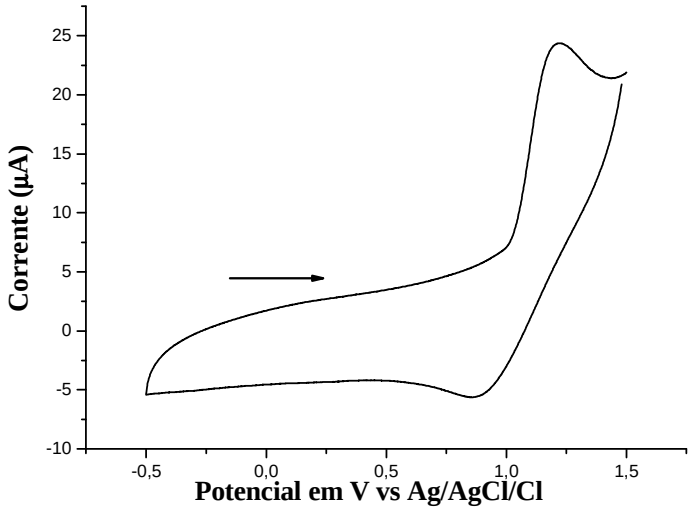
Figura 36. Voltamograma cíclico a 100mV.s^{-1} do eletrodo de carbono vítreo obtidos em solução de PTBA 0,1mol.L^{-1} em acetonitrila contendo complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$.



Fonte: O autor

No voltamograma cíclico da Figura 36, observa-se para o complexo um processo de caráter irreversível atribuído ao par redox $Ru^{III/II}$, cujo valor do potencial de meia onda está em torno de 1,39 V. Para o outro complexo sintetizado ($[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$), o potencial de meia-onda do par redox $Ru^{III/II}$ é igual a 1,10 V (Figura 37).

Figura 37. Voltamograma cíclico a 100 $mV.s^{-1}$ eletrodo de carbono vítreo obtidos em solução de PTBA 0,1$mol.L^{-1}$ em DMF contendo complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$.



Fonte: O autor

Os altos valores de $E_{1/2}$ encontrados para os compostos sintetizados estão concordantes com os valores da literatura para complexos contento três ligantes bipiridínicos[2-3,63,72-74] pois há estabilização por retrodoação entre os orbitais π* antiligantes aceptores dos três anéis bipiridínicos e os orbitais dπ* do rutênio. Consequentemente, há uma grande deslocalização de densidade eletrônica do rutênio em direção aos ligantes[74,77], o que provoca deslocamento do potencial para valores mais positivos. Os substituintes carboxílicos também contribuem para o elevado valor $E_{1/2}$, uma vez que os grupos carboxílicos são retiradores de elétrons e, de acordo com a literatura [70,71], provocam deslocamento do potencial para valores mais positivos.

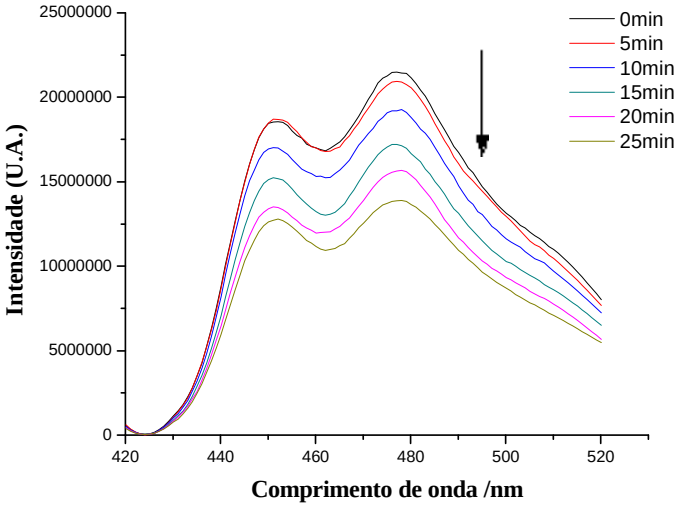
Através dos dados voltamétricos pode-se inferir a coordenação dos ligantes mbpy-naf e mbpy-ant no complexo de partida , uma vez que houve um grande deslocamento do

potencial redox. As informações obtidas através dos experimentos voltamétricos podem ser relacionados ao dados espectroscópicos, pois com relação ao complexo de partida *cis*-$[Ru(dcbpy)_2Cl_2]$ verifica-se um deslocamento de $\lambda_{máx}$ para o azul tanto do $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ quanto para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$. Isso é um indicativo da substituição dos dois ligantes Cl^- pelo terceiro ligante bipiridil (mbpy-naf ou mbpy-ant), a entrada desse ligante garante maior estabilidade para o complexo, fato refletido nas propriedades espectroscópicas e redox de ambos os complexos sintetizados.

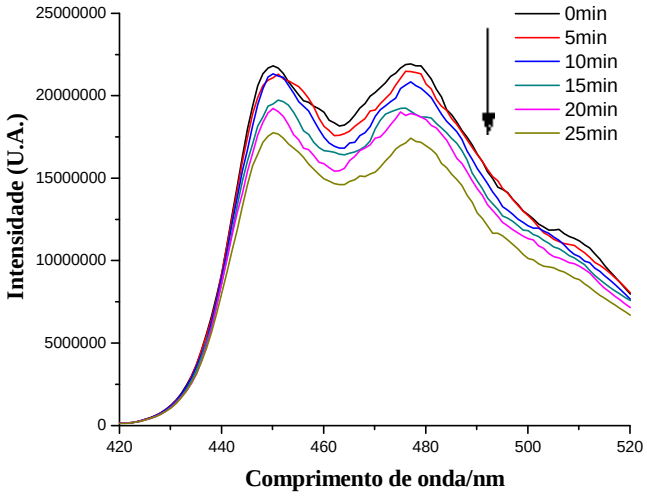
6. Geração de oxigênio singlete

O rendimento quântico de geração de oxigênio singlete foi determinado pela reação do composto 1,3 difenilisobenzofurano (DPBF) com a espécie $^1O_2$ gerada pelos complexos em estudo. O consumo de DPBF pode ser quantificado pela diminuição da sua fluorescência, no máximo de emissão em 474,9 nm (Figura 38). As curvas cinéticas estão ilustradas na Figura 39. O complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpyOH]^{2+}$ foi utilizado (vide apêndices) a fim de verificar a influencia dos cromóforos nos processos de transferência de energia complexo-oxigênio molecular.

