



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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS
POR CORANTE

PAULA ARAGÃO LIMA

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

FORTALEZA-CE

Julho – 2012

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS
POR CORANTE

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.

PAULA ARAGÃO LIMA

Orientadora

Prof^a. Dr^a. Idalina Maria Moreira de Carvalho

FORTALEZA, CE


Julho – 2012

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

-
- L71s Lima, Paula Aragão.
 Síntese e caracterização de complexos de rutênio para aplicação em células solares sensibilizadas por corante / Paula Aragão Lima – 2012.
 69 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Mestrado (Dissertação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciência, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Mestrado em Química, Fortaleza, 2012.
 Área de Concentração: Química Inorgânica.
 Orientação: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho.
1. Complexos metálicos. 2. Bipyridinas de rutênio. I. Título.

CDD 547

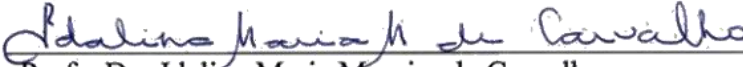
Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.



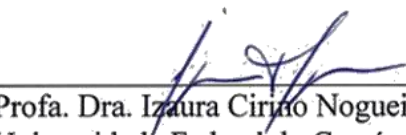
Paula Aragão Lima

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 23/07/2012


EXAMINADORES:



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



Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Francisco Ordelei Nascimento da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

*Dedico este trabalho a minha mãe, que
sempre deu o máximo de si para que tudo
desse certo.*

AGRADECIMENTOS

A minha mãe e meu pai, Eliane e Itamar, pelo apoio, incentivo e cuidado que foram tão importantes em todos os momentos da minha vida. À minha irmã, Júlia, pela amizade e convivência alegre.

À Prof^a. Dr^a. Idalina M. M. de Carvalho, por toda sua dedicação e paciência em me orientar.

À Prof^a. Dr^a. 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.

Ao meu namorado, Leandro, por cuidar de mim e me trazer alegria e conforto nos momentos difíceis.

Aos professores e alunos do Grupo de Bioinorgânica, pelas discussões científicas, amizade, boa convivência e por todo conhecimento que obtive neste período. Seria difícil citar todos aqui, pois são muitos, mas todos tiveram sua participação na realização deste trabalho. Gostaria de agradecer, em especial, a Socorro, Marquinhos, Thiago e Ordelei, pelos conhecimentos muito importantes que me foram passados.

A Mayara, Miriã, Camila, Alessandra, Yohana, Rebecca, Yana, Roosevelt, Jefferson, Hyves, Júnior e Lair, pela amizade e ajuda nos momentos de *stress*.

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.

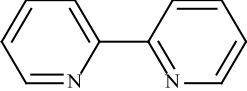
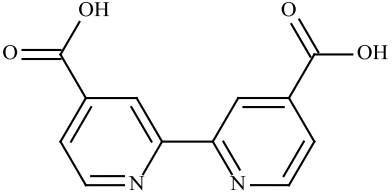
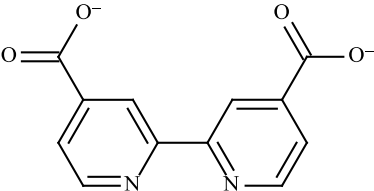
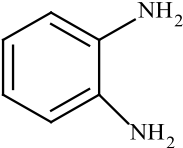
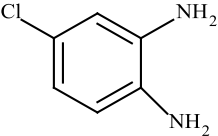
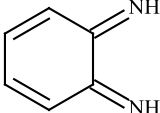
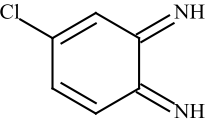
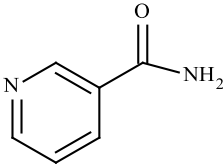
RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram sintetizar, caracterizar e empregar como corantes sensibilizadores os complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$, em que H_2dcbpy e dcbpy são, respectivamente, o ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e sua forma deprotonada, bpy é 2,2'-bipiridina, bqdi é 1,2-benzoquinonadiimina, bqdi-Cl é 4-cloro-1,2-benzoquinonadiimina e nic é nicotinamida. Os complexos sintetizados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímica. Os espectros UV-vis apresentaram bandas na região do visível (aproximadamente 520 nm) atribuídas a transições do tipo MLCT com máximos diferentes do complexo de partida devido à modificação da esfera de coordenação. Os espectros vibracionais na região do infravermelho mostraram bandas características do composto de partida e dos ligantes. Os espectros de RMN ^1H obtidos para os compostos com bqdi e bqdi-Cl mostraram sinais referentes aos prótons destes ligantes coordenados na forma oxidada. A voltametria cíclica mostrou processos relativos ao par redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ positivamente deslocados em relação ao composto de partida, apresentando-se irreversíveis para os complexos contendo os ligantes bqdi e bqdi-Cl e *quasi*-reversível para o complexo de nicotinamida. Foram montadas DSSCs utilizando os complexos sintetizados como sensibilizadores. Para os complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$, observou-se que não houve conversão de luz em corrente elétrica. Para o complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$, verificou-se um potencial de circuito aberto de 610 mV, uma corrente de curto-circuito de 2,4 mA cm^{-2} e um fator de preenchimento de 0,73. Estes valores são inferiores aos obtidos para o corante N3 nas mesmas condições experimentais, mas são indicativos promissores que demonstram que este complexo deve ser melhor investigado como sensibilizador em Células Solares Sensibilizadas por Corante.

ABSTRACT

Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) are devices capable of converting light into electricity. DSSCs are based on the absorption of light by a dye, which injects electrons into the conduction band of a semiconductor. This study aims to synthesize, characterize and employ as sensitizers the complexes [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)], [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] and *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆, where H₂dcbpy and dcbpy are, respectively, 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine and its deprotonated form, bpy is 2,2'-bipyridine, bqdi is 1,2-benzoquinonediimine, bqdi-Cl is 4-chloro-1,2-benzoquinonediimine and nic is nicotinamide. The complexes were characterized by spectroscopic and electrochemical techniques. These complexes showed broad metal-to-ligand charge transfer (MLCT) absorptions bands at about 520 nm. ¹H NMR spectra for the compounds with bqdi and bqdi-Cl showed peaks consistent with the respective oxidized form. Cyclic voltammetry showed a significant positive shift in redox potential for the Ru^{III/II} redox couple in comparison to the starting material. The photovoltaic performances of the solar cells based on these complexes are under investigation. The results for the sensitizers [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] and [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] were not promising. On the other hand, the results for *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ revealed a short-circuit current density of 2.4 mA cm⁻², an open-circuit voltage of 610 mV and a fill factor of 0.73 under standard AM 1.5 sunlight. These results were lower than that obtained to N3, but it shows that this complex needs further investigation.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

bpy	2,2'-bipiridina	
H ₂ dcbpy	4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina	
dcbpy	4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina	
opda	<i>o</i> -fenilenodiamina	
opda-Cl	4-cloro- <i>o</i> -fenilenodiamina	
bqdi	1,2-benzoquinonadiimina	
bqdi-Cl	3-cloro-1,2-benzoquinonadiimina	
nic	nicotinamida	

DMF	N,N-dimetilformamida
NaTFA	Trifluoracetato de sódio
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
PTBA	Perclorato de tetrabutilamônio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
DSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
UV-Vis	Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligante
λ	Comprimento de onda
ε	Coefficiente de absorvidade molar
ν	Estiramento ou deformação axial
δ	Deformação angular
I_{sc}	Corrente de curto-circuito
V_{oc}	Potencial de circuito aberto
$P_{m\acute{a}x}$	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
N3	<i>cis</i> -[Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂]

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	10
3. PARTE EXPERIMENTAL	11
3.1. Reagentes e Soluções.....	11
3.1.1. Solventes e Soluções	11
3.1.2. Reagentes.....	11
3.2. Equipamentos e técnicas experimentais	12
3.2.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta e Visível	12
3.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	12
3.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H.....	12
3.2.4. Medidas Eletroquímicas	12
3.3. Sínteses dos complexos.....	13
3.3.1. Sínteses dos complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)	13
3.3.2. Síntese do complexo cis-[Ru(dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF ₆	14
3.4. Montagem das células solares sensibilizadas por corantes.....	14
3.4.1. Fotoanodo	14
3.4.2. Contraeletrodo.....	15
3.4.3. Mediador eletroquímico	15
3.4.4. Montagem das células	15
3.4.5. Medidas fotovoltaicas.....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
4.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	17
4.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	21
4.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H.....	32
4.4. Medidas Eletroquímicas.....	38
4.5. Medidas Fotovoltaicas	44

4.5.1. Montagem das células solares.....	44
4.5.2. Curvas de Corrente <i>versus</i> Potencial.....	45
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de uma célula de silício do tipo <i>p-n</i> .	1
Figura 2. Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante e os processos e transferência de elétrons envolvidos na conversão de energia.	2
Figura 3. Curva <i>IV</i> característica de uma célula solar.	3
Figura 4. Estrutura do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂], um sensibilizador eficiente conhecido como N3.	6
Figura 5. Estruturas planares dos ligantes utilizados neste trabalho, mostrando as formas catecoloide, semiquinonoide e quinonoide.	7
Figura 6. Estrutura química da nicotinamida.	8
Figura 7. Espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível do complexo <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)Cl ₂] em água, a 1,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ .	17
Figura 8. Espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível do complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] em água, a 1,5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ .	18
Figura 9. Espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível do complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] em água, a 1,5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ .	18
Figura 10. Espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível do complexo <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF ₆ em água, a 4,5x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ .	20
Figura 11. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)Cl ₂] em pastilha de KBr.	22
Figura 12. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] em pastilha de KBr.	24
Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] em pastilha de KBr.	25
Figura 14. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante nicotinamida em pastilha de KBr.	28
Figura 15. Espectro vibracional na região do infravermelho do composto <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF ₆ em pastilha de KBr.	30

- Figura 16. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ em água deuterada e estruturas numeradas dos ligantes bpy, dcbpy e bqdi. 33
- Figura 17. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ em água deuterada e estruturas numeradas dos ligantes bpy, dcbpy e bqdi-Cl. 34
- Figura 18. Espectro de Ressonância Magnética de ^1H bidimensional COSY para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ em água deuterada. 35
- Figura 19. Espectro de Ressonância Magnética de ^1H bidimensional COSY para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ em água deuterada. 36
- Figura 20. Estruturas propostas para os compostos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$. 38
- Figura 21. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução de NaTFA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,0, contendo o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})\text{Cl}_2]$. 39
- Figura 23. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução de PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF, contendo o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$. 40
- Figura 24. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução de NaTFA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,0, contendo o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$. 42
- Figura 25. Estrutura proposta para o íon complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]^+$. 43
- Figura 26. Solução de $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ a $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e células solares sensibilizadas utilizando-se este complexo. 44
- Figura 27. Solução de *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e células solares sensibilizadas utilizando-se este complexo. 44
- Figura 28. Espectro eletrônico do fotoanodo sensibilizado pelo complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$. 45
- Figura 29. Curvas de corrente *versus* potencial obtidas pelas células solares sensibilizadas pelos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$. 46

Figura 30. Curva IPCE *versus* comprimento de onda (espectro de ação) obtida para a célula solar empregando o complexo *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ como sensibilizador.

48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados espectroscópicos para os compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)], [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] e <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF ₆	21
Tabela 2. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o complexo <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)Cl ₂].	23
Tabela 3. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bqdi-Cl)].	27
Tabela 4. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o ligante nicotinamida.	29
Tabela 5. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF ₆	31
Tabela 6. Deslocamentos químicos de ¹ H RMN e atribuições para os íons complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] em água deuterada.....	37
Tabela 7. Potenciais de oxidação (E _{ox}) e redução (E _{red}) em V vs Ag/AgCl obtidos para os compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)].....	41
Tabela 8. Potencial de meia onda (E _{1/2}) em V vs Ag/AgCl obtido para o composto [Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)(nic)Cl] ⁺	43
Tabela 9. Valores de potencial de circuito aberto (V _{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J _{sc}) e fator de preenchimento (<i>ff</i>) para as células montadas com os complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)], <i>cis</i> -[Ru(H ₂ dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF ₆ , N3 nas mesmas condições experimentais e N3 de acordo com a literatura..	46

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte da energia consumida no mundo provém de recursos fósseis. Apesar da crescente preocupação acerca da limitação destes recursos e dos impactos ambientais provocados por sua utilização, os combustíveis fósseis ainda devem ser a principal fonte de energia durante as próximas gerações. No entanto, para suprir a demanda crescente de energia e compensar o esgotamento dos combustíveis fósseis, fontes alternativas de energia com impacto ambiental tolerável precisam ser desenvolvidas¹.

Entre estas fontes de energia em desenvolvimento, destaca-se a utilização da energia solar por meio de células fotovoltaicas, dispositivos capazes de converter a energia solar em energia elétrica. A disponibilidade de energia proveniente do sol é da ordem de 10^{24} joules por ano, ou seja, cerca de 10.000 vezes maior do que o consumo mundial; no entanto, sua utilização eficiente ainda representa um desafio². O estudo de células solares ganhou destaque com o desenvolvimento de dispositivos que utilizam silício na conversão de energia solar em elétrica². Tais dispositivos (Figura 1) são formados a partir da junção de um semiconductor dopado positivamente (p) e outro negativamente dopado (n), assim formando a denominada junção $p-n$. A incidência de raios solares provoca o deslocamento de cargas da porção n para a p , devido ao nivelamento do nível de Fermi dos dois condutores, gerando corrente elétrica^{3,4}.

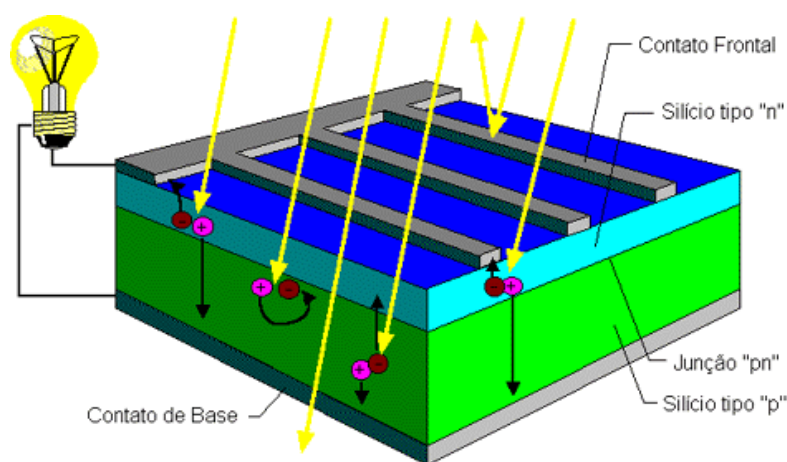


Figura 1. Esquema de uma célula de silício do tipo $p-n$ ⁵.

Uma alternativa às células solares comuns de silício são as chamadas Células Solares Sensibilizadas por Corantes (*Dye-Sensitized Solar Cells – DSSCs*), dispositivos que tem atraído amplo interesse de muitos pesquisadores devido ao seu baixo custo e elevada eficiência^{2, 6, 7}. A Figura 2 representa o princípio de funcionamento de uma DSSC, o qual se baseia na injeção de elétrons de um corante sensibilizador (representado por S nas Equações 1-6) no estado excitado na banda de condução de um semicondutor de *gap* largo, geralmente TiO₂^{6, 8} (Equações 1 e 2). O elétron injetado flui do eletrodo para o contra-eletródo (geralmente um vidro condutor recoberto de platina) através de um circuito externo, gerando assim uma corrente elétrica. O sensibilizador oxidado é, em seguida, reduzido pelo eletrólito mediador contendo, usualmente, o par redox iodeto/triiodeto (Equação 3). Por fim, no contra-eletródo, o mediador oxidado é regenerado, completando-se o ciclo (Equação 4)^{5, 6, 9, 10}. As Equações 5 e 6 representam os processos de recombinação dos elétrons injetados com o corante oxidado ou com o íon triiodeto presente no eletrólito, provocando, assim, diminuição da eficiência da DSSC⁹.

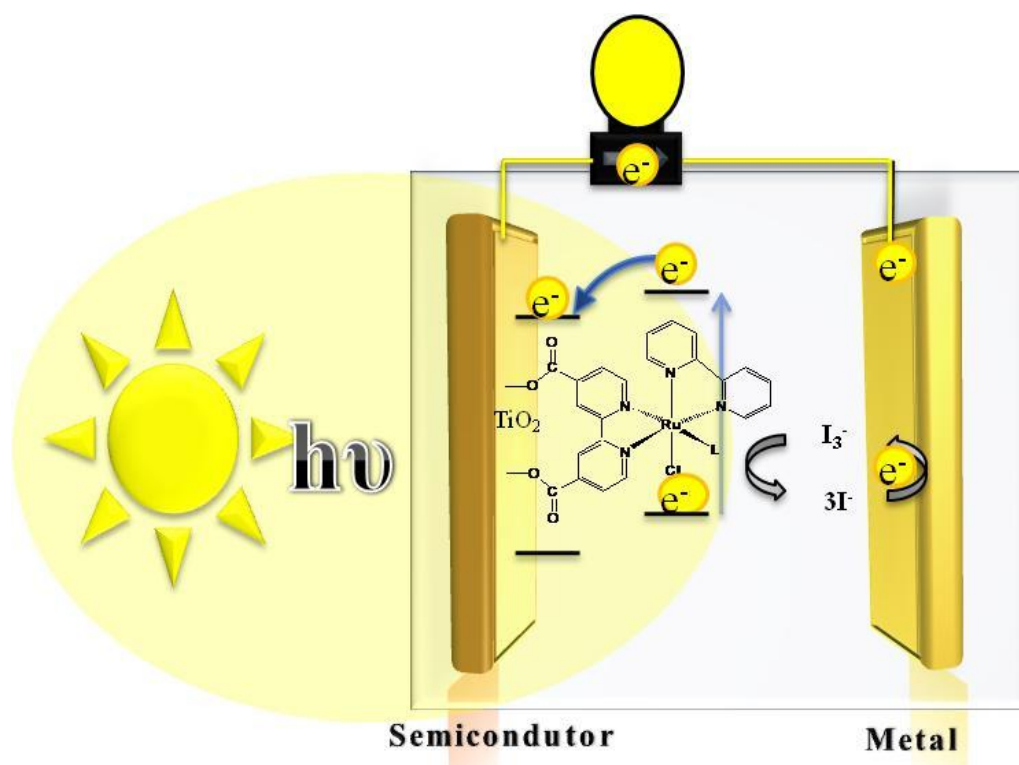
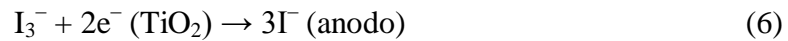
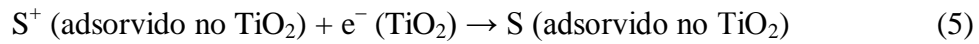
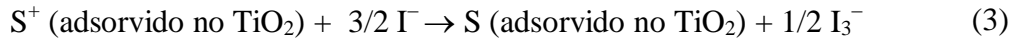
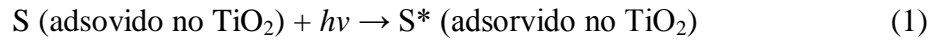


Figura 2. Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante e os processos e transferência de elétrons envolvidos na conversão de energia⁵.



