



UNESP - ARARAQUARA

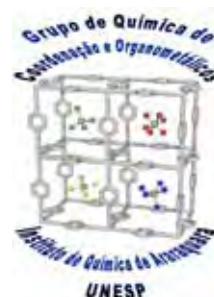
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química de Araraquara



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO
LIGANTES NITROGENADOS COMO
FOTOSSENSIBILIZADORES EM CÉLULAS SOLARES*

Talita Pereira da Costa Neves



Araraquara
2008

TALITA PEREIRA DA COSTA NEVES

**Complexos de rutênio(II) contendo ligantes nitrogenados
como fotossensibilizadores em células solares**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Regina Célia Galvão Frem Di Nardo

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Andrade de Oliveira

Colaborador: Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto

Araraquara

2008

TALITA PEREIRA DA COSTA NEVES

**Complexos de rutênio(II) contendo ligantes nitrogenados
como fotossensibilizadores em células solares**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 03 de abril de 2008.

Banca Examinadora

Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem Di Nardo (Orientadora)

Instituto de Araraquara – UNESP

Prof. Dr. Elia Tfouni

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Instituto de Araraquara - UNESP

Aos meus queridos pais, Elisabeth e Tabajara, e às minhas queridas irmãs, Tainá e Tamíris, pelo amor, credulidade e palavras de otimismo; por tudo aquilo que significam para mim. Com certeza nada disso seria possível sem vocês!

Ao meu namorado Gustavo, por me mostrar, sempre, o lado bom e simples da vida. E ... por não me privar de paciência e afeto ...

Agradeço,

À Professora Regina C. G. Frem, pessoa singular em caráter e afeto! Obrigado por todo apoio, incentivo e compreensão; por seu papel fundamental ao longo de minha formação acadêmica e por proporcionar todas as condições necessárias para realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira, pelas sugestões e por seu papel essencial na co-orientação deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Adelino Viera de Godoy Netto, pela amizade e confiança; pelas horas e horas de inúmeras discussões; por todo incentivo e dedicação e pelo auxílio inestimável na interpretação dos espectros de ressonância;

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo Mauro, pela amizade e confiança; pelos indispensáveis conselhos e pelo convívio;

À Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos e ao doutorando Agnaldo Gonçalves, deste Instituto, e Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira, do Instituto de Química da UNICAMP, pela colaboração neste trabalho no que se refere à montagem e caracterização da *DSSC*;

Ao Prof. Dr. Marcos A. P. Martins, do Departamento de Química da UFSM-RS, pela síntese do ligante 3-(2'-piridil)pirazol;

Ao Prof. Dr. Osvaldo Antônio Serra e ao Pós-Doutorando Cláudio Roberto Néri da FFCLRP pela obtenção dos espectros de luminescência;

Às funcionárias Irene e Valéria pela atenção, auxílio, carinho e convivência no departamento de Química Geral e Inorgânica;

Ao funcionário Nivaldo, pela amizade e pela obtenção dos espectros de RMN; pelas frutíferas dicas e discussões;

A todos os integrantes do grupo de Química de coordenação e Organometálicos: Adriana, Adriano, Alessandra, Alexandre, Amadeu, Antônio Carlos (Tonho), João Régis, Juliana, Katinha, Patrícia, Pedro (Kita), Rafael, Rodrigo e Tiago, pelo convívio, colaboração e pelos momentos de descontração;

Ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP, por toda minha formação acadêmica, intelectual e humana;

À CAPES pela bolsa concedida;

A Deus, por conceder-me a vida e por colocar pessoas tão especiais em meu caminho.

“Não há saber mais ou saber menos:
há saberes diferentes”
(Paulo Freire)

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Talita Pereira da Costa Neves

Data de Nascimento: 01 de junho de 1983

Naturalidade: Santo André - SP

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteira

Filiação:

Pai – Tabajara Pereira da Costa Neves

Mãe – Elisabeth Antonia Cavalcante Araújo da Costa Neves

Profissão: Bacharel em Química Tecnológica

Documento de Identidade: RG 34.081.628-4

Endereço para Correspondência:

Avenida Cônego Jerônimo César, 310 - Bairro: São José - CEP: 14.800-470

Araraquara - SP

e-mail: talineves@yahoo.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2006-2008 *Pós-Graduação*

Mestrado em Química Inorgânica junto ao Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Araraquara - SP, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Regina Célia Galvão Frem Di Nardo e co-orientação do Prof. Dr. Luiz Antônio Andrade de Oliveira.

Projeto: "Complexos de rutênio (II) contendo ligantes nitrogenados como fotossensibilizadores em células solares".

Bolsa de Mestrado (MS) concedida pela CAPES.

2002-2005 *Graduação*

Bacharel em Química Tecnológica junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Araraquara - SP.

2003-2005 *Iniciação Científica*

Iniciação Científica realizada junto ao Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Araraquara - SP, sob a orientação do Prof. Dr. Alberto José Cavalheiro.

Projeto: "Estudo das Atividades Antifúngicas e Antiproliferativas de frações obtidas de folhas de *Cryptocarya moschata* Nees (Lauraceae) – Quimiotipo F"

Bolsa de Iniciação Científica (IC) concedida pela FAPESP.

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSOS

01. NEVES, T. P. da C.; FERNANDES, R. L.; DA SILVA, P. B.; GODOY NETTO, A. V.; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E.; OLIVEIRA, L. A. A. "Síntese e caracterização de compostos de coordenação de rutênio(II) contendo ligantes pirazólicos" IN: **XXX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia-SP, 31 de maio a 3 de junho de 2007.
 02. SILVA, P. B., FERNANDES, R. L., NEVES, T. P. da C., NETTO, A. V. G., Mauro, A. E., FREM, R. C. G. "Síntese, Caracterização e Investigação da Atividade Antimicrobiana do Complexo [CuSO₄(INH)_n]" IN: **XXX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia-SP, 31 de maio a 3 de junho de 2007.
 03. FERNANDES, R. L., Mauro, A. E., FREM, R. C. G., NETTO, A. V. G., SILVA, P. B., NEVES, T. P. da C. "Síntese e Caracterização de Compostos de Coordenação de Paládio(II) Contendo Ligantes Lineares Nitrogenados e Oxalato" IN: **XXX Reunião Anual da Sociedade**
-

Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 31 de maio a 3 de junho de 2007.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

01. XXX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, de 31/05 a 03/06/2007.
 02. Workshop "A Química Bioinorgânica no Brasil", dentro das programações da XXX Reunião Anual da SBQ 2007.
 03. I Workshop "Pós-Graduação em Química: Formação de Recursos Humanos e Transferência de Tecnologia" – Araraquara-SP – Instituto de Química – UNESP, realizado em 5 de Outubro de 2006.
 04. Workshop de Pós-Graduação em Química – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti "Estratégias para maior entrosamento e fortalecimento dos Cursos de Pós-Graduação em Química do Interior Paulista" – Araraquara-SP – Instituto de Química – UNESP, realizado em 5 de Outubro de 2006.
 05. XXXIII Semana da Química do Instituto de Química, Araraquara-SP, outubro de 2003.
 06. I EVEQ: Primeiro Evento do Ensino de Química, Araraquara-SP, maio de 2003.
 07. XXXII Semana da Química do Instituto de Química, Araraquara-SP, outubro de 2002.
 08. I CEI: Primeiro Curso de Especialização de Inverno do Instituto de Química, Araraquara-SP, julho de 2002.
-
-

PARTICIPAÇÃO EM CURSOS

- 2002-2002** Curso “Cosmetologia”, junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Araraquara – SP com duração de 12 h.
- 2002-2002** Curso “Química Forense”, junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Araraquara – SP com duração de 8 h.
- 2002-2002** Curso “Metrologia em Química ISO-Guia 17025”, junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Araraquara – SP com duração de 16 h.
- 2003-2003** Curso “Experimentação no Ensino de Química”, junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Araraquara – SP com duração de 6 h.
- 2003-2003** Curso “A toxicologia ambiental como ferramenta para a avaliação da qualidade do meio ambiente”, junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Araraquara – SP com duração de 4 h.
- 2003-2003** Curso “Química dos Alimentos”, junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Araraquara – SP com duração de 14 h.

ATIVIDADES EXTRACURRICULARES

- 2003-2003** Monitora da disciplina “Cálculo Diferencial e Integral I e II” do Curso de Química (Bacharelado), junto ao Departamento de Físico-Química do Instituto de Química - UNESP - Araraquara - SP.
-
-

2002-2002 Tradução de textos em inglês sobre Combustíveis junto ao Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química - UNESP - Araraquara - SP.

ESTÁGIOS

2005-2005 Estágio realizado na Electrolux do Brasil S/A. – São Carlos – SP.

Foco das Atividades: Desenvolvimento de métodos analíticos, análises físico-químicas envolvidas no controle de qualidade dos produtos da empresa, atualização da documentação e informatização do controle de reagentes e desenvolvimento das habilidades técnicas.

Experiências adquiridas: Visão empresarial, trabalho em equipe, responsabilidade e capacidade de planejamento. Conhecimentos no Sistema de Gestão da Qualidade (ISO 9000) e Sistema de Gestão Ambiental (ISO 14001).

LÍNGUAS ESTRANGEIRAS

Inglês: nível avançado.

Espanhol: nível básico.

RESUMO

O presente trabalho contemplou a síntese e a caracterização espectroscópica de complexos pirazólicos de rutênio(II), usando como precursores o composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ ou o sal de rutênio $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dependendo do caso. Foram obtidas três séries de compostos inéditos: a primeira, contendo ligantes pirazólicos monodentados, de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{HPz}$ (**A2**), HdmPz (**A3**), HldmPz (**A4**) $\}$; a segunda série envolveu o uso do ligante pirazólico bidentado 3-(2'-piridil)pirazol, e pode ser representada por $[\text{RuX}_2(\text{py-pzH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\{\text{X} = \text{Cl}$ (**B1**), NCS (**B2**) $\}$; o terceiro conjunto de compostos apresenta o ligante 3,5-dicarboxipirazol (H_3pzdc) e possui a fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{L})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{L} = \text{bpy}, x = 1$ (**C1**); $\text{L} = \text{py-pzH}, x = 2$ (**C2**); $\text{L} = \text{phen}, x = 2$ (**C3**) $\}$. Além dessas três séries de compostos foi obtido, também, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**D1**) contendo o ligante bidentado 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbpy), já conhecido da literatura. A motivação do trabalho está baseada na tentativa de utilização destes complexos pirazólicos de Ru(II) como fotossensibilizadores alternativos ao complexo de rutênio *N3* (*cis*-ditiocianatobis(2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico)rutênio(II)) que vem sendo usado como sistema-modelo em células solares sensibilizadas por corante (*DSSC*). Por essa razão, o ligante 3,5-dicarboxipirazol (H_3pzdc) foi utilizado na síntese dos compostos da série **C1-C3**, pois a literatura tem reportado que a presença de grupos carboxílicos no complexo, entre outros grupos de ancoragem, propicia uma adsorção adequada do corante na superfície do semicondutor. Os dados espectroscópicos (espectroscopia vibracional na região do IV, espectroscopia eletrônica e reflectância difusa na região do UV-Vis, espectroscopia de luminescência e espectroscopia de ressonância magnética nuclear) e os resultados de análise elementar foram consistentes com as composições estequiométricas propostas para os complexos. Cabe salientar, ainda, que um estudo avançado de RMN foi realizado para os compostos **B2**, **C1** e **C3**, o que permitiu evidenciar a presença de isômeros em solução.

Palavras-chaves: rutênio(II), pirazóis, ligantes nitrogenados carboxilados, RMN, célula solar sensibilizada por corante.

ABSTRACT

The principal goal of the present work was the synthesis and the spectroscopic characterization of ruthenium(II) pyrazolyl complexes, using as precursor the compound $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ or the salt of ruthenium $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, depending on the case. Three inedit compounds series had been obtained: the first one, containing monodentate pyrazolyl ligands of the general formula $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2\text{L}_2]$ $\{\text{L} = \text{HPz}$ (**A2**), HdmPz (**A3**), HldmPz (**A4**) $\}$; the second series involved the use of the bidentate ligand 3-(2'-pyridil)pyrazole, and can be represented by $[\text{RuX}_2(\text{py-pzH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\{\text{X} = \text{Cl}$ (**B1**), NCS (**B2**) $\}$; the third set of compounds contain the ligand pyrazole-3,5-dicarboxylic acid (H_3pzdc) and has the general formula $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{L})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{L} = \text{bpy}, x = 1$ (**C1**); $\text{L} = \text{py-pzH}, x = 2$ (**C2**); $\text{L} = \text{phen}, x = 2$ (**C3**) $\}$. The complex $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**D1**) containing the 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine ligand (dcbpy), already known literature, was also prepared in this work. The motivation of this research is based on the attempt of use these Ru(II) pyrazolyl complexes as alternative photosensitizers to the complex of ruthenium N3 (cis-dithiocyanatebis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)ruthenium(II)) that it has been used as prototipe in dye sensitized solar cells (DSSC). For this reason, the ligand pyrazole-3,5-dicarboxylic acid (H_3pzdc) was used in the synthesis of the compounds **C1-C3**, due to the known effective adsorption capability of anchoring groups, such as carboxylic anions, in the surface of the semiconductor. The spectroscopic data (NMR, IR, UV-Vis and Luminescence) as well the analytical results were in accordance with the proposed stoichiometric compositions for the complexes. It is important to point out that an advanced study of RMN it was realized for the complexes **B2**, **C1** and **C3**, which evidenced the presence of isomers in solution.

Keywords: ruthenium(II), pyrazole, carboxylated nitrogen ligands, NMR, dye sensitized solar cell.

ABREVIATURAS E SIGLAS

acn - acetonitrila

al - alargado

CL - Campo ligante

cod - 1,5-ciclooctadieno

COSY - Espectroscopia de Correlação Homonuclear

d - dubleto

dd - duplo dubleto

HOMODEC – Experimento de Desacoplamento Homonuclear

IL - Intraligante

LMCT - Transferência de carga ligante-metal

m –multiplete

metrz - 1-metil-1,2,4-triazol

MLCT - Transferência de carga metal-ligante

N3 - *cis*-ditiocianatobis(2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico)-rutênio(II)

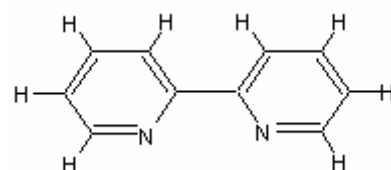
N719 - *cis*-ditiocianatobis (2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico) - rutênio(II) bis-tetrabutilamônio

s - singleto

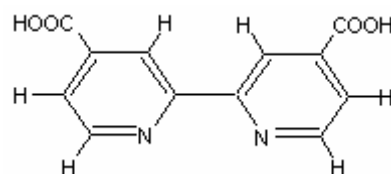
t - tripleto

FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS LIGANTES

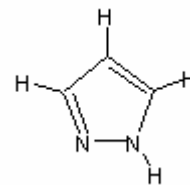
bpy - 2,2'-bipiridina.....



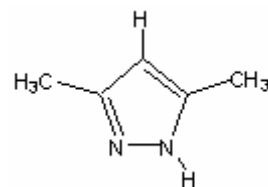
dcbpy - 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina.....



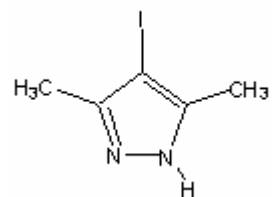
HPz – Pirazol.....



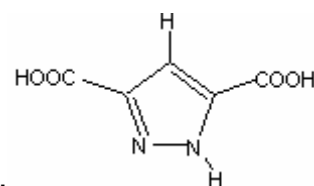
HdmPz - 3,5-dimetilpirazol.....



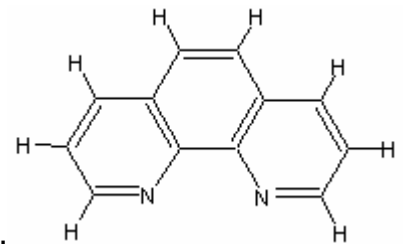
HldmPz - 4-iodo-3,5-dimetilpirazol.....



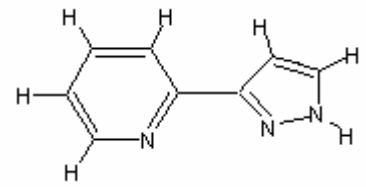
H₃pzdc - 3,5-dicarboxipirazol.....



phen - 1,10-fenantrolina.....



py-pzH - 3-(2'-piridil)pirazol.....



