



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

**MARIA GÉSSICA SILVA MARQUES**

**Síntese e caracterização de bisbipiridinas de Ru com potencial  
aplicação como sensibilizadores de células solares**

**FORTALEZA**

**2016**

**MARIA GÉSSICA SILVA MARQUES**

**Síntese e caracterização de bisbipiridinas de Ru com potencial  
aplicação como sensibilizadores de células solares**

**Dissertação de mestrado apresentada  
à Comissão julgadora do Programa de  
Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Ceará, como  
um dos requisitos para obtenção do  
título de mestre em Química.  
Área de Concentração: Química  
Inorgânica.**

**Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Idalina Maria  
Moreira de Carvalho**

**Co-orientador: Prof. Dr. Luiz  
Gonzaga de França Lopes**

**Fortaleza**

**2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

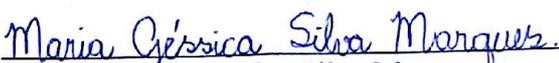
---

- M319s Marques, Maria Gêssica Silva.  
Síntese e Caracterização de bisbipiridinas de Ru com potencial aplicação como sensibilizadores de células solares / Maria Gêssica Silva Marques. – 2017.  
54 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho.  
Coorientação: Prof. Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes.
1. Célula solar. 2. Complexos polipiridinas de Ru(II). 3. Nicotinamida. 4. Isonicotinamida. 5. DSSCs.  
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.

  
\_\_\_\_\_  
Maria Gécica Silva Marques

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 25/07/2016

EXAMINADORES:

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Idalina Maria M de Carvalho  
Universidade Federal do Ceará – UFC

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

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Cristiane Pinto Oliveira  
Universidade Federal do Ceará – UFC

## AGRADECIMENTOS

Ao amado Deus por seu amor e misericórdia, por ter me conduzido e por estar comigo para sempre.

Aos meus pais Francisco Wellington Marques e Maria Lenice Silva Marques por serem responsáveis pela minha formação, pelo árduo trabalho e pelas dificuldades que enfrentaram para me proporcionar a melhor formação pessoal e profissional que eu poderia ter tido.

Aos meus irmãos, Israel e Lucas, por serem consolo e descanso, brigas e brincadeiras, por serem presentes de Deus para mim.

Ao meu namorado, Italo Vitor Cavalcante, pela paciência de sempre e carinho. Pelo amor que é sustento e segurança nos tempos difíceis e companheirismo nas alegrias. Por torcer e contribuir com meus planos e projetos e por sonhar e realizar junto. Por toda a ajuda sem a qual não teria finalizado esse trabalho.

A professora Idalina Maria Moreira de Carvalho, por sua orientação em toda a graduação desde a iniciação científica, pelo incentivo e apoio em toda minha formação como profissional, por me ajudar a descobrir a pesquisa. Por toda a paciência e cuidado.

Ao amigo Wellinson Gadelha Guimarães, por toda a ajuda, a disponibilidade, generosidade tremenda. Pelo companheirismo em todas as horas no laboratório, pela paciência a cada instante de insegurança e desânimo. Por ser apoio e cuidado sempre e surpreendentemente quando eu mais preciso.

A amiga Vanessa Abreu, por tudo. O apoio, a ajuda com tratamento de dados, a paciência, a confiança e paz que transmite em seus conselhos. Na positividade e confiança. Por me impulsionar ao desenvolvimento de todos os projetos pessoais e profissionais.

Ao amigo Marcos pelo auxílio no tratamento de dados, na utilização de equipamentos, pela generosidade e disposição de sempre. Auxiliando no bom funcionamento do laboratório e pela amizade sincera e comprometida. Assim como a Gilmar, Vivânia, Auridéia (minha irmã de laboratório), Paula Aragão, Felipe, Félix, Amanda, Ricardo, Josy, Licia, Caio, Leandro, Hiago, Tallis, André, Edinilton, Carlos, Ticiano, Florêncio, Elis, Pedro Michael por todo o amparo, por serem presença constante, pela generosidade, e amizade.

E a todos que contribuíram não apenas com este trabalho, mas com minha formação e que permanecem generosamente em minha vida e memória. Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, Funcap e a Universidade Federal do Ceará pelo incentivo ao desenvolvimento da ciência e tecnologia, por suas contribuições inestimáveis aos alunos, profissionais e ao povo brasileiro.

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados complexos bipyridínicos de rutênio (II) do tipo *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(L)(L')], onde dcbpy = ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2' bipyridina; L = nicotinamida (nic) ou isonicotinamida (isn) e L' = Cl ou SCN ou nic e suas propriedades eletroquímicas e fotofísicas foram avaliadas a fim de se comprovar sua estrutura esperada e seu potencial para atuar como corantes sensibilizadores em células solares sensibilizadas por corantes (do inglês DyeSensitized Solar Cells, DSSCs). Tais complexos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Os complexos apresentaram em seus espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível bandas de transferência de carga do metal para o ligante com altos coeficientes de extinção molar na região do visível em cerca de 500 nm. Os compostos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]<sup>+</sup> e *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]<sup>+</sup> apresentaram em metanol uma emissão máxima em 650 nm com rendimento quântico da ordem de 0,0040. Os resultados eletroquímicos de voltametria cíclica para o par redox Ru (II/III) em ~0,80V vs Ag/AgCl, encontram-se deslocados positivamente em ao composto de partida (~0,50V vs Ag/AgCl). O potencial dos complexos no estado excitado, em torno de -1,5 V, indicam que os mesmos possuem capacidade de injetar elétrons na banda de condução do semicondutor TiO<sub>2</sub>. Os resultados dos testes fotovoltaicos para os complexos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]<sup>+</sup> e *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]<sup>+</sup> apresentaram uma eficiência de conversão de energia de 0,38 e 0,47% respectivamente. A menor adsorção dos compostos contendo os ligantes nicotinamida e isonicotinamida em relação ao composto N3 e a ocorrência de recombinação de carga entre os elétrons injetados tanto com o corante oxidado quanto com o eletrólito justificam os menores valores de eficiência observados.

## ABSTRACT

In this work ruthenium bipyridine complexes of the type cis-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(L)(L')] (where dcbpy is 2,2-bipyridine-4,4-dicarboxylic acid; L is nicotinamide (nic) or isonicotinamide (isn) and L' is Cl or SCN or nic) were synthesized and their electrochemical and photophysical properties were evaluated in order to verify their potential application as dye sensitizers in Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs). These compounds were characterized by spectroscopic and electrochemical techniques. These complexes show metal-to-ligand charge transfer (MLCT) absorption centered at about 500 nm. Also, the compounds exhibit broad bands with maxima at 650 nm and low emission quantum yields. The result of cyclic voltammetry shows a redox couple at approximately 0.8 V vs Ag/AgCl, which is positively shifted in comparison with the starting compound (~0.50V vs Ag/AgCl). The excited state oxidation potentials of both complexes (~ 1.5 V) are favorable for an efficient electron injection from the dye into the TiO<sub>2</sub> conduction band. The photoelectrochemical data were evaluated in comparison to the standard [Ru(dcbH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] dye, N3. DSSCs sensitized by these compounds exhibit overall efficiency conversion of 0.38 and 0.47% for cis-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]<sup>+</sup> and cis-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]<sup>+</sup>, respectively, while that for N3 is 2.70 % in the same condition. The lower adsorption and the higher charge recombination between the electrons injected into the TiO<sub>2</sub> conduction band and oxidized dye molecules in comparison to N3 justify the lower global efficiencies observed than the N3 compound.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS .....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
3.1. Reagentes e soluções .....	18
3.1.1. Reagentes .....	18
3.1.2. Solventes e soluções.....	18
3.2. Equipamentos e técnicas experimentais.....	19
3.2.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho .....	19
3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H.....	19
3.2.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta e Visível	19
3.2.4. Espectroscopia de Emissão .....	19
3.2.4.1. Rendimento Quântico de emissão .....	19
3.2.5. Medidas eletroquímicas .....	20
3.3. Sínteses dos complexos.....	20
3.3.1. Síntese do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	20
3.3.2. Síntese dos complexos <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (L)Cl]PF <sub>6</sub> .....	21
3.3.3. Síntese do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	21
3.3.4. Síntese de obtenção do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)(NCS)]PF <sub>6</sub> .....	22
3.4. Montagem das células solares sensibilizadas por corantes.....	22
3.4.1. Limpeza dos substratos .....	23
3.4.2. Fotoanodo.....	23
3.4.3. Contra eletrodo .....	24
3.4.4. Eletrólito.....	24
3.4.5. Construção dos dispositivos.....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	25
4.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho .....	25
4.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta-Visível	28
4.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio <sup>1</sup> H .....	31
4.4. Estudos de emissão.....	33
4.5. Voltametria Cíclica .....	36
4.6. Medidas fotovoltaicas .....	38

4.6.1. Curvas de corrente <i>versus</i> potencial.....	38
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS .....	42
6. REFERÊNCIAS.....	43
ANEXO I.....	47
ANEXO II.....	48
ANEXO III.....	49

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante e os processos de transferência de elétrons envolvidos na conversão de energia. ....	13
Figura 2. Estrutura do complexo N3.....	15
Figura 3. Esquemática do procedimento utilizado durante a deposição.....	23
Figura 4. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante nicotinamida (azul), <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl]PF <sub>6</sub> (verde), <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl]PF <sub>6</sub> (rosa), <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (vermelho) e <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)(SCN)]PF <sub>6</sub> (preto) em pastilha de KBr. ....	25
Figura 5. Espectros de absorção eletrônica para os compostos: <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (preto), <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl] <sup>+</sup> (verde), <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl] <sup>+</sup> (azul), e <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)(SCN)] <sup>+</sup> (vermelho) em metanol.....	28
Figura 6. Fotólise do complexo [Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> em solução aquosa com irradiação 380 nm. [Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (preto) t = 0 e [Ru(bpy) <sub>2</sub> (nic)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup> : (vermelho) t = 4h. ....	30
Figura 7. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear <sup>1</sup> H em D <sub>2</sub> O para o íon complexo <i>cis</i> - [Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl] <sup>+</sup> . ....	31
Figura 8. Espectro de Ressonância Magnética de 1H bidimensional COSY para o íon complexo <i>cis</i> - [Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl] <sup>+</sup> em D <sub>2</sub> O.....	32
Figura 9. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear <sup>1</sup> H em D <sub>2</sub> O para o íon complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl] <sup>+</sup> . ....	33
Figura 10. Espectros de emissão eletrônica para os complexos <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl] <sup>+</sup> (preto) e <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl] <sup>+</sup> (azul) em solução de aerada de metanol. 5,6 x10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> . λ <sub>exc</sub> = 500 nm.....	34
Figura 11. Espectros normalizados de absorção e emissão para os complexos <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl] (a) e <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl] (b) em solução de aerada de metanol na concentração de 5,0 x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	35
Figura 12. Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mVs <sup>-1</sup> do eletrodo de carbono vítreo obtido da solução de PTBA 0,1 mol L <sup>-1</sup> em metanol contendo cada um dos complexos <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (verde), <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl]PF <sub>6</sub> (preto) e <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl]PF <sub>6</sub> (vermelho).....	36
Figura 13. Diagrama ilustrativo de energia de estado de oxidação em estado excitado para os compostos <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl]PF <sub>6</sub> e <i>cis</i> - [Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl]PF <sub>6</sub> . ....	38
Figura 14. Curva de corrente vs potencial obtida de célula solar sensibilizada pelo complexos <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl] <sup>+</sup> . ....	39
Figura 15. Espectro de absorção para os complexos <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl] <sup>+</sup> (preto), <i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl] <sup>+</sup> (azul), N <sub>3</sub> (vermelho) ancorados no filme de TiO <sub>2</sub> . ....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o ligante nicotinamida e para os complexos sintetizados em pastilha de KBr. ....	27
Tabela 2. Dados espectroscópicos para os compostos $cis$ -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl] <sup>+</sup> e $cis$ -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl] <sup>+</sup> .....	29
Tabela 3. Dados fotofísicos para os complexos na concentração de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ..	35
Tabela 4. Valores de potencial de circuito aberto (Voc), densidade de corrente de curto circuito (Jsc) e fator de preenchimento( $ff$ ) e eficiência global de conversão de energia ( $\eta$ ) para as células montadas com os complexos $cis$ -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)] <sup>2+</sup> e $cis$ -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)] <sup>2+</sup> e N3 nas mesmas condições experimentais. ....	39

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ENH- Eletrodo normal de hidrogênio
- PTBA- perclorato de tetrabutilamônio
- DMF- N, N- dimetilformamida
- bpy- 2,2'-bipiridina
- dc bpy- 4,4'- dicarboxi-2,2'-bipiridina
- FTO- óxido de estanho dopado com flúor
- SCN- isotiocianato
- nic- nicotinamida
- isn- isonicotinamida
- $N3\text{-}cis\text{-Ru}(\text{dc bpy})_2(\text{SCN})$
- RMN- ressonância magnética nuclear
- $E_{0-0}$ - Energia dos estados excitados
- $E_{(S^+ / S)}$ - Potencial no estado fundamental
- $E_{(S^+ / S^*)}$ - Potencial no estado excitado
- HOMO- orbital molecular ocupado de maior energia
- LUMO- orbital molecular desocupado de menor energia
- MLCT- transferência de carga do metal para o ligante
- eV- Eletron Volt
- $E_{1/2}$ - potencial formal de meio onda
- $\eta$  – eficiência global
- $P_{\text{máx}}$ - Potência máxima
- $f_f$ - fator de preenchimento
- $J_{sc}$ - corrente de curto-circuito
- $V_{oc}$ - Potencial de circuito aberto
- $\delta$ - deformação angular
- $\nu$ - estiramento da ligação