É possível avaliar de uma maneira geral o funcionamento de uma Célula Solar Sensibilizada por Corante construindo curvas de corrente *versus* potencial (curvas *IV* - Figura 3), onde são determinados os seguintes parâmetros da célula: corrente de curto-circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), potência máxima da célula ($P_{máx}$), fator de preenchimento (ff) e eficiência global de conversão de energia (η)⁶.

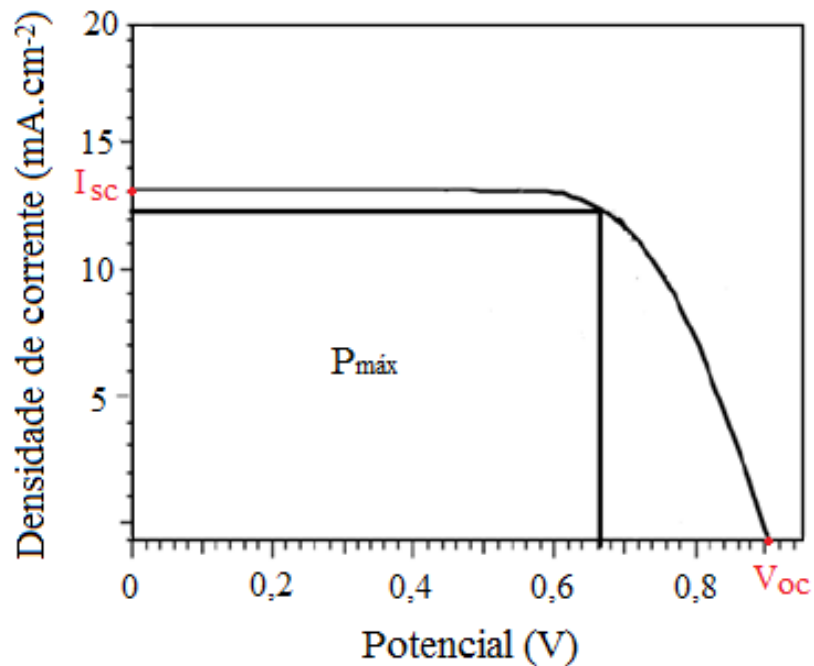


Figura 3. Curva *IV* característica de uma célula solar¹¹.

Em condições de curto-circuito ($V = 0$), toda a corrente passa através da carga externa e a corrente gerada é máxima (I_{sc})¹². O potencial de circuito aberto é determinado pela diferença entre o nível de Fermi (nível eletrônico de maior energia ocupado em um sólido a 0 K) do semicondutor sob iluminação e o potencial redox do mediador de carga. Nestas condições, a corrente é igual a zero e ocorre recombinação de carga (equações 5 e 6)¹². Os valores de I_{sc} e V_{oc} são calculados através da curva IV experimental, como mostra a Figura 3.

A potência máxima ($P_{máx}$) da célula é calculada pela área delimitada pelo maior retângulo que se encaixa na curva IV . O fator de preenchimento (ff) é definido como a razão entre a potência máxima produzida pela célula e a potência teórica. Assim, quanto mais retangular for o aspecto da curva IV , maior a potência máxima e a eficiência da célula da célula solar¹². A eficiência global de conversão de energia (η) é calculada através da Equação 7⁶.

$$\eta = \left(\frac{P_{máx}}{\text{Irradiância} \times \text{área}} \right) \times 100\% \quad (7)$$

As condições mais frequentes são: irradiância igual a 100 mW cm^{-2} e 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 horizonte¹².

Outra característica da célula solar é a eficiência de conversão de luz monocromática em corrente elétrica (*incident photon to current efficiency*, IPCE). O desempenho da célula solar é investigado através da resposta espectral do sistema, ou seja, pela curva de IPCE *versus* comprimento de onda (conhecido como espectro de ação). A Equação 8 define matematicamente IPCE¹².

$$\text{IPCE} = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \times 1/e}{\text{Irradiância (W)} / \left(\frac{hc}{\lambda} \right)} \quad (8)$$

Na Equação 8, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga do elétron e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. As constantes c , h e e podem ser recombinações em um único termo, resultando na Equação 9.

$$\text{IPCE} = \frac{1250 \times \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{A cm}^{-2})}{\text{Irradiância } (\text{W m}^{-2}) \times \lambda \text{ (nm)}} \quad (9)$$

A eficiência de uma DSSC depende fortemente do processo de separação de carga e, portanto, do sensibilizador¹³. Este precisa atender a uma série de requisitos para que seja considerado eficiente: (i) apresentar absorção luminosa forte e extensa, preferencialmente se estendendo do visível ao infravermelho; (ii) mínima desativação de seu estado excitado através de emissão de calor ou luz; (iii) adsorção firme e irreversível à superfície do semicondutor e um forte acoplamento eletrônico entre seu estado excitado e a banda de condução do semicondutor; (iv) estabilidade química nos estados fundamental, excitado e oxidado; (v) potencial de redução alto o suficiente para que ocorra a injeção do elétron na banda de condução do semicondutor; (vi) potencial de oxidação suficientemente mais baixo que o potencial redox do mediador, de forma que possa ser regenerado rapidamente.

Para que ocorra a adsorção do sensibilizador ao semicondutor, é necessário que a molécula sensibilizadora apresente grupos chamados ancoradores, capazes de se ligar à superfície do semicondutor. Usualmente, são utilizados ácidos fosfônicos, hidroxilas e, mais comumente, ácidos carboxílicos⁶.

Até então, os sensibilizadores de melhor performance fotovoltaica e estabilidade a longo prazo tem sido os complexos polipiridínicos de rutênio¹³. Em 1991, Grätzel e colaboradores¹⁴ utilizaram o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{CN})(\text{dcbpy})_2$ (onde $\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina e $\text{dcbpy} = 4,4'$ -dicarboxi-2,2'-bipiridina) nas primeiras DSSCs, obtendo eficiência de conversão de 7,1-7,9%. Em 1993, Grätzel e colaboradores¹⁵ sintetizaram e caracterizaram o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (Figura 4), conhecido como N3, o qual apresentou eficiência de conversão em torno de 10%, até o momento uma das maiores eficiências de conversão obtidas. Desde então, uma grande variedade de sensibilizadores foram preparados, alcançando-se conversões de até 12,3%^{13, 16-20}, valor ainda inferior à eficiência de conversão apresentada pelas células convencionais de silício (em torno de 25%)². O interesse em buscar melhores sensibilizadores é, portanto, constante.

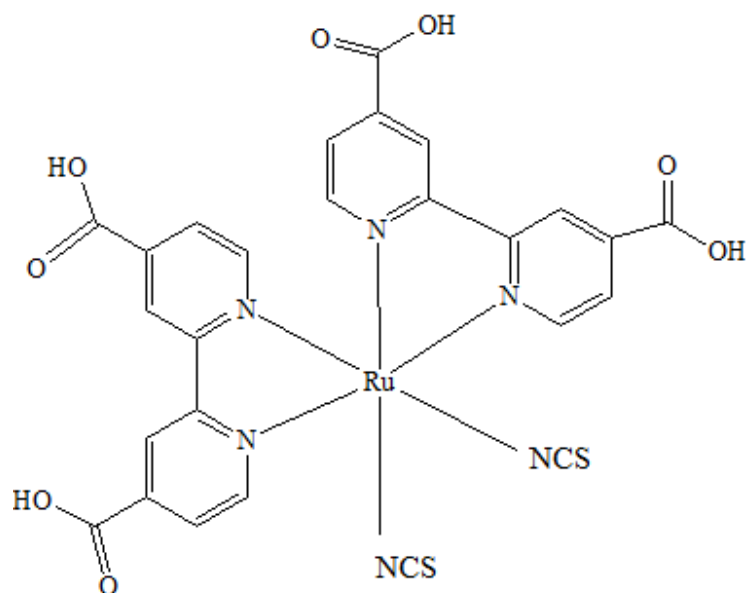


Figura 4. Estrutura do complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$, um sensibilizador eficiente conhecido como N3.

Complexos polipiridínicos de rutênio apresentam intensas bandas de transferência de carga do metal para o ligante (*Metal to Ligand Charge Transfer - MLCT*) na região do visível, com potencial interesse em processos de injeção de carga para a banda de condução de um semiconductor²¹. As energias das transições do tipo MLCT podem ser alteradas sistematicamente pela modificação dos ligantes ancilares ou de seus substituintes, o que levou à preparação de muitos sensibilizadores diferentes. Por exemplo, uma grande variedade de complexos do tipo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2\text{LL}']$ em que L e L' são ligantes ancilares tem sido sintetizados e estudados como sensibilizadores em Células Solares Sensibilizadas por Corante²¹.

Ligantes não-inocentes são aqueles que apresentam diferentes estados de oxidação. Complexos de ligantes não-inocentes têm sido intensamente estudados em química de coordenação, devido ao alto grau de covalência presente na interação entre o ligante e o centro metálico, o qual é uma função da simetria, energia e sobreposição entre os orbitais de valência do metal e ligantes²². Exemplos deste tipo de comportamento são encontrados em complexos derivados de dioxolenos e *o*-fenilenodiaminas²²⁻³⁰.

Existe um grande interesse no estudo de complexos de rutênio com ligantes não-inocentes do tipo quinona, devido à alta deslocalização eletrônica do metal para o ligante²²⁻³⁰. Dois dos complexos estudados neste trabalho contém os ligantes não-inocentes 1,2-benzoquinonadiimina (bqdi) e 4-cloro-1,2-benzoquinonadiimina (bqdi-Cl), os quais apresentam três diferentes estados de oxidação: catecoloide, semiquinonoide e quinonoide²⁵ (Figura 5).

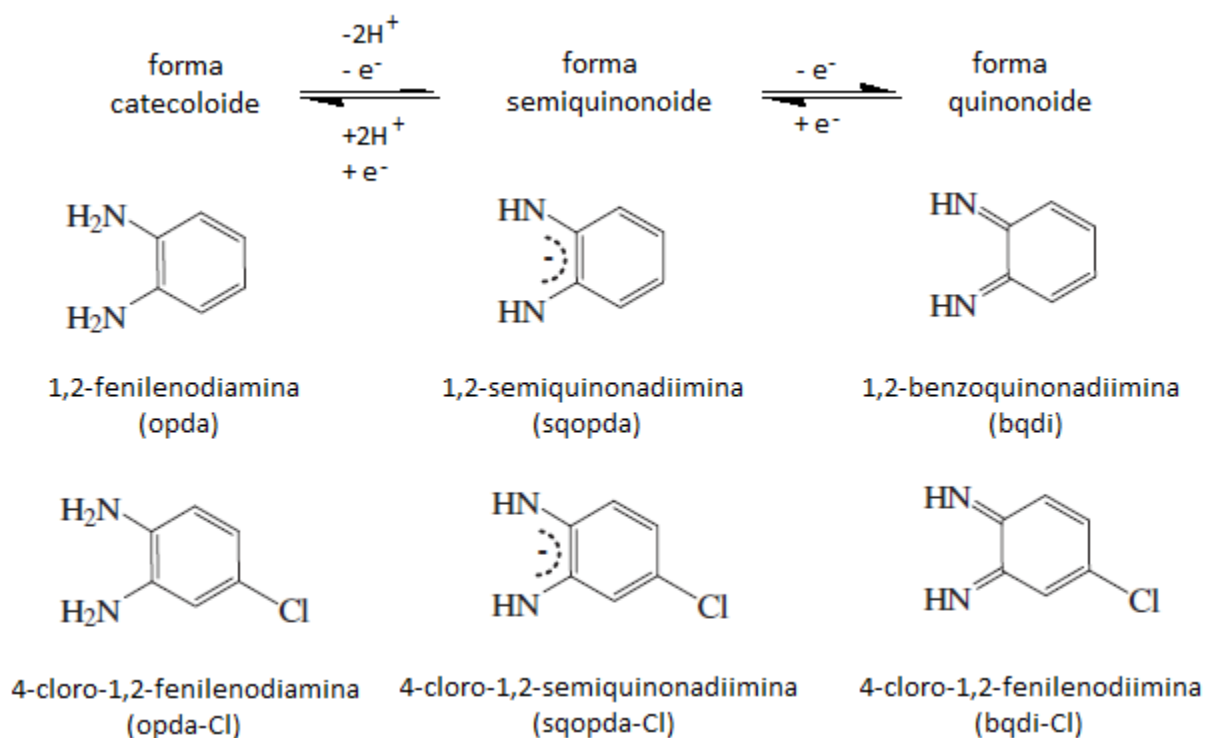


Figura 5. Estruturas planares dos ligantes utilizados neste trabalho, mostrando as formas catecoloide, semiquinonoide e quinonoide³⁰. As abreviações mostradas serão utilizadas no decorrer do trabalho.

Em 1991, Masui e colaboradores²⁵ sintetizaram e caracterizaram complexos de rutênio e bipyridina contendo os ligantes opda, sqopda e bqdi, obtendo êxito em isolar os compostos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{opda})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})](\text{PF}_6)_2$. O complexo contendo o ligante sqopda não foi isolado devido à sua reatividade na presença de água e ar, sendo caracterizado em solução. A síntese do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})](\text{PF}_6)_2$ envolveu duas etapas: inicialmente o composto contendo o ligante na forma reduzida, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{opda})]^{2+}$, foi sintetizado. Em seguida, uma solução saturada deste composto em acetona foi borbulhada com ar, na presença de hidróxido de amônio concentrado,

para promover a oxidação do ligante, de forma a se obter o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})]^{2+}$.

Os compostos bipyridínicos de rutênio com ligantes quinodimínicos apresentam, em seus espectros eletrônicos, intensas bandas de transferência de carga do metal para o ligante na região do visível^{24, 25}, as quais poderiam ser interessantes na aplicação deste tipo de complexo em Células Solares Sensibilizadas por Corantes.

Complexos do tipo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{LL}')]$, em que L e/ou L' são ligantes derivados da piridina, tem sido investigados como sensibilizadores em DSSCs^{21, 31 - 33}. Em 1998, os complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{ppy})_2]^{2+}$, *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{ppy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{isq})_2]^{2+}$ em que ppy = 4-fenilpiridina e isq = isoquinolina, foram sintetizados e empregados como sensibilizadores, obtendo-se células solares com boa eficiência em comparação com outros compostos descritos na literatura^{21, 31, 32}. Em 2001, o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})_2(\text{CNpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, em que CNpy = 4-cianopiridina, foi sintetizado e sua atuação como sensibilizador foi investigada, tendo apresentado bons resultados³³.

Os bons resultados obtidos em sensibilizadores contendo derivados da piridina como ligante ancilar sugeriram a possibilidade de explorar ligantes como a nicotinamida. A nicotinamida, ou niacinamida, é um derivado de piridina em que o carbono 3 do anel piridínico é substituído por um grupo amida (Figura 6). É uma das vitaminas do complexo B, atuando no organismo como componente das coenzimas nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD) e nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (NADP)³⁴.

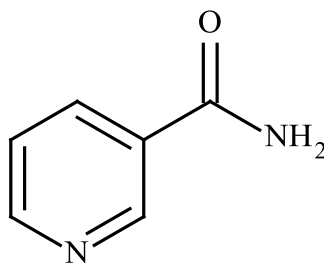


Figura 6. Estrutura química da nicotinamida.

A nicotinamida é capaz de ligar-se a centros metálicos através do átomo de nitrogênio do anel piridínico e dos átomos de nitrogênio e oxigênio do grupo amida. Entretanto, esses dois últimos encontram-se comprometidos com a ressonância e, portanto, menos disponíveis para coordenação. Os elétrons não ligantes do átomo de nitrogênio piridínico não participam da ressonância do anel, estando disponíveis para coordenação. Além disso, a molécula apresenta orbitais π antiligantes capazes de receber densidade eletrônica do metal em uma interação do tipo *backbonding*³⁴.

Neste trabalho, pretende-se explorar a viabilidade da utilização de complexos bipyridínicos de rutênio contendo um terceiro ligante (bqdi, bqdi-Cl e nicotinamida) como sensibilizadores em Células Solares Sensibilizadas por Corante.