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Princípio de operação de uma DSSC (GRÄTZEL, 2001).....	24
Figura 2. Relação entre os níveis de energia do semicondutor, do corante e do eletrólito (KATOH, 2004).	26
Figura 3. Fórmulas estruturais dos 1,2-azóis.....	28
Figura 4. Modos de coordenação do pirazol; (a) monodentado, (b) monodentado desprotonado, (c) exobidentado, (d) endobidentado, (e) η^5	28
Figura 5. Estrutura do corante N3 (POLLARD, 2005).....	29
Figura 6. Fórmulas estruturais da 2,2'-bipiridina e da 1,10-fenantrolina	30
Figura 7. Fórmula estrutural do ligante py-pzH.....	31
Figura 8. Coordenação do ligante py-pzH ao átomo de paládio através do modo endobidentado (SATAKE, 2000).	31
Figura 9. Coordenação do ligante py-pzH ao átomo de paládio através dos três átomos de nitrogênio (SATAKE, 2000).....	32
Figura 10. Coordenação do ligante py-pzH ao átomo de rutênio através do modo endobidentado desprotonado (TUNG, 2006).	32
Figura 11. Isômeros geométricos do complexo $[\text{Ru}(\text{py-pz})_3(\text{PF}_6)_2]$ (STEEL, 1983).	32
Figura 12. Isômeros geométricos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{py-pzR})_2]^{2+}$. Os anéis da piridina e do pirazol são representados por py e pz, respectivamente (LUO, 1996).....	33
Figura 13. Vidro condutor contendo a pasta de TiO_2	43
Figura 14. Vidro condutor contendo TiO_2 após impregnação com o corante N3.....	43
Figura 15. Contra-eletrodo de platina.	44
Figura 16. Montagem final da célula.....	44
Figura 17. Formas canônicas do grupo DMSO.....	49
Figura 18. Espectro vibracional na região do IV do ligante DMSO.	50
Figura 19. Espectros vibracionais na região do IV dos ligantes pirazólicos utilizados neste trabalho.	51
Figura 20. Espectro vibracional na região do IV do ligante py-pzH.	52
Figura 21. Espectro de RMN de ^1H do ligante py-pzH em CDCl_3 , 500MHz.....	53
Figura 22. Espectros vibracionais no IV dos ligantes phen, bpy e dcbpy.	54
Figura 23. Espectros vibracionais na região do IV do contra íon NaBPh_4 e do composto proveniente da primeira tentativa de síntese (1).	55
Figura 24. Espectro de RMN de ^1H do contra-íon NaBPh_4 em CD_3COCD_3 , 500 MHz.....	56
Figura 25. Espectro de RMN de ^1H do composto proveniente da primeira tentativa de síntese (1) em CD_3COCD_3 , 500 MHz.....	57
Figura 26. Espectros vibracionais na região do IV dos ligantes 1,5-ciclooctadieno (cod), acetonitrila (acn) e dos compostos 2a-c.....	58
Figura 27. Espectro de RMN de ^1H do composto 2c em CDCl_3 , 500 MHz.	60
Figura 28. Estrutura molecular do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (SEDDON, 1984).....	61
Figura 29. Espectros vibracionais na região do IV do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (A1) e dos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{L})_2]$ {L = HPz (A2), HdmPz (A3), HidmPz (A4)}.	62
Figura 30. Diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares e transições eletrônicas para compostos de coordenação octaédricos (BALZANI, 1996).....	64
Figura 31. Espectros eletrônicos de reflectância difusa dos compostos A2-A4.....	64
Figura 32. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HPz})_2]$ (A2), em CDCl_3 , 500 MHz e a estrutura do ligante HPz contendo a numeração de seus hidrogênios.....	66
Figura 33. Proposta estrutural para o composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HPz})_2]$ (A2).	67
Figura 34. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (A3), em CDCl_3 , 500 MHz e a estrutura do ligante HdmPz contendo a numeração de seus hidrogênios.	68
Figura 35. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HidmPz})_2]$ (A4), em CDCl_3 , 500 MHz e a estrutura do ligante HidmPz contendo a numeração de seus hidrogênios.	69
Figura 36. Proposta estrutural para os isômeros A e B dos compostos $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (A3) e $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HidmPz})_2]$ (A4).	70
Figura 37. Espectros vibracionais na região do IV dos complexos de fórmula geral $[\text{RuX}_2(\text{py-pzH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ {X = Cl (B1), NCS (B2)}.	71

Figura 38. Diagrama de orbitais moleculares e transições eletrônicas para compostos de coordenação octaédricos de Ru(II) com inversão dos níveis de energia σ^*_{Ru} e π^*_L	73
Figura 39. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis do ligante py-pzH e dos compostos B1 e B2, em etanol.	73
Figura 40. Espectros de emissão dos compostos B1 e B2 ($\lambda_{exc.} = 477$ nm).....	75
Figura 41. Espectros de excitação dos compostos B1 e B2 ($\lambda_{em.} = 520$ nm).	75
Figura 42. Espectro de RMN de 1H do composto $[RuCl_2(py-pzH)_2]$ (B1), em $CDCl_3$, 500 MHz e a estrutura do ligante py-pzH contendo a numeração de seus hidrogênios.	77
Figura 43. Proposta estrutural para $[RuCl_2(py-pzH)_2]$ (B1).	78
Figura 44. Espectro de RMN de 1H do composto $[Ru(NCS)_2(py-pzH)_2]$ (B2), em CD_3COCD_3 , 500 MHz.	79
Figura 45. Espectro de RMN - HOMODEC do composto $[Ru(NCS)_2(py-pzH)_2]$ (B2) em CD_3COCD_3 , 500 MHz.	81
Figura 46. Espectro de RMN - COSY do composto $[Ru(NCS)_2(py-pzH)_2]$ (B2) em CD_3COCD_3 , 500 MHz.	83
Figura 47. Anisotropia de duplas ligações carbono-carbono.	84
Figura 48. Propostas estruturais para os isômeros de $[Ru(NCS)_2(py-pzH)_2]$ (B2) em solução....	86
Figura 49. Possíveis modos de ligação para grupos carboxílicos no TiO_2	87
Figura 50. Espectros vibracionais na região do IV dos complexos de fórmula geral $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(L)].xH_2O$ {L = bpy, x = 1 (C1); L = py-pzH, x = 2 (C2); L = phen, x = 2 (C3)}.	87
Figura 51. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos compostos C1-C3 em EtOH.....	89
Figura 52. Espectros de emissão dos compostos C1- C3 ($\lambda_{exc.} = 477$ nm).....	90
Figura 53. Espectros de excitação dos compostos C1-C3 ($\lambda_{em.} = 520$ nm).	91
Figura 54. Espectro de RMN de 1H do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(bpy)]$ (C1) em DMSO, 500 MHz e as estruturas dos ligante bpy e H_3pzdc contendo a numeração de seus hidrogênios.....	92
Figura 55. Espectro de RMN - HOMODEC do isômero 1 do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(bpy)]$ (C1), em DMSO, 500 MHz.	93
Figura 56. Espectro de RMN - HOMODEC do isômero 2 do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(bpy)]$ (C1), em DMSO, 500 MHz.	94
Figura 57. Espectro de RMN - HOMODEC do isômero 3 do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(bpy)]$ (C1), em DMSO, 500 MHz.	95
Figura 58. Propostas estruturais para os isômeros de $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(bpy)]$ (C1) em solução.	97
Figura 59. Espectro de RMN de 1H do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(py-pzH)]$ (C2) em DMSO, 500 MHz e as estruturas dos ligantes py-pzH e H_3pzdc contendo a numeração de seus hidrogênios.	98
Figura 60. Propostas estruturais para $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(py-pzH)]$ (C2).....	99
Figura 61. Espectro de RMN de 1H do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(phen)]$ (C3) em DMSO, 500 MHz e as estruturas dos ligantes phen e H_3pzdc contendo a numeração de seus hidrogênios.	100
Figura 62. Espectro de RMN - HOMODEC do isômero 1 do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(phen)]$ (C3) em DMSO, 500 MHz.	101
Figura 63. Espectro de RMN - HOMODEC do isômero 2 do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(phen)]$ (C3) em DMSO, 500 MHz.	102
Figura 64. Espectro de RMN - COSY do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(phen)]$ (C3) em DMSO, 500 MHz.	103
Figura 65. Propostas estruturais para os isômeros de $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(phen)]$ (C3) em solução.	105
Figura 66. Espectro vibracional na região do IV do composto $[RuCl_2(dcbpy)_2].H_2O$ (D1).....	106
Figura 67. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do composto D1 em DMSO.	107
Figura 68. Espectro de RMN de 1H do composto $[RuCl_2(dcbpy)_2].H_2O$ (D1) em DMSO, 500 MHz e a estrutura do ligante dcbpy contendo a numeração de seus hidrogênios.....	108
Figura 69. Estrutura do composto $[RuCl_2(dcbpy)_2]$ (D1).	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Procedência dos reagentes e solventes	35
Tabela 2. Dados de RMN de ¹ H (ppm, CDCl ₃ , 500MHz) para o ligante py-pzH.....	53
Tabela 3. Freqüências vibracionais no IV referentes aos ligantes phen, bpy e dcbpy.....	55
Tabela 4. Freqüências vibracionais no IV referentes aos compostos 2a-c.....	59
Tabela 5. Freqüências vibracionais no IV referentes ao composto [RuCl ₂ (DMSO) ₄] (A1) e aos complexos de fórmula geral [RuCl ₂ (DMSO) ₂ (L) ₂] {L = HPz (A2), HdmPz (A3), HidmPz (A4)}.	63
Tabela 6. Dados e atribuições das bandas observadas nos espectros de reflectância difusa dos complexos de fórmula geral [RuCl ₂ (DMSO) ₂ (L) ₂] {L = HPz (A2), HdmPz (A3), HidmPz (A4)}.	65
Tabela 7. Dados de RMN de ¹ H (ppm, CDCl ₃ , 500MHz) do composto [RuCl ₂ (DMSO) ₂ (HPz) ₂] (A2).	66
Tabela 8. Dados de RMN de ¹ H (ppm, CDCl ₃ , 500MHz) do composto [RuCl ₂ (DMSO) ₂ (HdmPz) ₂] (A3).	68
Tabela 9. Dados de RMN de ¹ H (ppm, CDCl ₃ , 500MHz) do composto [RuCl ₂ (DMSO) ₂ (HidmPz) ₂] (A4).	69
Tabela 10. Freqüências vibracionais no IV referentes aos complexos de fórmula geral [RuX ₂ (py-pzH) ₂].H ₂ O {X = Cl (B1), NCS (B2)}.	72
Tabela 11. Dados e atribuições das bandas observadas nos espectros UV-Vis do ligante py-pzH e dos complexos de fórmula geral [RuX ₂ (py-pzH) ₂].H ₂ O {X = Cl (B1), NCS (B2)}.	74
Tabela 12. Dados de RMN de ¹ H (ppm, CDCl ₃ , 500MHz) do composto [RuCl ₂ (py-pzH) ₂] (B1).	77
Tabela 13. Deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios agrupados por regiões para o composto [Ru(NCS) ₂ (py-pzH) ₂] (B2).	79
Tabela 14. Correlação entre os pares de dubletos presentes no espectro do composto [Ru(NCS) ₂ (py-pzH) ₂] (B2) (ppm, CD ₃ COCD ₃ , 500MHz).	81
Tabela 15. Dados de RMN de ¹ H (ppm, CD ₃ COCD ₃) do composto [Ru(NCS) ₂ (py-pzH) ₂] (B2).	84
Tabela 16. Freqüências vibracionais no IV referentes aos complexos de fórmula geral [RuCl ₂ (H ₃ pzdc) ₂ (L)].xH ₂ O {L = bpy, x = 1 (C1); L = py-pzH, x = 2 (C2); L = phen, x = 2 (C3)}.	88
Tabela 17. Dados e atribuições das bandas observadas nos espectros UV-Vis dos complexos de fórmula geral [RuCl ₂ (H ₃ pzdc) ₂ (L)].xH ₂ O {L = bpy, x = 1 (C1); L = py-pzH, x = 2 (C2); L = phen, x = 2 (C3)}.	89
Tabela 18. Deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios presentes no espectro do composto [RuCl ₂ (H ₃ pzdc) ₂ (bpy)] (C1).	92
Tabela 19. Correlação entre os deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios presentes no ligante bpy dos isômeros 1-3 do composto [RuCl ₂ (H ₃ pzdc) ₂ (bpy)] (C1).	95
Tabela 20. Dados de RMN de ¹ H (ppm, DMSO, 500MHz) do composto [RuCl ₂ (H ₃ pzdc) ₂ (py-pzH)] (C2).	98
Tabela 21. Deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios presentes no espectro do composto [RuCl ₂ (H ₃ pzdc) ₂ (phen)] (C3).	100
Tabela 22. Correlação entre os deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios presentes no ligante phen dos isômeros 1 e 2 do composto [RuCl ₂ (H ₃ pzdc) ₂ (phen)] (C3).	103
Tabela 23. Freqüências vibracionais no IV referente ao composto [RuCl ₂ (dcbpy) ₂].H ₂ O (D1)...	106
Tabela 24. Dados e atribuições das bandas observadas no espectro UV-Vis do composto [RuCl ₂ (dcbpy) ₂].H ₂ O (D1).	107
Tabela 25. Dados de RMN de ¹ H (ppm, DMSO, 500MHz) do composto [RuCl ₂ (dcbpy) ₂].H ₂ O (D1).	108

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	21
I.1 CÉLULAS SOLARES COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA	21
I.1.1 Aspectos Gerais	21
I.1.2 Funcionamento e Perspectivas Futuras	22
I.1.3 Requisitos para um sensibilizador eficiente	25
I.2 ASPECTOS GERAIS DO RUTÊNIO	26
I.3 A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DOS PIRAZÓIS	28
I.4 A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE ALGUNS LIGANTES BIDENTADOS	29
I.4.1 Considerações sobre os ligantes 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina.....	30
I.4.2 Considerações sobre o ligante 3-(2'-piridil)pirazol (py-pzH).....	31
CAPÍTULO II - OBJETIVOS	34
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL	35
III.1 PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES E SOLVENTES	35
III.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE	35
III.2.1 Tentativas de síntese de precursores e complexos pirazólicos de rutênio(II).....	35
III.2.2 Síntese de complexos de rutênio(II) contendo derivados pirazólicos	37
III.2.3 Síntese de complexos de rutênio(II) contendo o ligante py-pzH	39
III.2.4 Síntese de complexos de rutênio(II) contendo 3,5-dicarboxipirazol (H ₃ pzdc) e ligantes bidentados.....	40
III.2.5 Tentativa de síntese do complexo [RuCl ₂ (dcbpy)(py-pzH)]	41
III.3 MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE (DSSC)	42
CAPÍTULO IV – MÉTODOS INSTRUMENTAIS	47
IV.1 ANÁLISE ELEMENTAR	47
IV.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO ÍNFRAVERMELHO	47
IV.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	47
IV.4 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS	47
IV.5 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO COM MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS	48
IV.6 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA	48
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
V.1 CONSIDERAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS SOBRE OS LIGANTES.....	49
V.1.1 O modo de coordenação do dimetilsulfóxido (DMSO).....	49
V.1.2 O modo de coordenação dos pirazóis	50
V.1.3 O modo de coordenação do ligante 3-(2'-piridil)pirazol (py-pzH).....	51
V.1.4 O modo de coordenação dos ligantes 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bpy) e 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbpy).....	54
V.2 DISCUSSÃO	55
V.2.1 TENTATIVA 1.....	55
V.2.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	55
V.2.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	56
V.2.2 TENTATIVAS 2a, 2b e 2c	57
V.2.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	57
V.2.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	59
V.2.3 Composto [RuCl ₂ (DMSO) ₄] (A1) e Complexos de Fórmula Geral [RuCl ₂ (DMSO) ₂ (L) ₂] {L = HPz (A2), HdmPz (A3), HldmPz (A4)}.....	61
V.2.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	61
V.2.3.2 Espectroscopia Eletrônica no UV-vis.....	63
V.2.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	65
V.2.4 Complexos de Fórmula Geral [RuX ₂ (py-pzH) ₂].H ₂ O {X = Cl (B1), NCS (B2)}	70
V.2.4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	70
V.2.4.2 Espectroscopia Eletrônica no UV-Vis	72
V.2.4.3 Espectroscopia de Luminescência.....	74
V.2.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	76

V.2.5 Complexos de Fórmula Geral $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(L)].xH_2O$ $\{L = bpy, x = 1 (C1); L = py-pzH, x = 2 (C2); L = phen, x = 2 (C3)\}$	86
V.2.5.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	87
V.2.5.2 Espectroscopia Eletrônica no UV-Vis	88
V.2.5.3 Espectroscopia de Luminescência.....	90
V.2.5.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	91
V.2.6 Complexo $[RuCl_2(dcbpy)_2].H_2O (D1)$	105
V.2.6.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	105
V.2.6.2 Espectroscopia Eletrônica no UV-Vis	106
V.2.6.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	107
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	110
REFERÊNCIAS	113

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 Células Solares como fonte alternativa de energia

1.1.1 Aspectos Gerais

Nos últimos anos, tem-se observado um crescente interesse da sociedade por questões ligadas à proteção do meio ambiente, uma vez que o uso de combustíveis fósseis está associado a riscos ambientais ainda não completamente avaliados, mas preocupantes. Uma grande quantidade de CO₂, CO, SO₂ e NO_x, além de aerossóis (matéria sólida em suspensão) são injetados por ano na atmosfera pela queima de combustíveis fósseis para gerar energia elétrica, aquecimento, refrigeração etc.