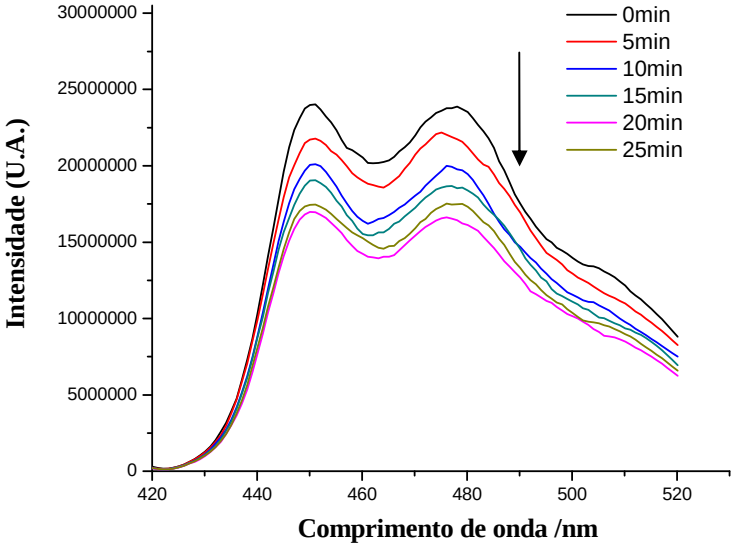
Figura 38. Decaimento na intensidade dos espectros de fluorescência de DPBF em função do tempo de irradiação na presença de 20μM de $Ru(bpy)_3^{2+}$ (a), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ (b), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ (c) e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$(d).



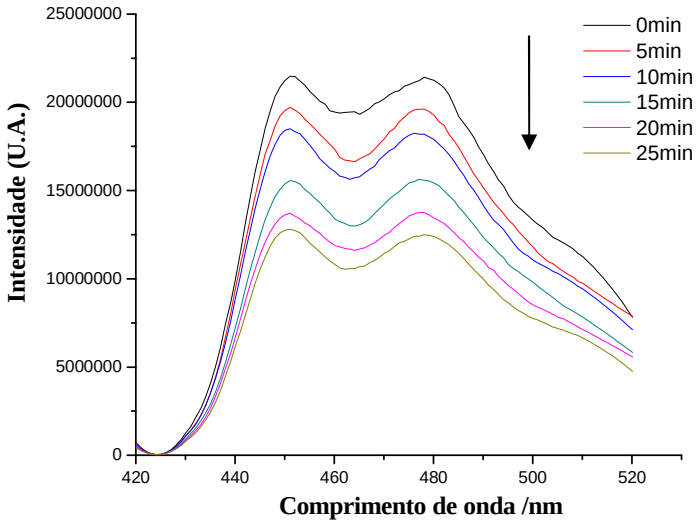
(a)


25000000
20000000
15000000
10000000
5000000
0
Intensidade (U.A.)
420
440
460
480
500
520
Comprimento de onda/nm
0min
5min
10min
15min
20min
25min

(b)


30000000
25000000
20000000
15000000
10000000
5000000
0
Intensidade (U.A.)
420
440
460
480
500
520
Comprimento de onda /nm
0min
5min
10min
15min
20min
25min

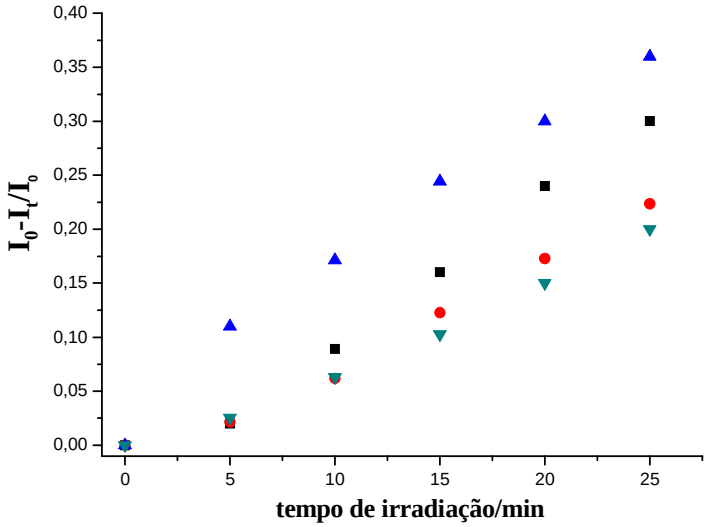
(c)



(d)

Fonte: O autor

Figura 39. Curva cinética do consumo de DPBF em função do tempo de irradiação. $Ru(bpy)_3^{2+}$ (■), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ (●), $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ (▲) , $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$(▼).



Fonte: O autor

Tabela 8. Valores de rendimento quântico de geração de oxigênio singlete (Φ_Δ).

$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$	0,64
$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$	0,66
$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$	0,86

No geral, observam-se satisfatórios valores de geração de oxigênio singlete dos complexos em estudo, como mostrado na tabela 8. O complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$, em especial, apresentou o melhor desempenho, tal comportamento provavelmente esteja fortemente associado aos níveis de energias do estado excitado envolvido nos processos de transferência de energia intra e intermolecular. Esses níveis de energia são estados tripletes que eficientemente podem atuar como canais de transferência de energia para excitar $^3O_2$[37, 51, 56]. Nos bicromóforos estudados aqui, os estados que atuam como via de geração de oxigênio singlete são os estados ^{3}MLCT e os estados dos cromóforos aromáticos naftil (^{3}Naf) e antracenil (^{3}An).