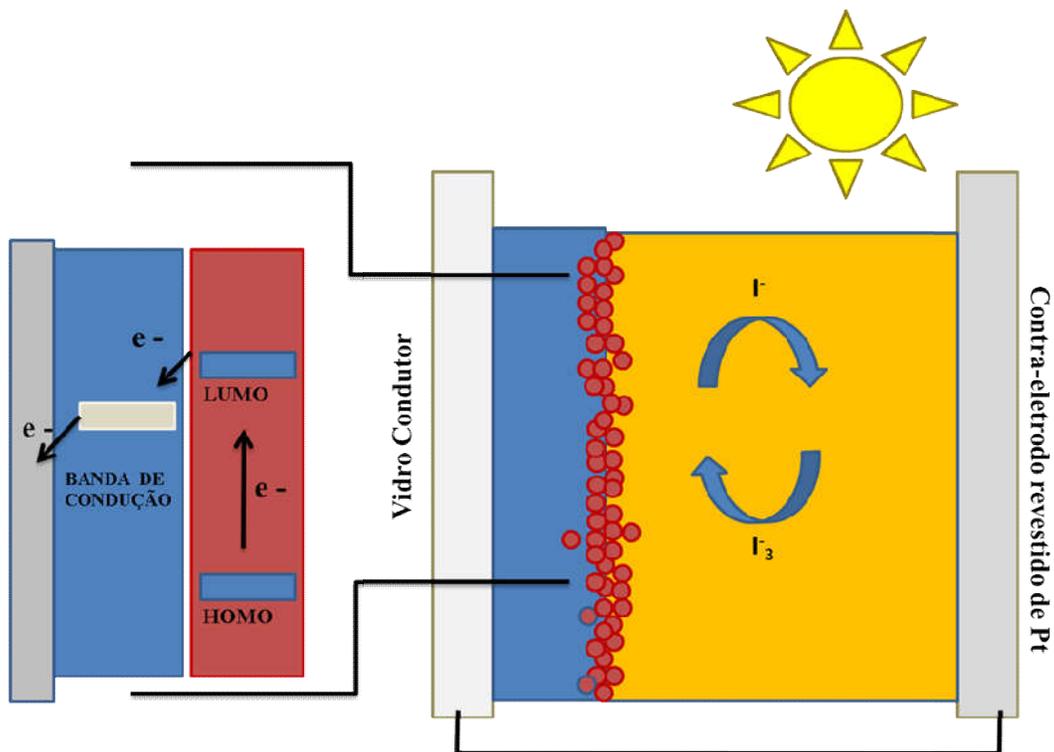
## 1. INTRODUÇÃO

Os complexos polipiridínicos de rutênio (II) têm sido amplamente estudados como sistemas fotoquímicos e redox altamente diversificados devido à sua forte absorção visível, ao longo tempo de vida do estado excitado, à estabilidade redox e às eficientes propriedades de transferência de elétrons. Embora muitos destes trabalhos sejam baseados no íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipiridina), uma grande diversidade de aplicações têm sido exploradas, tais como conversão de energia solar,<sup>1,2</sup> células eletroquímicas emissoras de luz,<sup>3</sup> reações de transferência de carga,<sup>4</sup> sensores fotoluminescentes,<sup>5</sup> e potenciais agentes terapêuticos em fotoquimioterapia e imagens.<sup>6,7</sup>

As células solares sensibilizadas por corante (*Dye-sensitized solar cells*-DSSCs) têm atraído significativa atenção desde que seus estudos foram iniciados por O'Regan e Gratzel<sup>8</sup>, em 1991. Nestes dispositivos fotovoltaicos foram utilizados o complexo  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-(CN)Ru(CN)(dcbH}_2)_2)$ , onde  $\text{dcbH}_2 = 4,4'$ -dicarboxi-2,2'-bipiridina, como um cromóforo para ampliar o espectro de absorção da célula, permitindo um maior aproveitamento da luz emitida pelo sol. A eficiência observada para esta célula solar foi de 7%. A partir dos resultados obtidos por este dispositivo, foi consolidada a busca por novos corantes sensibilizadores com boa estabilidade e o melhoramento progressivo de cada componente das células solares sensibilizadas por corantes. Em 2014, a célula solar do tipo DSSC, foi reconhecida como uma das mais eficientes já construídas e apresentava eficiência em condições padrão de 11,6%.<sup>9</sup>

O esquema de uma DSSC está ilustrado na Figura 1. A célula solar é composta por um fotoanodo, que se constitui de uma placa de vidro recoberta por material transparente condutor, geralmente óxido de estanho (SnO). Sobre uma das faces desse substrato é depositada uma fina camada de um semicondutor, sendo o mais comum dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), com espessuras em média de 10-40  $\mu\text{m}$ , no qual são adsorvidas quimicamente espécies sensibilizadoras (moléculas orgânicas e inorgânicas, por exemplo, complexos de rutênio através de grupos  $\text{COO}^-$  ou  $\text{PO}(\text{OH})_2$ ). O contra eletrodo que compõe a célula solar consta de uma outra placa de vidro, onde é depositado em sua superfície uma fina camada catalisadora de platina ou grafite. Entre esses dois vidros condutores, fotoanodo e contra eletrodo, é inserido um meio apropriado contendo um par redox (comumente o par iodeto-triiodeto ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ), possibilitando a regeneração do corante para o estado fundamental.<sup>9-11</sup>

Figura 1. Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante e os processos de transferência de elétrons envolvidos na conversão de energia.



Fonte: Adaptado de Whu, J.; Lan, Z., Lin, J.; Huang, M.; Fan, L.; Luo, G. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. Chem. Rev. 115, 2136, 2015.

A absorção de energia pelo corante sensibilizador adsorvido no fotoanodo promove a excitação de um elétron no orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para um nível de energia superior, correspondente ao nível do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). Este elétron, por sua vez, é injetado na banda de condução do semicondutor, comumente dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Esta injeção de elétrons só é possível se a energia do corante no estado excitado for superior ao nível de energia da banda de condução do semicondutor utilizado. O elétron injetado flui do eletrodo para o contra eletrodo através de um circuito externo, gerando corrente elétrica. No contra eletrodo, o mediador (usualmente, o par redox iodeto/triiodeto) é reduzido, o qual, por conseguinte regenera o corante oxidado e se reinicia todo o ciclo.<sup>3,4</sup> Alguns processos internos a esse tipo de células podem levar a perda de sua eficiência de conversão energética. Estes processos indesejados são a

recombinação de elétrons injetados na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  com o corante oxidado ou com o íon triiodeto presente no eletrólito.

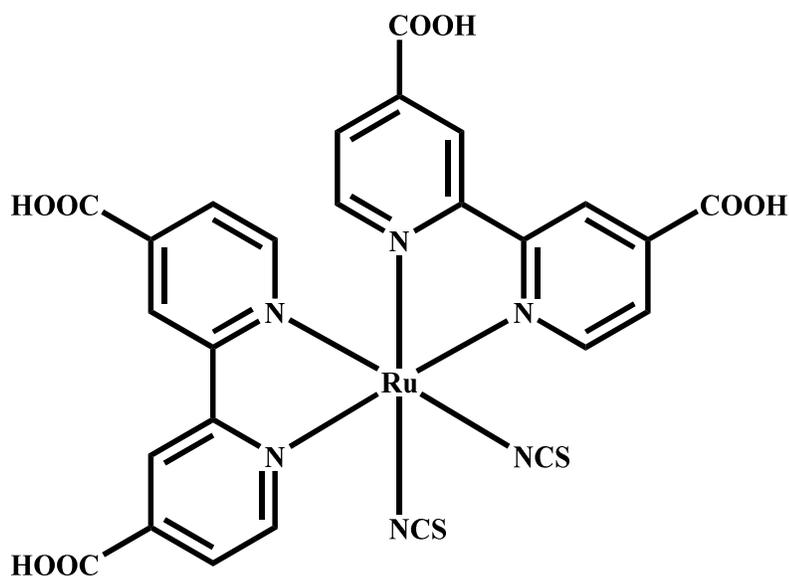
O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o semiconductor mais utilizado nas DSSCs por apresentar um *band gap* de 3,2 eV, possuir boa fotoestabilidade e apresentar baixo custo.<sup>10,13</sup> O  $\text{TiO}_2$  é classificado como polimorfo, pois pode ser encontrado em três formas: brookite (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal), sendo que as formas anatase e rutilo são as mais empregadas em célula solar.<sup>14,15</sup> Por ser transparente a luz visível o  $\text{TiO}_2$  necessita de um corante que auxilie eficientemente na injeção de elétrons, promovendo assim maior aproveitamento da radiação solar em todas as faixas do espectro eletromagnético, o que aumenta consideravelmente a eficiência da célula solar.

Os sensibilizadores utilizados em células solares devem apresentar as seguintes características que permitem a eficiente injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor:

- ✓ Alta absorção de luz na região do visível;
- ✓ Devem ser firmemente adsorvidos no semiconductor para garantir a condução eletrônica através do filme;
- ✓ Possuir processos de transferência de elétrons no estado excitado;
- ✓ Apresentar fácil regeneração pelo mediador através de processos de transferência de elétrons e ser estável no estado fundamental tanto quanto no estado excitado.<sup>1,4,5</sup>

Quando Grätzel e colaboradores, na década de 90, sintetizaram, caracterizaram e testaram complexos de rutênio do tipo  $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{L})_2$ , onde  $\text{L} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$  e  $\text{SCN}^-$ , como sensibilizadores em DSSCs, houve um grande salto no estudo de corantes inorgânicos.<sup>20</sup> O complexo contendo o ligante  $\text{SCN}^-$  foi o que apresentou uma melhor resposta no emprego como sensibilizador: *ocis*-[bis-(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)-di-(isotiocianato)rutênio(II)], conhecido como N3 (Figura 2).

Figura 2. Estrutura do complexo N3.



Fonte: A autora.

Apresençados grupos carboxílicos no ligante biperidina contribuiram para o sucesso desse complexo. Esses grupos funcionam como grupos ancoradores, adsorvendo o corante na superfície do filme de  $\text{TiO}_2$ .<sup>9,16,17</sup> Desse modo, ocorre então um eficiente acoplamento eletrônico entre um orbital vazio  $\pi^*$  do complexo eletronicamente excitado e o orbital 3d do  $\text{TiO}_2$ , resultando em uma transferência eletrônica eficiente.<sup>2-7</sup> O comportamento do ligante 2,2'-biperidina quando substituído em suas posições 4,4' por grupos carboxílicos, fosfônicos e sulfônicos tem sido extensivamente estudados.<sup>30</sup> Quando na posição 4,4' estão presentes ácidos carboxílicos ocorre estabilização do estado excitado  $^3\text{MLCT}$ , que é o primeiro estado excitado de compostos biperidínicos de rutênio, o que ocasiona um aumento no tempo de vida no estado excitado, sendo interessante para o seu emprego como sensibilizador em DSSCs. Os processos de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) estão diretamente relacionados com a absorção de luz na região do visível pelos complexos poliperidínicos de rutênio. A densidade eletrônica no estado excitado é transferida do metal para os grupos ligantes, passando a densidade de carga a estar localizada no nível LUMO.<sup>11,18</sup> Os grupos ancoradores ( $\text{COO}^-$ ) dos ligantes encontram-se fortemente ligados ao titânio, no  $\text{TiO}_2$ , sendo assim a injeção de elétrons ocorre de forma rápida nas células solares.<sup>30</sup>

O ligante isotiocianato, presente no complexo auxilia na modulação dos níveis de energia deste composto, quando ocorre a oxidação do mesmo no dispositivo fotovoltaico, através da estabilização de orbitais, HOMO,  $t_{2g}$ . Quanto mais baixa a energia dos orbitais HOMO, mais facilmente ocorrerá a transferência dos elétrons do par redox  $I^-/I_3^-$ , na fase de regeneração do corante oxidado pelo eletrólito.<sup>16,18</sup>

Houve, no decorrer dos anos, o aperfeiçoamento das células solares sensibilizadas por corante em todos os seus componentes. Quanto aos sensibilizadores tornou-se comum o emprego de corantes inorgânicos polipiridínicos de rutênio e a síntese e utilização de novos ligantes a fim de atender os requisitos para se atingir maior eficiência desses dispositivos. Existem várias razões para a aplicação do rutênio como centro metálico nestes complexos: apresenta propriedades fotoquímicas, fotofísicas e eletroquímicas que podem ser ajustadas para aplicações específicas, possui estados de oxidação II-III estáveis<sup>18</sup>. Com relação aos ligantes bipyridínicos, são moléculas que possuem orbitais  $\sigma$ -doadores e orbitais  $\pi^*$  receptores, tal configuração eletrônica contribui para a estabilidade dos complexos através do efeito de retrodoação. Quando estão presentes orbitais de simetria adequada pode haver a sobreposição dos orbitais ricos em elétrons do metal e orbitais  $\pi^*$  do ligante. A densidade eletrônica assim compartilhada origina uma ligação estável.

Os ligantes N-heterocíclicos, nicotinamida e isonicotinamida, foram empregados como ligantes L neste trabalho. O metal rutênio tem afinidade por ligantes piridínicos e é capaz de formar com esses ligantes complexos que em solução mantém sua geometria octaédrica garantindo estabilidade desses compostos em solução. Ligantes piridínicos contendo grupos carboxílicos ( $-COO^-$ ) e seus derivados além de garantir a ancoragem dos compostos de rutênio na superfície do semicondutor nas células solares ainda permitem maior solubilidade em água e alcoóis. Os ligantes derivados da piridina foram aplicados pois permitem avaliar o efeito na mudança de posição do substituinte no anel piridínico e uma possível correlação com a eficiência de injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor nas DSSC's.<sup>13,16-18</sup>

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são sintetizar e caracterizar novos sensibilizadores de bis-bipiridinas de Ru com os ligantes nicotinamida e isonicotinamida que serão empregados como sensibilizadores em DSSCs.

Objetivos específicos

- i) Síntese dos complexos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(L)(L')], onde dcbpy= ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2' bipiridina; L = nicotinamida (nic) ou isonicotinamida (isn) e L'= Cl ou SCN ou nic.
- ii) Caracterização dos compostos por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.
- iii) Estudo fotofísicos dos complexos sintetizados.
- iv) Construir e caracterizar células solares sensibilizadas com os complexos sintetizados.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Reagentes e soluções**

##### **3.1.1. Reagentes**

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica sem qualquer purificação prévia. Tricloreto de rutênio triidratado, os ligantes nicotinamida e isonicotinamida, o contra-íonhexafluorofosfato de potássio utilizados são de procedência AcrosOrganics. O ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbpy) foi obtido de acordo com procedimento descrito na literatura<sup>22</sup>, partindo-se de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina de procedência Aldrich. Cloreto de lítio, hidróxido de sódio de procedência Synth.