A demanda e a necessidade de energia crescem continuamente, e como consequência, aumenta o interesse por novas tecnologias que permitam manter o estilo de vida moderno sem depender de combustíveis fósseis e com um impacto aceitável sobre o meio ambiente. Por este motivo, os combustíveis fósseis, hoje a principal fonte energética em nível mundial, devem ser substituídos por fontes alternativas de energia renovável e limpa, incorporando os avanços tecnológicos (BISQUERT, 2002).

Em vista disso, deverá crescer à procura por novos recursos energéticos alternativos não poluentes, como, por exemplo, a utilização da energia solar que além de ser responsável pela manutenção da vida na Terra, constitui-se numa inesgotável fonte energética, havendo um enorme potencial de utilização por meio de sistemas de captação e conversão em outras formas de energia (térmica, elétrica, etc.). Cabe salientar que o uso da energia solar para o aquecimento direto torna-se cada dia mais difundido, porém sua conversão em energia elétrica utilizando painéis solares ainda é bastante restrita, pois é necessário um alto investimento inicial. Uma das condições mais importantes para um dispositivo solar prático é absorver e converter com um máximo de eficiência praticamente toda a radiação proveniente do espectro solar.

I.1.2 Funcionamento e Perspectivas Futuras

A conversão de energia solar tem sido feita predominantemente por células fotovoltaicas, formadas por dispositivos baseados em junções no estado sólido, freqüentemente feitos de silício, cujo desenvolvimento deu-se na década de 1950. Essas células solares convencionais convertem a luz do sol em energia elétrica por meio de efeito fotovoltaico que existe nas junções dos semicondutores (GRÄTZEL, 2001). O efeito fotovoltaico, relatado por Edmond Becquerel em 1839, é o aparecimento de uma diferença de potencial nas extremidades de um material semicondutor, produzida pela absorção da luz. A célula fotovoltaica é a unidade fundamental do processo de conversão. O semicondutor numa célula solar típica é um monocristal de silício onde ocorrem dois processos simultaneamente: absorção da luz e separação de cargas elétricas. O uso destas células é limitado devido ao alto preço envolvido na produção, pois requerem materiais de alta pureza, e também, por apresentarem problemas de decomposição por efeito de aquecimento solar.

Inicialmente, o desenvolvimento dessa tecnologia apoiou-se na busca, por empresas do setor de telecomunicações, de fontes de energia para sistemas instalados em localidades remotas. O segundo agente impulsionador foi a corrida espacial, posto que a célula solar era, e continua sendo, o meio mais adequado (menor custo e peso) para fornecer a quantidade de energia necessária para longos períodos de permanência no espaço.

A crise energética de 1973 renovou e ampliou o interesse em aplicações terrestres. Porém, para tornar economicamente viável essa forma de conversão de energia, seria necessário, naquele momento, reduzir em até 100 vezes o custo de produção das células solares em relação ao daquelas células usadas em explorações espaciais. Modificou-se, também, o perfil das empresas envolvidas no setor. Nos Estados Unidos, as empresas de petróleo resolveram diversificar seus investimentos, englobando a produção de energia a partir da radiação solar.

Atualmente, tem-se destacado o desenvolvimento das chamadas células solares sensibilizadas por corantes, conhecida como *Dye-sensitized solar cells* (DSSC), as quais foram relatadas pela primeira vez pelo pesquisador alemão Michael Gratzel no início da década de 1990 (O'REGAN, 1991). Essas células solares fotoeletroquímicas constituem uma outra maneira elegante de conversão de

energia solar em eletricidade, pois são capazes de absorver e converter a luz solar em energia elétrica, através da combinação de um semicondutor, um processo fotoquímico e uma reação redox.

Na maioria das vezes, esse tipo de célula utiliza como semicondutor o dióxido de titânio (TiO_2 , $E_g = 3,2$ eV). No entanto, como o TiO_2 é branco, ele não absorve luz visível, sendo necessário empregar um corante adequado para promover a absorção de energia solar (IHA, 1998). Ocorre, então, excitação inicial das moléculas de corante pela incidência da luz, e os elétrons fotoexcitados pode ser rapidamente injetados do corante para a banda de condução das partículas de TiO_2 . O maior problema para a produção comercial dessas células é decorrente do uso de um componente líquido (o eletrólito), o que requer a vedação perfeita do dispositivo para evitar o vazamento e a evaporação de solvente. O vazamento do produto afeta diretamente a estabilidade e comercialização da célula, podendo causar danos ambientais, além de comprometer o funcionamento da célula.

A sensibilização de semicondutores (ou apenas fotossensibilização) por corantes adsorvidos tem se mostrado eficiente no desenvolvimento desse tipo de célula solar (BEDJA, 1997). Por outro lado, apesar da grande evolução das células solares baseadas em corantes (JANA, 2000) suas eficiências na conversão de energia solar em elétrica ainda são menores (11-13% sob irradiação padrão AM 1,5¹ (GRATZEL, 2005)) do que as obtidas por células solares de silício (16 – 28% (GREEN, 2000)). Através de novas pesquisas, tem-se procurado otimizar a eficiência da conversão da radiação solar, além de investigar alternativas que minimizem o impacto ambiental.

O interesse em células solares fotoeletroquímicas regenerativas sensibilizadas por corante tem aumentado muito desde o relato da aplicação de TiO_2 nanoestruturado com poros na escala nanométrica (O'REGAN, 1991). A grande área específica deste material proporciona uma boa adsorção do corante (que garante separação de carga altamente eficiente entre o TiO_2 e o corante) promovendo, assim, o aproveitamento de grande parte do espectro solar (GRÄTZEL, 2001). Além

¹ O número AM representa o ângulo (δ) de incidência da luz solar sobre a superfície da Terra: $AM = 1 / \cos \delta$. Um número AM igual a 1,5 corresponde a um ângulo de incidência de 37° e é usado como padrão, uma vez que reflete bem a distribuição espectral média anual da luz solar que incide sobre a Terra. Emissão solar AM 1,5 pode ser simulada, por exemplo, pela passagem de uma lâmpada de xenônio de 450 W de alta pressão através de um filtro de interferência Schott 113 de 3 mm de espessura.

do TiO_2 , outros semicondutores com *band gaps* altos têm sido utilizados como ZnO ($E_g = 3,0 \text{ eV}$) e SnO_2 ($E_g = 3,8 \text{ eV}$). Estes óxidos metálicos semicondutores são, em geral, menos sensíveis à fotocorrosão do que o silício utilizado na célula fotovoltaica e absorvem, predominantemente, no ultravioleta.

Na Figura 1 está representado o funcionamento da célula solar baseada em semicondutores fotossensibilizados por corantes adsorvidos.

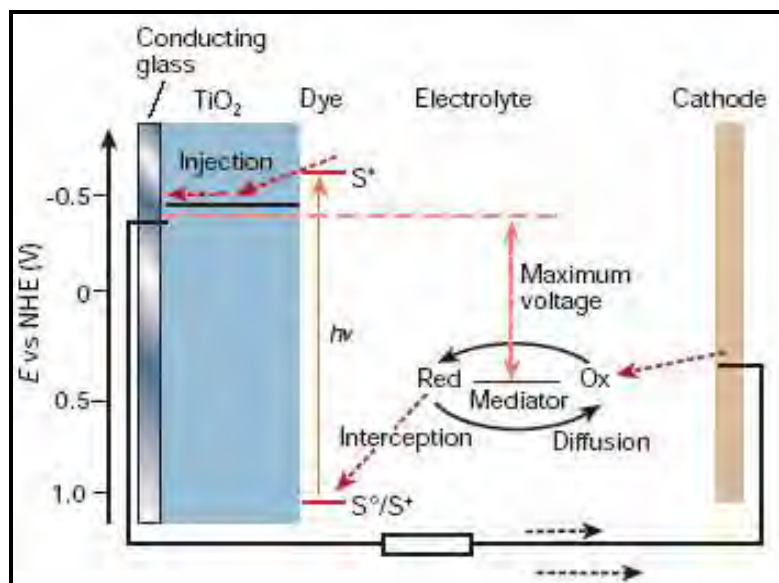


Figura 1. Princípio de operação de uma DSSC (GRÄTZEL, 2001).

Após a absorção de luz ($h\nu$), a espécie sensibilizadora S^0 é promovida a um estado energeticamente excitado S^* . Uma vez no estado excitado o sensibilizador “injeta” elétrons na banda de condução do semicondutor (TiO_2). Neste tipo de dispositivo, a absorção de luz é separada do transporte e separação de carga, como ocorre em outros dispositivos fotovoltaicos (McFARLAND, 2003). O mediador redox presente na solução do eletrólito promove então a redução do sensibilizador oxidado S^+ . O mediador redox oxidado (Ox) difunde-se até o contra-eletrodo, onde é reduzido (Red) pelo elétron que sofreu o processo de injeção, fechando o ciclo. O máximo de potencial que este dispositivo poderia produzir, à princípio, corresponde à diferença entre o potencial redox do mediador e o nível de Fermi do semicondutor.

O mediador redox mais largamente utilizado é o par iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-), pois proporciona a rápida regeneração do complexo oxidado e baixas correntes na ausência de luz (*dark current*). Infelizmente, a solução eletrolítica ainda apresenta uma grande sensibilidade à presença de água e espécies aceitadoras de elétrons

(como aquelas formadas quando oxigênio está presente na solução eletrolítica). Este fato limita a construção de células solares sensibilizadas por corante sobre substratos flexíveis (poliméricos), pois são normalmente porosos e permitem a entrada de água (BOSCHLOO, 2002).

Nos últimos anos, tem crescido a investigação de compostos de rutênio(II) como uma alternativa aos sensibilizadores mais largamente utilizados, tais como os complexos de metais de transição com derivados de polipiridinas, porfirinas ou ftalocianinas como ligantes (KALYANASUNDARAM, 1998). Estes ligantes, todos heterociclos com sistema aromático, têm a capacidade de formar complexos com uma grande variedade de íons metálicos. Embora a família de complexos mais extensivamente utilizada seja a de Ru(II)/polipiridinas (GRATZEL, 1997), os complexos de Ru(II) contendo ligantes pirazólicos podem vir a ser sistemas promissores para desempenhar a função de sensibilizadores e esse projeto pretende dar uma contribuição nessa área. Importante destacar, ainda, que mais recentemente, complexos de Fe(II) contendo ligantes polipiridínicos, como o $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{NCS})_2$, também têm sido objeto de investigação nesse campo, ainda que em caráter experimental (SOLARONIX, 2008).

I.1.3 Requisitos para um sensibilizador eficiente

O corante representa um dos elementos-chave desse tipo de célula solar devendo possuir determinadas características, tais como:

- (i) Transferência eletrônica uni-direcional e eficiente, ou seja, o corante deve possuir um nível de energia do estado excitado acima da banda de condução do semicondutor - a fim de injetar elétrons eficientemente na banda de condução - e o nível de energia do eletrólito deve estar acima do nível HOMO do corante para ser rapidamente regenerado via doação de elétrons do eletrólito, conforme ilustrado na Figura 2.
-

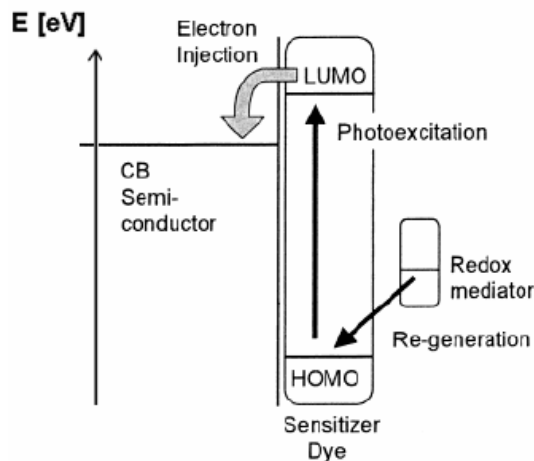


Figura 2. Relação entre os níveis de energia do semicondutor, do corante e do eletrólito (KATOH, 2004).

- (ii) Absorção de luz: desejável que o corante possua uma alta absorvidade molar e que ele seja pancromático, ou seja, o corante deve coletar o máximo possível da radiação solar no visível e infravermelho, pois mais da metade da luz solar que atinge a superfície da Terra é composta deste tipo de radiação, e para isso é necessário que o corante possua bandas MLCT intensas e largas na região Vis-IV do espectro eletromagnético. À propósito, projetar um composto que apresente todas essas características é muito difícil, porque o fato dos orbitais HOMO e LUMO terem que ser mantidos em níveis onde possa ocorrer a transferência eletrônica fotoinduzida do corante para o semicondutor e a regeneração do corante pelo eletrólito restringe significativamente as opções disponíveis para alcançar *red-shifts* da MLCT do corante para cerca de 900 nm.
- (iii) É necessário que o corante possua uma alta estabilidade térmica e fotoquímica capaz de permitir a realização de dezenas (e até centenas) de milhares de ciclos de oxidação-redução, gerando um tempo de vida operacional de cerca de 20 anos.

1.2 Aspectos Gerais do Rutênio

A química dos metais de transição é tratada como a química dos múltiplos estados de oxidação e dos fenômenos redox a eles associados. Um dos metais de

transição que pode bem ilustrar este fato é o rutênio, elemento que direta ou indiretamente é o centro ativo de uma série de processos redox. Em seus compostos, o rutênio pode apresentar diferentes estados de oxidação sendo que os mais comuns são II, III e IV (SEDDON, 1984).

O rutênio foi descoberto em 1844, na Rússia, pelo químico Karl Karlovitch Klaus, e desde então, iniciou-se o notável desenvolvimento da química deste elemento (SEDDON, 1984).

Entre os metais de transição, o rutênio destaca-se por suas características marcantes, principalmente nos estados de oxidação II e III. A configuração eletrônica do Ru(II) é $[\text{Kr}]4d^6$, normalmente gerando monômeros hexacoordenados diamagnéticos, embora haja um número crescente de monômeros pentacoordenados e dímeros hexacoordenados descritos na literatura. A configuração eletrônica do Ru(III) é $[\text{Kr}]4d^5$, normalmente gerando monômeros hexacoordenados de baixo spin (SEDDON, 1984).

A investigação de compostos de coordenação de Ru^{II} tem crescido muito devido as diversas aplicações de seus complexos como quimioterápicos (JAKUPEC, 2005; MORRIS, 2001), catalisadores (CHAN, 1997), sensibilizadores nos processos de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (FUNG, 2003), sensibilizadores em células solares (O'REGAN, 1991; BEDJA, 1997), dispositivos emissores de luz (OLEDs) (TUNG, 2006), entre outras.

Um ponto importante na química do rutênio é que em muitos casos os complexos de Ru(II) mantêm suas esferas de coordenação inalteradas quando são oxidados a Ru(III), embora as reatividades dos ligantes possam ser alteradas devido à transferência eletrônica. Por isso, o sistema redox Ru(II)/Ru(III) pode ser um bom modelo para o estudo das interações que ocorrem entre o metal e os ligantes.

Nos complexos de Ru(II), os orbitais d_{π} (t_{2g}) encontram-se totalmente preenchidos, enquanto que nos complexos de Ru(III), um dos elétrons nestes orbitais encontra-se desemparelhado. Nestes dois estados de oxidação, os orbitais d_{σ} (e_g) encontram-se vazios. O íon Ru(II), comportando-se como íon metálico “mole”, do ponto de vista da Teoria de Pearson, apresenta grande afinidade por ligantes insaturados “moles” (bases), sendo que em seus complexos há predominância de interações do tipo retrodoação, enquanto que no caso do íon Ru(III) essa interação não é tão significativa (SEDDON, 1984; ZWICKEL, 1971; MATSUBARA, 1976).

1.3 A Química de Coordenação dos Pirazóis

Azóis são heterociclos aromáticos contendo um átomo de nitrogênio e um outro heteroátomo dispostos nas posições 2 e 1, respectivamente, de um anel de cinco membros (JOULE, 1972). Os pirazóis pertencem à família dos 1,2-azóis, juntamente com os isotiazóis e isoxazóis (ACHESON, 1976) (Figura 3).

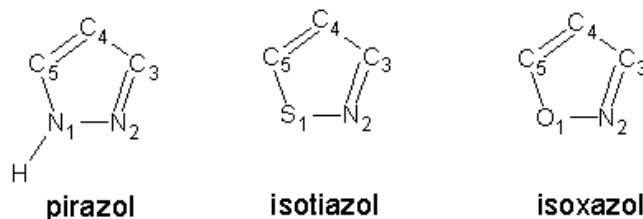


Figura 3. Fórmulas estruturais dos 1,2-azóis.

Os pirazóis são sólidos altamente cristalinos, solúveis na maioria dos solventes orgânicos como clorofórmio, acetona e etanol. Possuem uma notável estabilidade a ácidos fortes e agentes oxidantes (ACHESON, 1976).

De maneira semelhante à piridina, o átomo de nitrogênio N-2 dos pirazóis apresenta um par de elétrons livre disponível para protonação e/ou coordenação.

Os pirazóis são ligantes σ -doadores que podem interagir com metais e semi-metais, ocupando uma posição similar à amônia e à piridina na série espectroquímica (TROFIMENKO, 1972).

Os pirazóis podem interagir com os íons metálicos através de diversos modos de coordenação (TROFIMENKO, 1986; SADIMENKO, 1996; LA MONICA, 1997), representados na Figura 4.