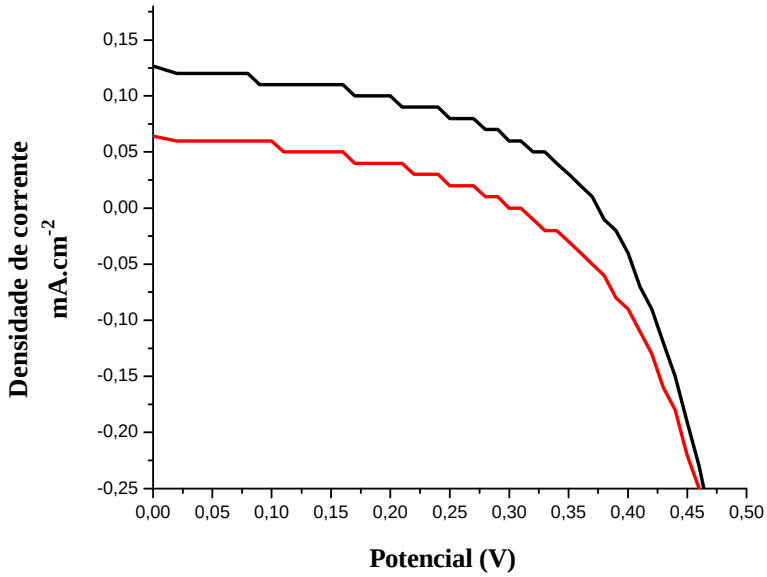
Como apresentado na Figura 31, há uma distinta diferença no nível energético dos estados ^{3}Naf e ^{3}Ant dos complexos. Provavelmente, em função da proximidade entre estados ^{3}MLCT e ^{3}An há uma maior eficiência no processo de transferência de energia para formar a espécie $^1O_2$, pois o estado ^{3}MLCT transfere energia rapidamente para o estado ^{3}An, que por sua vez transfere energia para o oxigênio molecular, formando mais eficientemente a espécie $^1O_2$[51,56, 76,78,79]. Além do mais, o longo tempo de vida do estado ^{3}MLCT também pode contribuir na geração de $^1O_2$[51]. Como o nível do estado ^{3}Naf está em um patamar superior em energia com relação ao estado ^{3}MLCT, não há uma interação efetiva entre os dois estados , havendo uma menor contribuição do estado ^{3}Naf no processo de sensibilização. Isso é refletido nos menores valores de Φ_Δ do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ em relação ao complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$. O complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$ também apresenta eficiência similar ao $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$, uma vez que apenas o estado ^{3}MLCT é majoritariamente responsável pela geração de $^1O_2$ e o mesmo encontra-se em nível inferior ao estado ^{3}Naf. Portanto, baseado nos valores de Φ_Δ é bastante evidente que a apenas a presença do antracenil tem um papel bastante muito relevante na eficiente produção de oxigênio singlete.

7. Medidas fotovoltaicas

Os testes fotovoltaicos das células solares sensibilizadas pelos complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ foram realizados no Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), utilizando Simulador solar Oriel sob condição de irradiação A.M. 1,5 e potência de 100 mW cm^{-2}.

As curvas densidade de corrente *versus* potencial para os complexos são apresentadas na Figura 40. A Tabela 9 resume os valores de potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e eficiência global de conversão de energia (η) para as células montadas.

Figura 40. Curvas de corrente *versus* potencial obtidas pelas células solares sensibilizadas complexos $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$.



Fonte: O autor

Os valores de *ff* e η foram calculados a partir das equações 5 e 6, respectivamente.

Tabela 9. Valores de potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), fator de preenchimento (*ff*) e eficiência global de conversão de energia (η) para as células montadas com os complexos $Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$, N3 nas mesmas condições experimentais e N3' de acordo com a literatura[80].

Composto	V_{oc}	J_{sc} (mA.cm^{-2})	*ff*(%)	η(%)
$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$	0,37	0,12	0,21	0,020
$[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$	0,30	0,063	0,16	8,06 x 10^{-3}
N3	0,67	8,7	0,66	3,84
[a]N3'	0,72	18,2	0,73	9,96

a: irradiância= 96 mW cm^{-2}.

Como apresentado na a Tabela 9, as células apresentaram desempenho insatisfatório na conversão de energia luminosa em energia elétrica em comparação com o complexo N3, considerado um composto padrão na analise de desempenho de outras CSSC's utilizando outros corantes[2]. Entretanto, os baixos valores de Jsc , V_{oc} e consequentemente η são concordantes com os encontrados na literatura para complexos de rutênio de estrutura semelhante[2].

Uma série de fatores pode estar associada ao baixo desempenho dos compostos estudados. Dentre eles, a ausência dos ligantes tiocianatos (presentes no N3) poderiam conferir melhores características espectroscópicas e redox, uma vez que o tiocianato causa um deslocamento negativo nos orbitais HOMO de caráter t_{2g} do metal levando uma melhor absorção no visível e também e uma eficiente regeneração do par redox I_3^-/I^- [1,30]. Os processos de desativação do estado excitado (luminescência, interconversão interna e interconversão de sistemas) dos complexos estudados poderiam eventualmente competir com o fenômeno de transferência de elétrons para a banda de condução do semicondutor, comprometendo assim uma significativa fração de elétrons que poderiam ser fotoexcitados. Comparativamente com o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$, o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ possui um valor de η cerca de duas vezes menor, isso pode estar relacionado com a efetiva transferência de energia de energia entre os estados excitados ^{3}MLCT e ^{3}An que poderia desfavorecer a injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2. Uma evidencia para essa observação poderia residir na diferença de valores de J_{sc} entre ambos os compostos, 0,12 para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}naf]^{2+}$ e 0,16 para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$.

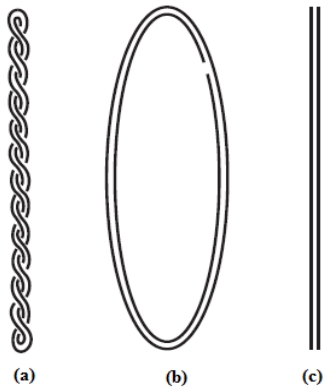
Os dados da Tabela 9 indicam que o J_{sc} obtida para as células solares montadas empregando o sensibilizador padrão N3 é bastante inferior ao valor encontrado na literatura.

Desse modo, outra possível causa dos baixos desempenhos obtidos é que as condições em que os experimentos foram executados não tenham sido ideais ou que o filme de TiO_2 não foi preparado adequadamente. Experimentos envolvendo novos filmes de TiO_2 são necessários e serão realizados posteriormente.

8. Estudos preliminares de fotoclivagem

Estudos de fotoclivagem preliminares utilizando complexos DNA também foram conduzidos. Para estudos de fotoclivagem de DNA na presença de complexos de Ru(II) frequentemente é utilizado DNA plamísdico, pois o mesmo possui características bem definidas e é disponível comercialmente[81]. Um plasmídeo é um DNA extra-cromossomal normalmente de forma circular em cadeia dupla é encontrado em bactérias[81]. No estudo de intercalação e/ou fotoclivagem por compostos de coordenação é de interesse a observação das três diferentes formas dessa macromolécula. A Figura 41 apresenta as três isoformas do plasmídeo.