2. OBJETIVOS

Os complexos bipyridínicos de metais d^6 apresentam intensas bandas de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) na região do visível, com potencial interesse para processos de injeção de carga para a banda de condução de semicondutores como o TiO_2 . Entre estes compostos, os complexos polipiridínicos de rutênio têm sido amplamente empregados como sensibilizadores por apresentar características redox e espectroscópicas apropriadas³⁵.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar complexos bipyridínicos de rutênio com os ligantes *o*-fenilenodiamina (bqdi), 4-cloro-*o*-fenilenodiamina (bqdi-Cl) e nicotinamida (nic), contendo grupos ancoradores carboxílicos que interajam com filmes de TiO_2 , com interesse na aplicação em DSCs.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i. Sintetizar os complexos $[Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)]$, $[Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)]$ e *cis*- $[Ru(H_2dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF_6$;
- ii. Caracterizar os complexos sintetizados através de Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-visível, Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de 1H e Voltametria Cíclica;
- iii. Empregar os complexos sintetizados como sensibilizadores em Células Solares Sensibilizadas por Corantes, realizando testes preliminares para investigar suas eficiências.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

3.1.1. Solventes 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.

Nas medidas eletroquímicas envolvendo os compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)], utilizou-se como eletrólito uma solução 0,1 mol L⁻¹ de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) em DMF previamente tratado de acordo com procedimentos descritos na literatura³⁶: 200 mL de DMF foram mantidos sob agitação durante uma noite na presença do agente secante hidreto de cálcio (CaH₂); a seguir, o DMF foi destilado a pressão reduzida e armazenado em peneira molecular 4A.

As medidas eletroquímicas para os compostos *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] e *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ foram realizadas utilizando-se como eletrólito suporte uma solução 0,1 mol L⁻¹ de trifluoroacetato de sódio (NaTFA) em água, pH = 3,0.

3.1.2. Reagentes

Tricloreto de rutênio triidratado e os ligantes 2,2'-bipiridil (bpy), *o*-fenilenodiamina (opda), 4-cloro-*o*-fenilenodiamina (opda-Cl), de procedência Aldrich, e o ligante nicotinamida, de procedência Acros Organics, foram utilizados sem qualquer purificação prévia. O ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (H₂dcbpy) foi obtido de acordo com um procedimento descrito na literatura³⁷, partindo-se de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina de procedência Aldrich.

3.2. Equipamentos e técnicas experimentais

3.2.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta e Visível

Os espectros eletrônicos nas regiões 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 vibracionais 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 400 cm^{-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, em água deuterada.

3.2.4. Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas dos complexos sintetizados foram realizadas empregando-se um sistema eletroquímico potenciostato/galvanostato BAS EpsilonE2 818 à temperatura ambiente, utilizando uma célula convencional de três eletrodos. As medidas eletroquímicas envolvidas na caracterização dos compostos *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] e *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ foram realizadas utilizando eletrodos de carbono vítreo, platina e Ag/AgCl como eletrodo de trabalho,

auxiliar e referência, respectivamente. Uma solução aquosa de NaTFA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 3,0 foi utilizada como eletrólito suporte.

As medidas eletroquímicas para os compostos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ foram realizadas em solução de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF previamente purificado, utilizando-se eletrodos de carbono vítreo, platina e Ag/AgCl aquoso como eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, respectivamente.

3.3. Sínteses dos complexos

O composto de partida *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura²⁸.

3.3.1. Sínteses dos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$

Os complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ foram sintetizados de acordo com modificações de procedimentos descritos na literatura²⁴. 100 mg (0,173 mmol) do complexo de partida *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ foram dissolvidos em 5mL de metanol. A esta mistura, adicionou-se 10% em excesso (0,190 mmol) dos ligantes *o*-fenilenodiamina ou 4-cloro-*o*-fenilenodiamina (20,6 e 27,1 mg, respectivamente). A mistura foi refluxada por 16h. Após este período, adicionou-se 3mL de hidróxido de amônio concentrado à solução vermelha resultante e borbulhou-se ar até que todo o solvente evaporasse, de forma a promover a oxidação do ligante. Ao sólido obtido, adicionou-se uma quantidade mínima de metanol, suficiente para dissolver todo o sólido, e passou-se a solução em uma coluna Sephadex LH-20, utilizando metanol como eluente. Cerca de 30 frações de aproximadamente 0,5 mL foram recolhidas e analisadas através de Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do UV-visível. As frações de números 8 a 15, aproximadamente, foram reunidas e evaporadas sob vácuo para reduzir o volume. Adicionou-se éter dietílico gelado para

precipitar sólidos vermelhos, os quais foram filtrados e armazenados em dessecador. Em algumas sínteses, obteve-se sólidos que aderiram à placa porosa do filtro. Nestes casos, após a purificação, as soluções metanólicas foram evaporadas à secura, solubilizadas em água, congeladas e liofilizadas. Não foi possível calcular o rendimento das sínteses, pois o sólido obtido encontrava-se aderido às paredes do frasco, de tal forma que não era possível pesá-lo por completo.

3.3.2. Síntese do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆

100 mg (0,175 mmol) do composto de partida *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] e 21,4 mg (0,175 mmol) do ligante nicotinamida foram dissolvidos em 10 mL de solução metanol/água 1:1. A mistura foi refluxada durante 16h. À solução resultante, adicionou-se solução aquosa saturada de hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆) para precipitar um sólido alaranjado, o qual foi filtrado, dissolvido em água e passado em coluna Sephadex LH-20, utilizando água destilada como eluente. Cerca de 30 frações de aproximadamente 0,5 mL foram recolhidas e analisadas através de Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do UV-visível. As frações de números 9 a 20, aproximadamente, foram reunidas e evaporadas sob vácuo para reduzir o volume. Em seguidas, congelou-se a solução aquosa concentrada e liofilizou-se para obtenção de sólido alaranjado. Não foi possível calcular o rendimento das sínteses, pois o sólido obtido encontrava-se aderido às paredes do frasco, de tal forma que não era possível pesá-lo por completo.

3.4. Montagem das células solares sensibilizadas por corantes

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

3.4.1. Fotoanodo

Os filmes semicondutores de TiO₂ foram preparados através da técnica de *painting*, que consiste no espalhamento de uma pasta contendo precursores de TiO₂ na

superfície do vidro condutor com o auxílio de uma espátula, seguido de tratamento térmico a 450°C 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 TiO₂ foram imersos por 90 minutos em soluções metanólicas contendo os complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] a 1,5x10⁻³ mol L⁻¹ e [Ru(dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ 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.

3.4.2. Contraeletrodo

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

3.4.3. 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.

3.4.4. 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 quantidade do mediador eletroquímico. Em seguida, as DSCs foram seladas com material adesivo.

3.4.5. Medidas fotovoltaicas

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

O espectro eletrônico do composto de partida *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂], em água, está apresentado na Figura 7. Observa-se duas bandas em 375 e 515 nm, atribuídas a transições de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) do orbital $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$ para o orbital $p\pi^*$ dos ligantes bipyridínicos³⁷⁻⁴⁰. As bandas de alta energia em 247, 293 e 309 nm são atribuídas às transições intraligante $p\pi^* \leftarrow p\pi$ dos ligantes bipyridínicos⁴¹.

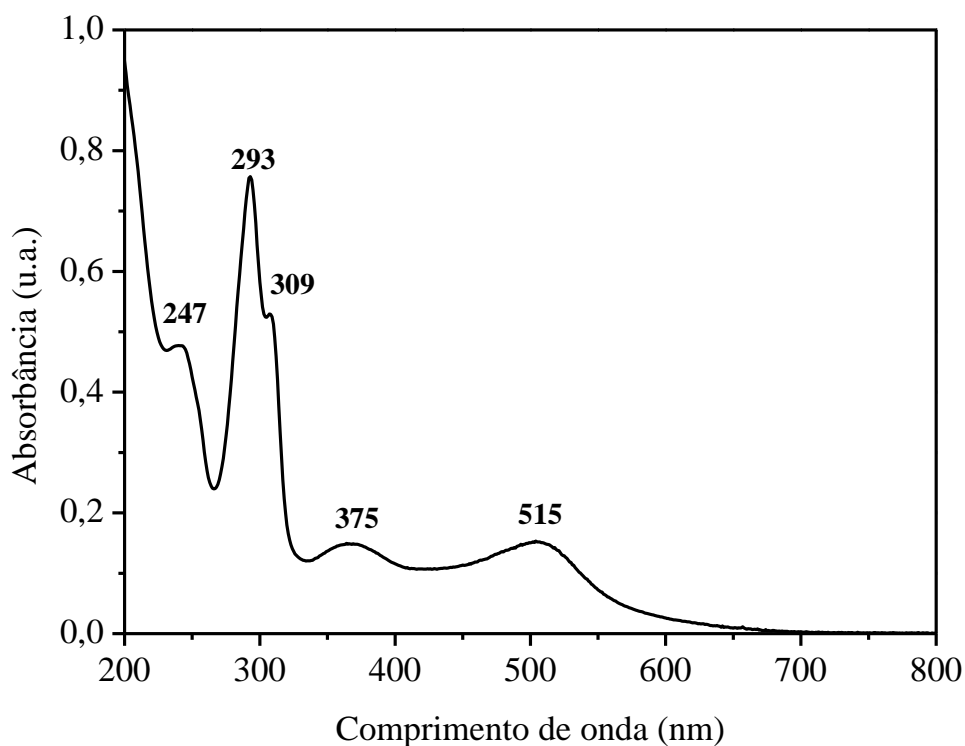


Figura 7. Espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível do complexo *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂] em água, a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível dos compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] estão apresentados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

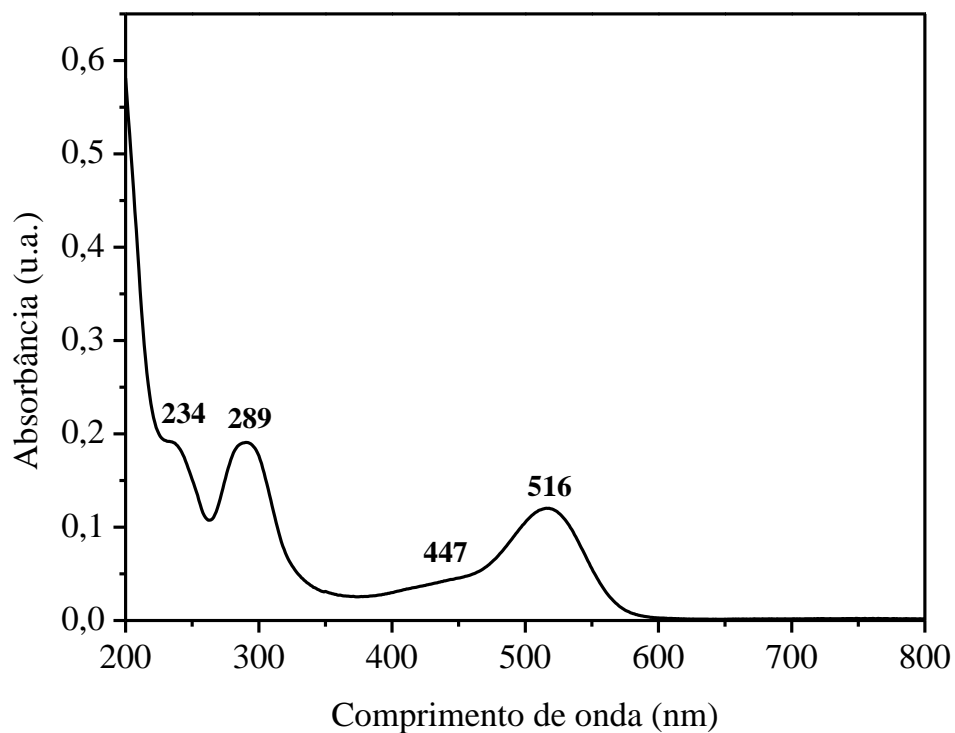


Figura 8. Espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível do complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] em água, a $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

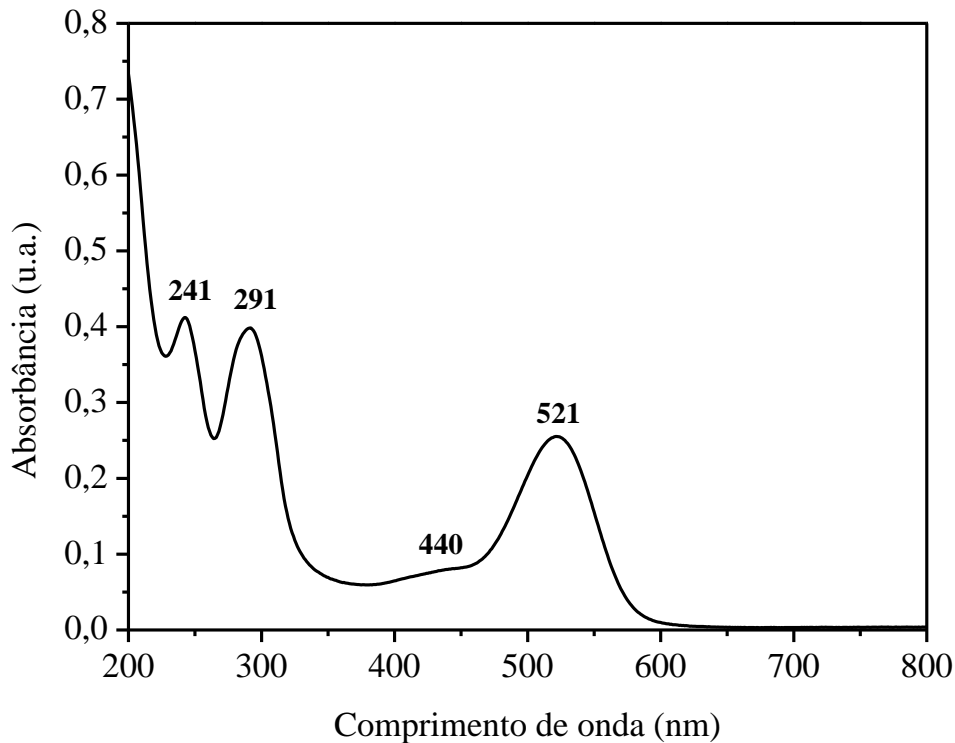


Figura 9. Espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível do complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] em água, a $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Observa-se duas bandas de alta energia em 234 e 289 nm para o complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e em 241 e 291 nm para o [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)]. Tais bandas são atribuídas às transições intraligantes $p\pi^* \leftarrow p\pi$ dos ligantes bipyridínicos^{24, 25, 41}.

Os ligantes do tipo *o*-fenilenodiamina apresentam três diferentes estados de oxidação, partindo da forma mais reduzida à mais oxidada: catecoloide (*o*-fenilenodiamina), semiquinonoide (*o*-semiquinonadiimina) e quinonoide (*o*-benzoquinonadiimina). Os ligantes catecoloides não apresentam orbital de caráter antiligante capaz de receber densidade eletrônica do metal em uma interação do tipo π *backbonding*. Desta forma, não apresentam níveis eletrônicos de baixa energia para os quais uma transição do tipo MLCT poderia ocorrer^{24, 25}. Por outro lado, os ligantes semiquinonoides e quinonoides apresentam orbital de caráter π^* capaz de realizar *backbonding* com o rutênio. Assim, o espectro eletrônico dos complexos bipyridínicos de Ru com estes ligantes devem apresentar bandas de transferência de carga.

As bandas observadas em 447 e 440 nm para os compostos de bqdi e bqdi-Cl, respectivamente, foram atribuídas às transições do tipo MLCT $p\pi^*$ (ligantes bipyridínicos) $\leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$. Segundo Dodsworth e colaboradores²⁴, uma transição do metal para um segundo orbital bipyridínico é esperada em aproximadamente 315 nm. A observação desta banda, porém, é frequentemente obscurecida pela intensa banda intraligante em aproximadamente 300 nm e, neste trabalho, não foi possível distingui-la.

As bandas observadas em 516 e 521nm para os complexos contendo bqdi e bqdi-Cl, respectivamente, foram atribuídas à transição do tipo MLCT do rutênio para o ligante quinonoide. Segundo o modelo de orbital molecular descrito na literatura^{24, 25} para complexos semelhantes de fórmula [Ru(bpy)₂(bqdi)]²⁺ e considerando que a simetria dos complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] é aproximadamente a mesma, o orbital d_{yz} do rutênio interage com o orbital $3b_1$ (π^*) para formar os orbitais b_2 (π) e $2b_2^*$ (π^*). A banda observada é, portanto, atribuída à transição $2b_2^*$ (π^*) $\leftarrow b_2$ (π).

Os dados espectroscópicos dos compostos sintetizados são coerentes com os descritos na literatura para compostos relacionados contendo ligantes quinonoides (na forma oxidada)²⁴.

O espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível do composto *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ está apresentado na Figura 10.