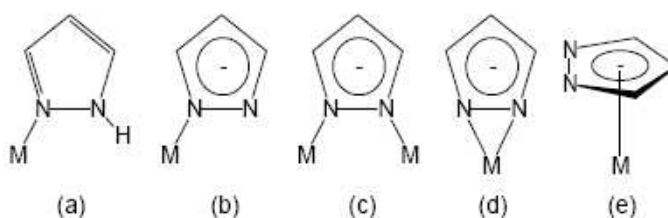


Figura 4. Modos de coordenação do pirazol; (a) monodentado, (b) monodentado desprotonado, (c) exobidentado, (d) endobidentado, (e) η^5 .

A química de coordenação dos pirazóis sofreu um grande avanço nas últimas décadas não apenas pela grande versatilidade desta classe de ligantes, mas também pelas diversas aplicações de seus complexos como quimioterápicos (SAHA,

1994), catalisadores (CLAVER, 1988), materiais magnéticos (GUPTA, 2000), metalomesogênicos, entre outras.

1.4 A Química de Coordenação de alguns ligantes bidentados

Compostos orgânicos heterocíclicos aromáticos contendo nitrogênio, os quais podem atuar como ligantes bidentados em complexos com íons metálicos, têm sido intensivamente estudados por suas propriedades químicas, eletroquímicas e ópticas (LIU, 2006). Entre esses ligantes nitrogenados destacam-se a bipyridina (bpy), a fenantrolina (phen) e o ligante 3-(2'-piridil)pirazol (py-pzH). Dentro desse contexto, uma das aplicações da classe de complexos formados pelos ligantes bipyridina e fenantrolina tem sido na síntese de corantes utilizados como sensibilizadores em células solares. Complexos polipiridínicos têm sido a primeira escolha como corantes, em vista do extenso conhecimento espectroscópico e eletroquímico adquirido para esta série de complexos. Transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) intensas dominam o comportamento de absorção da luz visível e também, muito das propriedades fotofísicas e redox (AKEERUDDIN, 1997).

Um exemplo clássico de um composto de rutênio contendo o ligante bipyridina substituído é o corante N3 representado na Figura 5.

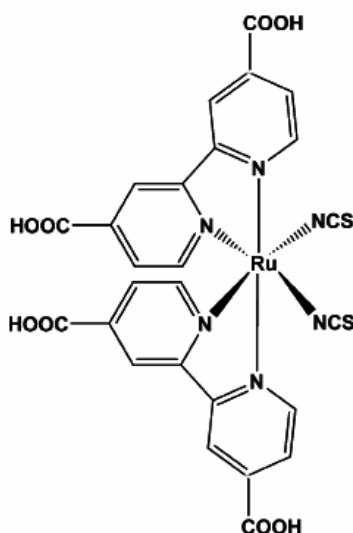


Figura 5. Estrutura do corante N3 (POLLARD, 2005).

Cabe destacar que, por outro lado, compostos de coordenação de Ru(II) contendo o ligante py-pzH (ver a seguir) têm sido objetos de uma investigação mais

sistemática apenas recentemente, com o relato de dois trabalhos envolvendo o uso desses sistemas como sensibilizadores em processos de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (FUNG, 2003) e dispositivos emissores de luz (OLEDs) (TUNG, 2006).

1.4.1 Considerações sobre os ligantes 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina

A bipiridina é derivada do acoplamento de dois anéis piridínicos, e pode existir na forma de seis isômeros, um dos quais a 2,2'-bipiridina, enquanto que a fenantrolina é derivada do acoplamento de dois anéis piridínicos juntamente com um anel aromático. Ambos destacam-se por serem ligantes quelantes que formam compostos de coordenação relativamente estáveis com a maioria dos íons de metais de transição. Na Figura 6 estão representadas as estruturas moleculares da 2,2'-bipiridina (bpy) e da 1,10-fenantrolina (phen), respectivamente.

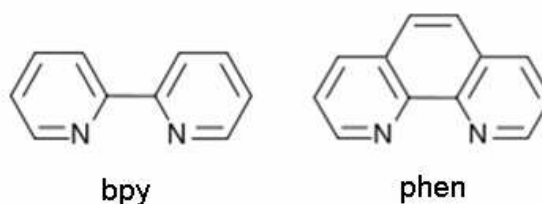


Figura 6. Fórmulas estruturais da 2,2'-bipiridina e da 1,10-fenantrolina

Na metade do século passado, Blau e colaboradores (DWYER, 1965) iniciaram a utilização sistemática dos ligantes nitrogenados bpy e phen como agentes coordenantes. Os quelatos metálicos formados por estas moléculas foram revisados por Brandt em 1954 (BRANDT, 1954).

Os complexos formados por estes ligantes com ferro(II), cobre(I), rutênio(II) e ósmio(II) são intensamente coloridos. Acredita-se que a origem da cor é devido ao processo de transferência de carga, com o ligante servindo como um aceitador de elétrons, à natureza do íon metálico, concretamente do número de elétrons nos orbitais d e à disposição espacial dos ligantes em torno do íon metálico.

Estes ligantes são bons doadores σ devido à presença de um par de elétrons em um orbital sp^2 no átomo de nitrogênio, e também, exercem a função de aceitadores de elétrons pelo fato de possuírem orbitais π deslocalizados (MORENO, 2003) associados aos sistemas de anéis aromáticos. Eles estabilizam espécies de

alto e baixo estados de oxidação. Por esta razão, estão entre os ligantes mais estudados na química de coordenação resultando em complexos estáveis. Ligantes bipyridínicos são excelentes na construção de complexos metálicos de fórmula geral $[M(\text{bpy})_3]$ e $[M(\text{bpy})_2]$, dependendo da geometria de coordenação preferencial do centro metálico (LE BOZEC, 2000).

1.4.2 Considerações sobre o ligante 3-(2'-piridil)pirazol (py-pzH)

Um piridil-pirazol é um ligante heterocíclico aromático assimétrico contendo três átomos de nitrogênio dispostos nas posições 1 e 2 do anel pirazólico e 1' do anel piridínico, conforme ilustra a Figura 7.

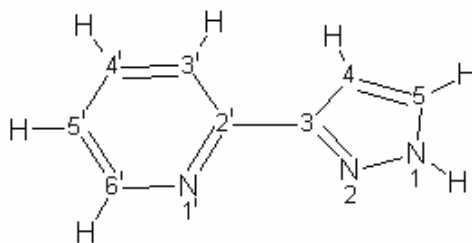


Figura 7. Fórmula estrutural do ligante py-pzH.

Os átomos de nitrogênio N-2 e N-1' desse ligante apresentam um par de elétrons livre disponível para protonação e/ou coordenação.

O ligante py-pzH pode interagir com os íons metálicos através de diversos modos de coordenação (SATAKE, 2000; TUNG, 2006), alguns dos quais representados nas Figura 8-Figura 10.

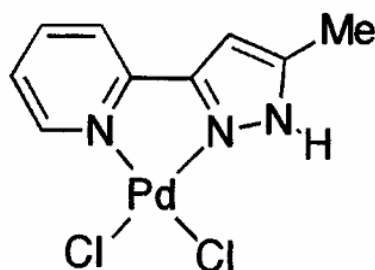


Figura 8. Coordenação do ligante py-pzH ao átomo de paládio através do modo endobidentado (SATAKE, 2000).

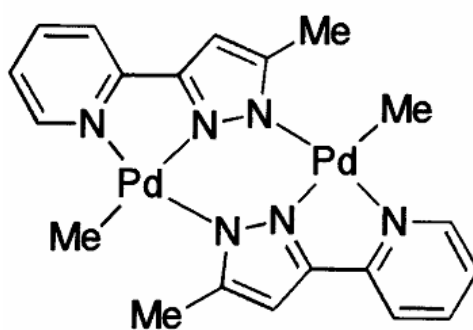


Figura 9. Coordenação do ligante py-pzH ao átomo de paládio através dos três átomos de nitrogênio (SATAKE, 2000).

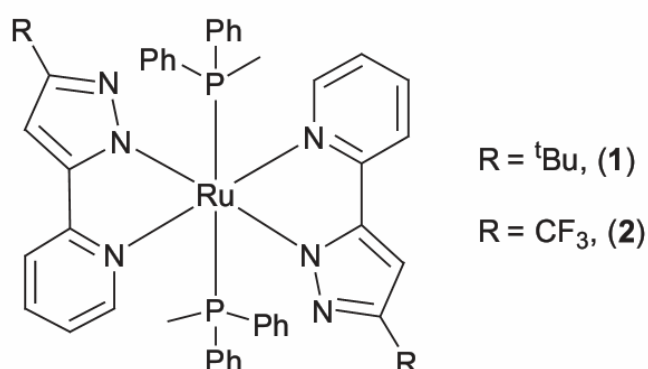


Figura 10. Coordenação do ligante py-pzH ao átomo de rutênio através do modo endobidentado desprotonado (TUNG, 2006).

Um aspecto interessante a ser destacado é que diferentes isômeros em compostos contendo esse ligante py-pzH (STEEL, 1983; LUO, 1996) são possíveis, devido à rotação do ligante, conforme ilustra as Figura 11 e Figura 12.

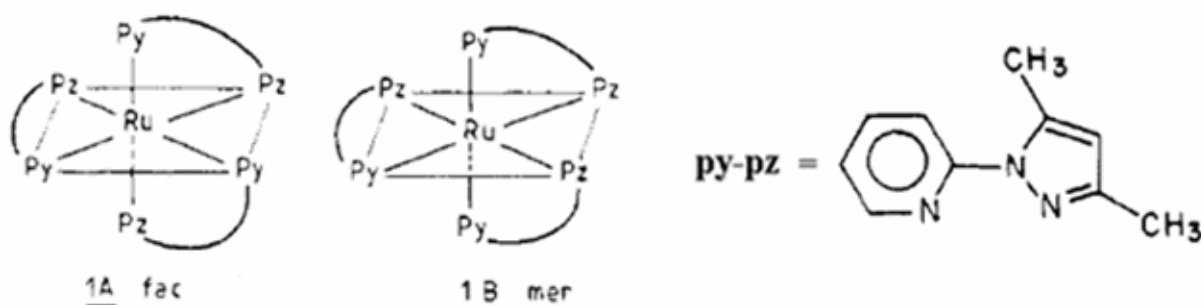


Figura 11. Isômeros geométricos do complexo $[Ru(py-pz)_3(PF_6)_2]$ (STEEL, 1983).

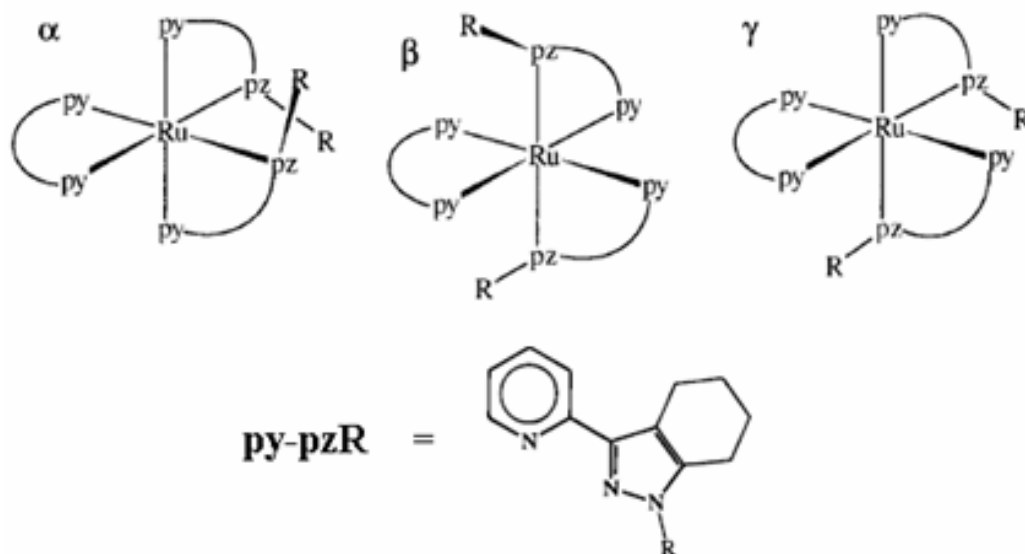


Figura 12. Isômeros geométricos do complexo $[Ru(bpy)(py-pzR)_2]^{2+}$. Os anéis da piridina e do pirazol são representados por py e pz, respectivamente (LUO, 1996).

CAPÍTULO II - OBJETIVOS

O objetivo central do trabalho consistiu em sintetizar e caracterizar compostos pirazólicos de rutênio(II) que possam, futuramente, vir a ser testados como sensibilizadores alternativos ao complexo de rutênio *N3* (*cis*-ditiocianatobis(2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico)rutênio(II)) que vem sendo usado como corante modelo em células solares sensibilizadas por corantes (*DSSC*).

Os compostos sintetizados foram divididos em séries (A, B, C e D) dependendo dos ligantes utilizados em cada caso.

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Procedência dos Reagentes e Solventes

Encontram-se abaixo os reagentes e solventes utilizados e suas procedências. O ligante py-pzH foi preparado pelo grupo do Prof. Dr. Marcos A. P. Martins da UFSM, RS.

Tabela 1. Procedência dos reagentes e solventes

Reagentes	Procedência	Solventes	Procedência
Cloreto de Rutênio Trihidratado	Degussa	Clorofórmio	Baker
Pirazol	Aldrich	Álcool Metílico	Synth
3,5-dicarboxipirazol	Aldrich	Álcool Etilico	Baker
2,2'-bipiridina	Vetec	Acetona	Merck
1,10-fenantrolina	Vetec	Pentano	Synth
Tiocianato de Sódio	Carlo Erba	Éter Dietílico	Mallinckrodt
Dimetil Sulfóxido	Q. M. Reagentes	Dimetilformamida	Merck

OBS: Os solventes (p.a.) foram utilizados nas sínteses sem purificação prévia.

III.2 Metodologia de Síntese

III.2.1 Tentativas de síntese de precursores e complexos pirazólicos de rutênio(II)

❖ TENTATIVA 1: Reação entre $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e pirazol

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,10 g (0,38 mmol) de cloreto de rutênio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dissolvido na menor quantidade possível de etanol, foi gotejada uma solução contendo 0,16 g (2,29 mmol) de pirazol ($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$) em aproximadamente 15 mL de etanol. Esse balão foi mantido em refluxo sob agitação magnética por aproximadamente 10 h. Após esse período, transferiu-se a solução de cor castanha para um béquer, adicionou-se pequena quantidade de água destilada e excesso de tetrafenilborato de sódio 1,31 g (3,82 mmol). Após evaporação do solvente, solubilizou-se o sólido resultante em uma pequena quantidade de acetonitrila para remoção do tetrafenilborato de sódio (contra íon) que

estava em excesso. O solvente foi então evaporado observando-se a formação de um precipitado azul. O composto é solúvel em acetona, acetonitrila e metanol.

A intenção no uso desse procedimento sintético era preparar o complexo pirazólico $[\text{Ru}(\text{HPz})_6](\text{BPh}_4)_2$ usando cloreto de rutênio(III) como material de partida.

❖ TENTATIVA 2a: Síntese do precursor $[\{\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2\}_2]$

Esse complexo foi sintetizado segundo o método descrito na literatura (ALBERS, 1989), com algumas modificações.

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 1,00 g (3,82 mmol) de cloreto de rutênio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em aproximadamente 20 mL de etanol, foi gotejado 1 mL do reagente 1,5-ciclooctadieno. Esse balão foi mantido em refluxo sob agitação magnética por aproximadamente 3,5 h. O precipitado, que foi coletado por centrifugação e lavado com metanol e éter dietílico, possui o aspecto de um pó muito fino de coloração marrom. O composto é insolúvel em etanol, acetonitrila, acetona, clorofórmio.

Rendimento: 73 %

O uso dessa rota sintética tinha por objetivo preparar o complexo $[\{\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2\}_2]$ para usá-lo posteriormente como precursor na síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{acn})_4]$.

❖ TENTATIVA 2b: Reação do composto $[\{\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2\}_2]$ com acetonitrila

A tentativa de síntese do composto $[\text{RuCl}_2(\text{acn})_4]$, que deveria ser usado como um importante material de partida neste trabalho, através da reação entre o complexo de rutênio contendo 1,5-ciclooctadieno e acetonitrila (ALBERS, 1989), foi realizada sem sucesso.

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,35 g do dímero $[\{\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2\}_2]$ foram adicionados 35 mL de acetonitrila. Esse balão foi mantido em refluxo sob agitação magnética e aquecimento por aproximadamente 15 h, originando uma solução de coloração amarela. Essa solução foi centrifugada para separar o material de partida que não havia reagido. Após evaporação do solvente, o sólido resultante foi solubilizado em uma pequena quantidade de clorofórmio e gotejado sobre pentano. Imediatamente observou-se a formação de um precipitado amarelo. O composto é solúvel em água, etanol, clorofórmio e pouco solúvel em acetona.