Figura 41. Forma super enovelada SE (Forma I) (a), forma circular aberta CA (Forma II) (b), forma linear FL(Forma III) (c).

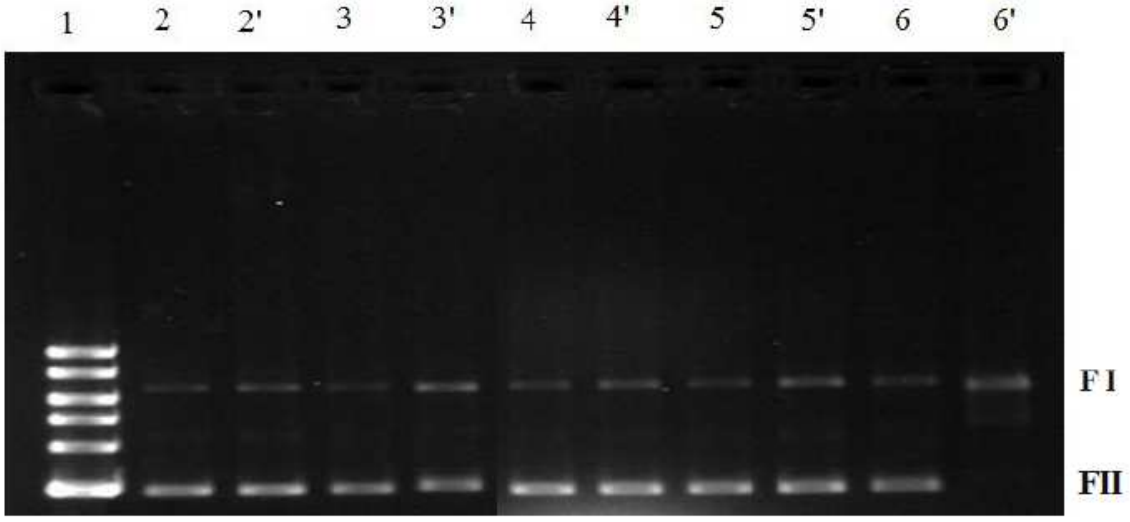


Fonte: Nils Metzler-Nolte e Ulrich Schatzschneider, Bioinorganic Chemistry: A Practical Course 1ª edição. Berlin:Walter de Gruyter, 2009. 135 p.

Em geral, quando DNA plamísdico é usado em eletroforese, uma relativa rápida migração é observada pela forma intacta SE (Forma I). Se a quebra ocorre em uma das fitas, a forma superenovelada se converterá para a forma CA (Forma II), a forma com velocidade de migração mais lenta dentre as três. Se as duas fitas são rompidas, a forma FL (Forma III) que migra com velocidade intermediaria entre as Formas I e II, será gerada[52,83].

Nesse trabalho, testes preliminares foram iniciados a fim de avaliar a potencial aplicação dos complexos $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}naf)]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}ant)]^{2+}$ de de clivagem fotoinduzida . Para isso, foi utilizada a técnica de eletroforese em gel de agarose. A Figura 42 apresenta a ação dos complexos em DNA plasmídico com e sem irradiação.

Figura 42. Eletroforese em gel de agarose do DNA plamísdico : **1** padrão DNA; **2** $Ru(bpy)_3^{2+}$ (escuro), **2'** $Ru(bpy)_3^{2+}$(claro); **3** controle (escuro), **3'** controle (claro); **4** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}naf)]^{2+}$(escuro), **4'** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}naf)]^{2+}$(claro); **5** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}ant)]^{2+}$(escuro), **5'**$[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}ant)]^{2+}$(claro).; **6** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}OH)]^{2+}$(escuro), **6'** $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}OH)]^{2+}$(claro). Todos os complexos na concentração 100 μM. A irradiação foi realizada no comprimento de onda de 350 nm.



Fonte: O autor

Os resultados obtidos apresentam indícios de clivagem plasmídica induzido pelos complexos. Inicialmente, a forma SE é incubada no gel de agarose na ausência (controles 3 e 3') e na presença dos complexos (linhas 2, 2',4, 4', 5, 5' 6 e 6'). Quando ocorre irradiação as formas CA (Forma II) é ligeiramente significativa, como mostrado nas linhas 2',4',5' e 6' tanto para os complexos em estudo quanto para o padrão $Ru(bpy)_3^{2+}$. Isso sugere que o papel da luz pode ser fundamental no processo de clivagem. O plamísdio mostrou um perfil de clivagem maior na presença do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}ant]^{2+}$ compostos, uma vez que a forma CA é expressivamente mais presente (linha 5') na presença de luz com relação aos demais e há quase o desaparecimento total da forma SE. Provavelmente isso esteja relacionado com sua eficiente produção da espécie $^1O_2$ que reage degradando a molécula de DNA.

Pode-se concluir que existem indícios de clivagem fotoinduzida dos complexos $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}naf)]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}ant)]^{2+}$, estudos mais detalhados devem ser conduzidos a fim de caracterizar mais profundamente a ação desses compostos como agentes modificadores de DNA.

9. Considerações finais e perspectivas

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível dos compostos $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}naf)]^{2+}$ e $[Ru(dcbpy)(mbpy\text{-}ant)]^{2+}$ apresentam bandas de transferência de carga MLCT no visível . Informações oriundas da caracterização eletroquímica e fotofísica indicam que ambos os complexos apresentam alta estabilidade redox e elevado tempo de vida do estado excitado. Além de evidencia estrutural acerca dos compostos sintetizados, esses

dados indicam o potencial de utilização dos complexos na fabricação de dispositivos supramoleculares de conversão de energia e terapia fotodinâmica.

Os espectros vibracionais no infravermelho apresentam bandas características dos ligantes, do composto de partida e dos complexos.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{1}H a obtidos para os ligantes e complexos indicam a formação dos compostos em questão.

O ensaio de geração de oxigênio singlete evidenciou através dos valores Φ_{Δ}, que a presença dos cromóforos aromáticos (em especial o grupo antracenil) é essencial na efetiva geração de oxigênio singlete, pois os estados excitados dos mesmos tem relevante participação nos processos de transferência de energia não radiativa intermolecular.