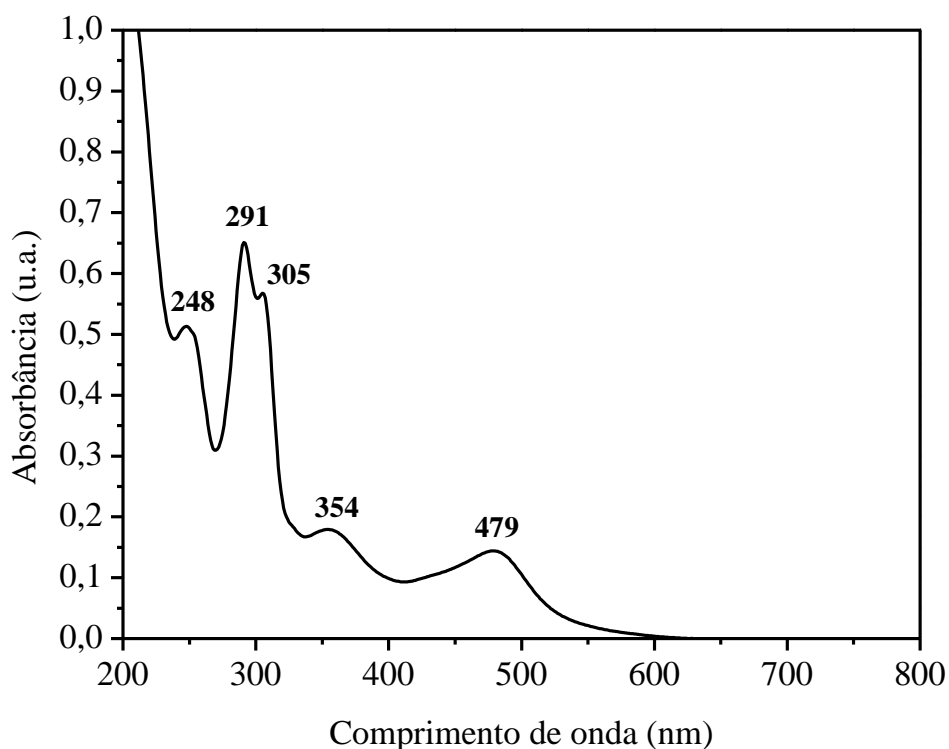


Figura 10. Espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível do complexo *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ em água, a $4,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

As bandas de alta energia observadas em 248, 291 e 305 nm foram atribuídas às transições intraligante $\pi\pi^* \leftarrow \pi\pi$ dos ligantes biperidínicos⁴¹. As bandas em 354 e 479 nm foram atribuídas às transições do tipo MLCT do orbital $d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$ para o orbital $\pi\pi^*$ dos ligantes biperidínicos³⁷⁻⁴⁰. Comparando o complexo *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)(nic)Cl]⁺ com o composto de partida, *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)Cl₂], observa-se que estas bandas são deslocadas para maiores energias. A nicotinamida, quando coordenada pelo átomo de nitrogênio piridínico, atua como um π receptor de elétrons, provocando estabilização dos orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) do complexo e, assim, aumentando a energia das transições do tipo MLCT³⁴.

A Tabela 1 resume as transições observadas nos espectros eletrônicos dos compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)], [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] e *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ em água e DMF e suas atribuições de acordo com a literatura. As bandas de maior energia não puderam ser observadas em DMF, devido à intensa absorção deste solvente nesta região.

Tabela 1. Dados espectroscópicos para os compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] (1), [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] (2) e *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ (3).

Compostos	λ (nm) – ϵ (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)		Atribuição
	Água	DMF	
(1)	234 (1,9.10 ⁴)	-	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	289 (1,9.10 ⁴)	287 (2,1.10 ⁴)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	447 (4,5.10 ³)	445 (3,7.10 ³)	$\rho\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$
	516 (1,2.10 ⁴)	520 (1,0.10 ⁴)	$2b_2^* (\pi^*) \leftarrow b_2 (\text{Ru}^{\text{II}})$
(2)	241 (3,8.10 ⁴)	-	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	291 (3,7.10 ⁴)	287 (1,4.10 ⁴)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	440 (9,5.10 ³)	437 (2,7.10 ³)	$\rho\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$
	521 (3,1.10 ⁴)	525 (7,8.10 ³)	$2b_2^* (\pi^*) \leftarrow b_2 (\text{Ru}^{\text{II}})$
(3)	248 (1,2.10 ⁴)	-	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	291 (1,5.10 ⁴)	298 (1,0.10 ⁴)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	305 (1,3.10 ⁴)	311 (6,9.10 ³)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	354 (4,2.10 ³)	367 (2,7.10 ³)	$\rho\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$
	479 (3,4.10 ³)	509 (2,2.10 ³)	$\rho\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$

4.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR do complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)Cl₂] em pastilha de KBr está apresentado na Figura 11.

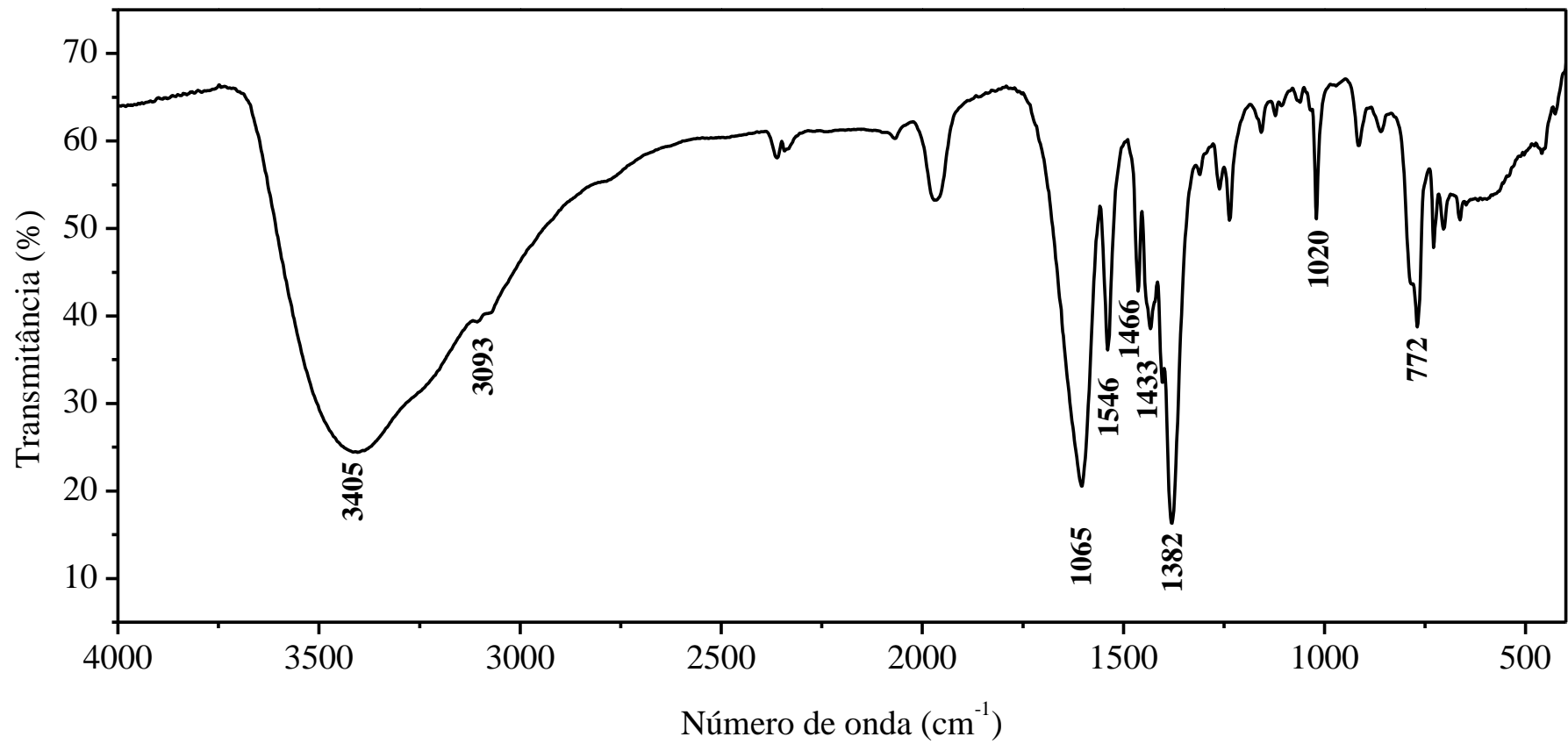


Figura 11. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)Cl₂] em pastilha de KBr.

Observou-se uma banda larga em 3405 cm^{-1} , relativa ao estiramento O—H do grupo carboxila, com possível contribuição de estiramento simétrico e assimétrico de água de hidratação^{40,42}. As bandas em 1605 e 1382 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento C=O do grupo carboxílico, com possíveis contribuições do estiramento simétrico de ligação C=C dos anéis piridínicos, e ao estiramento simétrico do grupo (COO)^{40, 42, 43}. Estas bandas são indícios da presença dos grupos carboxílicos no ligante bipyridina. Em 3093 e 772 cm^{-1} , observa-se as bandas relativas ao estiramento C—H e à deformação angular fora do plano dos grupos (CCH), respectivamente^{43, 44}. A banda em 1020 cm^{-1} foi atribuída à respiração dos anéis piridínicos⁴³. Observa-se bandas em 1546 , 1466 e 1433 cm^{-1} , as quais são relativas aos estiramentos simétricos C=C e C=N dos anéis piridínicos⁴³⁻⁴⁶.

A Tabela 2 relaciona as principais bandas observadas no espectro vibracional do complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)Cl₂] e suas tentativas de atribuição de acordo com a literatura.

Tabela 2. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)Cl₂].

Número de onda (cm ⁻¹)	Tentativa de atribuição
3405	ν_s (O—H)
3093	ν_s (C—H)
1605	ν_s (C=O)
1546	ν_s (C=C)
1466	ν_s (C=N)
1433	ν_s (C=N)
1382	ν_s (COO ⁻)
1020	respiração do anel
772	δ (CCH)

ν_s = estiramento simétrico; δ = deformação angular.

Os espectros vibracionais dos compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] em pastilha de KBr estão apresentados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

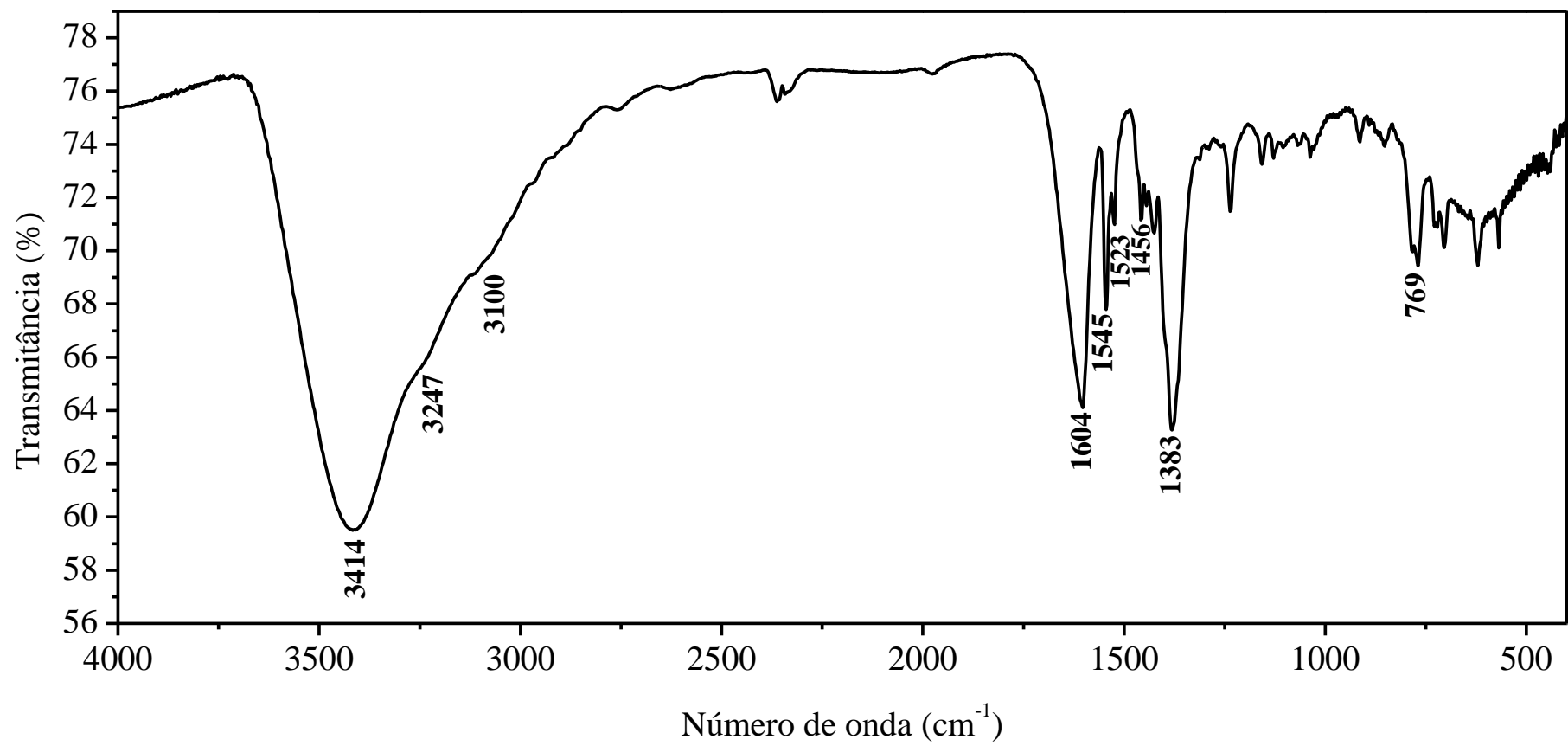


Figura 12. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] em pastilha de KBr.

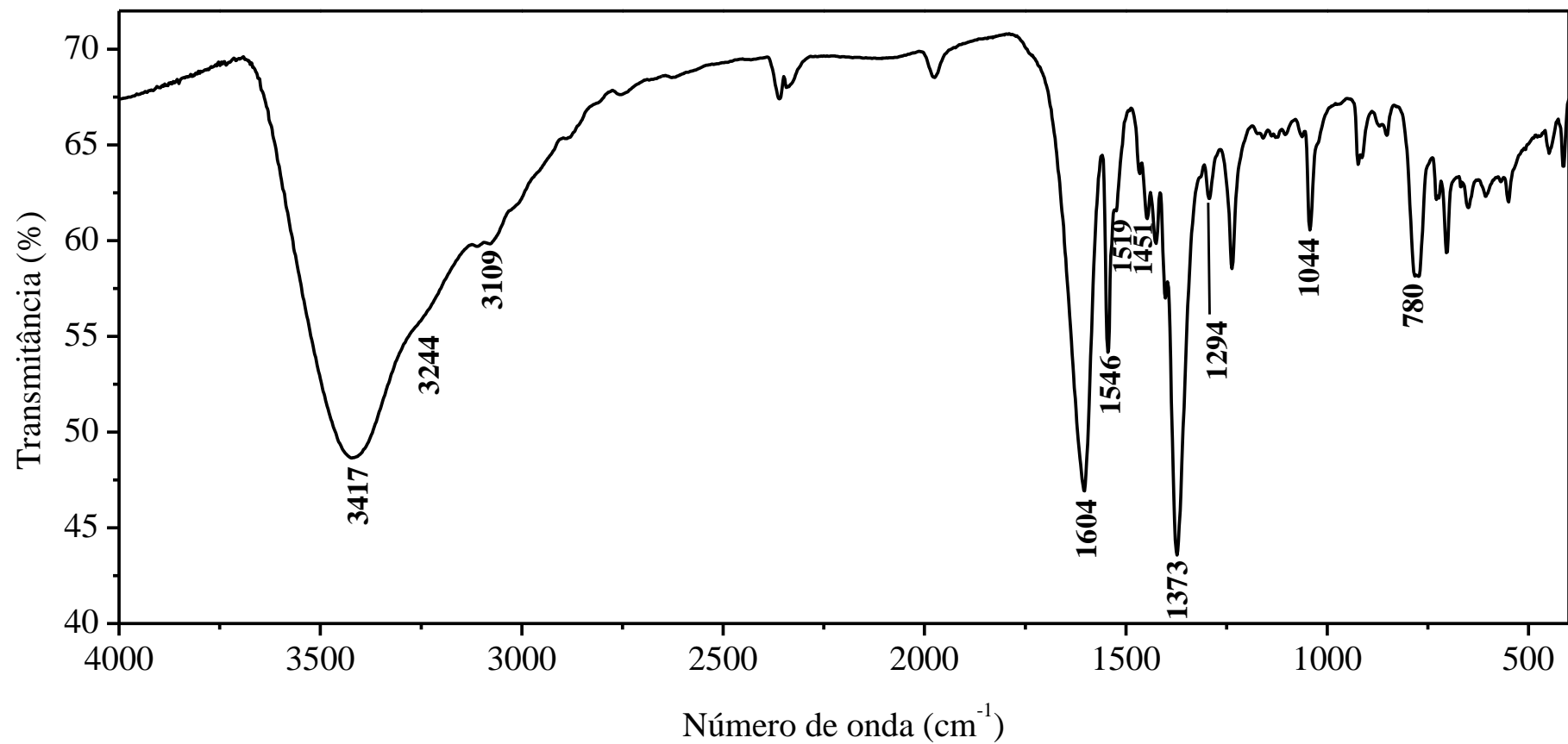


Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] em pastilha de KBr.

Observa-se bandas largas com mínima transmitância em 3412 e 3417 cm^{-1} para os compostos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$, relativas aos estiramentos simétrico e assimétrico de O—H de água⁴². Em ambos os espectros, é possível distinguir ombros por volta de 3244 e 3100 cm^{-1} , os quais espera-se que estejam relacionados aos estiramentos N—H dos ligantes benzoquinonadiimínicos e ao estiramento simétrico de grupos C—H^{47, 48}.

As bandas em 1604 cm^{-1} observadas em ambos os espectros são relativas a estiramento simétrico dos grupos C=O dos ligantes dcbpy com contribuição do estiramento simétrico da ligação C=C, a qual é comum aos ligantes dcbpy, bpy, bqdi e bqdi-Cl^{40, 42, 43, 46}. Observou-se bandas em 1545 e 1523 cm^{-1} , para o complexo com bqdi, e 1546 e 1519 cm^{-1} , para o complexo com bqdi-Cl, relativas aos estiramentos simétricos dos grupos C=C e C=N^{40, 42, 43, 46}.