##### **3.1.2. Solventes e soluções**

Os solventes orgânicos etanol (Synth), éter (Synth), metanol (Synth), acetona (Synth), N,N- dimetilformamida – DMF (Merck) foram utilizados sem purificação prévia. A água utilizada em todos os procedimentos foi obtida de um equipamento de ultrapurificação de água (Direct Q® 3UV com bomba da MILLIPORE).

Nos experimentos de ressonância magnética nuclear foram utilizados os solventes D<sub>2</sub>O e metanol deuterado.

Nas medidas eletroquímicas utilizou-se como eletrólito uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de perclorato de tetrabutiamônio (PTBA) em metanol grau HPLC de procedência Tédia.

Nos experimentos que necessitaram de atmosfera livre de oxigênio, foi utilizado Argônio de procedência White Martins. Este foi tratado em sistemas constituídos de colunas contendo sílica gel, cloreto de Cálcio e catalisador BTS-R-11-9 (FlukaChemika).

## **3.2. Equipamentos e técnicas experimentais**

### **3.2.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho**

Os espectros vibracionais na região de infravermelho para os 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  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$**

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e COSY foram obtidos em um espectrofotômetro AVANCE DPX 300 Bruker, a 300 MHz, utilizando solventes deuterados.

### **3.2.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta e Visível**

Os espectros eletrônicos de Absorção nas regiões do ultravioleta e visível para os compostos foram obtidos utilizando 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.

### **3.2.4. Espectroscopia de Emissão**

Os experimentos de emissão estacionária foram realizados utilizando Fluorímetro Estacionário QM 40 (PTI), utilizando soluções milimolares dos complexos em estudo e cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm. Os comprimentos de onda de excitação foram escolhidos de acordo com os máximos de absorção da banda MLCT para os complexos de rutênio.

#### **3.2.4.1. Rendimento Quântico de emissão**

A razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos é fornecida pelo rendimento quântico ( $\Phi$ ). A energia de emissão é menor que a energia de absorção, uma vez que ocorrem fenômenos como relaxação vibracional, que levam a perda de energia pelo fluoróforo, isso foi observado primeiramente por G. G. Stokes<sup>45-47</sup>. Devido as perdas de energia em processos não radiativos, o valor do rendimento

quântico está entre  $0 < \Phi < 1$ . Os valores de rendimento quântico para os complexos foram obtidos experimentalmente, através da equação 1:

$$\Phi_{\text{amostra}} = \left( \frac{I_a}{I_p} \right) \left( \frac{\text{Abs}_{\lambda, \text{exc}}^p}{\text{Abs}_{\lambda, \text{exc}}^a} \right) \Phi_p \quad \text{Equação 1}$$

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 absorvâncias das soluções no mesmo comprimento de excitação e  $\Phi_p$  é o rendimento quântico do padrão, no caso,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $\Phi$  (MeOH) = 0,045).

### 3.2.5. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um sistema eletroquímico potenciostato/ galvanostato BAS Epsilon E2 818, a temperatura ambiente, utilizou-se eletrodos de carbono vítreo imerso em solução de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em metanol deaerado.

### 3.2.6. Caracterização Fotoeletroquímica das DSSCs

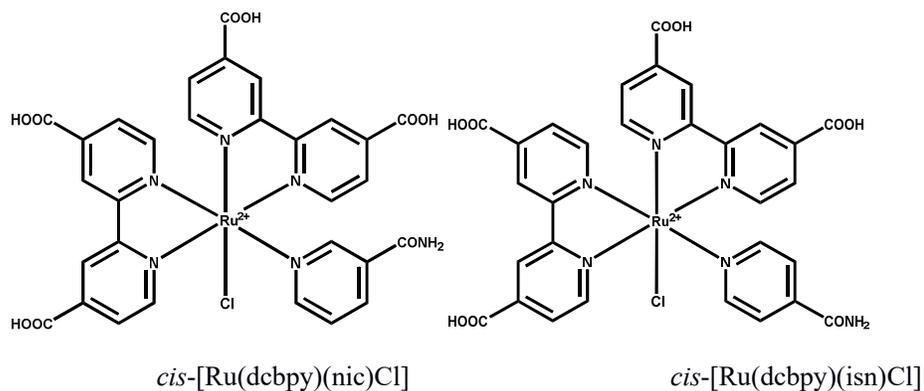
As curvas de densidade de corrente (I) versus potencial (V) foram obtidas utilizando potenciostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm) conectado a um simulador solar (Newport - 94042). Todas análises foram feitas sob iluminação de uma lâmpada de Xe com potência de 450 W (Newport) e um filtro Air Mass 1.5 Global (Oriel), capaz de simular o espectro solar quando o Sol está em ângulo zenital  $48.2^\circ$ .

## 3.3. Sínteses dos complexos

### 3.3.1. Síntese do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$

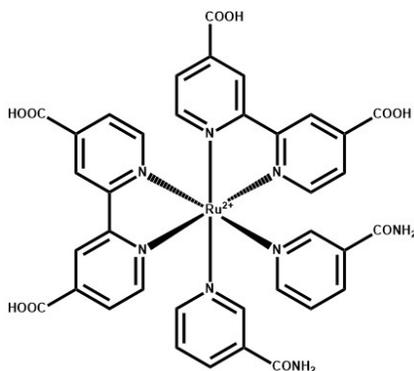
Em um balão de 100 mL foram solubilizados 500 mg (2,41mmol) de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em 50 mL de dimetilformamida (DMF), seguido da adição de 933 mg (4,24 mmol) de 2, 2'-bipiridina-4,4'-ácido carboxílico e 641,7 mg (15,27 mmol) de LiCl. A mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação por 8 horas. Logo após este período um precipitado preto foi recolhido por filtração, lavado com acetona e estocado sob vácuo.

### 3.3.2. Síntese dos complexos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{L})\text{Cl}]\text{PF}_6$



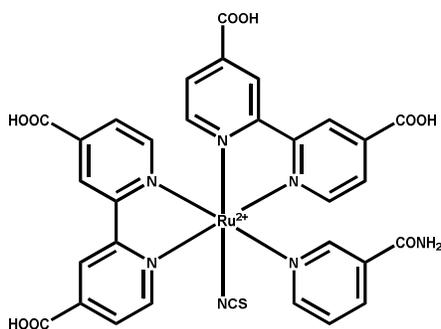
100 mg (0,164 mmol) do complexo  $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$  foram dissolvidos em 20 mL de solução água/etanol (1:3), em seguida foram adicionados 30 mg ( do ligante L( onde L= nicotinamida ou isonicotinamida) . A reação foi mantida sob refluxo e agitação durante 4 horas. Após este tempo, a mistura reacional foi evaporada à metade de seu volume, e obteve-se o precipitado através da adição de solução saturada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . O sólido obtido foi filtrado e em seguida, foi realizada a etapa de purificação do complexo, por meio de coluna de exclusão Sephadex LH-20 (GE Healthcare, 27-163 $\mu\text{m}$ ) usando como fase móvel metanol. As frações recolhidas foram analisadas através de espectroscopia de absorção eletrônica, sendo as que apresentavam espectros semelhantes roto-evaporadas a quase secura. Posteriormente, o complexo foi precipitado pela adição de acetona, filtrado e estocado sob vácuo.

### 3.3.3. Síntese do complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})_2]\text{PF}_6$



100 mg (0,151 mmol) do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] foram dissolvidos em 10 mL de água deaerada com posterior adição de 122 mg (1 mmol) do ligante nicotinamida. A solução foi aquecida e manteve-se sob luz reduzida e agitação por 3 horas. Em seguida, a solução foi resfriada até atingir a temperatura ambiente (24° C), e foram adicionados 163 mg (1 mmol) do contra-íon NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Esta mistura foi resfriada, em geladeira, por 4 horas, e o sólido resultante foi isolado por filtração e lavado com acetona. O composto isolado foi seco e estocado sob vácuo e ao abrigo da luz.

### 3.3.4. Síntese de obtenção do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)(NCS)]PF<sub>6</sub>



300 mg (0,455 mmol) de *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]PF<sub>6</sub> foram dissolvidos em 30 mL de dimetilformamida, protegido da luz. A seguir, foram adicionados 20 mL de solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH. Após 5 minutos foram adicionadas a mistura inicial uma solução composta por 350 mg (4,52 mmol) de tiocianato de sódio previamente dissolvidos em 2 mL de água. A mistura reacional foi aquecida sob refluxo e atmosfera inerte por 6 h. Após retorno a temperatura ambiente, o sólido foi removido por filtração e ao filtrado foi adicionado ácido hexafluorofosfórico (HPF<sub>6</sub>) e a mistura reacional foi colocada na geladeira durante a noite. O sólido obtido foi filtrado e lavado com acetona e éter e colocado para secar sob vácuo.

### 3.4. Montagem das células solares sensibilizadas por corantes

O preparo dos constituintes das DSSCs e sua montagem foram realizadas no laboratório de Bioinorgânica da Universidade Federal do Ceará, utilizando o procedimento de deposição eletroforética utilizado no trabalho de Felipe F do Carmo.<sup>60</sup>

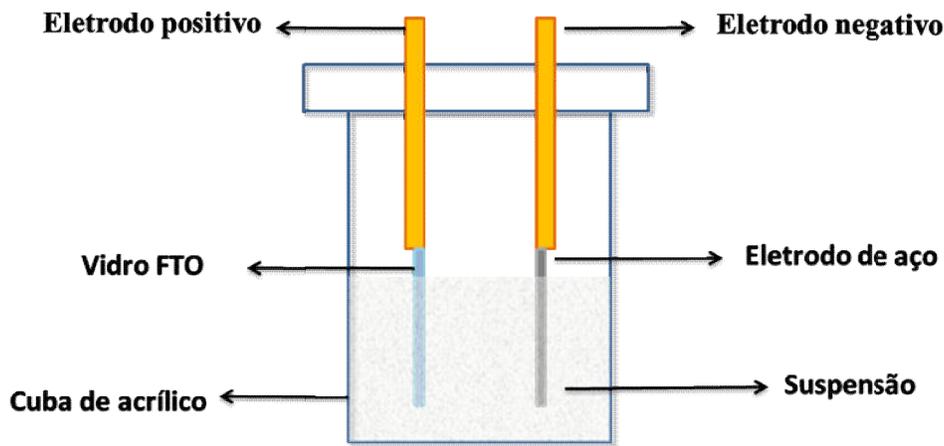
### 3.4.1. Limpeza dos substratos

Foram utilizados na construção dos eletrodos vidros condutores (FLEXITEC) recobertos com película de SnO dopado com flúor (FTO) com resistência variando de 11,0 – 20,0  $\Omega/\text{cm}^2$ . Estes substratos foram previamente limpos utilizando os solventes: acetona, álcool isopropílico e água deionizada, respectivamente.

### 3.4.2. Fotoanodo

Neste trabalho foi utilizado a deposição eletroforética de 4 camadas de  $\text{TiO}_2$ . Os vidros condutores de dimensões de 1,5 cm x 2,5 cm foram usados como eletrodos de trabalho e uma chapa de aço como contra eletrodo. A chapa de aço foi previamente polida com lixa de granulação 400 e posteriormente com lixa 600 e lavado com água deionizada. A figura 1 ilustra uma esquematização do procedimento utilizado durante a deposição.

Figura 3. Esquematização do procedimento utilizado durante a deposição.



Fonte: Autora.

250 mL de uma suspensão etanólica de  $\text{TiO}_2$  2 g/L com 0,5 mL de acetilacetona permaneceu sob agitação durante 24 horas em um agitador magnético. Momentos antes de efetuar a deposição foi acrescentado a esta suspensão uma solução que consistia de iodo (0,06 mg), acetona (5,0 mL) e água deionizada (5,0 mL) em 50 mL de etanol. A mistura foi mantida durante 20 minutos em banho de ultrassom.

Os filmes foram depositados com aplicação de 4 camadas com intervalo de tempo de deposição de um minuto. A distância entre os eletrodos foi de 0,8 cm e a

diferença de potencial aplicada de 10,0 V. Entre a deposição de cada camada houve a secagem do filme a temperatura ambiente. Posteriormente os substratos foram sinterizados a 450°C (5,0 °C/min) por 30 minutos.

#### **3.4.3. Contra eletrodo**

Os vidros condutores de FTO foram recobertos com o ácido hexacloroplatínico (10,0 mmol/L em etanol) e sinterizados a 400°C por 15 minutos. A taxa de aumento da temperatura foi de 1°C/min.

#### **3.4.4. Eletrólito**

O eletrólito utilizado nas DSSCs fabricadas consistiu em uma solução de 0,03 M de LiI, 0,3 M de I<sub>2</sub> em acetonitrila.

#### **3.4.5. Construção dos dispositivos**

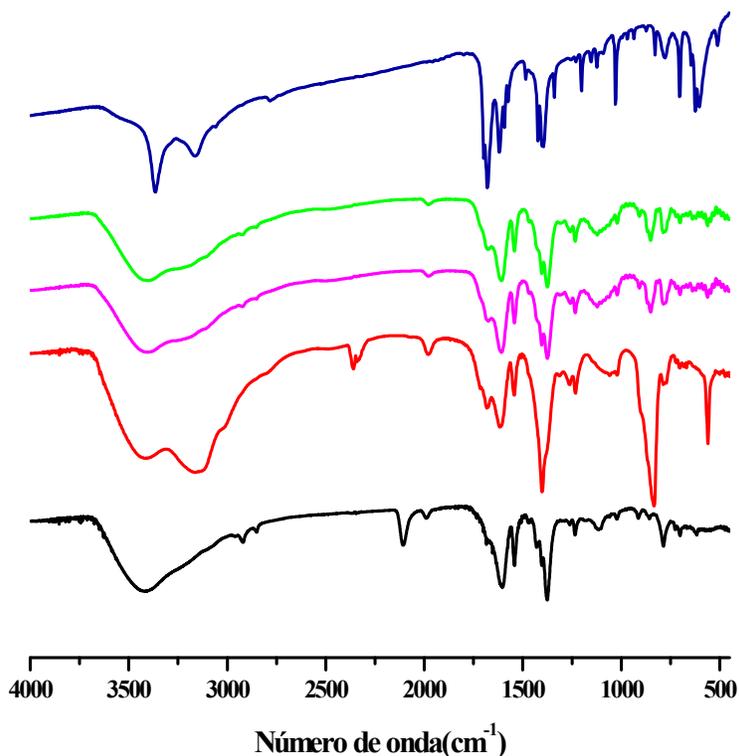
As DSSCs foram montadas com o fotoanodo (área de 0,20 cm<sup>2</sup>) e contra eletrodo em um arranjo tipo sanduíche, com o eletrólito entre eles e selado com *Surlyn*. Previamente, o fotoanodo foi imerso em uma solução do corante *overnight*, seguido de lavagem com metanol para retirar o excesso de corante que não foi adsorvido.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

O espectro de infravermelho para o ligante nicotinamida livre e para os complexos  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]PF<sub>6</sub>,  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]PF<sub>6</sub>,  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> e para o composto  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)(SCN)]PF<sub>6</sub> em pastilha de KBr está apresentado na Figura 2.