Como perspectivas do trabalho, pretende-se realizar os estudos computacionais dos bicromóforos no estado excitado a fim de mapear quantitativamente os estados energéticos desses complexos. Estudos que envolvem a determinação das constantes de transferência de energia intra e intermolecular em diferentes solventes, ainda poderão ser conduzidos. Estudos detalhados que possibilitem a investigação da modificação estrutural de DNA podem esclarecer a ação dos complexos estudados como agentes de fotoclivagem por geração de oxigênio singlete. Eletroforese em gel pode ser uma técnica adequada para confirmar a atividade interativa desses compostos com DNA.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SU, C.H. ; H.Y.; CHEN, H.Y.; TSAI, K.Y.D.; CHANG, I.J. *J. Phys. Chem. 111,* 6857, **2007.**

2. VOUGIOUKALAKIS, G.C.; PHILIPPOPOULOS, A. I.; STERGIOPOULOS, T.; FALARAS, P. *Coord. Chem. Rev.* 255, 2602, **2011.**

3. JURIS, A.; BALZANI,V.; BARIGELLETTI, F.; CAMPAGNA,S.; BELSER, P.; VON ZELEWSK, A. *Coord. Chem. Rev.* 84, *85*, **1988.**

4. KALYANASUNDARAM, K. *Coord.Chem.Rev.* 46, 159, **1982.**

5. OCAKOGLU, K.; HARPUTLU, E.; GULOGLU, P.; ; ERTEN-ELA,S. *Inorg. Chem. Commun.* 24, 118, **2012**.

6. BRANDT , W. W. SMITH, G.S. *Anal.Chem.* 21, 1313, **1949**.

7. RAJKUMAR, E.; RAJAGOPAL, S.; RAMAMURTHY, P.; VAIRAMANI, M.;. *Inorg. Chim. Acta* 362, 1629,**2009**.

8. WU, J. *et al, J. Organomet. Chem.* 695, 2048, 2010.

9. ZHANG, H.; LEI, B.; MAI, W.; LIU, Y. *Sens. Actuators, B* 160, 677, **2011**.

10. HAGER, G. D.; CROSBY, G. A.; *J. Am. Chem. Soc*. 97,24, **1974**.

11. KOBER, E. M.;MEYER, T. J.. *Inorg. Chem.* 23, 3877, **1984**.

12. DAMRAUER,N.H . *Science* 275, 54, **1997**.

13. HAGER, G. D.; CROSBY, G. A. *J. Am. Chem. Soc*. 93,12 ,**1971.**

14. GORELSKY,S.I.;DODSWORTH,E.S.;LEVER,A.B.P.;VLCEK,A.A. *Coord. Chem. Rev.* 174, 469,**1998**.

15. MEYER, T. J.; CASPAR, J. V.; *Chem. Rev.* 85, 187, **1985**.

16. LO, K. K.-W.; LEE, T. K.-M. *Inorg. Chim. Acta* 360, 293, **2007**.

17. LEYDET, Y.; ROMERO-SALGUERO, F. J.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; BASSANI, D. M.; MCCLENAGHAN, N. D. *Inorg. Chim. Acta* 360, 987,**2007**.

18. CARVALHO, I. M.M.; MOREIRA, I.S.; GEHLEN, M.H. *Inorg. Chim. Acta* 358 2255, **2005.**

19. WILSON, G. J.; SASSE, W.H.F.; MAU, A.W.-H. *Chem. Phys. Lett.* 250, 583, **1996.**

20. KUMAR, R.; PRASAD, R.; *J. Mol. Struct.* 921, 199,**2009**.

21. MILLETT, F.; HAVENS, J.; RAJAGUKGUK, S.; DURHAM, B. *Biochim. Biophys. Acta, in press*, BBABIO-47009, **2012**.

22. DURHAM, B.; MILLETT, F. *Biochim. Biophys. Acta* 1817, 567, **2012**.

23. PELLEGRIN, Y.;ODOBEL, F. *Coord.Chem.Rev.* 255, 2578, **2011.**

24. BARBIERI,A.; VENTURA, B.; ZIESSEL, R. *Coord.Chem.Rev.* 256, 1732, **2012.**

25. LOMBARD, J. *et al. Inorg. Chim. Acta* 363, 234, **2010**.

26. SCHWARZ ,O.; LOYEN, D.; JOCKUSCH , S.; TURRO, N. J.; DÜRR, H.; *J. Photochem. Photobiol.* 132, 91, **2000.**

27. WANG, M.; LIU, J.; CEVEY-HA, N.L.; MOON, S.J.; LISKA, P.; HUMPHRY-BAKER, R.; MOSER, J.E.; GRÄTZEL, C.; WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M. ; GRÄTZEL, M. *Nano Today* 5, 169, **2010.**

28. POLO, A.S.; ITOKAZU, M.K.; IHA, N.Y.M.; *Coord. Chem. Rev.* 248, 1343, **2004.**

29. MARTINSON, A. B. F. ; GIEBINK, N. C. ; WIEDERRECHT, G. P.; ROSENMANN, D.; WASIELEWSKI, M. R. *Energy Environ. Sci.* 4, 2980, **2011.**

30. GRÄTZEL, M. *J. Photochem. Photobiol.*,4,145, **2003.**

31. ARGAZZI, R.; IHA, N.Y.M.; ZABRI, H.; ODOBEL, F.; BIGNOZZI, C.A. *Coord. Chem. Rev.* 248, 1299, **2004.**

32. LIU, X.; WANG, F. *Coord. Chem. Rev.* 256, 1115, **2012**.

33. CARVALHO, I. M.M.; ‘’Transferencia de energia eletrônica entre Ru trisbipiridina e compostos orgânicos’’; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, **2000.**