As bandas em 1383 e 769 cm^{-1} , para o complexo contendo o ligante bqdi, e em 1373 e 780 cm^{-1} , para o complexo contendo bqdi-Cl, foram atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico dos grupos (COO⁻) dos ligantes dcbpy e à deformação angular fora do plano dos grupos (CCH)^{40, 43}. Observa-se uma banda em 1044 cm^{-1} para o composto $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$, a qual foi atribuída ao estiramento da ligação C—Cl⁴⁹.

A Tabela 3 relaciona as principais bandas observadas nos espectros vibracionais dos compostos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bqdi-Cl})]$ e suas tentativas de atribuição de acordo com a literatura.

Tabela 3. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] (1) e [Ru(dcbpy)(bqdi-Cl)] (2).

Número de onda (cm ⁻¹)		Tentativa de atribuição
(1)	(2)	
3247	3244	ν_s (N—H)
3100	3109	ν_s (C—H)
1604	1604	ν_s (C=O) + ν_s (C=C)
1545	1546	ν_s (C=C)
1523	1519	ν_s (C=N)
1383	1373	ν_s (COO ⁻)
-	1044	ν_s (C—Cl)
769	780	δ (CCH)

ν_s = estiramento simétrico; δ = deformação angular.

O espectro vibracional na região do infravermelho do ligante nicotinamida em pastilha de KBr está apresentado na Figura 14.

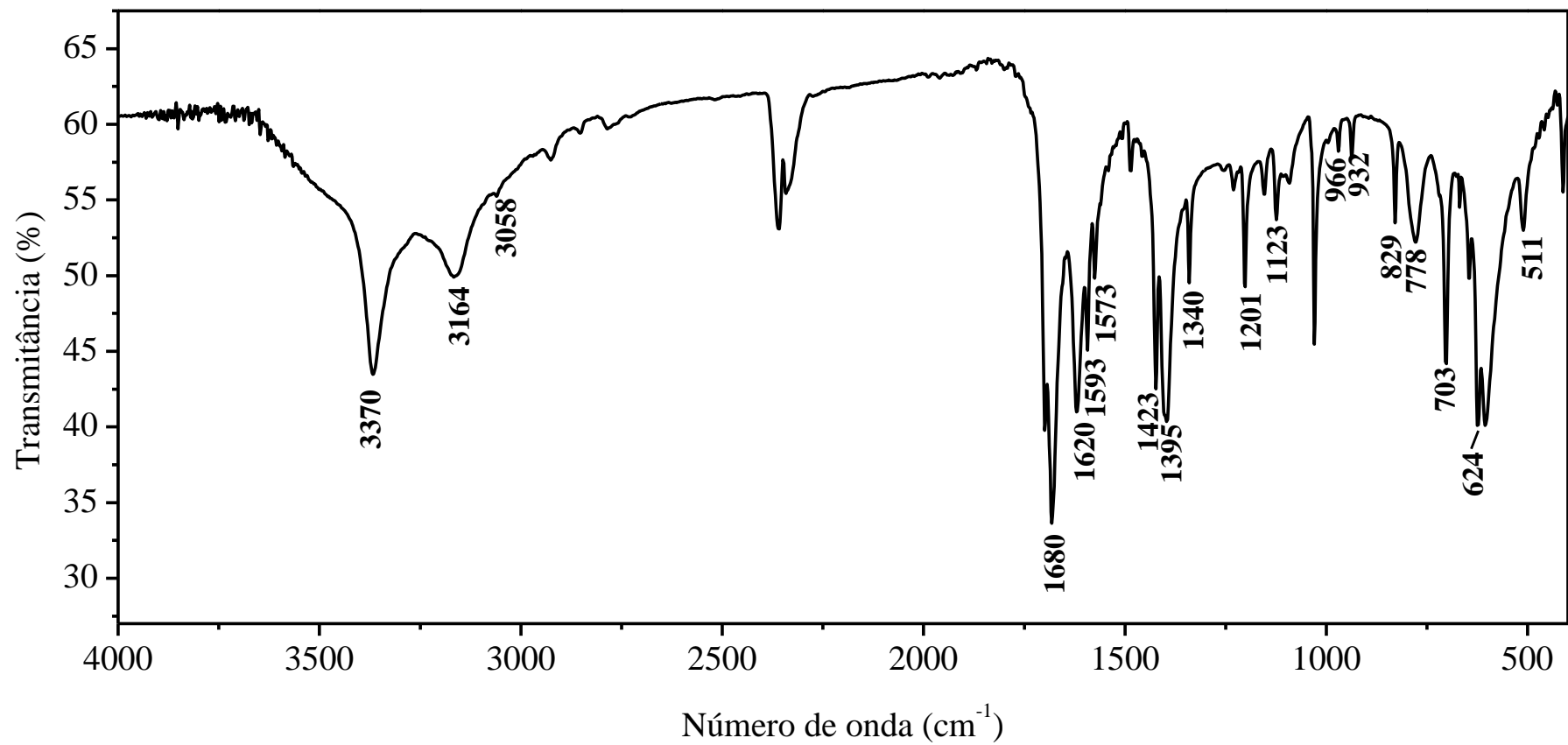


Figura 14. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante nicotinamida em pastilha de KBr.

As atribuições das bandas observadas foram feitas de acordo com a literatura⁵⁰. As bandas em 3370, 3164 e 1620 cm^{-1} foram atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico e à deformação angular dos grupos NH_2 de amida. Em 1680 cm^{-1} , observa-se uma banda relativa ao estiramento simétrico de $\text{C}=\text{O}$ de amida. As bandas entre 1593 e 703 cm^{-1} são relativas a modos vibracionais de anel aromático. A Tabela 4 relaciona as bandas observadas no espectro vibracional do ligante nicotinamida e suas atribuições de acordo com a literatura.

Tabela 4. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o ligante nicotinamida.

Número de onda (cm^{-1})	Tentativa de atribuição
3370	ν_{as} (NH_2)
3164	ν_{s} (NH_2)
3058	ν_{s} ($\text{C}-\text{H}$)
1680	ν_{s} ($\text{C}=\text{O}$)
1620	δ (NH_2)
1593	estiramento do anel
1573	estiramento do anel
1423	ν_{s} ($\text{C}=\text{C}$)
1395	ν_{s} ($\text{C}-\text{N}$) (amida)
1340	ν_{s} ($\text{C}=\text{C}$)
1201	ν_{s} ($\text{C}=\text{C}$)
1123	ν_{s} ($\text{C}=\text{C}$)
966	estiramento do anel
932	δ (CCH) fora do plano
829	δ (CCH) fora do plano
778	respiração do anel
703	deformação do anel fora do plano
624	δ (NH_2)
511	deformação do anel fora do plano

ν_{as} = estiramento assimétrico; ν_{s} = estiramento simétrico; δ = deformação angular.

A Figura 15 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr .

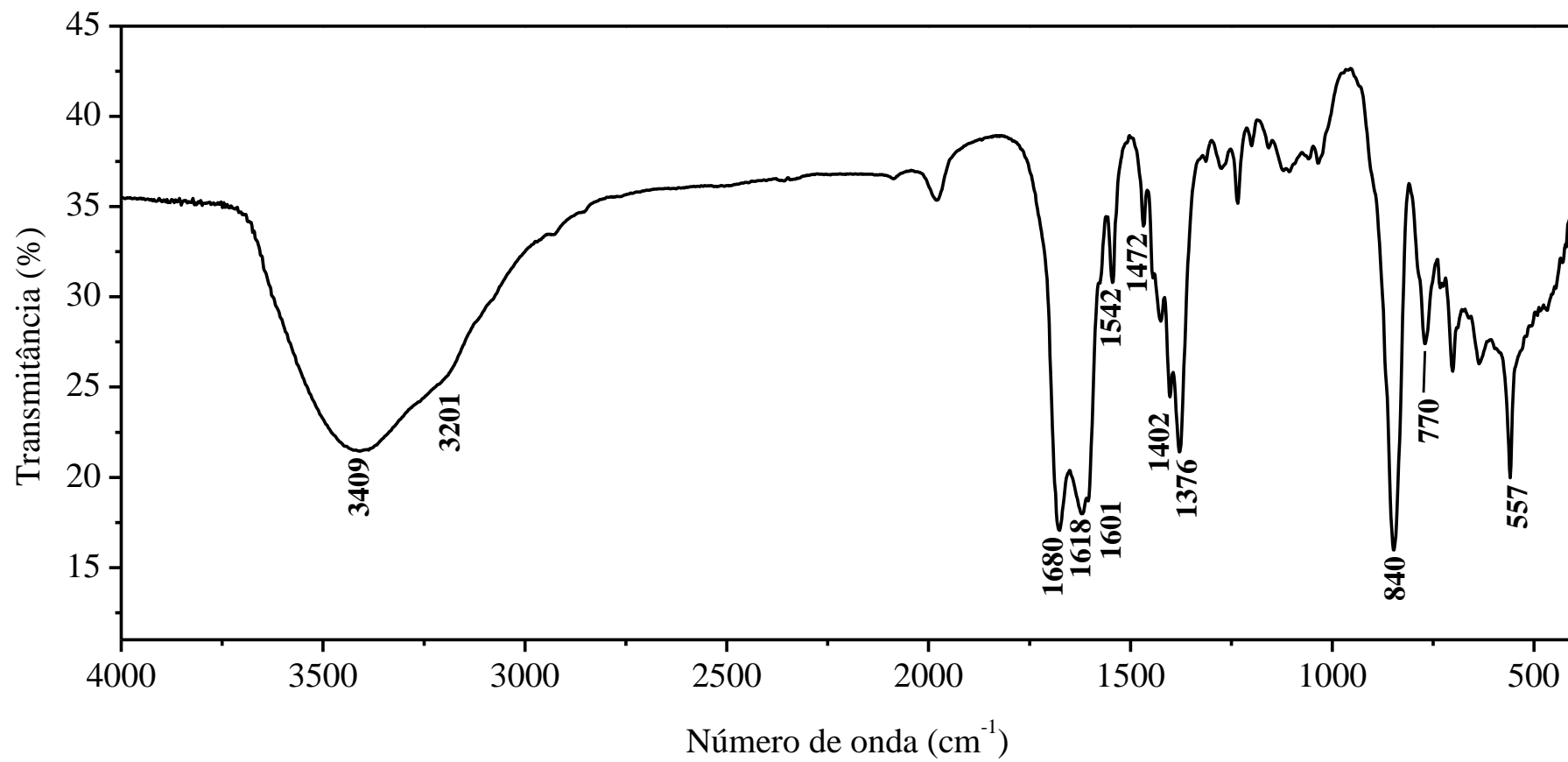


Figura 15. Espectro vibracional na região do infravermelho do composto *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ em pastilha de KBr.

Observa-se uma banda larga com transmitância mínima em 3409 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico de grupo NH_2 , também observada no espectro vibracional do ligante (Figura 14), e ao estiramento simétrico de ligações O—H ^{26, 40, 43, 50}. Em aproximadamente 3201 cm^{-1} , é possível distinguir um ombro discreto relativo ao estiramento simétrico de grupo NH_2 e C—H ^{26, 40, 43, 50}. Em 1680 cm^{-1} , observa-se uma banda relativa ao estiramento simétrico de C=O do grupo amida do ligante nicotinamida⁵⁰, o que indica fortemente a presença de nicotinamida coordenada ao rutênio. A banda em 1618 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico de C=O dos grupos carboxílicos do ligante H_2dcbpy ^{26, 40}. A banda em 1376 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico dos grupos (COO^-) ⁴⁰.

Verifica-se a presença de bandas características de anéis aromáticos, como em 1601 e 1542 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de ligações C=C . As bandas em 840 e 557 cm^{-1} são características de estiramento simétrico de ligações P—F do contra-íon PF_6^- ^{43, 46}, utilizado na precipitação do composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$. Os resultados obtidos estão de acordo com a estrutura proposta para este composto. A Tabela 5 relaciona as principais bandas e suas tentativas de atribuição, de acordo com a literatura.

Tabela 5. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$.

Número de onda (cm^{-1})	Tentativa de atribuição
3409	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{O—H})$
3201	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{C—H})$
1680	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$ da amida
1618	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$ da H_2dcbpy
1601	$\nu_{\text{s}}(\text{C=C})$
1542	$\nu_{\text{s}}(\text{C=C})$
1376	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
840	PF_6^-
770	$\delta(\text{CCH})$
557	PF_6^-

ν_{as} = estiramento assimétrico; ν_{s} = estiramento simétrico; δ = deformação angular.

4.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros de RMN ^1H e COSY dos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ em água deuterada estão apresentados nas Figuras 16, 17, 18 e 19, respectivamente.

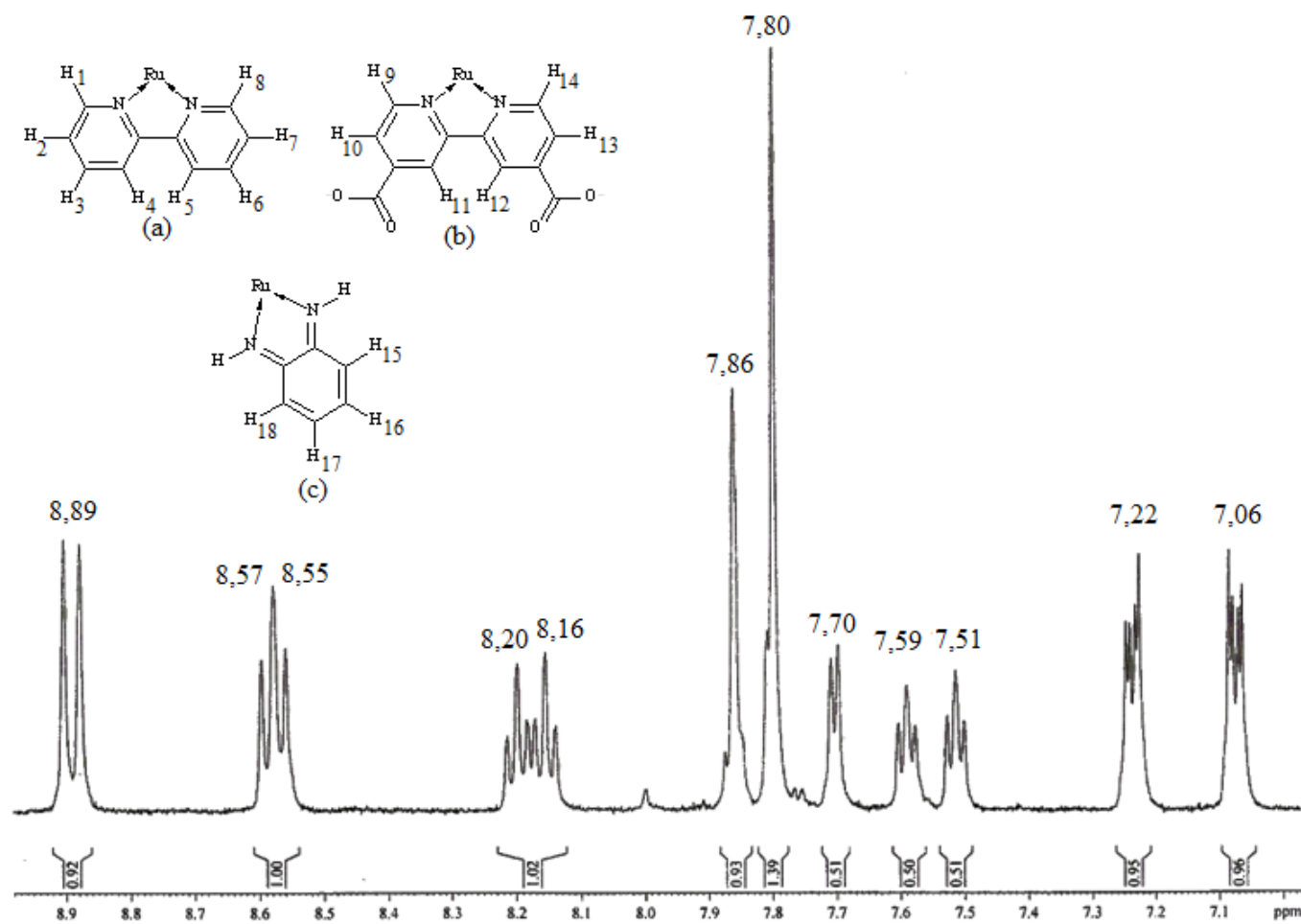


Figura 16. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H para o complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] em água deuterada e estruturas numeradas dos ligantes bpy (a), dcbpy (b) e bqdi (c).