Figura 4. Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante nicotinamida (azul),  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]PF<sub>6</sub>(verde),  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]PF<sub>6</sub>(rosa),  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(vermelho) e  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)(SCN)]PF<sub>6</sub>(preto) em pastilha de KBr.



Fonte: A autora.

Para todos os compostos existem bandas com atribuições muito similares, sendo que o espectro para o ligante isonicotinamida não foi apresentado devido a similaridade com o ligante nicotinamida. A banda larga observada em  $3411\text{ cm}^{-1}$ , tanto para os complexos como para os ligantes (nic e isn), foi atribuída ao estiramento assimétrico

do grupo  $\text{NH}_2$  e ao estiramento simétrico O-H dos grupos carboxílicos<sup>3,4,15</sup>. Em  $3201 \text{ cm}^{-1}$ , é possível distinguir um ombro discreto relativo ao estiramento simétrico dos grupos  $\text{NH}_2$  e CH.<sup>11,26,27</sup> Em  $1678 \text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda relativa ao estiramento simétrico de C=O do grupo amida dos ligantes nic e isn.<sup>11</sup> A banda em  $1610 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento simétrico dos grupos carboxílicos (C=O) do ligante dcbpy<sup>3,16,28</sup> e em  $1365 \text{ cm}^{-1}$  ao estiramento simétrico dos grupos  $(\text{COO}^-)$ .<sup>18,22</sup> As bandas características dos anéis aromáticos estão presentes nas frequências  $1601$  e  $1529 \text{ cm}^{-1}$ , relacionadas ao estiramento das ligações C=C. As frequências  $854$  e  $557 \text{ cm}^{-1}$  são características de estiramento simétrico dos grupos P-F do contra-íon  $\text{PF}_6^-$ , utilizado na precipitação dos compostos.<sup>3,19,21,27,28</sup> A seguir, na Tabela 1, são exibidas as principais bandas para os compostos e suas atribuições de acordo com a literatura.<sup>3,19,26</sup>

Para o composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})(\text{SCN})]\text{PF}_6$ , contendo o ligante SCN há possibilidade de coordenação desse ligante pelo átomo de nitrogênio ou pelo átomo de enxofre ou por ambos. Em geral, metais da primeira série de transição formam ligações M-N, enquanto que metais da segunda e terceira série de transição formam ligações M-S. Entretanto, diversos fatores como natureza dos ligantes presentes na esfera de coordenação, estado de oxidação do centro metálico, impedimentos estéricos, caráter doador ou receptor dos ligantes vizinhos podem influenciar na forma como esse ligante estará coordenado. A espectroscopia de infravermelho fornece indícios do modo de coordenação desse ligante. A banda intensa em  $2114 \text{ cm}^{-1}$ , no espectro para o composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})(\text{SCN})]\text{PF}_6$  relativa ao estiramento C=N, é característica da coordenação do ligante tiocianato ao centro metálico pelo nitrogênio (M-NCS).<sup>29,30,31</sup> A presença de mais bandas na região de  $2200\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$  indicaria a coordenação em ponte e terminal, sugerindo a formação de espécies polinucleares, mas como observado a presença de apenas uma banda nessa região sugere a coordenação terminal do íon tiocianato via átomo de nitrogênio, esta possibilidade é ainda reforçada pela presença de  $\nu(\text{C}=\text{S})$  em  $770 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>32</sup> Se os grupos tiocianatos estivessem coordenados ao rutênio através de seus átomos de enxofre, haveria uma banda fraca  $\nu(\text{C}=\text{S})$  em cerca de  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda não foi observada excluindo-se assim a presença de qualquer quantidade significativa de espécies coordenadas pelo enxofre no produto final da síntese.<sup>29</sup>

Tabela 1. Dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para o ligante nicotinamida e para os complexos sintetizados em pastilha de KBr.

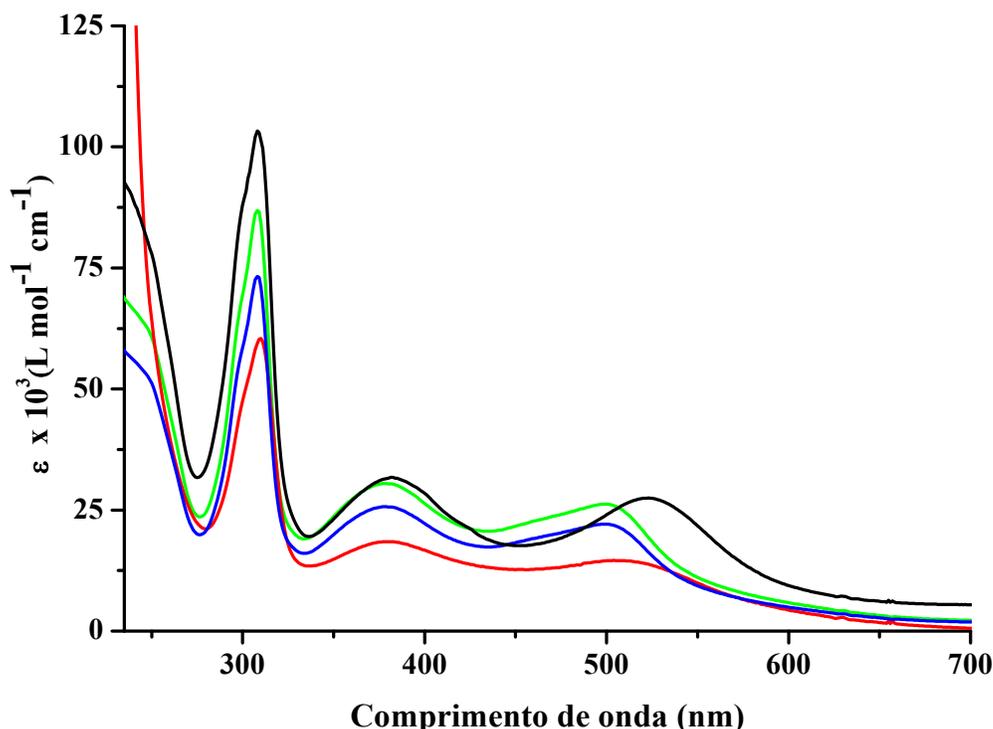
Compostos	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tentativa de atribuição
Nicotinamida	3370, 3164	v <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> )
	3058	v <sub>s</sub> (C-H)
	1680	v <sub>s</sub> (C=O)
	1620, 624	δ (NH <sub>2</sub> )
	1423	v <sub>s</sub> (C-C)
	1395	v <sub>s</sub> (C-N) (amida)
	932, 829	δ (CCH) fora do plano
	<i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	3411, 3201
1678		v <sub>s</sub> (C=O) da amida
1610		v <sub>s</sub> (C=O) da dcbpy
1529		v <sub>s</sub> (C=C)
1376		v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )
854, 557		PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
770		v <sub>s</sub> (C=S)
<i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl]PF <sub>6</sub>	3425, 3194	v <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> ) + v <sub>s</sub> (OH)
	1679	v <sub>s</sub> (C=O) da amida
	1606	v <sub>s</sub> (C=O) da dcbpy
	1529	v <sub>s</sub> (C=C)
	1356	v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )
	856, 557	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
	773	v <sub>s</sub> (C=S)
<i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl]PF <sub>6</sub>	3417, 3209	v <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> ) + v <sub>s</sub> (OH)
	1687	v <sub>s</sub> (C=O) da amida
	1612	v <sub>s</sub> (C=O) da dcbpy
	1530	v <sub>s</sub> (C=C)
	1376	v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )
	844, 565	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
	778	v <sub>s</sub> (C=S)
<i>cis</i> - Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)(SCN)]PF <sub>6</sub>	3425, 3210	v <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> ) + v <sub>s</sub> (OH)
	2114	v <sub>as</sub> (C-N)
	1678	v <sub>s</sub> (C=O) da amida
	1606	v <sub>s</sub> (C=O) da dcbpy
	1529	v <sub>s</sub> (C=C)
	1373	v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )
	851, 568	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
770	v <sub>s</sub> (C=S)	

Fonte: A autora.

## 4.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas Regiões do Ultravioleta-Visível

Estão apresentados na Figura 5 os espectros de absorção eletrônica para o composto de partida  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] e dos complexos  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]<sup>+</sup>,  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]<sup>+</sup> e  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)(SCN)]<sup>+</sup> em metanol. O solvente metanol foi utilizado no decorrer dos experimentos em solução, pois a aplicação dos compostos em célula solar realizou-se em metanol e procurou-se investigar o comportamento dos complexos em solução nas condições de aplicação.

Figura 5. Espectros de absorção eletrônica para os compostos:  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](preto),  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]<sup>+</sup>(verde),  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]<sup>+</sup>(azul), e  $cis$ -[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)(SCN)]<sup>+</sup>(vermelho) em metanol.



Fonte: A autora.

As bandas na região do ultravioleta para os complexos sintetizados em aproximadamente 245 e 310 nm são atribuídas a transições intraligantes  $\pi\pi^* \leftarrow \pi\pi$  dos ligantes bipyridínicos<sup>3,4,5</sup>, enquanto que as bandas entre 380 e 500 nm são devidas a transições de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), ocorrendo do orbital  $d\pi$  do Ru (II) para o orbital  $\pi\pi$  dos ligantes bipyridínicos.<sup>1,2,3</sup> Observa-se um deslocamento da banda MLCT em 520 nm do complexo de partida ( $cis$ -

[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) para a região de maior energia quando compara-se os espectros dos compostos obtidos. Os ligantes nicotinamida e isonicotinamida, quando coordenados pelo átomo de nitrogênio piridínico, atuam como  $\pi$  receptores de elétrons<sup>1,29</sup>, provocando um aumento de energia nas transferências de carga dos orbitais  $d\pi$  do rutênio para os orbitais  $\pi^*$  da bipyridina.<sup>8,9,11</sup> Para o complexo Ru-SCN, o deslocamento desta banda é menor (510 nm), uma vez que ligante SCN tem caráter doador.<sup>29</sup> Este complexo apresentou baixa solubilidade e por isso não foi possível determinar com exatidão seus coeficientes de absorvidades molares. A Tabela 2 lista as transições observadas e suas respectivas atribuições.

Tabela 2. Dados espectroscópicos para os compostos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]<sup>+</sup> e *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]<sup>+</sup>.

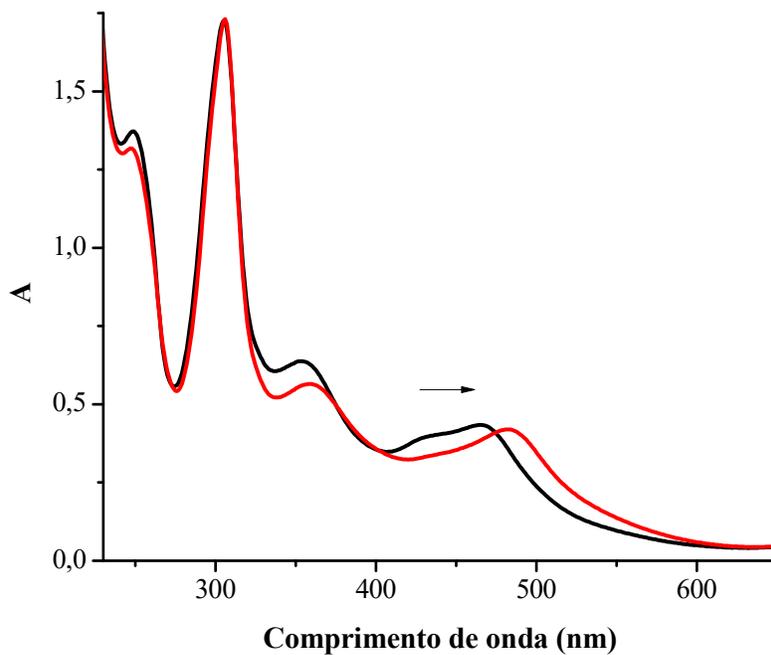
Compostos	$\lambda$ (nm) – $\epsilon \times 10^4$ (mol L <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )		Atribuição
	Metanol	Água	
<i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (nic)Cl] <sup>+</sup>	245 (6,62); 310 (8,59)	304 (4,63)	$p\pi^* \leftarrow p\pi$
	370 (3,06); 509 (2,64)	370 (4,84); 500 (1,45)	$p\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi$ (Ru <sup>II</sup> )
<i>cis</i> -[Ru(dcbpy) <sub>2</sub> (isn)Cl] <sup>+</sup>	244 (6,39); 306 (7,20)	304 (1,78)	$p\pi^* \leftarrow p\pi$
	374 (2,57); 507 (2,22)	375 (1,24); 503 (2,60)	$p\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi$ (Ru <sup>II</sup> )

Fonte: A autora.

O complexo *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> apresenta a banda MLCT em 465 nm (Figura 3), típico de compostos de Ru coordenados com ligantes polipiridínicos. Após 5 min., de irradiação com luz de comprimento de onda de 380 nm, observou-se um deslocamento da banda MLCT para menor energia (máximo em torno de 490 nm), sugerindo a liberação de um dos ligantes nicotinamida, *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>. Estudos recentes realizados por Greenough e colaboradores<sup>61</sup> como complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(nic)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, mostraram a fotolabilidade dos ligantes nicotinamida, com o primeiro ligante sendo liberado com 50 s e o segundo após 110 min. Para o complexo sintetizado neste trabalho, *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, não se observa a fotólise do segundo ligante, mesmo com mais de 4 h de irradiação e exposição a luz visível por mais de 7 dias, indicando maior estabilidade para os complexos sintetizados com o ligante bpy modificado com os grupos carboxílicos. Dado esta fotoreatividade, só será

utilizado nos testes para DSSCs os complexos com um dos ligantes, o *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})\text{Cl}]^+$ .