❖ TENTATIVA 2c: Reação do composto 2b com pirazol

A tentativa de síntese do composto $[\text{RuCl}_2(\text{HPz})_4]$ conforme mencionada na literatura (REISNER, 2005) para o composto $[\text{RuCl}_2(\text{metrz})_4]$, foi realizada sem sucesso.

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,15 g do composto amarelo obtido em **2b**, dissolvido na menor quantidade possível de etanol, foi gotejada uma solução contendo 0,14 g de pirazol em aproximadamente 15 mL de etanol. Esse balão foi mantido em refluxo sob agitação magnética e aquecimento por aproximadamente 19 h. Após evaporação do solvente, o sólido resultante foi solubilizado em uma pequena quantidade de clorofórmio e gotejado sobre pentano. Imediatamente observou-se a formação de um precipitado amarelo. O composto é solúvel em água, etanol, clorofórmio e acetona.

III.2.2 Síntese de complexos de rutênio(II) contendo derivados pirazólicos

As sínteses desses compostos hexacoordenados de Ru(II) foram realizadas a partir da reação entre o precursor $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ e os ligantes pirazólicos, sob refluxo e agitação magnética.

❖ Síntese do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (A1)

Esse complexo foi sintetizado segundo o método descrito na literatura (EVANS, 1973), com algumas modificações.

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 1,00 g (3,82 mmol) de cloreto de rutênio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foram adicionados 10 mL de dimetilsulfóxido. Esse balão foi mantido em refluxo, sob agitação magnética, por aproximadamente 15 min. Transferiu-se a solução para um béquer contendo 100 mL de etanol e evaporou-se, por aquecimento, até um volume de aproximadamente 20 mL. Durante a evaporação observou-se a formação de cristais amarelo-alaranjado, os quais foram separados por filtração.

Rendimento: 74 %. Análise Elementar: obtido (calculado) %C = 20,22 (19,83); %S = 27,72 (26,47); %H = 4,82 (4,99).

❖ Síntese do composto [RuCl₂(DMSO)₂(HPz)₂] (A2) – (KHAN, 1990)

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,50 g (1,03 mmol) do precursor [RuCl₂(DMSO)₄] (A1) dissolvido na menor quantidade possível de metanol quente, foi gotejada uma solução contendo 0,32 g (4,64 mmol) de pirazol (HPz). Esse balão foi mantido em refluxo, sob agitação magnética, por 8 h. Depois de aproximadamente 5 min de refluxo observou-se a formação de um precipitado amarelo muito fino, o qual foi completamente solubilizado após 20 min de refluxo. Transferiu-se a solução para um béquer e após evaporação do solvente, observou-se a formação de um precipitado amarelo, o qual foi posteriormente secado sob vácuo.

Esse mesmo procedimento foi realizado também na proporção molar 1:6 de [RuCl₂(DMSO)₄] : C₃N₂H₄ (HPz), obtendo-se o mesmo composto. O composto é solúvel em etanol, clorofórmio e acetona.

Rendimento: 30 %. Análise Elementar: obtido (calculado) %C = 26,15 (25,84); %N = 12,25 (12,06); %H = 4,30 (4,31).

❖ Síntese do composto [RuCl₂(DMSO)₂(HdmPz)₂] (A3)

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,20 g (0,41 mmol) do precursor [RuCl₂(DMSO)₄] (A1) dissolvido na menor quantidade possível de metanol quente, foi gotejada uma solução contendo 0,18 g (1,85 mmol) de 3,5-dimetilpirazol (HdmPz). Esse balão foi mantido em refluxo, sob agitação magnética, por 8 h. Transferiu-se a solução para um béquer e após evaporação do solvente, lavou-se o resíduo diversas vezes com acetona / éter dietílico, obtendo-se um precipitado de cor creme, o qual foi posteriormente secado sob vácuo. O composto é solúvel em etanol, clorofórmio e acetona.

Rendimento: 18 %. Análise Elementar: obtido (calculado) %C = 33,40 (32,30); %N = 11,50 (10,80); %H = 5,40 (5,40).

❖ Síntese do composto [RuCl₂(DMSO)₂(HldmPz)₂] (A4)

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,20 g (0,41 mmol) do precursor [RuCl₂(DMSO)₄] (A1) dissolvido na menor quantidade possível de metanol quente, foi gotejada uma solução contendo 0,39 g (1,74 mmol) de 4-iodo-3,5-dimetilpirazol (HldmPz). Esse balão foi mantido em refluxo sob agitação magnética e aquecimento por 8 h. Transferiu-se a solução para um béquer e, após evaporação

do solvente, lavou-se o resíduo diversas vezes com acetona / éter dietílico, obtendo-se um sólido marrom esverdeado. O composto é solúvel em etanol, clorofórmio e acetona.

Rendimento: 24 %. Análise Elementar: obtido (calculado) %C = 22,20 (21,80); %N = 7,50 (7,30); %H = 3,70 (3,40).

III.2.3 Síntese de complexos de rutênio(II) contendo o ligante py-pzH

As sínteses dos compostos hexacoordenados de Ru(II) foram realizadas a partir da reação direta entre $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e o ligante py-pzH sob refluxo e agitação magnética. Em uma etapa posterior, realizou-se a substituição dos cloretos por tiocianato.

❖ Síntese do composto $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B1)

A síntese deste complexo foi realizada segundo método adaptado descrito na literatura (FUNG, 2003) para a preparação do composto $[\text{Ru}(\text{py-pzH})_3][\text{PF}_6]_2$.

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,05 g (0,20 mmol) de cloreto de rutênio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dissolvido na menor quantidade possível de etanol, foi gotejada uma solução contendo 0,07 g (0,48 mmol) do ligante py-pzH ($\text{C}_8\text{N}_3\text{H}_7$) em aproximadamente 15 mL de etanol. Esse balão foi mantido em refluxo, sob agitação magnética, por aproximadamente 56 h. Transferiu-se a solução para um béquer e após evaporação do solvente, lavou-se o sólido creme resultante com várias porções de éter / acetonitrila.

Esse mesmo procedimento foi realizado também na proporção molar $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{C}_8\text{N}_3\text{H}_7$ igual a 1 : 3,5 obtendo-se o mesmo composto. O composto é solúvel em etanol e parcialmente solúvel em clorofórmio.

Rendimento: 60 %. Análise Elementar: obtido (calculado) % C = 39,87 (40,01); %N = 17,49 (17,50); % H = 4,11 (3,36).

❖ Síntese do composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B2)

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,07 g (0,15 mmol) do composto $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B1), dissolvido na menor quantidade possível de metanol, foi gotejada uma solução contendo 0,03 g (0,37 mmol) de tiocianato de sódio (NaSCN) em aproximadamente 15 mL de metanol. Esse balão foi mantido em

refluxo, sob agitação magnética, por aproximadamente 8,5 h. Transferiu-se a solução para um béquer e após evaporação do solvente, observou-se a formação de um precipitado amarelo amarronzado, o qual foi secado sob vácuo. O composto é solúvel em etanol e acetona e parcialmente solúvel em clorofórmio.

Rendimento: 65 %. Análise Elementar: obtido (calculado) %C = 41,80 (41,13); %N = 21,70 (21,32); %H = 3,42 (3,07).

III.2.4 Síntese de complexos de rutênio(II) contendo 3,5-dicarboxipirazol (H_3pzdc) e ligantes bidentados

As sínteses dos compostos hexacoordenados de Ru(II) foram realizadas a partir da reação direta entre $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 3,5-dicarboxipirazol e os ligantes bidentados 2,2'-bipiridina, 3-(2'-piridil)pirazol e 1,10-fenantrolina, sob refluxo, agitação magnética e atmosfera de nitrogênio.

❖ Síntese do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(bpy)] \cdot H_2O$ (C1)

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,217 g (0,830 mmol) de cloreto de rutênio trihidratado ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$) dissolvido na menor quantidade possível de DMF, foi gotejada uma solução contendo 0,26 g (1,68 mmol) do ligante 3,5-dicarboxipirazol (H_3pzdc), seguida de uma outra solução contendo 0,13 g (0,85 mmol) de 2,2'-bipiridina (bpy). Esse balão foi mantido em refluxo, sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio, por aproximadamente 3 h. Transferiu-se a solução para um béquer e após evaporação do solvente, lavou-se o sólido resultante com várias porções de acetona, obtendo-se um precipitado marrom escuro. O composto é insolúvel em acetona e solúvel em etanol e dimetilsulfóxido.

Rendimento: 40 %. Análise Elementar: obtido (calculado) % C = 36,74 (36,49); %N = 12,05 (12,76); % H = 3,24 (2,76).

❖ Síntese do composto $[RuCl_2(H_3pzdc)_2(py-pzH)] \cdot 2H_2O$ (C2)

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,14 g (0,55 mmol) de cloreto de rutênio trihidratado ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$) dissolvido na menor quantidade possível de DMF, foi gotejada uma solução contendo 0,08 g (0,55 mmol) de 3-(2'-piridil)pirazol (py-pzH) e, então, uma outra solução contendo 0,19 g (1,21 mmol) de 3,5-dicarboxipirazol (H_3pzdc). Esse balão foi mantido em refluxo, sob agitação

magnética e atmosfera de nitrogênio, por aproximadamente 4 h. Transferiu-se a solução para um béquer e após evaporação do solvente, lavou-se o sólido resultante com várias porções de clorofórmio, obtendo-se um precipitado marrom escuro. O composto é insolúvel em clorofórmio e solúvel em etanol e dimetilsulfóxido.

Rendimento: 76%. Análise Elementar: obtido (calculado) % C = 32,89 (32,49); %N = 14,67 (14,74); % H = 3,54 (2,88).

❖ Síntese do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C3)

Em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,20 g (0,77 mmol) de cloreto de rutênio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dissolvido na menor quantidade possível de DMF, foi gotejada uma solução contendo 0,16 g (0,78 mmol) de 1,10-fenantrolina (phen) e uma outra solução contendo 0,27 g (1,55 mmol) do ligante 3,5-dicarboxipirazol (H_3pzdc). Esse balão foi mantido em refluxo, sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio, por aproximadamente 5 h. Transferiu-se a solução para um béquer e após evaporação do solvente, lavou-se o sólido resultante com várias porções de clorofórmio, obtendo-se um precipitado marrom claro. O composto é insolúvel em clorofórmio e solúvel em etanol e dimetilsulfóxido.

Rendimento: 58%. Análise Elementar: obtido (calculado) % C = 37,21 (37,73); %N = 12,06 (12,00); % H = 3,68 (2,88).

III.2.5 Tentativa de síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})(\text{py-pzH})]$

A rota sintética utilizada envolveu a reação direta entre o sal $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e 3-(2'-piridil)pirazol sob refluxo, agitação magnética e atmosfera de nitrogênio (ver detalhes a seguir). A intenção na utilização desse procedimento sintético era preparar o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})(\text{py-pzH})]$ usando cloreto de rutênio(III) como material de partida. No entanto, a reação conduziu à formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**D1**), já conhecido da literatura (NAZEERUDDIN, 2000).

A seguir, é descrito o procedimento de síntese utilizado: em um balão de 50 mL de capacidade contendo 0,04 g (0,16 mmol) de cloreto de rutênio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dissolvido na menor quantidade possível de DMF, foi gotejada uma solução contendo 0,02 g (0,17 mmol) de 3-(2'-piridil)pirazol (py-pzH) seguido de uma outra solução contendo 0,04 g (0,16 mmol) do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

(dcbpy). Esse balão foi mantido em refluxo, sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio, por aproximadamente 4 h. Transferiu-se a solução para um béquer e após evaporação do solvente, lavou-se o sólido resultante com várias porções de acetona, obtendo-se um precipitado marrom. O composto é insolúvel em água, etanol e acetona e solúvel em dimetilsulfóxido.

Rendimento: 72%. Análise Elementar: obtido (calculado) % C = 41,15 (42,49); %N = 8,90 (8,26); % H = 2,13 (2,67).

III.3 Montagem e Caracterização de uma Célula Solar Sensibilizada por Corante (DSSC)

Foi realizada uma visita ao Laboratório de Nanotecnologia e Conversão de Energia do Instituto de Química da UNICAMP, sob orientação da Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira. Com a supervisão do doutorando Agnaldo Gonçalves, do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, foi realizada uma tentativa, sem sucesso, de impregnação dos compostos **B1** e **B2** na superfície do semicondutor dióxido de titânio. De qualquer modo, foram realizados treinamentos quanto à montagem de uma célula solar sensibilizada com o corante *N3* bem como ensaios de caracterização comumente realizados para uma DSSC.

➤ Montagem de uma célula solar sensibilizada por corante:

De um modo geral, a preparação de uma DSSC envolve 4 etapas:

1. Preparação do eletrodo negativo (-)
2. Adsorção do corante na superfície do TiO_2
3. Preparação do eletrodo positivo (+)
4. Montagem da célula

Etapa 1: Preparação do eletrodo negativo (-):

- a) Os vidros utilizados têm um lado que é coberto por uma camada condutora de FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$). O lado condutor do vidro pode ser determinado através da medida da resistência elétrica com o multímetro.
- b) Esses vidros semicondutores transparentes sem a camada de TiO_2 foram limpos com água e depois secados.

- c) O vidro transparente condutor foi colocado em uma mesa com a superfície condutora voltada para cima e fixado com fita adesiva para delimitar a área de aplicação da solução/pasta de TiO_2 , a qual era composta por 18% em massa de TiO_2 com tamanho de partícula em torno de 13 nm. Essa pasta foi comprada da Solaronix (<http://www.solaronix.com/products/screenprintingtitania/tinioxidetsp/>).
- d) O filme foi depositado pela técnica de doctor blading (ou método do bastão de vidro, em português), de modo a obter um filme fino e homogêneo, conforme mostra a Figura 13.
- e) Após a remoção da fita, o filme foi tratado termicamente a 450°C por 30 minutos para proporcionar contato elétrico adequado entre as partículas e eliminar a matéria orgânica, tornando-se, então, transparente. O filme preparado tem espessura de 4 micrômetros.



Figura 13. Vidro condutor contendo a pasta de TiO_2 .

Etapas 2: Adsorção do corante na superfície do TiO_2 :

- a) O filme semicondutor, ainda quente ($T \sim 80^\circ\text{C}$), foi imerso em solução etanólica $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ do corante *N3* já disponível no laboratório, onde permaneceu em temperatura ambiente durante 3 horas.
- b) Após a sensibilização, o filme foi então enxaguado com etanol absoluto para remoção do complexo não-adsorvido e secado ao ar (Figura 14).

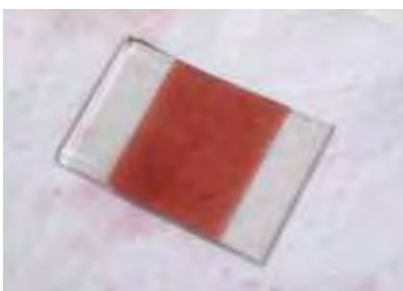


Figura 14. Vidro condutor contendo TiO_2 após impregnação com o corante *N3*.

Etapa 3: Preparação do eletrodo positivo (+):

a) O contra-eletródo de platina usado como eletrodo positivo era composto por Pt depositada por sputtering sobre FTO (substrato condutor transparente de $\text{SnO}_2\text{:F}$ Hartford, 15 ohm por quadrado).

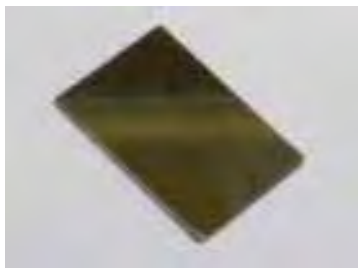


Figura 15. Contra-eletródo de platina.

Etapa 4: Montagem da célula:

a) Foram gotejados alguns microlitros do eletrólito mediador redox sobre o filme sensibilizado. O eletrólito que usamos foi líquido e composto por: 0,1 mol/L de LiI (Aldrich, P.A.), 0,05 mol/L de I_2 (iodo, Vetec, P.A.), 0,8 mol/L de iodeto de tetrabutílamônio (Aldrich, 98%), 0,5 mol/L de terc-butílpíridina (Fluka, pureza maior que 98%) em 50:50% em volume de acetonitrila:3-metóxi-propionitrila.

b) A célula foi, então, montada pela junção dos dois eletrodos, como indicado na Figura 16, utilizando-se uma camada de PVC como espaçador e, também, para evitar a evaporação do solvente.



Figura 16. Montagem final da célula.

➤ **Caracterização de uma célula solar sensibilizada por corante:**

Medidas quantitativas da eficiência da célula solar são dadas por dois parâmetros, IPCE e η , que serão discutidos a seguir. Esses parâmetros podem ser obtidos realizando-se dois experimentos típicos para caracterização de uma DSSC, os quais encontram-se descritos abaixo:

1. Medida de curva J-V

A curva J-V foi obtida no potenciostato Autolab PGSTAT 10 numa configuração de dois eletrodos. O filme condutor poroso sensibilizado foi conectado como eletrodo de trabalho, sendo que o contra-eletrodo de Pt foi conectado aos de referência e trabalho. A célula solar foi irradiada utilizando-se banco óptico com lâmpada de Xe Oriel. Filtros de densidade neutra foram utilizados para variar a intensidade de luz, monitorada pelo medidor óptico Newport, modelo 1830-C. A curva J-V foi obtida por voltametria linear em condições de polarização direta (potencial negativo aplicado ao filme de TiO₂) sob iluminação SE (substrato-eletrodo, ou seja, iluminação através do eletrodo de trabalho) de 10, 25, 50, 60 e 100 mW.cm⁻² e também na ausência de luz (escuro). O resultado não foi corrigido em relação a perda por transmissão no substrato condutor.