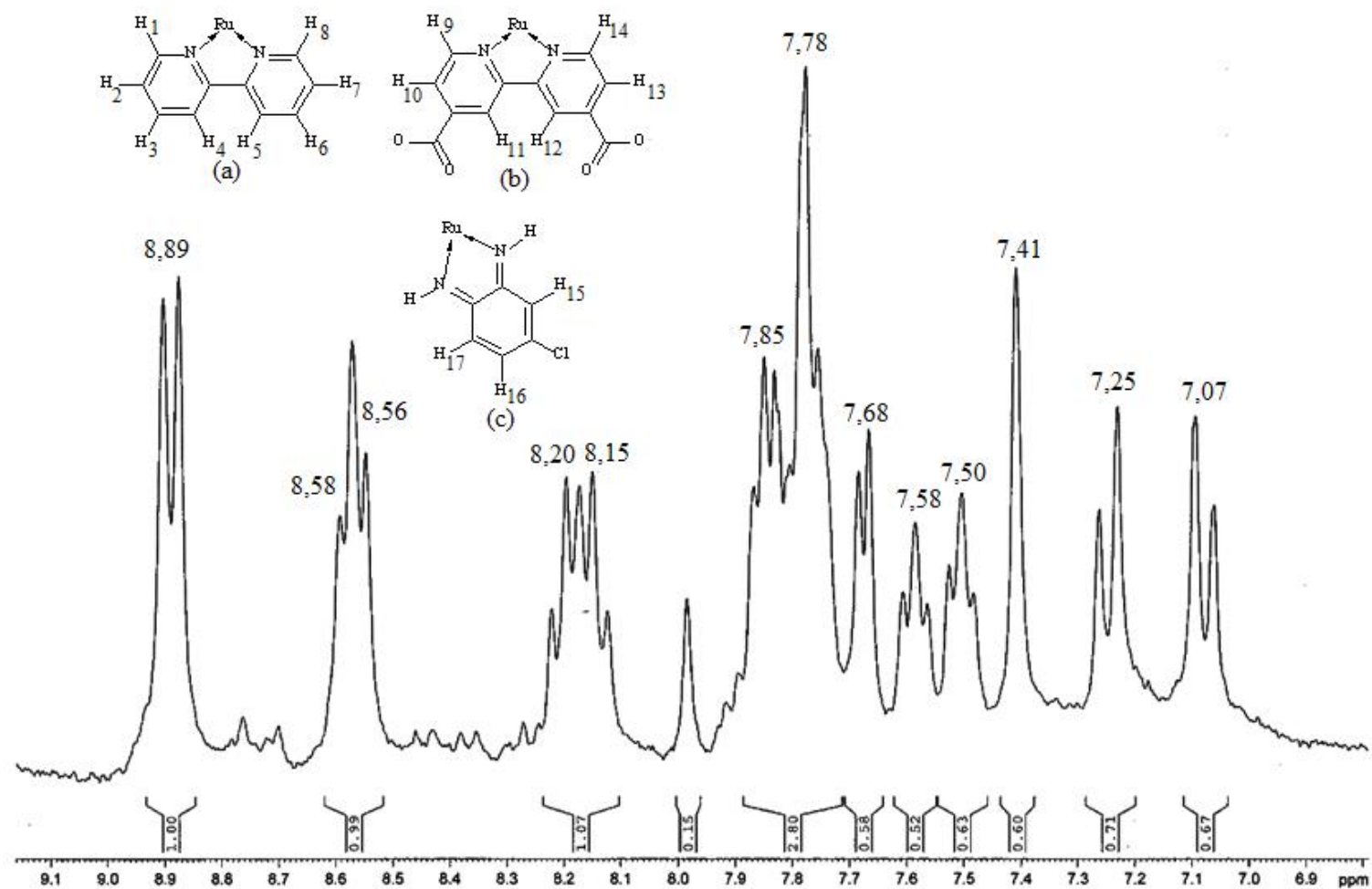


Figura 17. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ em água deuterada e estruturas numeradas dos ligantes bpy (a), dcbpy (b) e bqdi-Cl (c).

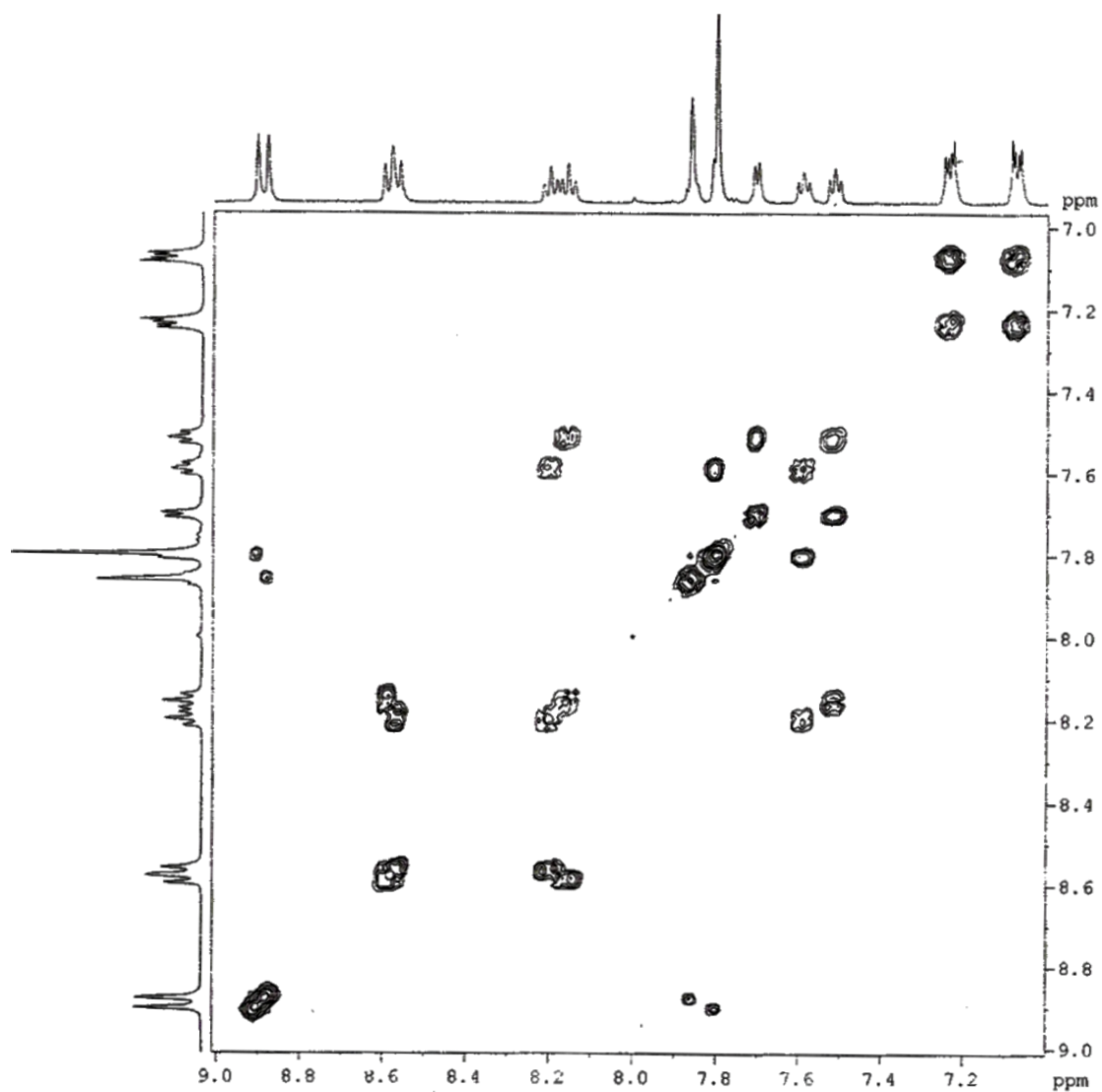


Figura 18. Espectro de Ressonância Magnética de ¹H bidimensional COSY para o complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] em água deuterada.

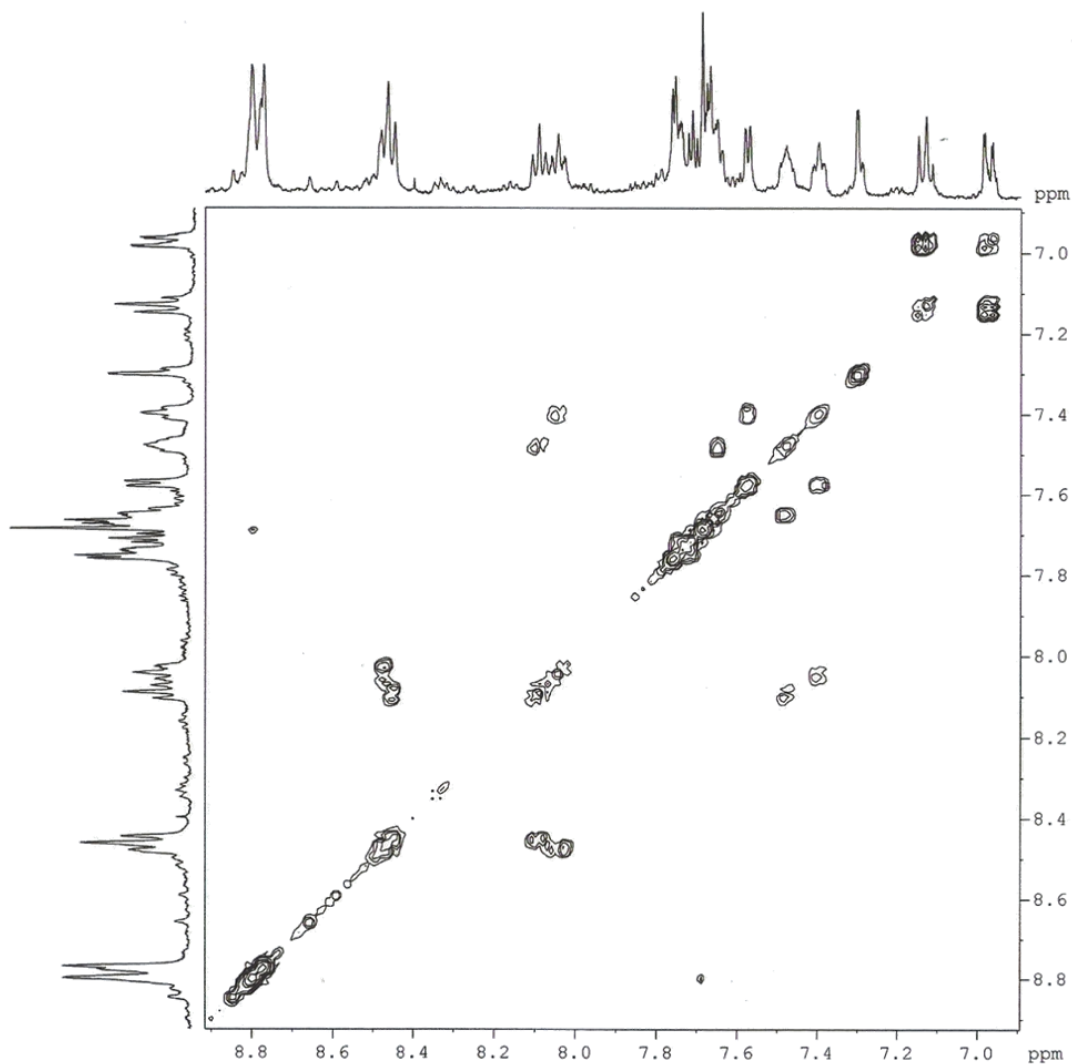


Figura 19. Espectro de Ressonância Magnética de ^1H bidimensional COSY para o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ em água deuterada.

As Figuras 16 e 18 apresentam dois dubletos de dubleto para dois hidrogênios cada em 7,06 e 7,22 ppm, os quais se encontram correlacionados entre si nos espectros COSY. Estes sinais foram atribuídos, respectivamente, aos pares de hidrogênios magneticamente equivalentes H_{15} e H_{18} , e H_{16} e H_{17} do ligante bqdi coordenado ao rutênio. Esta atribuição está de acordo com valores encontrados na literatura para complexos contendo bqdi coordenado a um metal de forma bidentada através dos átomos de nitrogênio^{47, 48, 51}. O espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ apresenta dois dubletos e um singlete para um hidrogênio cada, em 7,07, 7,25 e 7,41 ppm, atribuídos aos hidrogênios H_{17} , H_{16} e H_{15} do ligante bqdi-Cl, respectivamente. Comparativamente com o composto $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$,

os hidrogênios referentes ao ligante bqdi-Cl, em especial H₁₅ e H₁₆, apresentam-se mais desprotegidos devido ao efeito indutivo retirador de elétrons exercido pelo átomo de cloro.

A Tabela 6 reúne os valores de deslocamento químico e suas respectivas atribuições para os complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)]. As atribuições dos sinais referentes aos ligantes bpy e dcbpy para ambos os complexos foram realizadas de acordo com a literatura⁵¹⁻⁵⁴ e utilizando o espectro COSY para verificar a correlação entre hidrogênios ligados a carbonos vizinhos, permitindo elucidar com segurança as estruturas dos compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)].

Tabela 6. Deslocamentos químicos de ¹H RMN e atribuições para os íons complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] (1) e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] (2) em água deuterada.

Hidrogênio	δ ¹H (1)	δ ¹H (2)
1	8,57	8,58
2	8,20	8,20
3	7,59	7,58
4	7,80	7,78
5	7,70	7,68
6	7,51	7,50
7	8,16	8,15
8	8,55	8,56
9	8,89	8,89
10	7,80	7,78
11	7,86	7,85
12	7,86	7,85
13	7,80	7,78
14	8,89	8,89
15	7,06	7,41
16	7,22	7,25
17	7,22	7,07
18	7,06	-

Os resultados obtidos através da espectroscopia de RMN de ^1H confirmam a obtenção dos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ de acordo com as estruturas propostas na Figura 20.

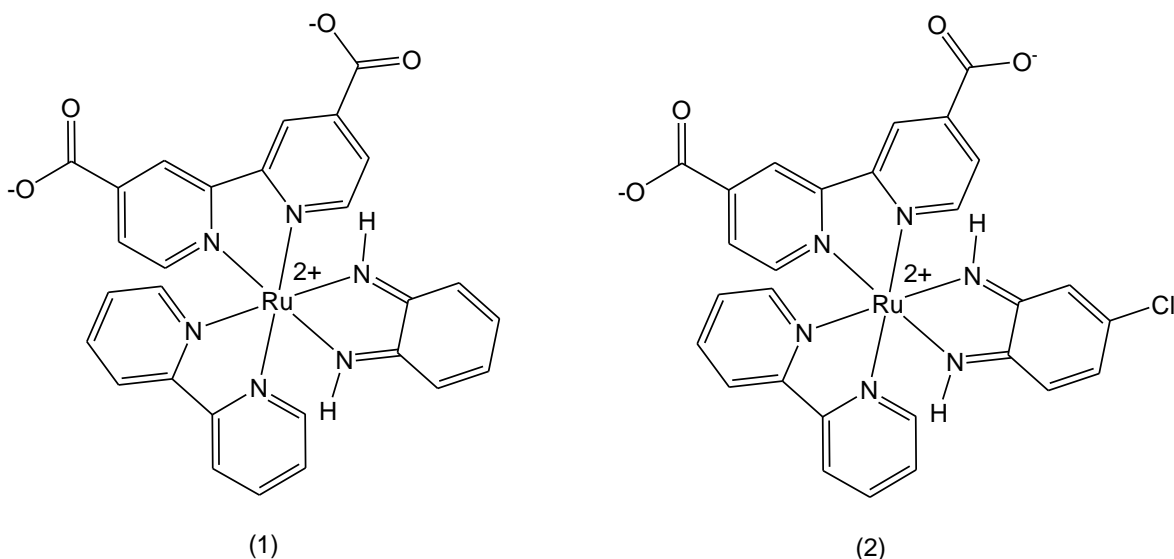


Figura 20. Estruturas propostas para os compostos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ (1) e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$ (2).

4.4. Medidas Eletroquímicas

A Figura 21 apresenta o voltamograma cíclico obtido para o composto de partida *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ em NaTFA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,0$, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . O processo relativo ao par redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ mostrou-se *quasi*-reversível com $E_{1/2} = 0,478\text{V vs Ag/AgCl}$. Este valor é mais positivo que o potencial de meia onda encontrado para o composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ³⁷. Segundo a literatura¹⁵, a presença de grupos retiradores de elétrons nos ligantes dificulta a oxidação do metal, causando deslocamento do potencial redox para valores mais positivos.

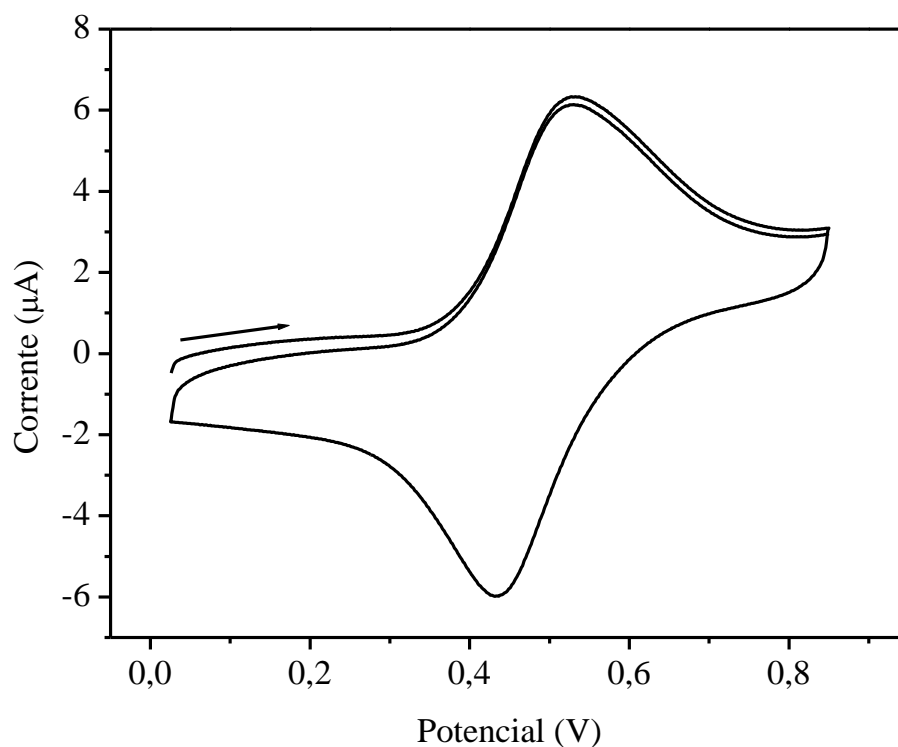


Figura 21. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução de NaTFA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,0$, contendo o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})\text{Cl}_2]$. Potencial em V, vs Ag/AgCl e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

O estudo eletroquímico dos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi}-\text{Cl})]$ foi realizado em solução de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Utilizou-se eletrodo de referência aquoso de Ag/AgCl. As Figuras 22 e 23 apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos.