Figura 6. Fotólise do complexo  $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})_2]^{2+}$  em solução aquosa com irradiação 380 nm.  $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})_2]^{2+}$  (preto)  $t = 0$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{nic})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ : (vermelho)  $t = 4\text{h}$ .

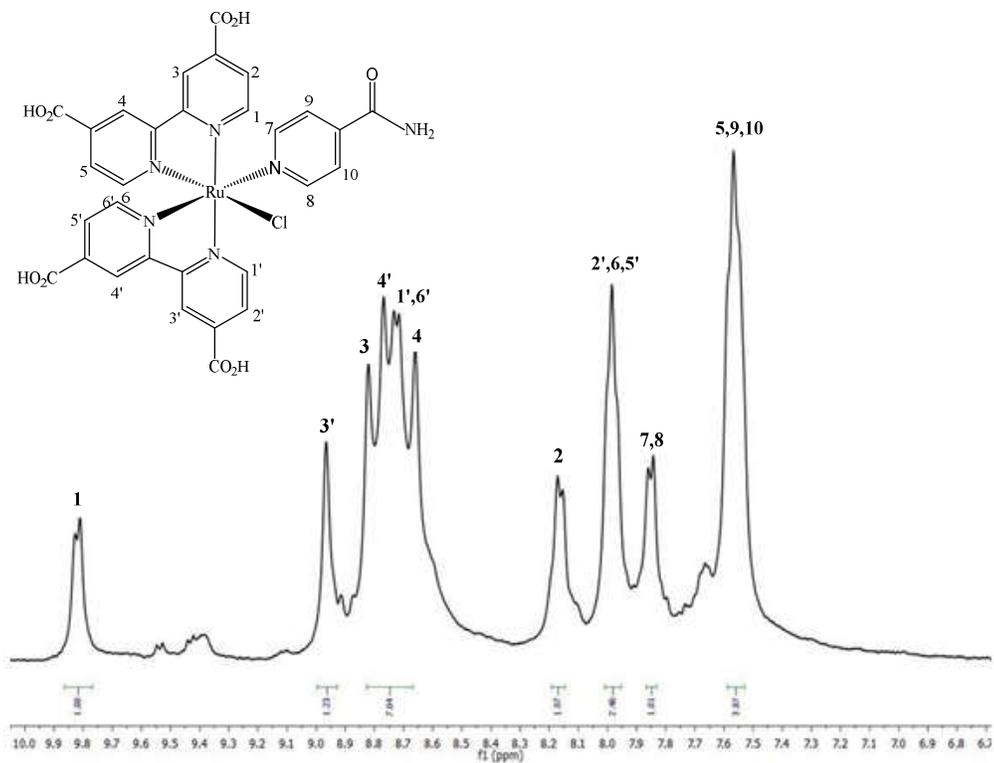


Fonte: a autora.

### 4.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio $^1\text{H}$

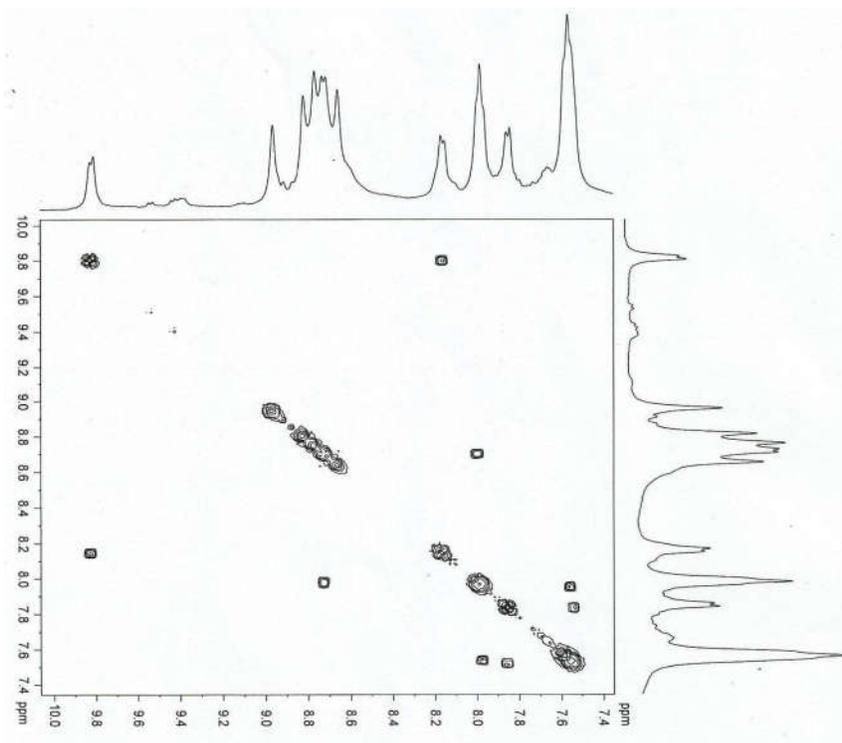
Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e de acoplamento  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (COSY) para o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{isn})\text{Cl}]^+$  estão apresentados nas Figuras 5 e 6. As estruturas dos compostos com suas respectivas numerações estão inseridas nas figuras.

Figura 7. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  em  $\text{D}_2\text{O}$  para o íon complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})\text{Cl}]^+$ .



Fonte: A autora.

Figura 8. Espectro de Ressonância Magnética de  $^1\text{H}$  bidimensional COSY para o íon complexo  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})\text{Cl}]^+$  em  $\text{D}_2\text{O}$ .



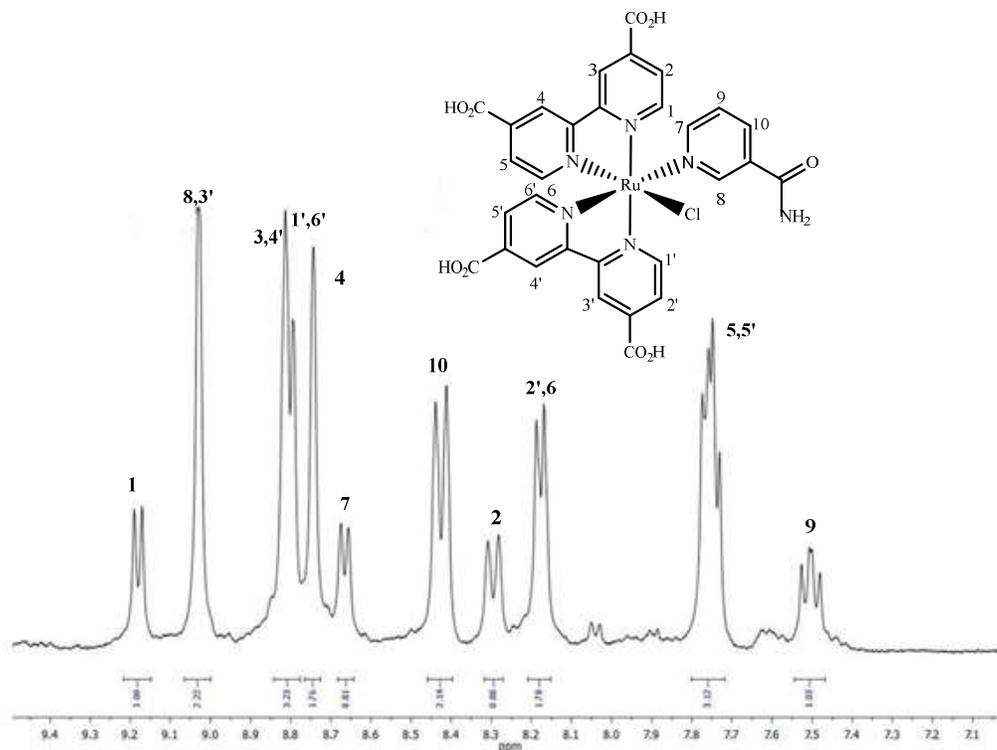
Fonte: a autora.

A atribuição dos hidrogênios presentes no composto  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{isn})\text{Cl}]^+$  foi determinada a partir dos espectros apresentados nas figuras 5 e 6 e da comparação com o espectro para o ligante livre *isn* (ANEXO I), complexo de partida e de compostos semelhantes da literatura.<sup>61</sup> Um duplete observado em 9,80 ppm foi atribuído ao hidrogênio 1, o qual está correlacionado ao hidrogênio 2 em 8,2 ppm, conforme espectro de COSY. Os singletos em 9,00, 8,85, 8,80 e 8,60 ppm foram atribuídos aos hidrogênios 3', 3, 4' e 4. Em 8,80 ppm verifica-se um duplete atribuído aos hidrogênios 1' e 6', estando relacionados aos hidrogênios 2' e 5' com deslocamento em torno de 8,00 ppm. Há uma correlação entre os sinais em 8,00 ppm e 7,55 ppm que foram atribuídos aos hidrogênios 6 e 5 ppm, respectivamente. O ligante *isn* apresenta dois sinais: o duplete em 7,85 ppm referente aos hidrogênios 7 e 8 que se encontram na vizinhança do nitrogênio e em 7,55 ppm observa-se o sinal dos hidrogênios 9 e 10 próximos ao grupo amida.

Para o complexo  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})\text{Cl}]^+$  (Figura 7), observa-se, como esperado, quatro sinais referentes ao ligante nicotinamida: um singlete em 9,04 ppm, dois dupletos em 8,65 e 8,42 ppm e um tripleto em 7,50 ppm relativos aos hidrogênios 8, 7,

10 e 9, respectivamente. Os deslocamentos químicos (em ppm) relativos aos hidrogênios bipiridinas estão relacionados a seguir com sua devida atribuição em parênteses: 9,18 (1), 9,04 (3'), 8,80 (3,4'), 8,78 (1',6'), 8,75 (4), 8,30 (2), 8,18 (2',6) e 7,75 (5',5).

Figura 9. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  em  $\text{D}_2\text{O}$  para o íon complexo  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})\text{Cl}]^+$ .

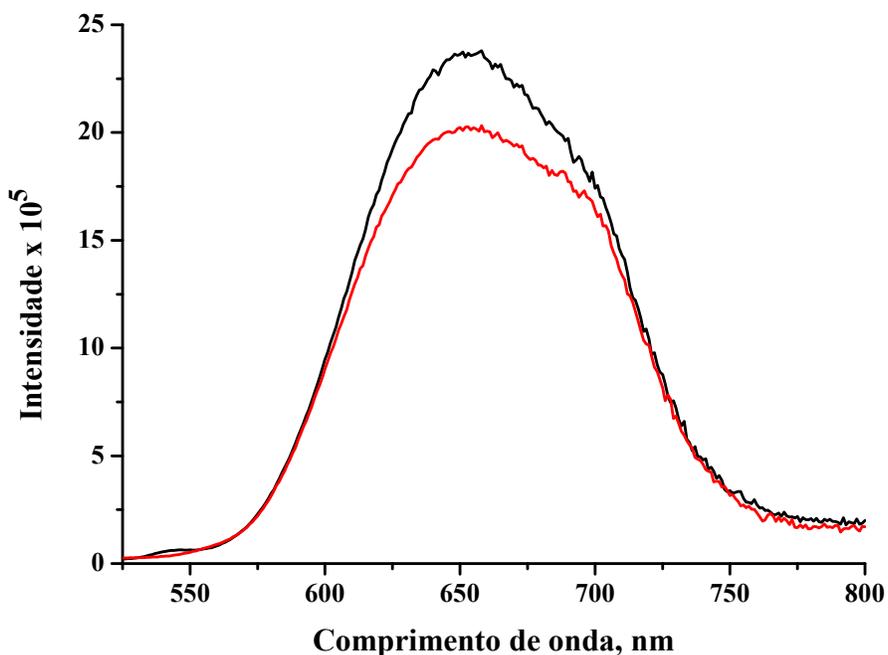


Fonte: A autora.

#### 4.4. Estudos de emissão

Os complexos  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})\text{Cl}]^+$  e  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})\text{Cl}]^+$  apresentaram luminescência quando excitados em 500 nm, valor próximo ao máximo de absorção da banda MLCT. Na Figura 8 encontram-se os espectros de emissão destes complexos em metanol ( $5,6 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ ) e atmosfera livre de oxigênio.

Figura 10. Espectros de emissão eletrônica para os complexos  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})\text{Cl}]^+$  (preto) e  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})\text{Cl}]^+$  (azul) em solução deaerada de metanol.  $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$ .



Fonte: A autora.