A eficiência de conversão de uma DSSC pode ser calculada pela fórmula descrita abaixo, utilizando-se valores provenientes da curva J-V:

$$\eta = \frac{J \times V_{oc} \times ff}{I_s}$$

Onde: η = eficiência

J = densidade de fotocorrente

V_{oc} = voltagem de circuito aberto

I_s = intensidade da luz incidente

ff = fator de preenchimento

Valores reportados na literatura (HAGFELDT, 1995), tomando como base o corante [Ru(SCN)₂(dcbpy)₂] (N3), mostram que a densidade de fotocorrente da célula contendo TiO₂, medida em 96,4 mWcm⁻² de intensidade solar simulada (AM 1,5), foi de 18,3 mAcm⁻², a voltagem de circuito aberto foi 0,72 V e o fator ff foi igual a 0,73, produzindo assim uma eficiência da célula (η) de 10%.

2. Medida do espectro de ação de fotocorrente (IPCE)

O espectro de fotocorrente (curva IPCE, ou seja, medida do número de fótons incidentes convertidos em corrente em função do comprimento de onda da radiação)

foi medido num banco óptico contendo uma fonte de luz policromática e um monocromador. Foi utilizada uma lâmpada de Xe de 150W da Oriel como fonte policromática, uma vez que seu espectro se assemelha ao espectro solar. A medida de fotocorrente foi obtida com a utilização de um multímetro digital.

O valor de IPCE pode ser definido como representado a seguir:

$$IPCE = \frac{n^{\circ} e^{-} \text{ fluindo pelo circuito externo}}{n^{\circ} \text{ fótons incidente}}$$

CAPÍTULO IV – MÉTODOS INSTRUMENTAIS

IV.1 Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas pela central analítica do IQ-USP/SP usando o microanalisador Elementar Analyser CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer, que permite a determinação de porcentagens de C, H e N com precisão de 0,01%.

IV.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros no IV dos ligantes livres e dos compostos de rutênio(II) obtidos foram registrados na forma de pastilhas de KBr na proporção de 1:10 (amostra:KBr), utilizando o espectrofotômetro NICOLET IMPACT 400 (4000-400 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} . A pressão utilizada para fazer a pastilha foi de 10000 libras.

IV.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN dos ligantes livres e dos compostos de rutênio(II) foram obtidos no espectrômetro multinuclear Varian Inova, operando a 500 MHz na frequência de hidrogênio (^1H). O padrão utilizado como referência interna foi TMS (tetrametilsilano). Para dissolução das amostras foi utilizado CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ e DMSO. Os deslocamentos químicos foram expressos em unidades δ e as constantes de acoplamento (J) em Hz.

IV.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos em solução na região do UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro Lambda 14P (190-1100 nm) da Perkin Elmer, usando cubetas de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico.

IV.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção com medidas de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro Cary 5000, utilizando-se o acessório de reflectância difusa e MgO como referência.

IV.6 Espectroscopia de Luminescência

As análises de luminescência foram realizadas no Departamento de Química da FFCLRP sob orientação do Prof. Dr. Osvaldo Antônio Serra e do Pós-doutorando Cláudio Roberto Neri. Os espectros de emissão foram obtidos, no estado sólido, a temperatura ambiente, no modo s/r a fim de corrigir a intensidade de emissão da lâmpada, utilizando-se o espectrofluorímetro SPEX, modelo Fluorolog 3 TRIAX 550, numa potência de 950W. Foi utilizado filtro de emissão (saída) com transmitância acima de 500 nm e fendas de excitação (entrada) e emissão (saída) de 3 mm e 1 mm, respectivamente.

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Considerações espectroscópicas sobre os ligantes

V.1.1 O modo de coordenação do dimetilsulfóxido (DMSO)

Espectroscopia Vibracional no IV

A espectroscopia vibracional no IV nos fornece importantes informações a respeito da natureza do átomo coordenante em complexos com DMSO, cujas estruturas canônicas são mostradas na Figura 17 (NAKAMOTO, 1969).



Figura 17. Formas canônicas do grupo DMSO.

Se a coordenação do DMSO ocorre através do átomo de oxigênio, a contribuição da estrutura II será menor e resultará em uma diminuição no valor da frequência de estiramento ν_{SO} . No entanto, se a coordenação ocorre pelo átomo de enxofre, a contribuição da estrutura I será menor, o que resultará em um aumento no valor da frequência de estiramento ν_{SO} , devido a um aumento na ordem da ligação S-O. O modo de coordenação do DMSO pode ser diagnosticado nos espectros vibracionais através da análise das bandas referentes às absorções de estiramento ν_{CH_3} , ν_{SO} e ν_{CS} e absorções de deformação no plano δ_{CH_3} e fora do plano γ_{CH_3} .

O espectro no IV do DMSO livre (Figura 18) apresenta bandas muito intensas em 2995 e 2910 cm^{-1} devido aos estiramentos $\nu_{\text{as}(\text{CH}_3)}$ e $\nu_{\text{s}(\text{CH}_3)}$, respectivamente. Apresenta ainda uma banda muito intensa em 1026 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu_{\text{S=O}}$ e outras duas absorções em 700 e 669 cm^{-1} referentes aos estiramentos $\nu_{\text{as}(\text{C-S})}$ e $\nu_{\text{s}(\text{C-S})}$, respectivamente. As bandas referentes às deformações no plano $\delta_{\text{as}(\text{CH}_3)}$ e $\delta_{\text{s}(\text{CH}_3)}$ e fora do plano $\delta_{(\text{CH}_3)}$ aparecem em 1435, 1311 e 954 cm^{-1} , respectivamente.

A banda observada na região de 3503-3407 cm^{-1} indica a presença de água no ligante DMSO.

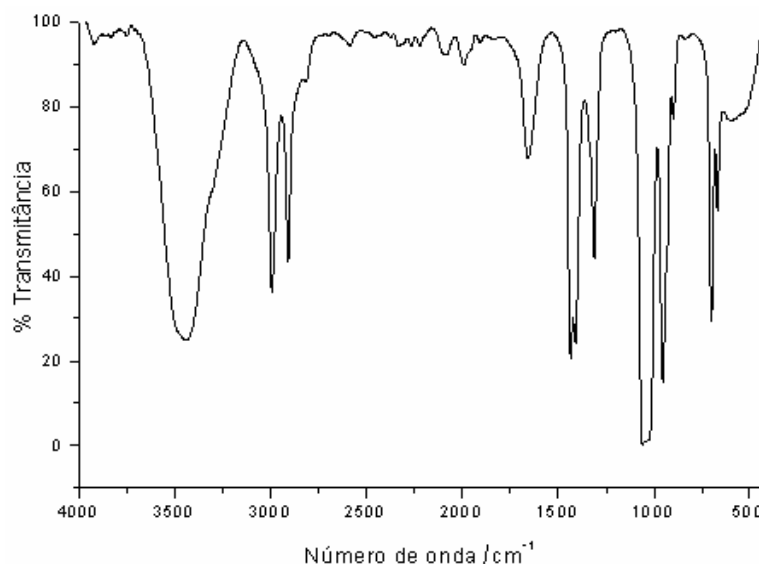


Figura 18. Espectro vibracional na região do IV do ligante DMSO.

V.1.2 O modo de coordenação dos pirazóis

Espectroscopia Vibracional no IV

O modo de coordenação dos derivados pirazólicos pode ser diagnosticado através da análise das bandas referente à absorção de estiramento ν_{NH} e ϕ (respiração do anel) nos espectros vibracionais no IV.

Os espectros no IV dos pirazóis livres (Figura 19) apresentam uma banda bastante intensa e larga referente ao modo ν_{NH} na região entre 3500-2700 cm^{-1} devido à associação das moléculas via ligação de hidrogênio. Esta associação é destruída quando o pirazol coordena-se de modo monodentado pelo envolvimento do par de elétrons do nitrogênio piridínico.

A coordenação dos pirazóis de modo neutro monodentado em complexos pode ser evidenciada pela espectroscopia vibracional no IV através do deslocamento da banda ν_{NH} para frequências mais baixas (3300-3200 cm^{-1}) (COLETTA, 1975; REEDIJK, 1971). Simultaneamente, observa-se um deslocamento da banda ϕ (respiração do anel) de 1596-1533 cm^{-1} (pirazóis livres) para 1572-1512 cm^{-1} . No modo de coordenação exobidentado, observa-se um deslocamento da banda ϕ (respiração do anel) de 1596-1533 cm^{-1} (pirazóis livres) para 1520-1490 cm^{-1} .

¹ juntamente com o desaparecimento da banda ν_{NH} . Entretanto, a presença de água tanto no composto como na pastilha de KBr pode mascarar as bandas ν_{NH} devido a intensa absorção ν_{OH} no intervalo $3450\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$.

A coordenação do ligante 3,5-dicarboxipirazol (H_3pzdc) pode ser evidenciada pela presença de bandas intensas referentes aos modos vibracionais $\nu_{\text{C=O}}$ e $\nu_{\text{C-O}}$ em 1706 e 1272 cm^{-1} , respectivamente, além das absorções características dos derivados pirazólicos descritas acima.

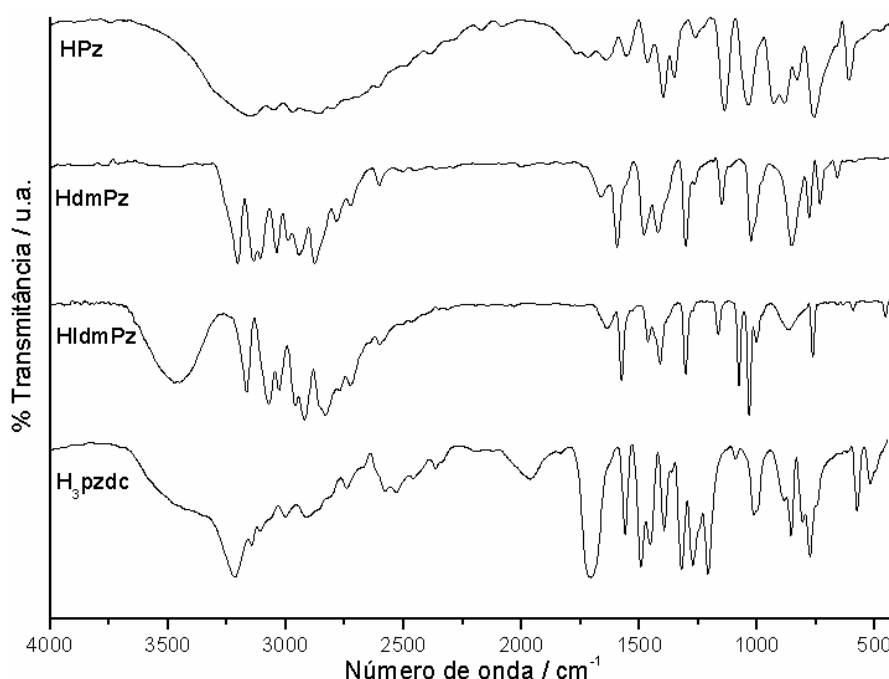


Figura 19. Espectros vibracionais na região do IV dos ligantes pirazólicos utilizados neste trabalho.

V.1.3 O modo de coordenação do ligante 3-(2'-piridil)pirazol (py-pzH)

Espectroscopia Vibracional no IV

A coordenação do ligante py-pzH pode ser diagnosticada através da análise das bandas referentes aos modos vibracionais de estiramento e deformação do pirazol e da piridina no espectro IV (Figura 20).

O anel pirazólico apresenta absorções referentes ao estiramento ν_{NH} e ν_{CH} em 3143 e 3055 cm^{-1} , respectivamente e bandas $\nu_{\text{C=C}} + \nu_{\text{CN}}$ em 1500 e 1413 cm^{-1} . As bandas referentes às deformações β_{CH} encontram-se em 1355 , 1192 , 1049 , 997 e 617 cm^{-1} e as bandas referentes às deformações β_{NH} e γ_{CH} podem ser observadas

em 1192 e 766 cm^{-1} , respectivamente. No espectro no IV desse ligante encontram-se, também, bandas muito intensas em 2939, 2998 e 2833 cm^{-1} devido aos estiramentos ν_{CH} da piridina e em 1591 e 1566 cm^{-1} devido aos modos vibracionais $\nu_{\text{C}=\text{C}} + \nu_{\text{CN}}$ da piridina. É possível encontrar ainda bandas associadas à deformação β_{CH} em 1500, 1192 e 1049 cm^{-1} e à deformação γ_{CH} em 766 cm^{-1} .

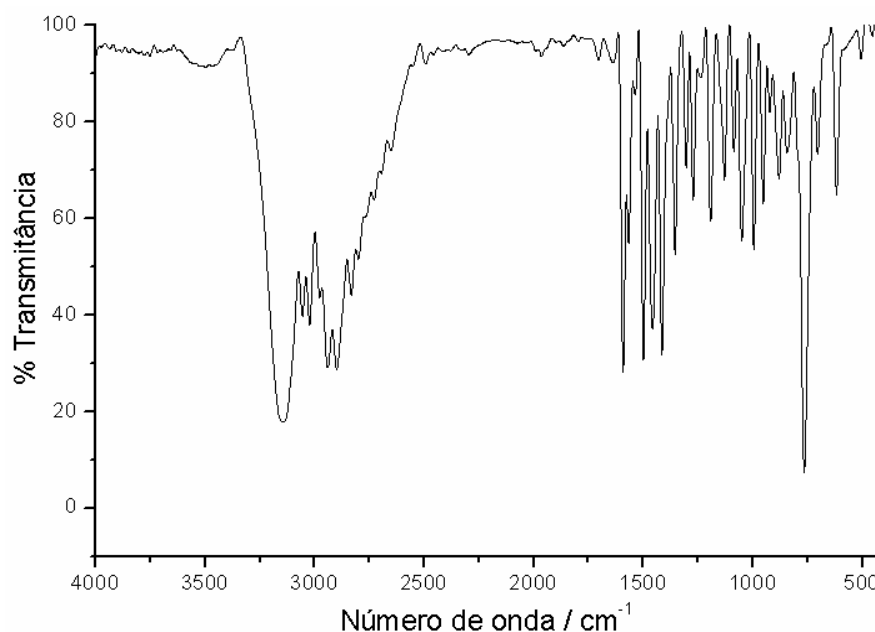


Figura 20. Espectro vibracional na região do IV do ligante py-pzH.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A análise do espectro RMN de ^1H do ligante py-pzH (Figura 21) permitiu observar sinais em $\delta 7,66$ (1H, *d*, 1,5Hz) e $\delta 6,80$ (1H, *d*, 1,5Hz), os quais foram atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios H-5 e H-4 do anel pirazólico e sinais em $\delta 8,65$ (1H, *d*, 5,0Hz) e $\delta 7,23$ (1H, *dd*, 5,0Hz) atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios H-6' e H-5' do anel piridínico. Verificou-se, também, a presença de sinais em $\delta 7,82$ - $7,70$ (2H, *m*) referente aos hidrogênios H-4' e H-3' do anel piridínico.

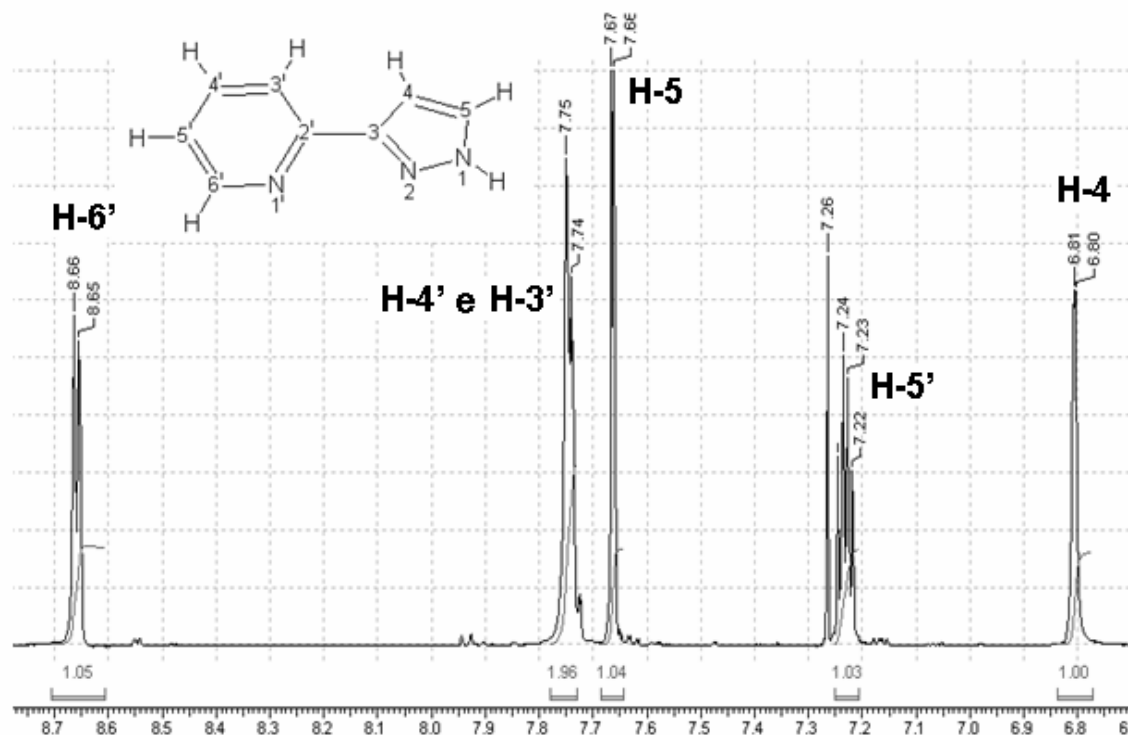


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H do ligante py-pzH em CDCl_3 , 500MHz.