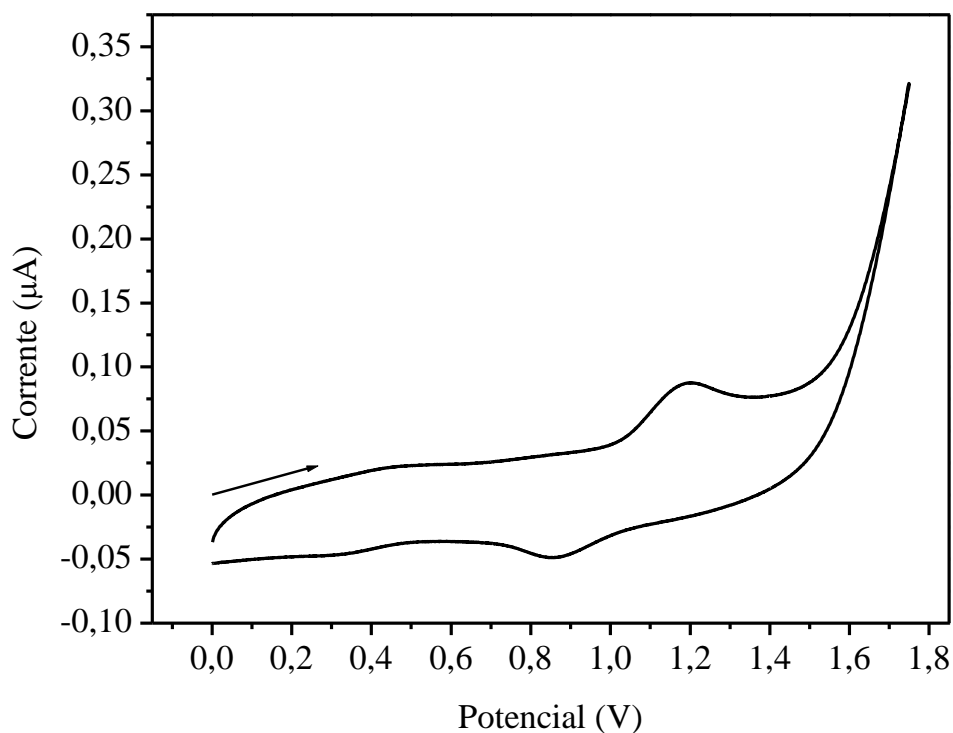


Figura 22. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução de PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF, contendo o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$. Potencial em V vs Ag/AgCl e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

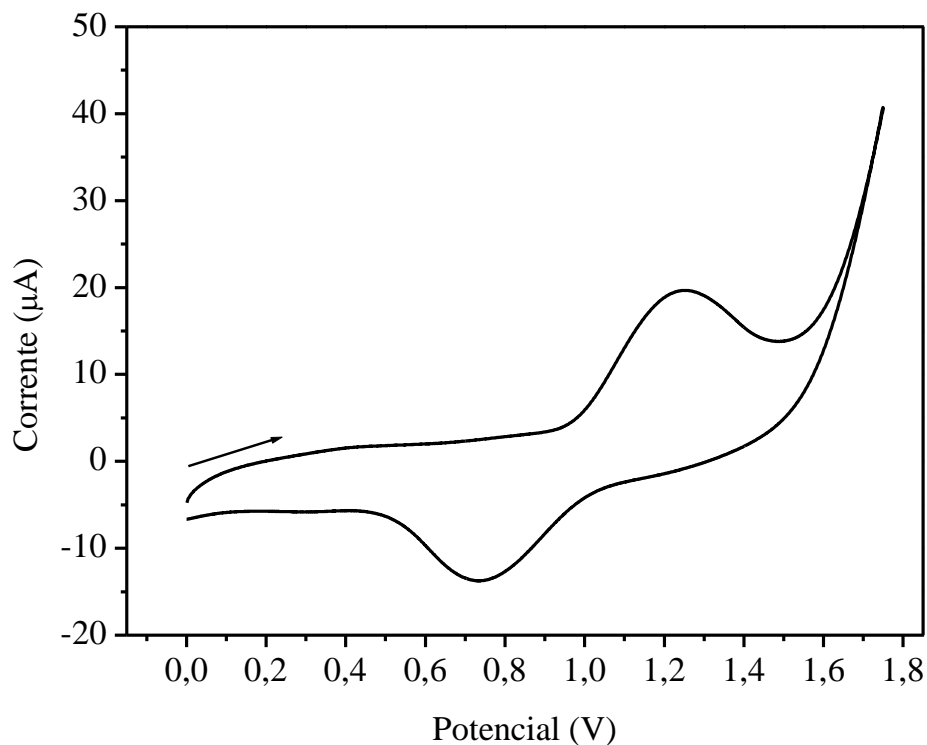


Figura 23. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução de PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF, contendo o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi-Cl})]$. Potencial em V vs Ag/AgCl e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

O voltamograma cíclico para o complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] apresentou um processo eletroquímico irreversível atribuído ao par redox Ru^{III/II}, com potenciais de redução e oxidação iguais a 1,18 e 0,835 V, respectivamente. Para o complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)], observou-se um processo irreversível atribuído ao par redox Ru^{III/II}, com potenciais de redução e oxidação iguais a 1,24 e 0,732 V, respectivamente. O caráter irreversível da redução do centro metálico indica que, após a oxidação, é possível que ocorra uma reação paralela na superfície do eletrodo, modificando a espécie química que sofre o processo de oxidação e, assim, o potencial observado.

Considerando o processo de oxidação do Ru²⁺, é dado^{15, 37} que complexos bipyridínicos de rutênio contendo ligantes com grupos π retiradores, tais como bqdi e bqdi-Cl, estabilizam o centro metálico no estado reduzido, dificultando sua oxidação e deslocando o potencial redox referente ao par Ru^{III/II} para valores mais positivos, em relação ao complexo de partida. Estes resultados fortalecem os indicativos de que os compostos sintetizados apresentam as estruturas propostas. A Tabela 7 reúne os resultados de voltametria cíclica obtidos para os compostos complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)].

Tabela 7. Potenciais de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) em V vs Ag/AgCl obtidos para os compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)].

Complexo	E_{ox}	E_{red}
[Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)]	1,18	0,835
[Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)]	1,24	0,732

A Figura 24 apresenta o voltamograma cíclico obtido para o complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ em NaTFA 0,1 mol L⁻¹, pH = 3,0, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

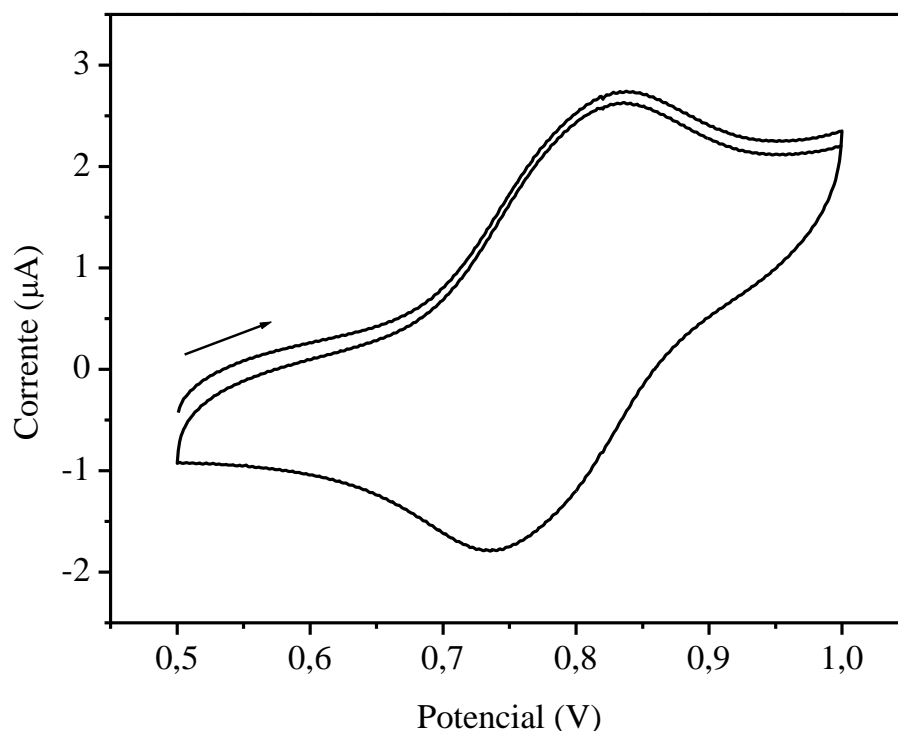


Figura 24. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução de NaTFA 0,1 mol L⁻¹, pH = 3,0, contendo o complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆. Potencial em V vs Ag/AgCl e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

O complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ apresentou um processo eletroquímico *quasi*-reversível, com $E_{1/2} = 0,785\text{V vs Ag/AgCl}$, atribuído ao par redox Ru^{III/II}. Verifica-se o deslocamento do potencial do par redox Ru^{III/II} para valor mais positivo em relação ao complexo de partida, *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)Cl₂], devido ao caráter π retirador de elétrons do ligante nicotinamida, quando coordenado pelo átomo de nitrogênio do anel piridínico. De acordo com a literatura⁵, o complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(py)Cl]PF₆, em que py = piridina, apresenta $E_{1/2}$ para o par redox Ru^{III/II} igual a 0,74V vs Ag/AgCl, em NaTFA 0,1 mol L⁻¹, pH = 3,1. O maior valor encontrado para o complexo com nicotinamida, em relação àquele com piridina, deve-se à presença do grupo amida, que é um retirador de elétrons por ressonância e atua dificultando a oxidação do centro metálico¹⁵.

Os resultados das medidas eletroquímicas para o complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ são fortes indicativos da obtenção do composto, com

a coordenação do ligante nicotinamida através do átomo de nitrogênio do anel piridínico. A estrutura esperada para este complexo está apresentada na Figura 25.

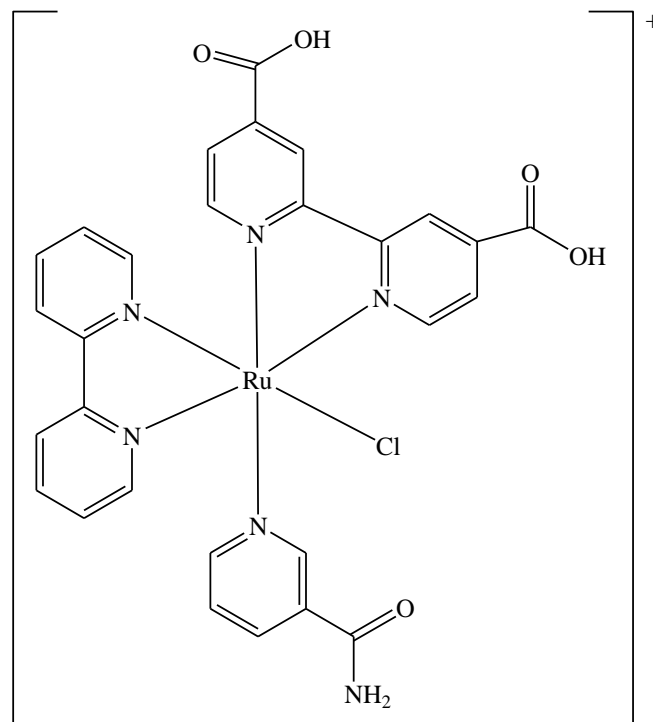


Figura 25. Estrutura proposta para o íon complexo $cis\text{-[Ru(H}_2\text{dcbpy)(bpy)(nic)Cl]}^+$.

A Tabela 8 organiza o resultado obtido nas medidas eletroquímicas envolvendo os complexos $[\text{Ru(H}_2\text{dcbpy)(bpy)(nic)Cl}]^+$.

Tabela 8. Potencial de meia onda ($E_{1/2}$) em V vs Ag/AgCl obtido para o composto $[\text{Ru(H}_2\text{dcbpy)(bpy)(nic)Cl}]^+$.

Complexo	$E_{1/2}$ (V)
$cis\text{-[Ru(H}_2\text{dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF}_6$	0,785

4.5. Medidas Fotovoltaicas

4.5.1. Montagem das células solares

As Figuras 26 e 27 mostram as soluções metanólicas dos compostos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$, a partir das quais foram sensibilizados os filmes de TiO_2 e, ao lado, as células solares montadas utilizando estes compostos como sensibilizadores.



Figura 26. Solução metanólica de $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ a $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e células solares sensibilizadas utilizando-se este complexo.



Figura 27. Solução metanólica de $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e células solares sensibilizadas utilizando-se este complexo.

A observação visual e qualitativa das Figuras 26 e 27 permite observar que o composto o composto $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ não coloriu bem o filme de TiO_2 e infere-se que sua adsorção tenha sido baixa. Já os filmes de TiO_2 que passaram por imersão com o composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$ mostraram coloração intensa. A Figura 28 mostra o espectro eletrônico do fotoanodo de TiO_2 após imersão em solução metanólica de $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi}-\text{Cl})]$.

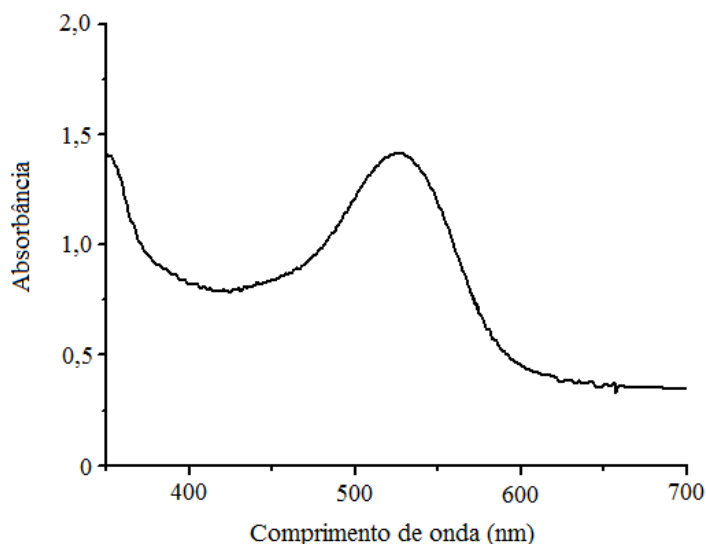


Figura 28. Espectro eletrônico do fotoanodo sensibilizado pelo complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi}-\text{Cl})]$.

A Figura 28 indica que o fotoanodo adquiriu coloração, absorvendo nas mesmas regiões do composto $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi}-\text{Cl})]$ e, portanto, houve adsorção desde complexo ao filme de TiO_2 , embora os resultados não permitam quantificar o complexo adsorvido.

4.5.2. Curvas de Corrente *versus* Potencial

Os testes fotovoltaicos das células solares sensibilizadas pelos complexos sintetizados neste trabalho foram realizados no Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), utilizando Simulador solar Oriol sob condição de irradiação A.M. 1,5 e potência de 100 mW cm^{-2} .

A Figura 29 mostra as curvas de corrente *versus* potencial obtidas para células solares sensibilizadas pelos complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{bqdi})]$ e *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{bpy})(\text{nic})\text{Cl}]\text{PF}_6$ e a Tabela 9 relaciona os valores de potencial de

circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e fator de preenchimento (ff) para as células montadas e para o sensibilizador padrão N3 em experimentos descritos na literatura¹⁵.

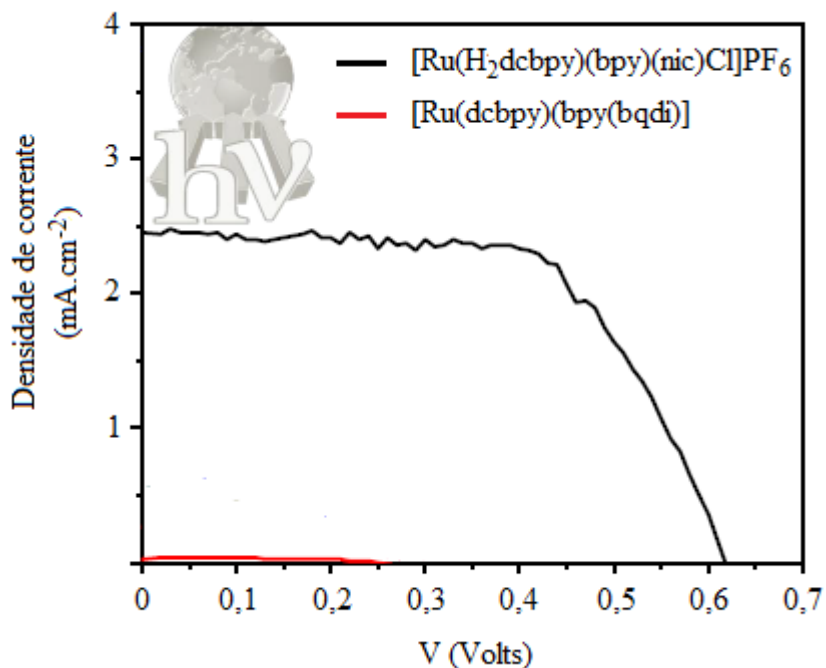


Figura 29. Curvas de corrente *versus* potencial obtidas pelas células solares sensibilizadas pelos complexos $[Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)]$ e *cis*- $[Ru(H_2dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF_6$.

Tabela 9. Valores de potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e fator de preenchimento (ff) para as células montadas com os complexos $[Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)]$ (1), *cis*- $[Ru(H_2dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF_6$ (2), N3 nas mesmas condições experimentais (3) e N3 de acordo com a literatura¹⁵ (4).