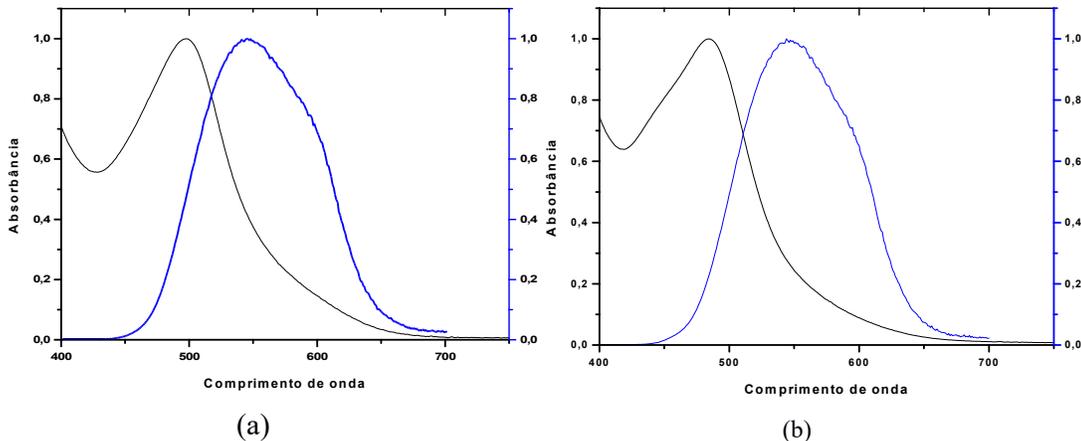
Os espectros de emissão apresentaram uma banda larga com máximo em torno de 650nm, característica do estado excitado  $^3\text{MLCT}$ .<sup>23-25</sup> O rendimento quântico de emissão, calculados conforme a equação 1, foram de 0,0048 e 0,0042 para os complexos  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})\text{Cl}]^+$  e  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})\text{Cl}]^+$ , respectivamente. O menor valor quando comparado ao composto padrão  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (Anexo II), pode ser justificada devido sua menor rigidez, que favorece os processos não radiativos.<sup>36</sup>

Os compostos quando funcionando como sensibilizadores em células solares tem suas reações de oxido-redução no estado excitado como suas reações de maior importância, pois como sabe-se é sua capacidade de doar elétrons ao semicondutor e ser reduzido em solução pelo eletrólito que irá garantir o bom funcionamento da célula solar. A diferença entre os níveis de energia dos compostos no estado excitado e seu estado fundamental podem ser estimados como a diferença entre o orbital molecular desocupado de menor energia e o orbital molecular ocupado de menor energia e assim a partir dessa informação é possível determinar se os compostos estudados apresentam termodinâmica favorável a sua aplicação em células solares.<sup>36</sup>

A oxidação de uma molécula sensibilizadora ocorre através de transferência de elétrons do orbital molecular ocupado de maior energia a uma molécula de um receptor de elétrons adequado, um semiconductor. O nível de Fermi de oxidação de uma espécie química aplicada como sensibilizador é representada como  $E(S/S^+)$  e podem ser estimados através dos dados de voltametria cíclica como apresentado mais adiante neste trabalho. Os níveis de Fermi de espécies químicas no estado excitado podem ser estimadas adicionando-se ou subtraindo-se a energia de excitação ( $\Delta E^*$ ) armazenada na molécula que equivale a energia de transição entre os mais baixos níveis vibracionais no estado fundamental e estado excitado, isto é,  $\Delta E^* = \Delta E_{0-0}$ .<sup>13,30,46</sup>

A energia de  $E_{0-0}$  da transição  $^3MLCT$  foi calculada a partir da interseção entre os espectros normalizados de absorção e emissão<sup>3,6,41,42</sup> (Figura 9) para os compostos estudados. Os valores encontrados foram de 2,43 e 2,41 eV para o  $cis$ - $[Ru(dcbpy)_2(nic)Cl]^+$  e  $cis$ - $[Ru(dcbpy)_2(isn)Cl]^+$ , respectivamente. A Tabela 4, apresenta os dados fotofísicos para os complexos estudados.

Figura 11. Espectros normalizados de absorção e emissão para os complexos  $cis$ - $[Ru(dcbpy)_2(nic)Cl]$  (a) e  $cis$ - $[Ru(dcbpy)_2(isn)Cl]$  (b) em solução de água de metanol na concentração de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: A autora

Tabela 3. Dados fotofísicos para os complexos na concentração de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

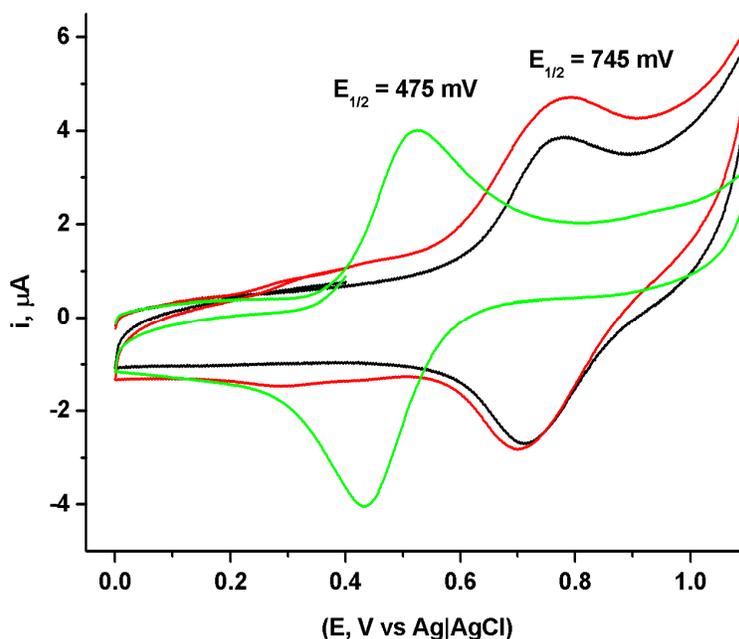
Complexo	$\lambda_{em}(nm)$	$\Phi_{em}$	$E_{0,0}(eV)$
$cis$ - $[Ru(dcbpy)(nic)Cl]$	647	0,0048	2,43

Fonte: A autora.

#### 4.5. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos para os compostos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]PF<sub>6</sub> e *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]PF<sub>6</sub> são apresentados na Figura 12.

Figura 12. Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mVs<sup>-1</sup> do eletrodo de carbono vítreo obtido da solução de PTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup> em metanol contendo cada um dos complexos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (verde), *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]PF<sub>6</sub> (preto) e *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]PF<sub>6</sub> (vermelho).



Fonte: A autora.

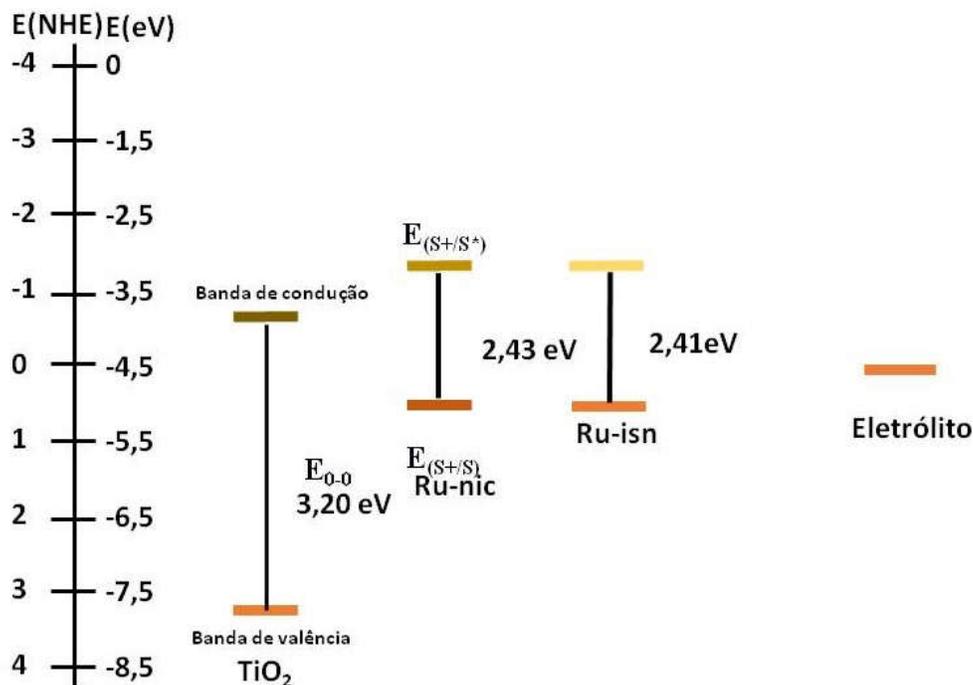
Observa-se a existência de um único processo quase-reversível, associado ao par redox Ru<sup>III/II</sup>,<sup>39</sup> cujo valor do potencial de meia-onda é 475 mV vs Ag/AgCl para o complexo precursor. Para os complexos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]PF<sub>6</sub> e *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]PF<sub>6</sub> o potencial encontra-se consideravelmente deslocado em relação ao composto de partida, com  $E_{1/2} = 748$  mV. Isso ocorre, devido a presença de ligantes que apresentam o efeito retirador de elétrons, tornando mais difícil a oxidação do centro metálico.<sup>3,40</sup> A presença dos grupos carboxílicos, assim como, os ligantes nicotinamida e isonicotinamida, provocam maior estabilização do centro metálico a

medida que ocorre uma deslocalização de densidade eletrônica do Ru para os ligantes, levando os potenciais para valores mais positivos.<sup>8, 31, 39</sup>

O potencial de um sensibilizador no estado excitado,  $E_{(S+/S^*)}$ , é muito importante para o processo de injeção de elétrons, sendo um indicativo da capacidade de injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor. Esse potencial pode ser estimado através da Equação  $E_{(S+/S^*)} = E_{(S+/S)} - E_{0-0}$ , onde  $E_{(S+/S)}$  é o potencial de oxidação e  $E_{0-0}$ , o *gap* de energia entre o estado fundamental e excitado, obtido experimentalmente a partir dos espectros de emissão e absorção.<sup>3, 6, 41, 42</sup>

Para os complexos em estudo *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]PF<sub>6</sub> e *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]PF<sub>6</sub> os valores de potencial de estado excitado são -1,493 e -1,437 V, respectivamente. O potencial de oxidação no estado excitado, para aplicação em DSSCs, deve ser mais negativo que -0,50 V, que é o potencial da banda de condução de TiO<sub>2</sub>, garantindo-se assim, a injeção eficiente de elétrons pelos complexos na banda de condução do semiconductor. Já para o processo de redução do corante,  $E_{(S+/S)}$  deve ser mais positivo que 0,35 V versus ENH, potencial referente ao par redox  $\Gamma_3/3\Gamma^-$ , e como visto os complexos apresentam em potencial de 0,748 V.<sup>39, 41</sup> Aplicando-se a equação acima mencionada é possível desenvolver um diagrama de energia considerando os potenciais no estado fundamental e no estado excitado para os componentes da célula solar, compostos sensibilizadores, semiconductor (dióxido de titânio) e eletrólito (par redox  $\Gamma^-/I_3^-$ ). Esse diagrama ilustrativo, Figura 14, indica se os processos de oxidação e redução no sensibilizador permitem a injeção eficiente de elétrons e a regeneração da molécula de corante oxidada pelo eletrólito.<sup>43-49</sup> Portanto, os complexos estudados podem ser aplicados como sensibilizadores em células solares sensibilizadas por corante, pois apresentam-se termodinamicamente adequados para uma eficiente injeção de elétrons.

Figura 13. Diagrama ilustrativo de energia de estado de oxidação em estado excitado para os compostos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]PF<sub>6</sub> e *cis*- [Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]PF<sub>6</sub>.



Fonte: Autora.

## 4.6. Medidas fotovoltaicas

### 4.6.1. Curvas de corrente *versus* potencial

A Figura 15 mostra a curva de corrente *versus* potencial obtidas para a célula solar sensibilizada pelo complexo *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)]<sup>2+</sup> e a Tabela 5 relaciona os valores de potencial de circuito aberto (V<sub>oc</sub>), densidade de corrente de curto circuito (J<sub>sc</sub>), fator de preenchimento (*ff*) e eficiência global ( $\eta$ ) para as células montadas e para o sensibilizador padrão N3. As curvas J<sub>sc</sub> vs V<sub>oc</sub> para os complexos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)]<sup>2+</sup> e N3 são apresentados no Anexo III.

Figura 14. Curva de corrente vs potencial obtida de célula solar sensibilizada pelo complexos  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})\text{Cl}]^+$ .

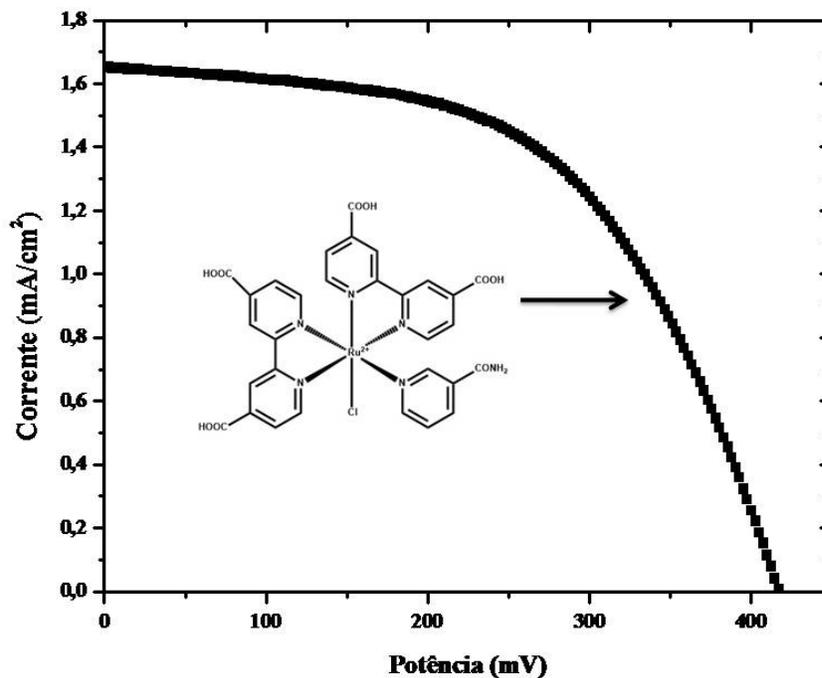


Tabela 4. Valores de potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) e fator de preenchimento ( $ff$ ) e eficiência global de conversão de energia ( $\eta$ ) para as células montadas com os complexos  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})]^{2+}$  e  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})]^{2+}$  e N3 nas mesmas condições experimentais.

	$[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})]^{2+}$	N3
<b><math>J_{sc}</math> (<math>\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}</math>)</b>	1,66	1,57	9,30
<b><math>V_{oc}</math> (mV)</b>	418	443	520
<b><math>ff</math></b>	0,54	0,61	0,56
<b><math>\eta</math> (%)</b>	0,38	0,47	2,70

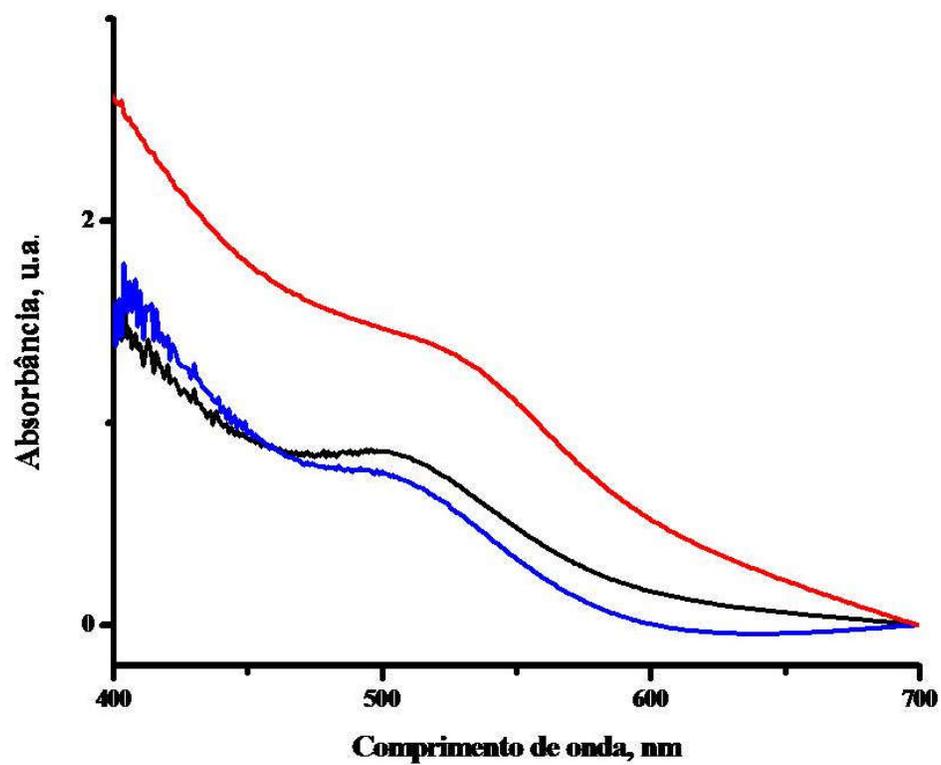
Fonte: A autora.