34. SARTOREL, A.; CARRARO, M.; SCORRANO, G.; BONCHIO, M. *Energy Proc.* 22, 78, **2012**.

35. DUAN, L.; ARAUJO, C. M.; AHLQUIST, M. S. G.; SUN, L. *Proc. R. Soc. USA* 109, 15584, **2012.**

36.SZACIŁOWSKI, K.; MACYK, W.; DRZEWIECKA-MATUSZEK, A.; BRINDELL, M.; STOCHEL, G. *Chem. Rev.*105, 2647, **2005.**

37. PASZKO, E.; EHRHARDT, C.; SENGE, M. O.; KELLEHER, D. P.; REYNOLDS, J. V; *Photodiagn Photodyn* 8, 14, **2011.**

38. AGNEZ-LIMA, L. F. *et al. Mut. Res* 751, 15, **2012**.

39. DEROSA, M. C. & CRUTCHLEY, R. J. *Coord. Chem. Rev.* 234, 351, **2002**.

40. MASCIOA, P.; BECHARA, E. J. H.; MEDEIROSA, M. H. G.; BRIVIBAB, K.; SIESB, H. *FEBS Lett.* 355, 287,**1994**.

41. STEINBECK, M.J.; KHAN, A.U.; KARNOVSKY, M. J . *The J. of Bio. Chem.,* 268, 15649, **1993**.

42. CADET, J.; TEOULE, R. *Photochem. Photobiol.* 28, 661,**1978.**

43. STEENKEN, S.; JOVANOVIC, S. V. *J. Am. Chem. Soc*. 119, 617, **1997**.

44. NEELEY, W.L.; ESSIGMANN, J. M.; 19, 491, **2006**.

45. DEVASAGAYAM, T. P. A. *Am. Chem. Soc.*, 30, 6283,**1991**.

46. KVAM, E.; BERG,K.; STEEN, H.B. *Biochim. Biophys. Acta* 1217, 9, **1994.**

47. CADET, J.; BERGER, M.; DOUKI, T.; MORIN, B.; RAOUL, S. ; RAVANAT, J.L.; SPINELLI, S. *Biol. Chem.* 378,1275, **1997**.

48. RAVANAT, J.L.; MARTINEZ,G.R.; MEDEIROS, M.H.G.; MASCIO, P.;CADET, J. *Arch. Biochem. Biophys.* 423, 23, **2004.**

49. PLAETZER, K.; KRAMMER, B.; BERLANDA, J.; BERR, F.; KIESSLICH, T.; *Lasers Med Sci* 24,259, **2009.**

50. JOSEFSEN, L.B.; BOYLE,R.W. *Br. J. Pharmacol.*;154, 1, **2008**.

51. DING, H.-Y. *et al. J. Photochem. Photobiol., A* 177, 286,**2006**.

52. LIU, X.-W.; CHEN, Y.-D.; LI, L.; LU, J.-L.;ZHANG, D.-S. *Spectrochim. Acta, Part A* 86, 554, **2012.**

53. SATHYARAJ, G.; KIRUTHIKA, M.; WEYHERMÜLLER, T.; UNNI NAIR, B. *Organometallics* 31, 6980, **2012**.

54. SENTAGNE, C.; CHAMBRON, SAUVAGE, J.-C.; PAILLOUS, N. *J. Photochem. Photobiol.B* 26, 165,**1994**.

55. TOSSI, A.B.; KELLY, J.M. *Photochem. Photobiol.* 49,545, **1989**.

56. ABDEL-SHAFI, A. A.; BEER, P. D.; MORTIMER, R. J.; WILKINSON, F. *J. Phys. Chem. A 104*, 192, **2000.**

57. BHATTACHARYYA, K.; DAS, P. K. *Chem. Phys. Lett. 116*, 326, **1985.**

58. PEEK,B.M.; ROSS, G.T.; EDWARDS, S.W.; MEYER, G.J.; MEYER,T.J.; ERICKSON,B.W. *Tetrahedron 51, 1093,* **1995.**

59. YAGI, K. ; RIVERA-CASTRO, M. L. *Inorg.Chim.Acta 131***,** *273,* **1987.**

60. PEARSON, P.; BOND, A. M.; DEACON, G.B.; FORSYTH, C.; SPICCIA, L.; *Inorg.Chim. Acta* 361, 601, **2008.**

61. KUSHWAHA, N.; SAINI, R. K.; KUSHWAHA, S. K.S. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 3, 203, **2011.**

62. LO, K. K.W; LEE, T.K.M. *Inorg. Chem. 43*, 5275,**2004**.

63. ZIGLER, D. F.; ELVINGTON, M. C.; HEINECKE, J.; BREWER, K. J. *Inorg Chem.* 45, 6565, **2006**.

64. ZAKEERUDDIN, S. M.; NAZEERUDDIN, M. K.; HUMPHRY-BAKER, R. ; GRATZEL, M. *Inorg. Chem* 37, 5251, **1998.**

65. QUIST, A. S.; BATES, J. B.; BOYD, G. E. *J. Chem. Phys.* 54, 4896,**1971.**

66. SULLIVAN, P. ; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. *Inor. Chem.*, 17, 3335, **1978.**

67. DURHAM, B.; WALSH, J. L.; BULLOCK; R. M.; MEYER, T. J. *Inorg. Chem.* 19, 860, **1980.**

68. HITOSHI, M.; LEVER, A. B. P.; AUBURN, P. R. *Inorg. Chem.* 30, 2402, **1991.**
69. GRÄTZEL, M.; VLACHOPOULOS, N.; LISKA, P.; MIILLER, E.; HUMPHRY-BAKER, R.; RODICIO, I.; KAY, A.; NAZEERUDDIN, M. K. *J. Am. Chem Soc.* 115, 6382, **1993.**

70. DODSWORTH, E. S.; LEVER, A. B. P.; MASUI, H. *Inorg. Chem.* 32, 258, **1993.**

71. MASUI, H.; LEVER, A. B. P *Inorg. Chem. 32,* 2199, **1993**.

72. CARVALHO, I.M.M.; MOREIRA, I.S.; GEHLEN, M.H. *Inorg. Chem.* 42, 1525, **2003.**

73. BALZANI, V.; BOIIETTA, F.; GANDOLFI, M.T.; MAESTRI, M. *Top. Curr. Chem.*, 75, 1, **1978.**

74.YANG, X.J; JANIAK, C.; HEINZE, J; DREPPER, F. ; MAYER, P.; PIOTROWSKI, H.; KLUFERS, P.; *Inorg. Chim. Acta* 318, 103, **2001.**

75. MECKLENBURG, S.L.; PEEK, B.M.; SCHOONOVER, J. R.; MCCAFFERTY, D. C.; WALL, C.G.; ERICKSON, B.W.; MEYER, T. J. *J. Am. Chem.* 115, 5479, **1993.**