	(1)	(2)	(3)	(4) ^a
V_{oc} (V)	0,25	0,61	0,67	0,72
J_{sc} ($mA \cdot cm^{-1}$)	0,04	2,4	8,7	18,2
ff (%)	0,48	0,73	0,66	0,73

a: Irradiância = 96 mW cm^{-2} .

As células solar montada utilizando o composto [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] obteve $J_{sc} = 0,04 \text{ mA cm}^{-2}$ e $V_{oc} = 0,25 \text{ V}$, valores bastante inferiores aos obtidos para o composto N3 nas mesmas condições ($J_{sc} = 8,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e $V_{oc} = 0,67 \text{ V}$). Para o complexo [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)], observou-se que a célula solar em que este composto foi empregado não apresentou desempenho como sensibilizador nas condições estudadas. Os resultados inferiores em relação ao N3, para estes compostos, podem estar relacionados a baixas adsorções no filme de TiO₂. Uma vez que não foram realizados experimentos para quantificar o sensibilizador adsorvido ao filme de semicondutor, não foi possível averiguar esta hipótese

Além disso, a baixa performance obtida pode estar relacionada à natureza destes complexos. Observando seus espectros de absorção eletrônica (Figuras 8 e 9), é possível perceber que estes apresentam baixa adsortividade na região entre 330 e 460 nm, ou seja, não captam luz nesta região do visível e, assim, seu desempenho tende a diminuir. Outra possibilidade é que a excitação eletrônica do complexo pode promover a redução do ligante bqdi ou bqdi-Cl e, assim, não é transferido para a banda de condução do filme de TiO₂. Além disso, reações de recombinação de carga como as equações 5 e 6 podem ter ocorrido nas células solares preparadas. São necessários estudos computacionais dos complexos, tais como cálculo de energia dos orbitais de fronteira e de potencial de oxidação do composto no estado excitado, para que se possa investigar os fenômenos envolvidos.

Observando a Tabela 9, verifica-se que J_{sc} obtida para as células solares montadas empregando o sensibilizador padrão N3 é bastante inferior ao valor encontrado na literatura. Assim, uma outra possível causa dos baixos desempenhos obtidos é que as condições em que os experimentos foram realizados não tenham sido ideais ou que o filme de TiO₂ não foi preparado adequadamente. Experimentos envolvendo novos filmes de TiO₂ são necessários e serão realizados posteriormente.

Para a célula solar sensibilizada pelo complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆, obteve-se $J_{sc} = 2,4 \text{ mA cm}^{-2}$ e $V_{oc} = 0,61 \text{ V}$. O valor de densidade de corrente de curto circuito foi inferior ao obtido para o N3 nas mesmas condições, mas o valor de potencial aberto foi próximo, que indica que o complexo *cis*-[Ru(H₂dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ apresenta potencial para aplicação em DSSCs.

A curva de eficiência de conversão de luz monocromática em corrente elétrica (IPCE) *versus* comprimento de onda (espectro de ação) foi obtida para a célula solar contendo o complexo que obteve melhores resultados, *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ (Figura 30). Os valores de IPCE foram calculados utilizando a Equação 9.

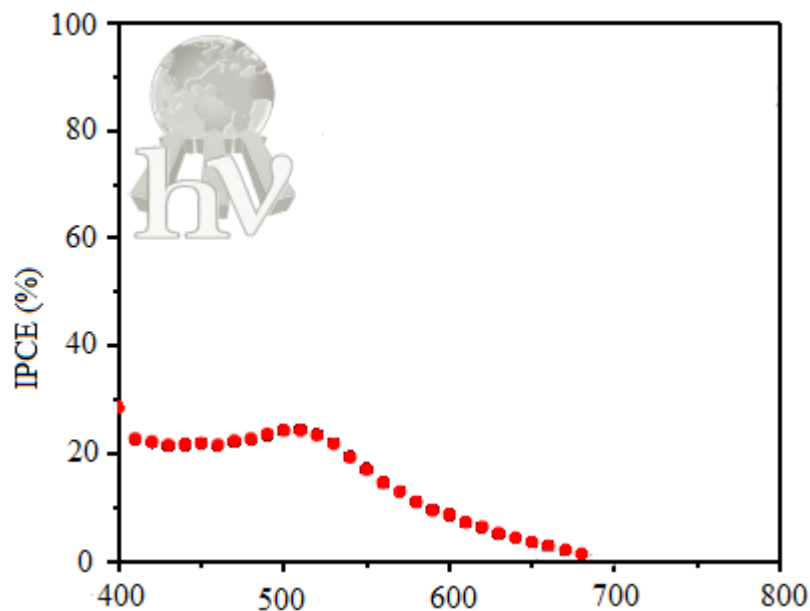


Figura 30. Curva IPCE *versus* comprimento de onda (espectro de ação) obtida para a célula solar empregando o complexo *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ como sensibilizador.

O espectro de ação assemelha-se muito ao espectro de absorção do sensibilizador adsorvido no TiO₂¹². Assim, ao comparar o espectro eletrônico do complexo *cis*-[Ru(H₂dc bpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ em solução (Figura 10) com a Figura 30, em que este complexo está adsorvido na superfície do TiO₂, verifica-se um deslocamento da banda em 479 nm para aproximadamente 510 nm após a adsorção na superfície do semicondutor. De acordo com Grätzel e colaboradores⁶, quando os grupos carboxilatos ligam-se ao TiO₂, os íons Ti⁴⁺ agem como aceptores de elétrons causando abaixamento no nível de energia do orbital LUMO do ligante dc bpy. Assim, observa-se uma diminuição na energia das transições MLCT.

O espectro de ação investiga a relação entre o comprimento de onda da luz incidente e a eficiência de conversão luminosa em corrente elétrica. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que, até aproximadamente comprimento de onda de 540

nm, a eficiência de conversão luminosa chega a aproximadamente 25%. Este valor é considerado baixo quando comparado com outras células solares descritas na literatura^{6, 15, 44}. Assim como para os demais compostos, investigações empregando novos filmes de TiO₂ e estudos teóricos são necessários para compreender os resultados obtidos e deverão ser realizados posteriormente.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível dos compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] apresentaram bandas do tipo MLCT para os ligantes bipyridínicos e benzoquinonadiimínicos, indicando coordenação dos ligantes bqdi e bqdi-Cl na forma oxidada. Estas bandas indicam que os compostos sintetizados podem apresentar potencial de utilização como sensibilizadores em Células Solares Sensibilizadas por Corantes. No espectro eletrônico nas regiões do UV-vis do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆, observou-se bandas do tipo MLCT para os ligantes bipyridínicos, as quais apresentaram-se deslocadas para maiores energias em relação ao composto de partida. O aumento de energia destas bandas pode indicar a ligação do rutênio à nicotinamida através do átomo de nitrogênio piridínico.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos sintetizados apresentaram bandas características dos ligantes e do composto de partida. A presença de bandas semelhantes no composto de partida e nos ligantes gera sobreposições que interferem na atribuição das bandas, tornando a técnica de FTIR pouco elucidativa na caracterização dos complexos.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H obtidos para os compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] apresentam picos bem definidos cuja atribuição através da literatura e da interpretação dos experimentos COSY indica fortemente a formação dos complexos com as estruturas propostas.

Os experimentos de voltametria cíclica realizados mostraram que os potenciais de meia onda do par redox Ru^{III/II} para os compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)], [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] e *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ foram deslocados para valores mais positivos em relação ao complexo de partida, indicando coordenação dos ligantes. No caso do complexo de nicotinamida, o valor de E_{1/2} = 0,785 V indica fortemente a coordenação do ligante através do átomo de nitrogênio piridínico.

Os testes fotovoltaicos dos complexos sintetizados como sensibilizadores em Células Solares Sensibilizadas por Corantes mostraram que os compostos [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi)] e [Ru(dcbpy)(bpy)(bqdi-Cl)] não apresentaram bons resultados

de conversão de luz em eletricidade, em comparação com outros sensibilizadores descritos na literatura. O composto *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(nic)Cl]PF₆ apresentou resultados significativos, mostrando que apresenta potencial para aplicação como sensibilizador em uma DSSC. Além disso, os filmes de TiO₂ não apresentaram boa qualidade, quando foram comparados os resultados do sensibilizador padrão N3 neste filme e em resultados descritos na literatura. Assim, novos testes deverão ser realizados (com melhores filmes de TiO₂) a fim de se verificar se é possível melhorar o desempenho destes sensibilizadores. Além disso, estudos computacionais com os complexos sintetizados neste trabalho deverão ser realizados com o intuito de investigar melhor as propriedades destes compostos e sua influência nos resultados dos testes fotovoltaicos realizados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. THOMAS, I. L.; DRESSELHAUS, M. S. *Nature* 414, 332, **2001**.
2. GRÄTZEL, M. *Nature* 414, 338, **2001**.
3. ABERLE, A. G. *Thin Sol. Films* 26, 511, **2006**.
4. ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 3ª ed., Bookman: Porto Alegre, **2006**.
5. SILVA, M. S. P. “Aplicação de complexos de rutênio com corantes catiônicos em células solares”; Qualificação de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2011**.
6. GRÄTZEL, M.; SCHENK, K.; VISCARDI, G.; BAROLO, C.; COMTE, P.; LISKA, P.; LAGREF, J. J.; ZAKEERUDDIN, S. M.; NAZEERUDDIN, Md. K. *Coord. Chem. Rev.* 248, 1317, **2004**.
7. GRÄTZEL, M.; LISKA, P.; KLEIN, C.; NAZEERUDDIN, Md. K. *Coord. Chem. Rev.* 249, 1460, **2005**.
8. GRÄTZEL, M.; MOSER, J. E.; WANG, Q. *J. Phys. Chem. B* 109, 14945, **2005**.
9. PAOLI, M. A.; LONGO, C. *J. Braz. Chem. Soc.* 14, 889, **2003**.
10. PAOLI, M. A.; LONGO, C.; NOGUEIRA, A. F. *Coord. Chem. Rev.* 248, 1455, **2004**.
11. NAZEERUDDIN, Md. K.; HUMPHRY-BAKER, R.; LIKA, P.; GRÄTZEL, M. *J. Phys. Chem.* 107, 8981, **2003**.
12. NOGUEIRA, A. F. “Células Solares de ‘Grätzel’ com eletrólito polimérico”; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2001**.
13. FALARASA, P.; STERGIPOULOS, T.; PHILIPPOPOULOS, A. I.; VOUGIOUKALAKIS, G. C. *Coord. Chem. Rev.* 255, 2602, **2011**.

14. GRÄTZEL, M.; O'REAGAN, B. *Nature* 353, 737, **1991**.
15. GRÄTZEL, M.; VLACHOPOULOS, N.; LISKA, P.; MILLER, E.; HUMPHRY-BAKER, R.; RODICIO, I.; KAY, A.; NAZEERUDDIN, M. K. *J. Am. Chem Soc.* 115, 6382, **1993**.
16. GRÄTZEL, M.; IMAI, H.; LISKA, P.; COMTE, P.; FANTACCI, S.; DE ANGELIS, F.; KLEIN, C.; ITO, S.; LE CEVEY; BESSHO, T.; NAZEERUDDIN, Md. K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 185, 331, **2007**.
17. GRÄTZEL, M.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; JING, X.; WANG, M; ZHANG, J.; SHI, D.; WANG, Y.; GAO, F. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 10720, **2009**.
18. WANG, P.; LI, Y.; SHI, D.; LIU, S.; YU. Q.; CHENG, Y.; GAO, F. *Inorg. Chem.* 48, 1664, **2009**.
19. GRÄTZEL, M.; ZAKEERUDDIN, S. M.; WU, C. G.; GRÄTZEL, C.; TSAI, J. H.; DECOPPET, J. D.; N-GOC-LE, C.; ALIBABAEI, L.; POOTRAKULCHOTE, N.; LI, J. Y.; WANG, M.; CHEN, C. Y. *ACS Nano* 3, 3103, **2009**.
20. CASTELLANO, F. N.; MYAHKOSTUPOV, M.; ONICHA, A. C.; SUN, Y. *Appl. Mater. Interfaces* 2, 2039, **2010**.
21. GARCIA, C. G.; NAKANO, A. K.; KLEVERLAAN, C. J.; IHA, N. Y. M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 115, 239, **1998**.
22. YAZIGI, D. A. V. *Propiedades Ópticas, Electrónicas y Fisicoquímicas de Complejos de Rutenio con Alta Deslocalización Electrónica*, Tese de Doutorado, Universidade de Chile, **2001**.
23. LEVER, A. B. P.; DODSWORTH, E. S.; HAGA, M. *Inorg. Chem.* 25, 447, **1986**.
24. DODSWORTH, E. S.; LEVER, A. B. P.; MASUI, H. *Inorg. Chem.* 32, 258, **1993**.
25. AUBURN, P.; LEVER, A. B. P.; MASUI, H. *Inorg. Chem.* 30, 2402, **1991**.
26. LEVER, A. B. P.; AUBURN, P. R.; MASUI, H.; STYNES, D. V.; FIELDER, S. S.; CUNHA, C. J. *Inorg. Chim. Acta* 242, 293, **1996**.

27. METCALFE, R. A.; DODSWORTH, E. S.; FIELDER, S. S.; STUFKENS, D.J.; LEVER, A. B. P.; PIETRO, W. J. *Inorg. Chem.* 35, 7741, **1996**.
28. METCALFE, R. A.; LEVER, A. B. P. *Inorg. Chem* 36, 4762, **1997**.
29. LEVER, A. B. P.; GORELSKY, S. I. *Coord. Chem. Rev.* 208, 153, **2000**.
30. FRANCISCO, T. S.; CRUZ, D. C. O.; BATISTA, A. A.; FERREIRA, A. G.; ELLENA, J.; MOREIRA, I. S.; SOUSA, E. H. S.; CARVALHO, I. M. M.; LONGHINOTTI, E.; DIÓGENES, I. C. N. *Polyhedron* 31, 104, **2012**.
31. GARCIA, C. G.; IHA, N. Y. M. *Int. J. Photoenergy* 3, 131, **2001**.
32. GARCIA, C. G.; IHA, N. Y. M.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 13, **1998**.
33. GARCIA, C. G.; NAKANO, A. K.; KLEVERLAAN, C. J.; IHA, N. Y. M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 151, 154, **2002**.
34. H. DILIP, C. S.; THANGARAJ., V.; RAJ, A. P. *Arabian J. Chem.* In Press, **2011**.
35. IHA, N. Y. M.; ITOKAZU, M. K.; POLO, A. S. *Coord. Chem. Rev.* 248, 1343, **2004**.
36. CHAI, C. L. L.; ARMAREGO, W. L. F. *Purification of laboratory chemicals*. 5^a ed., Elsevier Science: Cornwall, **2003**.
37. DURHAM, B.; WALSH, J. L.; CARTER, C. L.; MEYER, T. J. *Inorg Chem.* 19, 860, **1980**.
38. SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. *Inorg. Chem.* 17, 3334, **1978**.
39. WALSH, J. L.; BULLOCK; R. M.; MEYER, T. J. *Inorg. Chem.* 19, 865, **1980**.
40. ZAKEERUDDIN, S. M.; NAZEERUDDIN, Md. K.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRÄTZEL, M. *Inorg. Chem.* 37, 5251, **1998**.
41. HITOSHI, M.; LEVER, A. B. P.; AUBURN, P. R. *Inorg. Chem.* 30, 2402, **1991**.
42. NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds – Part B.*; New Jersey; John Wiley & Sons, **2009**.

43. KATZ, N. E.; CUTIN, E. H. *Polyhedron*. 10, 653, **1991**.
44. GRÄTZEL, M.; BIGNOZZI, C. A.; DEACON, G. B.; SPICCIA, L.; SHKLOVER, V.; COSTA, E.; LE CEVEY, P. L.; COMTE, P.; HUMPHRY-BAKER, R.; ZAKEERUDDIN, S. M.; RENOUEAU, T.; PÉCHY, P.; NAZEERUDDIN, Md. K. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 1613, **2001**.
45. FALARASA, P.; SPYRELLIS, N.; STERGIPOULOSA, T.; CHATZIVASILOGLOUA, E. *J. Mat. Pro. Tec.* 161, 234, **2005**.
46. LEVER, A. B. P.; AUBURN, P.; MASUI, H.; STYNESB, D. V.; FIELDERB, S. S.; CUNHA, C. J. *Inorg. Chim. Acta*. 242, 293, **1996**.
47. LEVER, A. B. P.; REBER, C.; BEAULAC, R.; FARAH, A. A.; POPESCU, R.; CHRISTENDAT, D.; GORELSKY, S. I.; RUSANOV, E.; RUSANOVA, J. *Inorg. Chem.* 45, 6246, **2006**.
48. WARREN, L. F.; *Inorg. Chem.* 16, 2814, **1971**.
49. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7a ed., John Wiley & Sons: New York, **2005**.
50. YURDAKUL, S.; ATAÇ, A.; IDE, A. *J. Mol. Struc.* 605, 103, **2002**.
51. ZEHNDER, M.; ZELEWSKY, A.; BELSER, P. *Inorg. Chem.*, 20, 3098, **1981**.
52. GOSWAMI, S.; WARD, M. D.; PAUL, R. L.; PENG, S. M.; GHOSH, A. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 336, **2001**.
53. SPICCIA, L.; FORSYTH, C.; DEACON, G. B.; BOND, A. M.; PEARSON, P. *Inorg. Chim. Acta* 361, 601, **2008**.
54. SILVA, F. O. N.; “*Síntese, caracterização e reatividade de novos nitrosilo complexos de rutênio, tendo como ligante auxiliar a 2,2'-bipiridina*”; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2004**.