Os picos foram devidamente atribuídos e encontram-se listados na Tabela 2. Vale destacar que os sinais observados no espectro de ressonância de hidrogênio do ligante py-pzH foram atribuídos mediante comparação com as atribuições propostas para o composto $[\text{Ru}(\text{py-pzH})_3][\text{PF}_6]_2$ (FUNG, 2003).

Tabela 2. Dados de RMN de ^1H (ppm, CDCl_3 , 500MHz) para o ligante py-pzH

Nº Posição	^1H
1	-
2	-
3	-
4	6,80 (1H, <i>d</i> , 1,5Hz)
5	7,66 (1H, <i>d</i> , 1,5Hz)
1'	-
2'	-
3' e 4'	7,82-7,70 (2H, <i>m</i>)
5'	7,23 (1H, <i>dd</i> , 5,0Hz)
6'	8,65 (1H, <i>d</i> , 5,0Hz)

Multiplicidade: *d* = dupletto, *dd* = duplo dupletto, *m* = multipletto

V.1.4 O modo de coordenação dos ligantes 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bpy) e 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbpy)

Espectroscopia Vibracional no IV

Para verificar a formação de complexos com os ligantes phen, bpy e dcbpy foram obtidos, inicialmente, os espectros vibracionais na região do infravermelho dos ligantes livres, como pode ser observado na Figura 22.

A coordenação do ligante dcbpy pode ser evidenciada pela presença de duas bandas intensas referentes aos modos vibracionais $\nu_{C=O}$ e ν_{C-O} em 1722 e 1294 cm^{-1} , respectivamente, além das absorções características do ligante bpy.

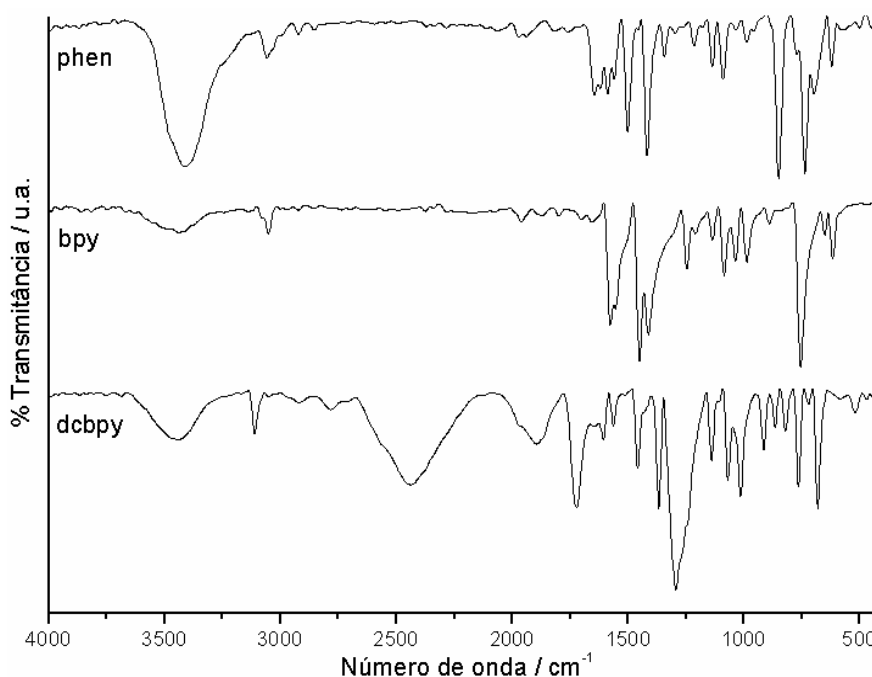


Figura 22. Espectros vibracionais no IV dos ligantes phen, bpy e dcbpy.

As principais bandas observadas nesses espectros e as atribuições encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Freqüências vibracionais no IV referentes aos ligantes phen, bpy e dcbpy.

Atribuições	Número de onda (cm^{-1})		
	phen	bpy	dcbpy
$\nu(\text{CH})$	3059 f	3051f	3100 f
$\nu(\text{C=O})$	-	-	1722 F
$\nu(\text{C=C})$	1587 m, 1560 m	1578 F	1606 m
$\nu(\text{CN})$	1418 F	1450 MF, 1411 F	1458 m
$\nu(\text{C-O})$	-	-	1294 MF
$\gamma(\text{CH})$	851 MF, 737 MF	756 MF	766 F
$\beta(\text{CH})$	621 m	617 m	680 F

MF: muito forte; F: forte; m: média; f: fraca.

 ν : estiramento; γ : deformação fora do plano; β : deformação no plano.

V.2 Discussão

V.2.1 TENTATIVA 1

V.2.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A partir da análise do espectro no IV obtido para o composto proveniente da primeira tentativa de síntese (**1**), não foi possível concluir se houve a coordenação do HPz ao centro metálico, pois as principais bandas características do pirazol encontram-se nas mesmas regiões espectrais daquelas do contra íon, o ânion tetrafenilborato, como revela a Figura 23.

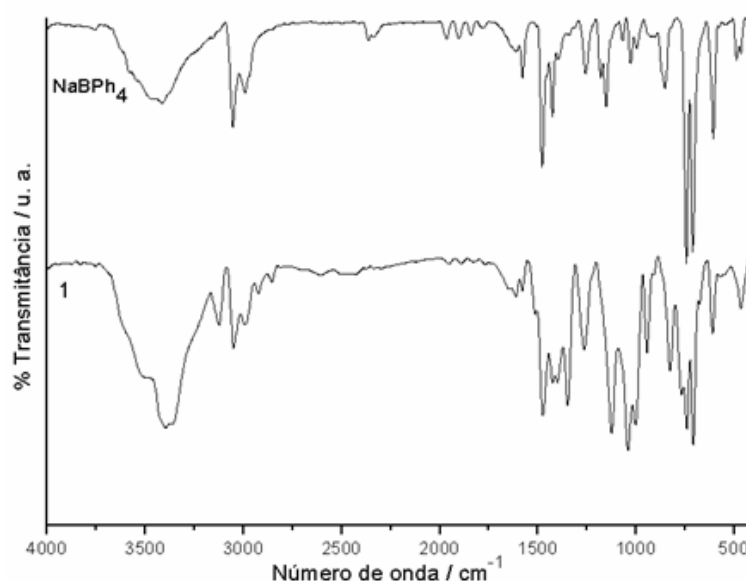


Figura 23. Espectros vibracionais na região do IV do contra íon NaBPh_4 e do composto proveniente da primeira tentativa de síntese (**1**).

V.2.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A análise dos espectros RMN de ^1H do contra íon (Figura 24) e do composto proveniente da primeira tentativa de síntese (**1**) (Figura 25) permitiu evidenciar a presença apenas do contra íon nesse composto, pois seus espectros estão idênticos. A não coordenação do HPz é confirmada pela ausência de sinais esperados nas regiões $\delta 8,40\text{-}7,50$, $\delta 7,30\text{-}7,00$ e $\delta 6,60\text{-}5,80$ para esse ligante (MALECKI, 2004).

O multipletto encontrado na região $\delta 7,40\text{-}7,34$ e os tripletos encontrados nas regiões $\delta 6,98\text{-}6,93$ e $\delta 6,84\text{-}6,78$ (Figura 24 e Figura 25) podem ser atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios H-4, H-3 e H-2 presentes nos anéis aromáticos do contra íon.

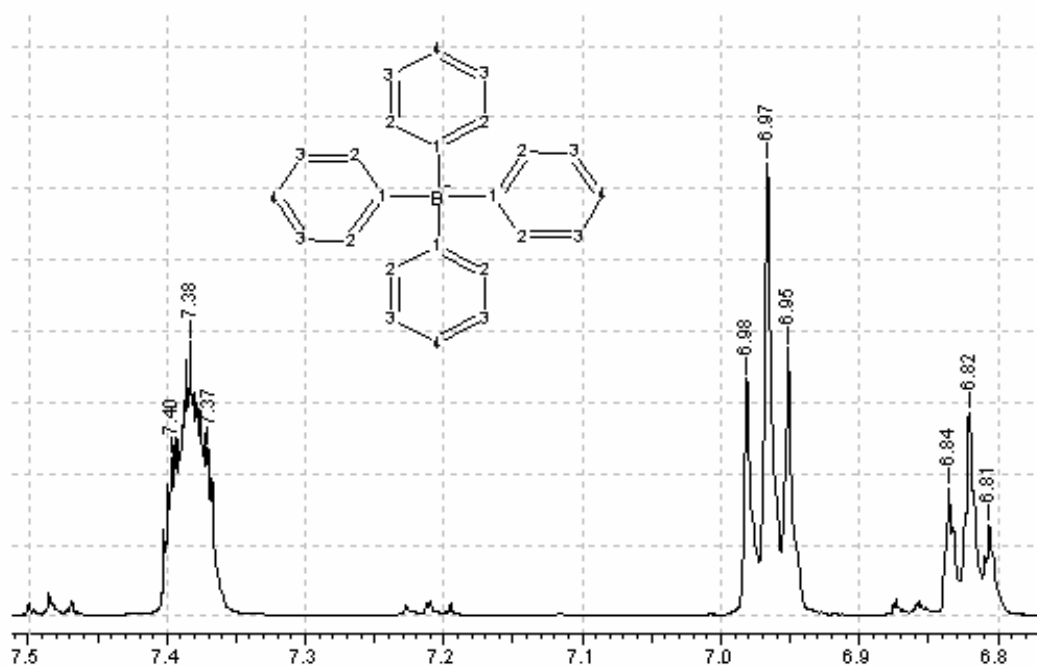


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H do contra-íon NaBPh_4 em CD_3COCD_3 , 500 MHz.

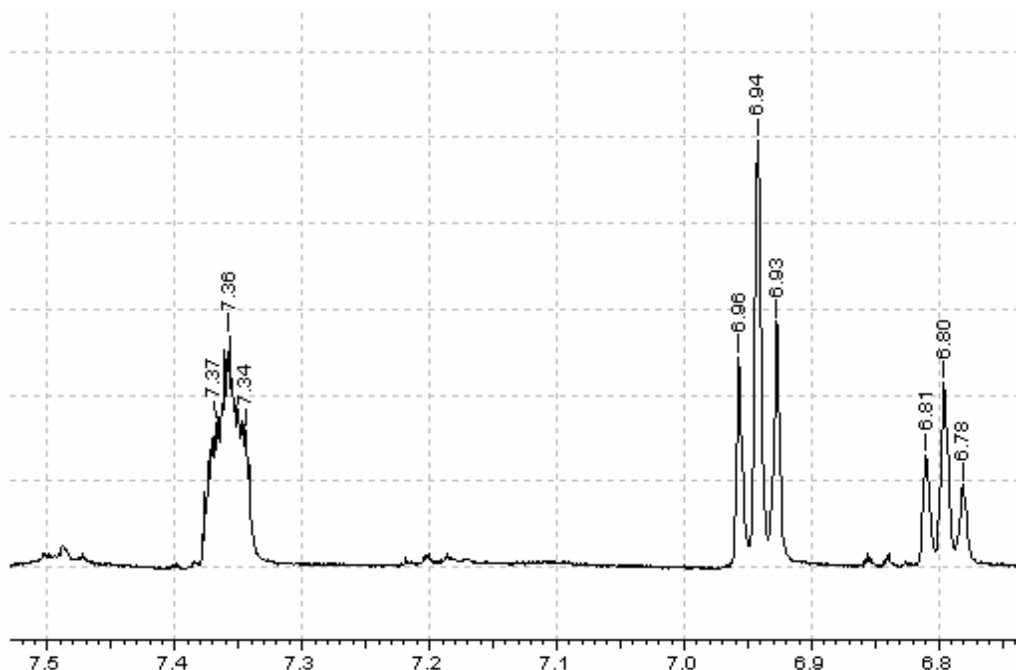


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H do composto proveniente da primeira tentativa de síntese (**1**) em CD_3COCD_3 , 500 MHz.

Após análise dos dados obtidos nos espectros no IV e nos espectros de RMN de ^1H , pode-se concluir que não houve a formação do composto esperado, pois não ocorreu a coordenação do pirazol.

V.2.2 TENTATIVAS 2a, 2b e 2c

V.2.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A análise do espectro no IV do composto $[\{\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2\}_2]$ (**2a**) (Figura 26) permitiu evidenciar a coordenação do cod através da presença das bandas referente às absorções de estiramento ν_{CH} , ν_{CH_2} e $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ em 2947, 2912-2837 e 1618 cm^{-1} , respectivamente e absorções de deformação no plano β_{CH_2} e fora do plano γ_{CH_2} e γ_{CH} em 1470, 1169 e 692 cm^{-1} , respectivamente.

Analisando-se o espectro no IV de **2b** (Figura 26) (preparado pela reação entre o composto **2a** e acetonitrila), pode-se constatar que o cod permaneceu coordenado pela presença das bandas em 2989 (ν_{CH}); 2964-2858 (ν_{CH_2}); 1612 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1452 (β_{CH_2}); 1098 (γ_{CH_2}) e 781 (γ_{CH}). As bandas de baixa intensidade referentes à coordenação da acetonitrila encontram-se em 2338 e 2307 (ν_{CN}) e 1421

e 1379 (δ_{CH_3}). Segundo Albers (ALBERS, 1989), a reação entre o composto $[\{\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2\}_2]$ e acetonitrila, sob refluxo, resultaria na formação do composto $[\text{RuCl}_2(\text{acn})_4]$, a menos que mais cod fosse adicionado. No entanto, essa tentativa de síntese foi realizada sem sucesso, pois o cod permaneceu coordenado no composto **2b**.

No espectro no IV de **2c** (preparado pela reação entre **2b** e pirazol), mostrado na Figura 26, foi possível encontrar bandas referentes à coordenação do pirazol neutro em 3252 (ν_{NH}); 3121 (ν_{CH}) e 1520 ($\phi_{\text{Respiração do anel}}$). Foi possível constatar, também, que o cod permaneceu coordenado pela presença das bandas em 2957-2853 (ν_{CH_2}); 1645 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) e 1466 (β_{CH_2}), 1126 (γ_{CH_2}) e 768 cm^{-1} (γ_{CH}).

As demais frequências vibracionais presentes nos espectros no IV dos compostos **2a-c** foram atribuídas e encontram-se listadas na Tabela 4.

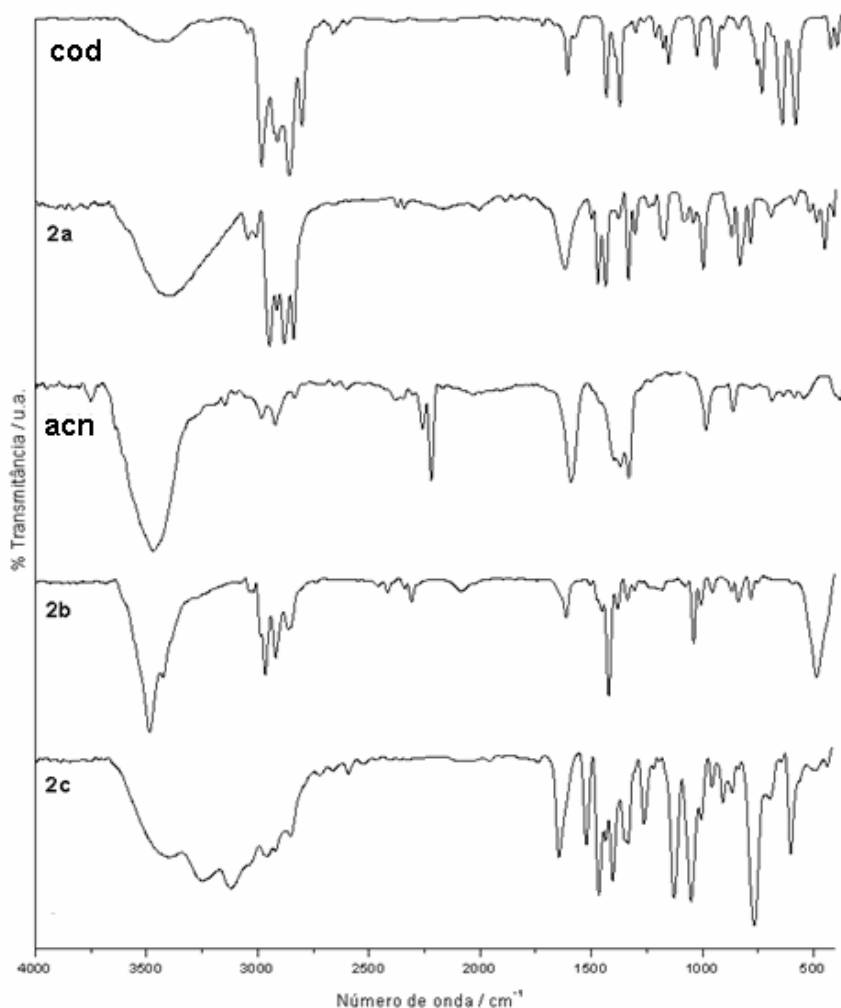


Figura 26. Espectros vibracionais na região do IV dos ligantes 1,5-ciclooctadieno (cod), acetonitrila (acn) e dos compostos **2a-c**.