76. WANG, X.; DEL GUERZO, A.; SCHMEHL, R. H., *Photochem.Photobiol.B* 5, 55, **2004.**

77. RILLEMA, D. P.; EDWARDS, S. A. K.; PERHE, S. C. ; J, A. L. C. *Inorg. Chem., 30,* 4421, **1991.**

78. WILSON, G. J.; LAUNIKONIS, A.; SASSE, W. H. F.; MAU, A.W.-H.; *J. Phys. Chem. A* 101, 4860,**1997.**

79. WEINHEIMER, C.; CHOI, Y.; CALDWELL, T.; GRESHAM, P.; OLMSTED, J. *J.Photochem Photobiol. A* 78, 119, **1994**.

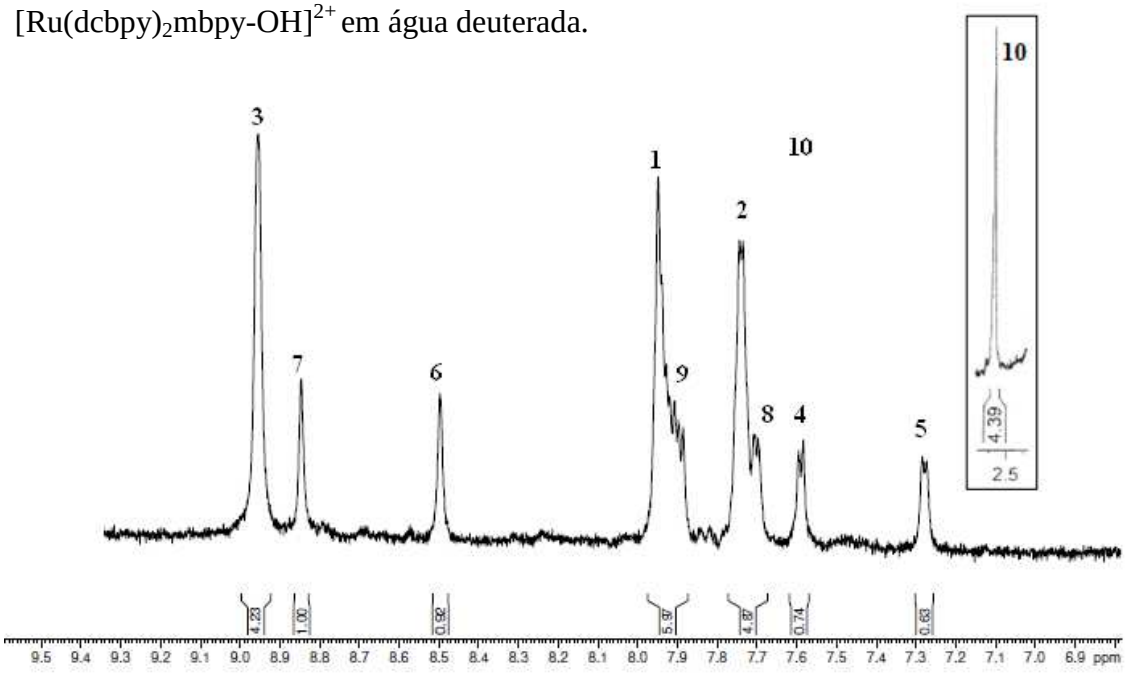
80. NAZEERUDDIN, M. K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 115,6382,1993 .

81. METZLER-NOLTE, N. E SCHATZSCHNEIDER, U. Bioinorganic Chemistry: A Practical Course 1ª edição. Berlin:Walter de Gruyter, 2009. 135 p

82. ZHAO, X.-L.; HAN, M.-J.; ZHANG, A.-G.; WANG, K.-Z. *J. Inorg. Biochem.* 107, 104, **2012**.

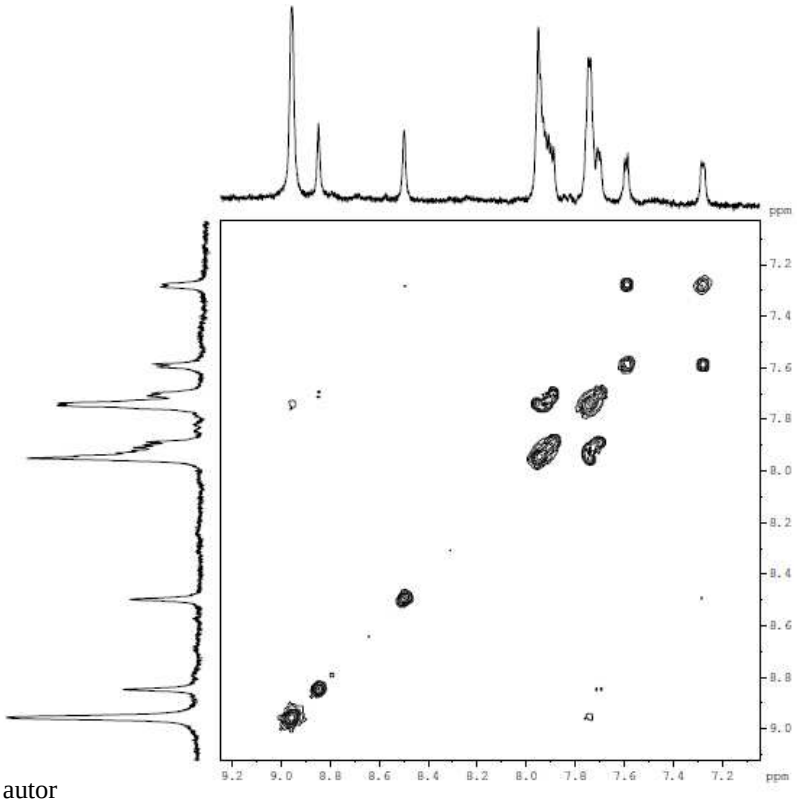
APÊNDICES

APÊNDICE A - Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$ em água deuterada.



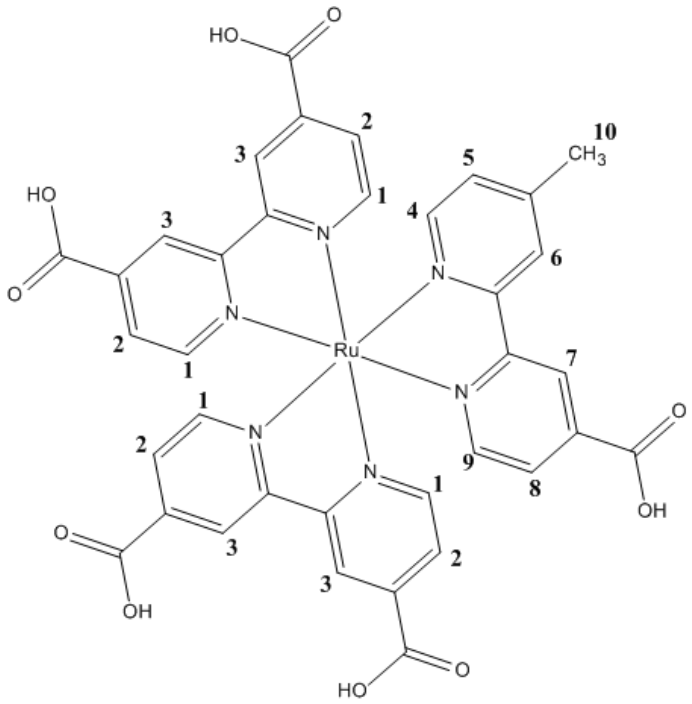
Fonte: O autor

APÊNDICE A.1 Espectro de Ressonância Magnética de ^{1}H para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$ em água deuterada.