Como apresentado na tabela os parâmetros de célula para os compostos  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})]^{2+}$  e  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})]^{2+}$  apresentaram menor eficiência de conversão de energia quando comparados ao composto padrão N3. Apesar dos

mesmos, terem adsorvido na superfície do filme, não apresentaram bom desempenho como sensibilizadores nas condições estudadas. Nos espectros de absorção para os compostos em estudo quando ancorados no filme de  $\text{TiO}_2$  (Figura 16), é possível observar um deslocamento hipsocrômico das bandas MLCT dos complexos. Os máximos de absorção em aproximadamente 510 nm em solução de metanol deslocam-se para 500 nm quando ancorados no filme de dióxido de titânio. Para as células solares a intensidade de absorção no filme indica o grau de adsorção do composto ao mesmo.<sup>47,48</sup> Quando comparados os espectros de absorção dos ancorados ao filme de dióxido de titânio, nota-se uma maior intensidade de absorção do N3 em relação aos compostos em estudo, indicando um menor grau de adsorção destes. Este fator se relaciona diretamente com a maior eficiência de conversão de energia pelo dispositivo, DSSC.

Os valores de corrente de curto circuito,  $J_{sc}$ , são afetados pela absorção do corante (ligantes agem como receptores de elétrons deslocando a absorção de luz para região de maior energia), e a ocorrência de recombinação de carga entre os elétrons injetados tanto com o corante oxidado quanto com o eletrólito<sup>45,47</sup>. Os baixos valores obtidos para os dispositivos com os complexos  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})]^{2+}$  e  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})]^{2+}$ , provavelmente estão relacionados a estes dois fatores. Por outro lado, o potencial de circuito aberto,  $V_{oc}$ , está associado principalmente com as diferenças dos níveis de Fermi do semicondutor e o potencial de Nernst do par redox  $\text{I}_3^- / 3\text{I}^-$ , em relação ao HOMO e LUMO dos corantes. Os valores de  $V_{oc}$  para os complexos foram próximos aos obtidos para o composto N3, como era esperado a partir dos estudos realizados e apresentados no diagrama da Figura 12, onde ficou claro que os compostos apresentam potencial para serem aplicados como sensibilizadores. O sensibilizador padrão N3 apesar de ter apresentado melhor desempenho no teste, também não alcançou os resultados condizentes com a literatura<sup>5,29</sup>, o que provavelmente está associado ao filme de  $\text{TiO}_2$  depositado via eletroforese. O composto que apresenta o ligante isonicotinamida,  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})]^{2+}$ , apresentou uma maior eficiência na injeção de elétrons, e observou-se para esse composto uma melhor adsorção ao filme, quando comparado com o ligante nicotinamida.

Figura 15. Espectro de absorção para os complexos  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{isn})\text{Cl}]^+$  (preto),  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{nic})\text{Cl}]^+$  (azul),  $\text{N}_3$  (vermelho) ancorados no filme de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: A autora.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Foram sintetizados nesse trabalho, complexos de bipyridinas de rutênio com ligantes nicotínicos de rota sintética simples que foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas a fim de testar seu potencial de aplicação como sensibilizadores em células solares do tipo DSSCs. O composto *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> não apresentou-se estável em solução e sob luz condição em que deveria ser aplicado, sendo observada a liberação de um dos ligantes nicotinamida por meio de estudo de liberação acompanhado por espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta e Visível, o que não descarta sua aplicação como carreador de nicotinamida que pode atuar como antibiótico. Portanto, este complexo não foi testado para a aplicação em célula solar. Nos estudos de absorção os compostos apresentaram bandas MLCT com altos coeficientes de extinção molar da ordem de 10<sup>4</sup>, característica importante para a aplicação, pois é desejável a absorção de luz na maior faixa possível na região visível do espectro eletromagnético.

Através dos dados eletroquímicos e de estudos de emissão foi possível estimar a energia dos orbitais HOMO e LUMO dos complexos *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]<sup>+</sup> e *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]<sup>+</sup>. O potencial de oxidação no estado excitado dos complexos apresentaram-se negativos o suficiente para que ocorra uma eficiente injeção de elétrons e potencial de redução positivo o suficiente para que haja a regeneração do complexo oxidado pelo eletrólito na célula.

Os testes em célula solar mostraram que os compostos apresentaram baixos rendimentos quando comparados ao composto padrão N3. E, com o composto com *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]<sup>+</sup> com uma eficiência um pouco maior que o composto com *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(nic)Cl]<sup>+</sup>. A melhor adsorção do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(isn)Cl]<sup>+</sup> ao filme de TiO<sub>2</sub> e a diferente substituição do grupo amida no anel piridínico do ligante pode estar relacionado com essa diferença nos resultados para os compostos.

## 6. REFERÊNCIAS

1. Serpone, N., Pelizzetti, E., Gratzel, M. Photosensitization of Semiconductors with Transition Metal Complexes A Route to the Photoassisted Cleavage of Water. *Coord. Chem. Rev.* 1985, 64, 225–245.
2. Bomben, P., Robson, K., Koivisto, B., Berlinguette, C. Cyclometalated Ruthenium Chromophores for the Dye-Sensitized Solar Cell. *Coord. Chem. Rev.* 2012, 256, 1438–1450.
3. Alstrum-Acevedo, J. H., Brennaman, M. K., Meyer, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6802–6827.
4. Hartings, M. R., Kurnikov, I. V., Dunn, A. R., Winkler, J. R., Gray, H. B., Ratner, M. A. Electron Tunneling Through Sensitizer Wires Bound to Proteins. *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 248–253.
5. Shi, G., Monro, S., Hennigar, R., Colpitts, J., Fong, J., Kasimova, K., Yin, H., DeCoste, R., Spencer, C., Chamberlain, L., Mandel, A., Lilge, L., McFarland, S. A. Ru(II) Dyads Derived from  $\alpha$ -Oligothiophenes: A New Class of Potent and Versatile, Photosensitizers for PDT. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 282–283, 127–138.
6. Lo, K. K.-W., Li, S. P.-Y. Utilization of the Photophysical and Photochemical Properties of Phosphorescent Transition Metal Complexes in the Development of Photofunctional Cellular Sensors, Imaging Reagents, and Cytotoxic Agents. *RSC Adv.* 2014, 4, 10560–10585.
7. Knoll, J. D., Turro, C. Control and Utilization of Ruthenium and Rhodium Metal Complex Excited States for Photoactivated Cancer Therapy. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 282–283, 110–126.
8. O'Regan, B., Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* 353, 737–740, 1991.

9. Noraskin, L.A., Mahmoud, A., Mohamad, A. B., Kadhum, H. D. A., Sopian, K. Karim, N. S. A. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cell. *Ren. Sust. En. Ver.*31, 386, 2014.
10. Ryan, M. Progress in ruthenium complexes for dye sensitised solar cells. *Platin. Met. Rev.*53, 216–218, 2009.
11. Beirith A., Crezinsky-pasa, T. B., Bonetti, V.R., Kozen, M., Seifriz, I., Paula, M. M.S., Franco, C. V., Calixto, J.B. Antociceptive properties and nitric oxide synthase inhibitory action of new ruthenium complexes. *Eur. J. Pharmacology* 369: 289-297, 1999.
12. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. and Pettersson, H. *Dye-Sensitized Solar Cells Chem Rev.* 110, 6595-6630, 2010.
13. Zafar, M. N., Atif, A.H., Nazar, M. F., Sumrra, S.H., Gul-E-Saba, Paracha, R. Pyridine and related ligands in transition metal homogeneous catalysis. *Russian J. Coord. Chem.* 42, 1-18, 2016.
14. Hopkinson, N. Matthew, Richter, C., Schedler M. Glorius, F. An overview of N-heterocyclic carbenes. *NATURE.*510.485-496.2014.
15. Voter, A. F. & Goddard, W. A. The generalized resonating valence bond description of cyclobutadiene. *J. Am. Chem. Soc.*108, 2830–2837 (1986).
16. Strouse, G. F., Schoonover, J.R., Duesing, R., Boyde, S. Jones, W. E., Jr. Meyer, J.I., Influence Of Electronic Delocalization In Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited States. *Inorg. Chem.*34, 473–487 (1995).
17. Yanagida, M. Singh, Sayama, K., Hara, K., Katoh, R. Islam, A. Sugihara, H. Arakawa, H. Nazeerudin, M. K., Grätzel, M. A new efficient photosensitizer for nanocrystalline solar cells: synthesis and characterization of cis-bis(4,7-dicarboxy-1,10-phenanthroline)dithiocyanato ruthenium(II). *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2817–2822 (2000).
18. Graetzel, M. & Grätzel, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.*44, 6841–6851 (2005).
19. Grätzel, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc. Chem. Res.*42, 1788–1798 (2009).
20. Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry.*32, 33-177, 2004.

21. Kandiel, T. A., Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. *Chemistry of Materials*. 22, 2050- 2060, 2010.
22. Longo, C. & De Paoli, M. a. Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials. *J. Braz. Chem. Soc.* 14, 889–901 (2003).
23. Bayari, S., Ataç, A. & Yurdakul, Ş., Coordination behaviour of nicotinamide: An infrared spectroscopic study. *J. Mol. Struct.* 655, 163–170 (2003).
24. Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Gratzel, M. & Shklover, V. Stepwise Assembly of Tris-Heteroleptic Polypyridyl Complexes of Ruthenium(II). *Inorg. Chem.* 37, 5251–5259 (1998).
25. Jorge, C. Bis(2,2'-bipyridine)( 1,2-diimino-9,10-anthraquinone)ruthenium(II): a complex containing an exceptionally strong  $\pi$ -accepting  $\pi$ -a' diimine ligand I. Synthesis, crystal and electronic structures. *Science (80- )*. 242, 293–302 (1996).
26. Cutin, E. H. & Katz, N. E. Mononuclear and binuclear 4-cyanopyridine complexes of bis(2,2'-bipyridine) (pyridine)ruthenium(II). *Polyhedron* 10, 653–657 (1991).
27. Nazeeruddin, M. K., Péchy, P., R. Fenouard, T., Zakeeruddin, M.S., Humphry-Baker, R., Comte, P., Liska, P., Le Cecey, E., Scklover, V. Spiccia, L. Deacon, G. B., Bignozzi, C. A., Gratzel, M. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 1613–1624 (2001).
28. Chatzivasiloglou, E., Stergiopoulos, T., Spyrellis, N. & Falaras, P. Solid-state sensitized solar cells, using [Ru(dcbpyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O as the dye and PEO/titania/I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> as the redox electrolyte. *J. Mater. Process. Technol.* 161, 234–240 (2005).
29. Mascioia, P. Di, Bechara, E. J. H., Medeirosa, M. H. G., Brivibab, K. & Siesb, H. Hydrogen Peroxide. 355, 287–289 (1994).
30. Carvalho, I. M. M. De, Moreira, I. D. S., Gehlen, M. H. Synthesis , Characterization , and Photophysical Studies of New Bichromophoric Ruthenium ( II ) Complexes. 42, 1525–1531 (2003).
31. Balzani, V., Bouetta, F. & Gandolfi, M. T. Bimolecular Electron Transfer Reactions of the Excited States of Transition Metal Complexes. *Org. Chem. Theory* 1–64 (1978).
32. Van Benschoten, J. J., Lewis, J. Y., Heineman, W. R., Roston, D. a. & Kissinger, P. T. Cyclic voltammetry experiment. *J. Chem. Educ.* 60, 772 (1983).

33. Xiao-Juan Yang a, Christoph Janiak , Jurgen Heinze, F. D. & Peter Mayer , Holger Piotrowski, P. K. Heteroleptic 5,5'-disubstituted-2,2'-bipyridine complexes of ruthenium(II): Spectral, electrochemical, and structural investigations. *Inorganica Chim. Acta.* 318, 103–116 (2001).
34. Mecklenburg, S. L., Peek, M. B., Schoonover, R.J., McCafferty, G. D., Wall, C. G., Erickson, B. W., Meyer, T. J., Photoinduced electron transfer in amino acid assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 5479–5495 (1993).
35. Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Liska, P. & Grätzel, M. Investigation of Sensitizer Adsorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cell. *J. Phys. Chem. B* 107, 8981–8987 (2003).
36. Nazeeruddin, M. K., Bessho, T., Le Cevey, Ito, S. Klein, C., Angelis, D. F., Fantacci, S. Comte, P., Liska, P. Imai, H., Gratzel, M., A high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer and its application in dye-sensitized solar cell. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 185, 331–337 (2007).
37. Yin, J. F., Velayudham, M., Bhattacharya, D., Lin, H. C. & Lu, K. L. Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells - A goal toward a “bright” future. *Coord. Chem. Rev.* 256, 3008–3035 (2012).
38. Paoprasert, P, Laaser, W. Xiong, J.E. Franking, R. A. , Hamers, R. J. , Zanni, M. T. , Schmidt, J. R. and Gopalan, P. Bridge-dependent interfacial electron transfer from ruthenium-bipyridine complexes to TiO<sub>2</sub> nanocrystalline thin films. *J. Phys. Chem. C* 114, 9898–9907 (2010).
39. Kim, Y., Jeong, J. H. & Kang, M. Rapid synthesis of bis (2,2'-bipyridine) nitratocopper(II) nitrate using a hydrothermal method and its application to dye-sensitized solar cells. *Inorganica Chim. Acta.* 365, 400–407 (2011).
40. Onicha, A. C. Castellano, F. N. Electrolyte-dependent photovoltaic responses in dye-sensitized solar cells based on an osmium(II) dye of mixed denticity. *J. Phys. Chem. C* 114, 6831–6840 (2010).
41. Kinoshita, T., Fujisawa, J. Nakazaki, J., Uchida, S., Kubo, T., Segawa, H., Enhancement of Near-IR Photoelectric Conversion in Dye-Sensitized Solar Cells Using an Osmium Sensitizer with Strong Spin-Forbidden Transition. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 394–398 (2012).