Fonte: O autor

APÊNDICE A.2: numeração dos átomos de hidrogênio para o complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$

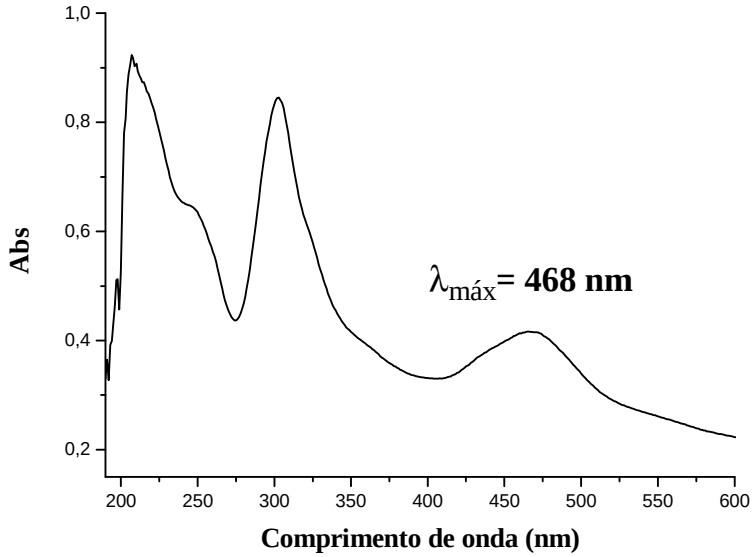


Fonte: O autor

APÊNDICE A.3: Deslocamentos químicos de ^1H RMN e atribuições para os complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$ em metanol deuterado.

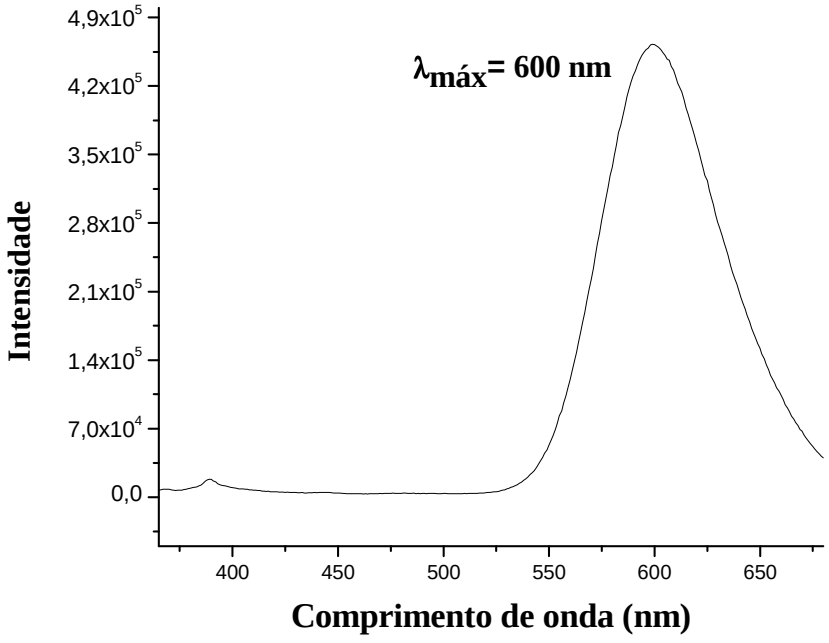
Numeração dos hidrogênios	δ ^1H
1	7,93
2	7,72
3	8,94
4	7,58
5	7,27
6	8,49
7	8,84
8	7,69
9	7,90
10	2,56

APÊNDICE B: Espectro eletrônico na região do ultravioleta e visível do complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$ em metanol na concentração de $5.10^{-5}mol.L^{-1}$.



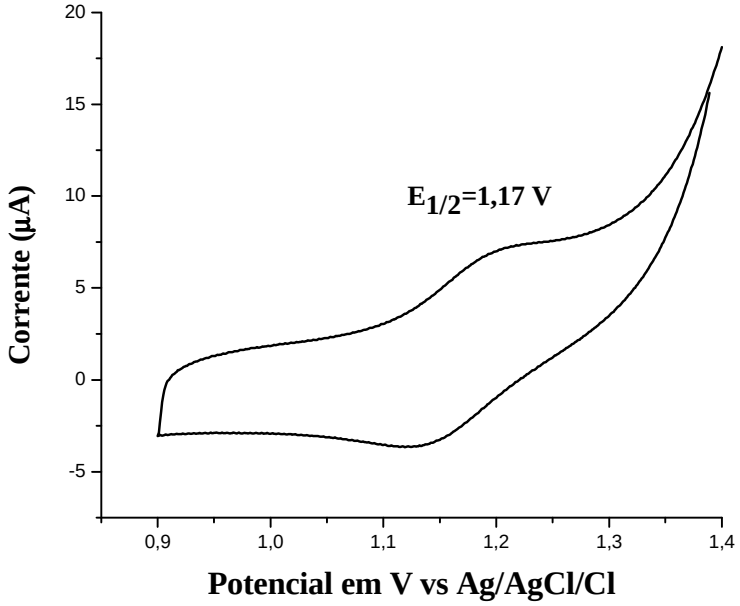
Fonte: O autor

APÊNDICE B.1- Espectro de emissão em 380 nm para o $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$ na concentração de 5.10^{-5} $mol.L^{-1}$ em solução deareada de metanol.



Fonte: O autor

APÊNDICE C. Voltamograma cíclico a 100 $mV.s^{-1}$ eletrodo de carbono vítreo obtidos em solução de PTBA 0,1$mol.L^{-1}$ em acetonitrila contendo complexo $[Ru(dcbpy)_2mbpy\text{-}OH]^{2+}$.



Fonte: O autor