42. Garcia, C. G., Nakano, A. K., Kleverlaan, C. J. & Murakami Iha, N. Y. Electron injection versus charge recombination in photoelectrochemical solar cells using cis-[(dcbH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ru(CNpy)(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>2</sub> as a nanocrystalline TiO<sub>2</sub> sensitizer. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*151, 165–170 (2002).
43. Wu, Y., Zhu, W.-H., Zakeeruddin, S. M. & Gratzel, M. Insight into D-A- $\pi$ -A Structured Sensitizers: A Promising Route to Highly Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*7, 9307–9318 (2015).
44. Delcamp, J. H., Yella, A., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Modulating dye E(S+/S\*) with efficient heterocyclic nitrogen containing acceptors for DSCs. *Chem. Commun. (Camb)*.48, 2295–7 (2012).
45. Bignozzi, C. a., Argazzi, R. & Kleverlaan, C. J. Molecular and supramolecular sensitization of nanocrystalline wide band-gap semiconductors with mononuclear and polynuclear metal complexes. *Chem. Soc. Rev.*29, 87–96 (2000).
46. Zayat, L, Calero, C., Alborés, P., Baraldo, L. & Etchenique, R. A new strategy for neurochemical photodelivery: metal-ligand heterolytic cleavage. *J. Am. Chem. Soc.*125, 882–3 (2003).
47. Chou, C. Chun-Cheng Chou, Fa-Chun Hu, Kuan-Lin Wu, Tainan Duan, Yun Chi ,Shih-Hung Liu, Gene-Hsiang Lee, and Pi-Tai Chou ,*J. Inorg. Chem*,53, 8593-8599 (2014).
48. Polo, A. S., Itokazu, M. K. & Murakami Iha, N. Y. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.*248, 1343–1361 (2004).
49. Filevich, O., Salierno, M. & Etchenique, R. A caged nicotine with nanosecond range kinetics and visible light sensitivity. *J. Inorg. Biochem.*104, 1248–51 (2010).
50. Liu, G., Jaegermann, W., He, J., Sundstro, V. & Sun, L. ARTICLES. 5814–5819 (2002).
51. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, W. W. and E. D. D. Progress Cells Efficiency tables (version 44). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*22, 701–710 (2014).
52. Salassa, L., Garino, C., Salassa, G., Nervi, C., Gobetto, R., Lamberti, C., Gianolio, D., Bizzari, R. Sadler, P.J., Ligand-selective photodissociation from

- [Ru(bpy)(4AP)4]2+: a spectroscopic and computational study. *Inorg. Chem.* **48**, 1469–1481 (2009).
53. Oliveira, H. P. M., Camargo, J., Macedo, L. G., Gehlen, M. H. & da Silva, a B. F. Synthesis, structure, electronic and vibrational spectra of 9-(Diethylamino)-benzo(a)phenoxazin-7-ium-5-N-methacrylamide. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **58**, 3103–11 (2002).
54. Balzani, V. & Juris, A. Photochemistry and photophysics of Ru(II)-polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments. *Coord. Chem. Rev.* **211**, 97–115 (2001).
55. Zhou, Y., Chen, L., Tu, W.G., Bao, C.X., Dai, H., Tao, Y., Liu, J.-g., Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell using graphene-TiO<sub>2</sub> photoanode prepared by a novel in situ simultaneous reduction-hydrolysis technique. *Nanoscale*. **5**, 3481-3485(2013).
56. Yang, N. L., Zhai, J., Wang, D. Chen, Y. S., Jiang, L. Two dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, **4**, 887-894, (2010).
57. Smith, A.N., Zhang, P., Salassa, L., Habtemariam, A., Sadler, P.J. Synthesis, characterisation and dynamic behavior of photoactive bipyridil ruthenium(II)-nicotinamide complexes. *Inorg. Chem. Acta*. Disponível online em 07 de junho de 2016.
58. Rajkumar, E., Rajagopal, S. Photoinduced electron transfer reaction of tris(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)ruthenium(II) ion with organic sulfides. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **7**, 1407-1414, 2008.
59. Greenough, S. E. *et al.* Ultrafast photo-induced ligand solvolysis of cis-[Ru(bipyridine)<sub>2</sub>(nicotinamide)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>: experimental and theoretical insight into its photoactivation mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 19141–19155 (2014).
60. Carmo, F. F. do. Deposição eletroforética de dióxido de titânio para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes/ Felipe Felix do Carmo- 2016. 73f. Dissertação (mestrado)- Universidade Federal do Ceará.

## ANEXO I

Figura a. Espectro de RMN  $H^1$  do ligante nicotinamida, solvente  $D_2O$ , 500 MHz.

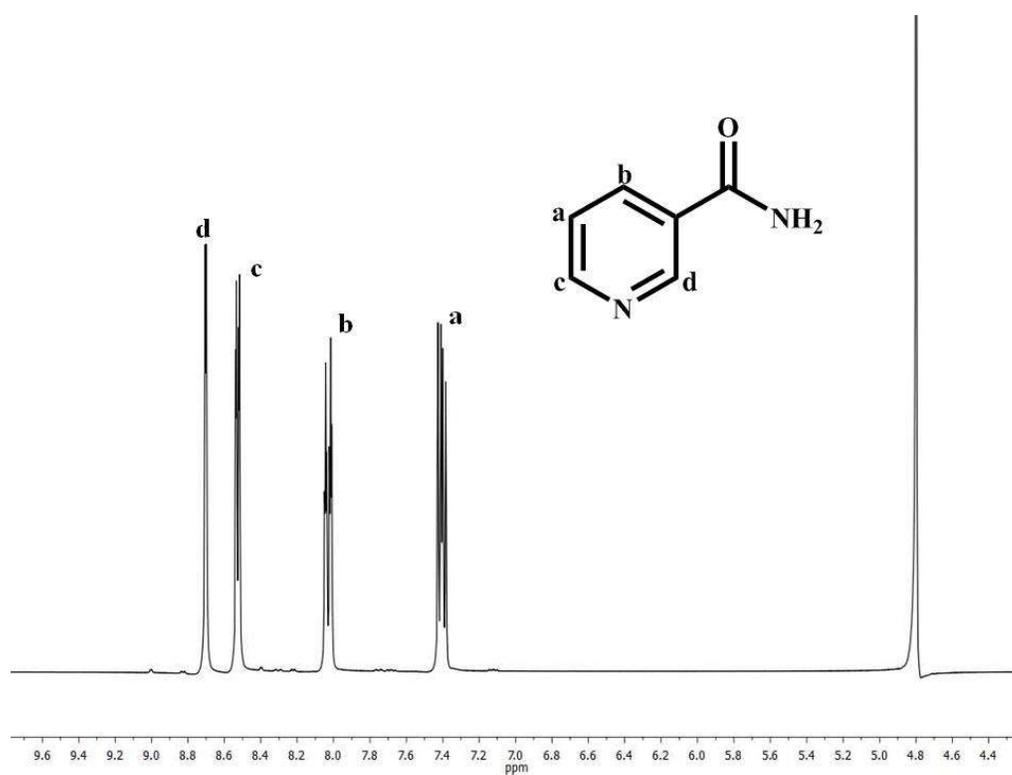
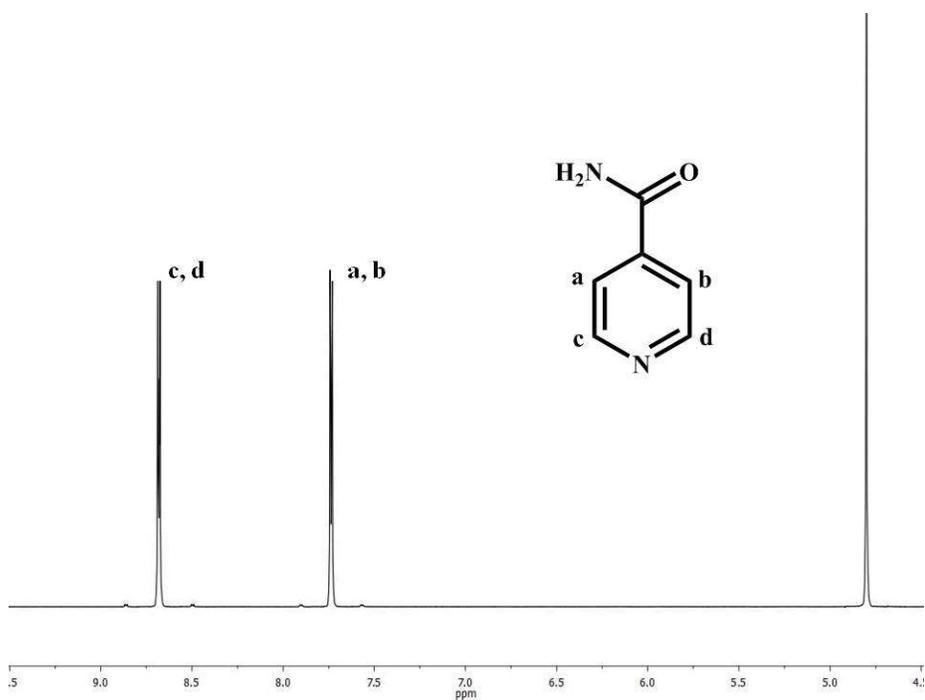


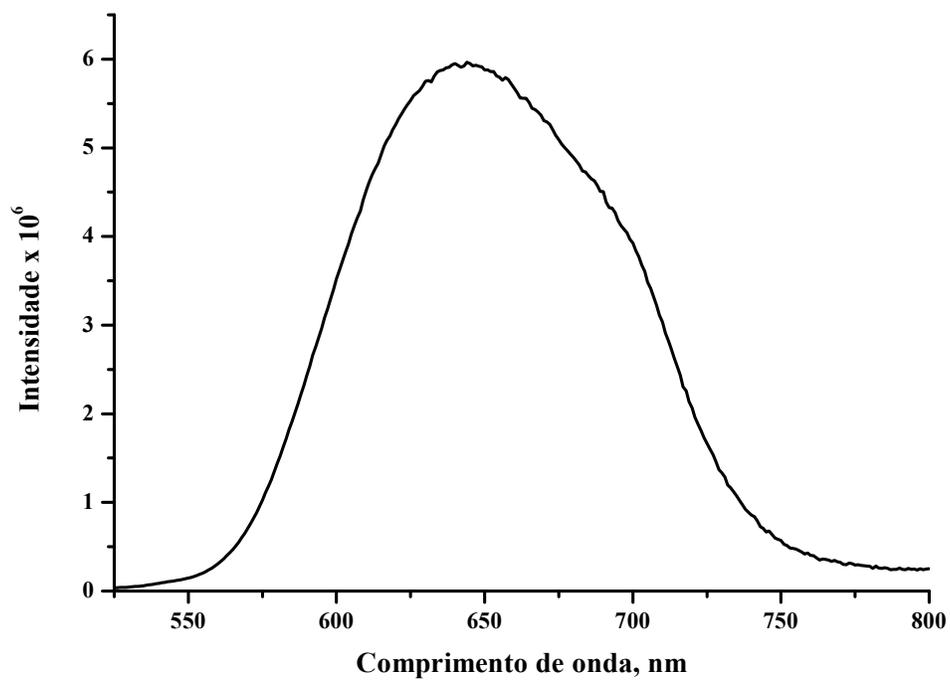
Figura b. Espectro de RMN  $H^1$  do ligante isonicotinamida, solvente  $D_2O$ , 500 MHz.



Fonte: A autora

## Anexo II

Figura a. Espectros de emissão eletrônica para os complexos [Ru(bpy)<sub>3</sub>], 2x10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: A autora.

### Anexo III

Figura a. Curva de corrente vs potencial obtida de célula solar sensibilizada pelo complexoN3.

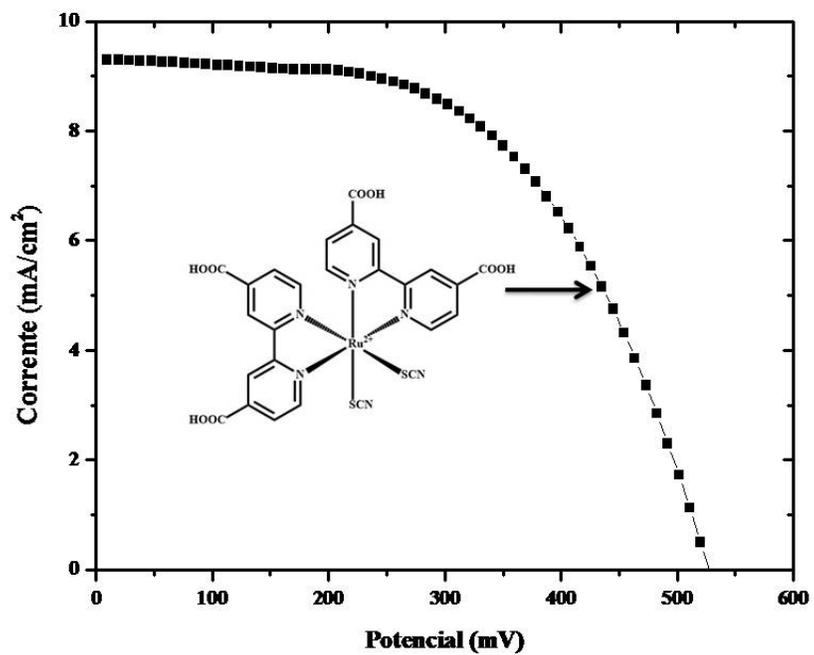


Figura b. Curva de corrente vs potencial obtida de célula solar sensibilizada pelo complexo Ru-isn.