Tabela 4. Frequências vibracionais no IV referentes aos compostos **2a-c**

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)		
	2a	2b	2c
v(NH)	-	-	3252 F
v _s (CH)	2947 MF	2989 m	3121 F
v _{as} (CH ₂)	2912 MF	2964 F	2957 F
v _s (CH ₂)	2881 MF, 2837 MF	2920 F, 2858 m	2920 F, 2853 F
v(CN)	-	2338 mf, 2307 mf	-
v(C=C)	1618 F	1612 m	1645 F
φ	-	-	1520 m
β(CH ₂)	1470 F, 1435 F	1452 f, 1421 MF	1466 F, 1435 m
δ _{as} (CH ₃)	-	1421 MF	-
v(anel)+β(NH)+ β(CH)	-	-	1466 F, 1337 m, 1263 m, 1126 F
v(anel)+β(anel)+ β(NH)	-	-	1404 F
δ _s (CH ₃)	-	1380 f	-
γ _{as} (CH ₂)	1169 m	1098 m	1126 F
β(CH)	-	-	1049 MF
γ _s (CH)	995 F	955 f	957 f
γ(CH)+ γ(NH)	-	-	868 f, 768 MF, 700 f
δ _{as} (CH ₂)	831 F	839 f	837 mf
γ _{as} (CH)	783 F, 692 f	781 f	768 MF
γ(anel)+ γ(NH)	-	-	602 m

MF: muito forte; F: forte; m: média; f: fraca; mf: muito fraca.

v: estiramento; δ: deformação angular no plano; γ: deformação fora do plano; β: deformação no plano; φ: Respiração do Anel

V.2.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

➤ Composto 2c:

A análise do espectro RMN de ¹H de **2c** (Figura 27) permitiu evidenciar a coordenação do pirazol, pois seus sinais estão levemente deslocados em relação aos do ligante livre. Observou-se, também, a presença do cod coordenado, conforme constatado anteriormente através da análise dos dados de IV. De qualquer modo, pode-se perceber a presença de uma quantidade muito grande de sinais no espectro desse composto, o que dificultou sobremaneira a realização de uma análise mais criteriosa. A presença de pelo menos 9 sinais na região dos hidrogênios do anel pirazólico, nos leva a concluir que existe a possibilidade de termos pelo menos 3 isômeros em solução, sendo que um deles é encontrado em menor quantidade.

Os sinais encontrados nos intervalos δ8,40-8,00; δ7,72-7,42 e δ6,58-6,14 (região A) podem ser atribuídos aos hidrogênios H-3, H-5 e H-4, respectivamente, do

anel pirazólico dos diferentes isômeros. Verificou-se, também, a presença de sinais em δ 14,24 e δ 12,73 referentes ao hidrogênio H-1 do anel pirazólico. Os multipletos encontrados nos intervalos δ 5,16-5,12; δ 4,57-4,55 e δ 4,33-4,29 (região B) podem ser atribuídos aos hidrogênios CH das duplas ligações presentes no ligante cod e os sinais encontrados nas regiões δ 3,93-3,89 e δ 2,90-1,80 (região C) podem ser atribuídos aos hidrogênios metilênicos presentes no ligante cod dos diferentes isômeros. Os sinais referentes ao ligante cod foram atribuídos mediante comparação com complexos de rutênio contendo este ligante (JOHNSON, 1977).

Pelo fato do composto **2c** não estar totalmente puro, ele não foi enviado para análise elementar e, portanto até o presente momento não foi possível propor uma fórmula para o mesmo. No entanto, sabe-se que estão presentes na esfera de coordenação desse composto, os ligantes HPz e cod, além do íon cloreto.

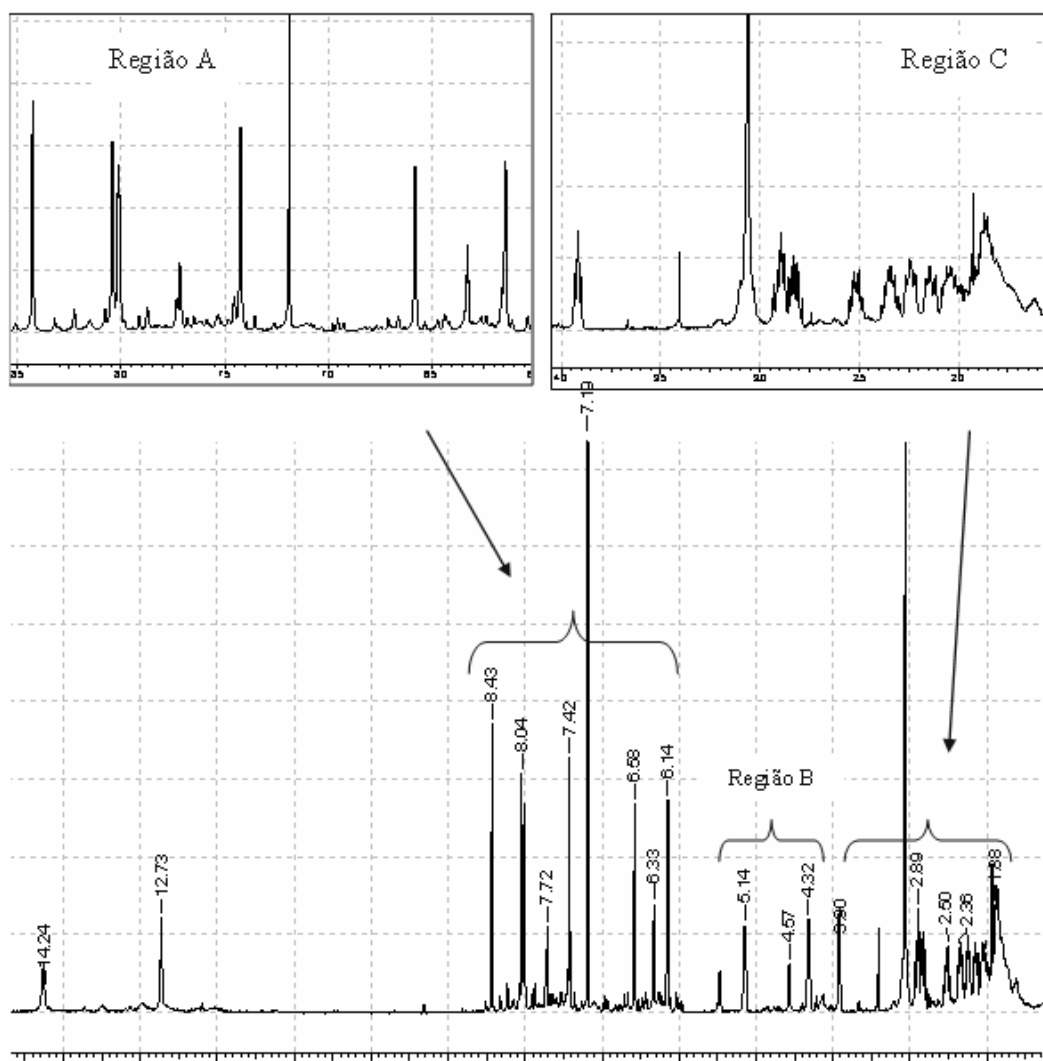


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H do composto **2c** em CDCl_3 , 500 MHz.

V.2.3 Composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (A1) e Complexos de Fórmula Geral $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{L})_2]$ {L = HPz (A2), HdmPz (A3), HldmPz (A4)}

V.2.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

O composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (A1) foi sintetizado com o intuito de obter um precursor de rutênio que fosse mais reativo do que o sal $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ frente à classe de ligantes pirazólicos monodentados investigados nesse trabalho.

A análise do espectro no IV (ver a seguir, Figura 29) do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (A1) permitiu evidenciar a coordenação do ligante dimetilsulfóxido através da presença de suas bandas características em 3001 e 2918 (ν_{CH_3}); 1119 e 1020 (ν_{SO}) – coordenado pelo átomo de S; 920 (ν_{SO}) – coordenado pelo átomo de O; 714 e 677 ($\nu_{\text{C-S}}$); 478 ($\nu_{\text{Ru-O}}$) e 426 cm^{-1} (δ_{CSO}) (NAKAMOTO, 1969; SEDDON, 1984). A estrutura sugerida para esse composto envolve três moléculas de DMSO coordenadas ao rutênio através dos átomos de enxofre (S-DMSO), ocupando posições adjacentes na face triangular de um octaedro. Duas delas estão em posições opostas às dos ligantes cloro, que exibem configuração *cis*, e o sexto sítio do octaedro é preenchido por uma molécula de DMSO coordenada via oxigênio (O-DMSO), a qual encontra-se em *trans* ao terceiro átomo de enxofre (SILVA, 1993), conforme ilustrado na Figura 28.

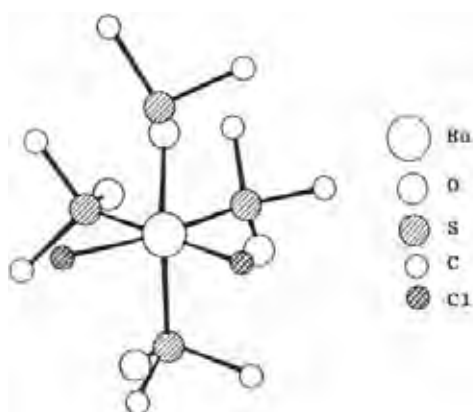


Figura 28. Estrutura molecular do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (SEDDON, 1984).

A análise do espectro no IV do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HPz})_2]$ (A2) (Figura 29) permitiu evidenciar a coordenação do pirazol neutro através da presença de suas bandas características em 3320-3285 (ν_{NH}); 3121 (ν_{CH}); 1514 ($\nu_{\text{C=C}}$) e 771 cm^{-1} (γ_{CH}). Foi possível, ainda, constatar que o DMSO permaneceu coordenado pela

presença das bandas em 3012 e 2922 (ν_{CH_3}); 1092 e 1047 (ν_{SO}) – coordenado pelo átomo de S; 721 e 687 ($\nu_{\text{C-S}}$) e 428 cm^{-1} (δ_{CSO}). Pode-se concluir que o dimetilsulfóxido encontra-se coordenado apenas via átomo de enxofre, pois as bandas referentes aos modos vibracionais ν_{SO} (coordenado pelo átomo de O) e ν_{RuO} não são observadas nesse caso. As demais frequências vibracionais do composto **A2** foram atribuídas e encontram-se listadas na Tabela 5.

As mesmas considerações feitas para o composto **A2** também são válidas para os compostos $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**A3**) e $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HldmPz})_2]$ (**A4**). Para **A3**, as bandas características da coordenação do ligante HdmPz de forma neutra monodentada são as seguintes: 3287 (ν_{NH}); 3132 (ν_{CH}); 3007 e 2924 (ν_{asCH_3} e ν_{sCH_3}); 1572 ($\nu_{\text{C=C}}$) e 800 cm^{-1} (γ_{CH}). Para **A4**, as bandas características de coordenação do ligante HldmPz de forma monodentada são as seguintes: 3271 (ν_{NH}); 3009 e 2920 (ν_{asCH_3} e ν_{sCH_3}) e 1555 ($\nu_{\text{C=C}}$). As demais frequências vibracionais presentes nos espectros no IV dos compostos **A3** e **A4** foram atribuídas e encontram-se listadas na Tabela 5.

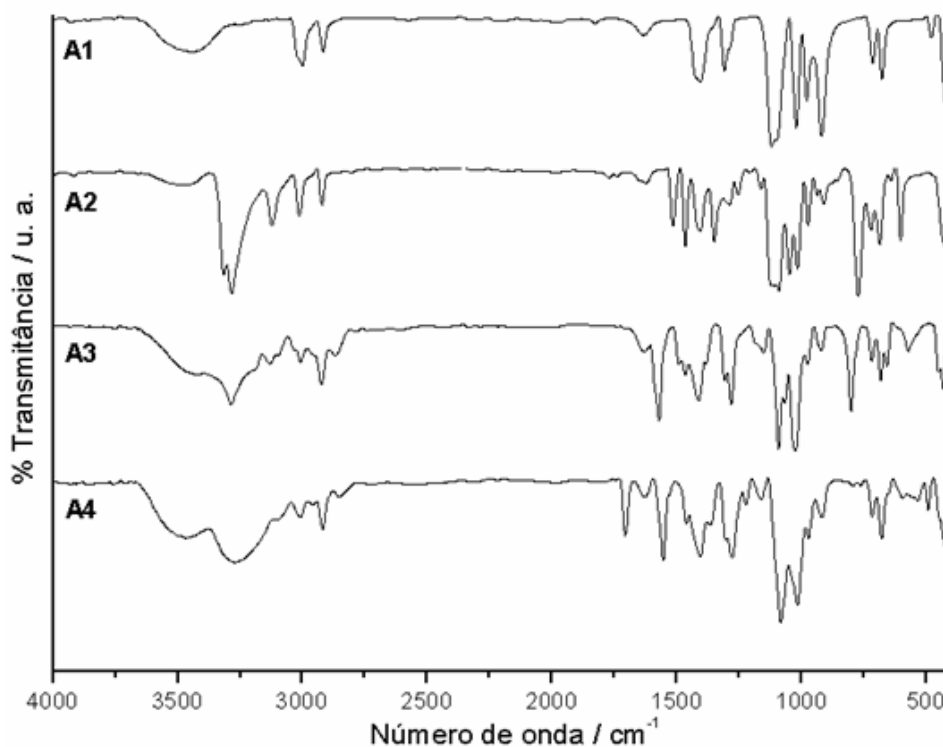


Figura 29. Espectros vibracionais na região do IV do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (**A1**) e dos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{L})_2]$ {L = HPz (**A2**), HdmPz (**A3**), HldmPz (**A4**)}.

Tabela 5. Freqüências vibracionais no IV referentes ao composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (**A1**) e aos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{L})_2]$ {L = HPz (**A2**), HdmPz (**A3**), HidmPz (**A4**)}.

Atribuições	Número de onda (cm^{-1})			
	A1	A2	A3	A4
$\nu(\text{NH})$	-	3285 MF	3287 F	3271 F
$\nu(\text{CH})$	-	3121 m	3132 f	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3001 m	3012 m	3007 f	3009 f
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2918 m	2922 m	2924 m	2920 m
ϕ	-	1514 m	1572 F	1555 F
$\nu(\text{anel})+\beta(\text{NH})+\beta(\text{CH})$	-	1466 F, 1350 F	1466 m, 1283 F	1462 m, 1279 F
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1408 F	1407 F	1412 F	1406 F
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1308 F	1350 F	1308 m	1364 m
$\nu(\text{anel})+\beta(\text{anel})+\beta(\text{NH})$	-	1407 F	1412 F	1406 F
$\nu(\text{SO}) - \text{S coordenado}$	1119 MF, 1020 MF	1092 MF, 1047 MF	1091 MF, 1026 MF	1082MF, 1015 MF
$\nu(\text{SO}) - \text{O coordenado}$	920 MF	-	-	-
$\gamma(\text{CH}_3)$	977 MF	1016 F	973 f	970 f
$\beta(\text{anel})$	-	912 m	920 f	918 f
$\gamma(\text{CH})+\gamma(\text{NH})$	-	771 MF	800 F	-
$\nu_{\text{as}}(\text{C-S})$	714 m	721 F	719 m	717 m
$\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$	677 F	687 F	683 m	679 F
$\gamma(\text{anel})+\gamma(\text{NH})$	-	604 F	573 f	-
$\nu(\text{Ru-O})$	478 f	-	-	-
$\delta_{\text{s}}(\text{CSO})$	426 F	428 F	432 F	428F

MF: muito forte; F: forte; m: média; f: fraca.

ν : estiramento; δ : deformação angular no plano; γ : deformação fora do plano; β : deformação no plano; ϕ : Respiração do Anel; S – coordenado: coordenado pelo átomo de enxofre e O – coordenado: coordenado pelo átomo de oxigênio.

V.2.3.2 Espectroscopia Eletrônica no UV-vis

Na Figura 30 é apresentado um diagrama qualitativo de níveis de energia de orbitais moleculares, característico de compostos de coordenação octaédricos, e os principais tipos de transições eletrônicas que podem ocorrer.

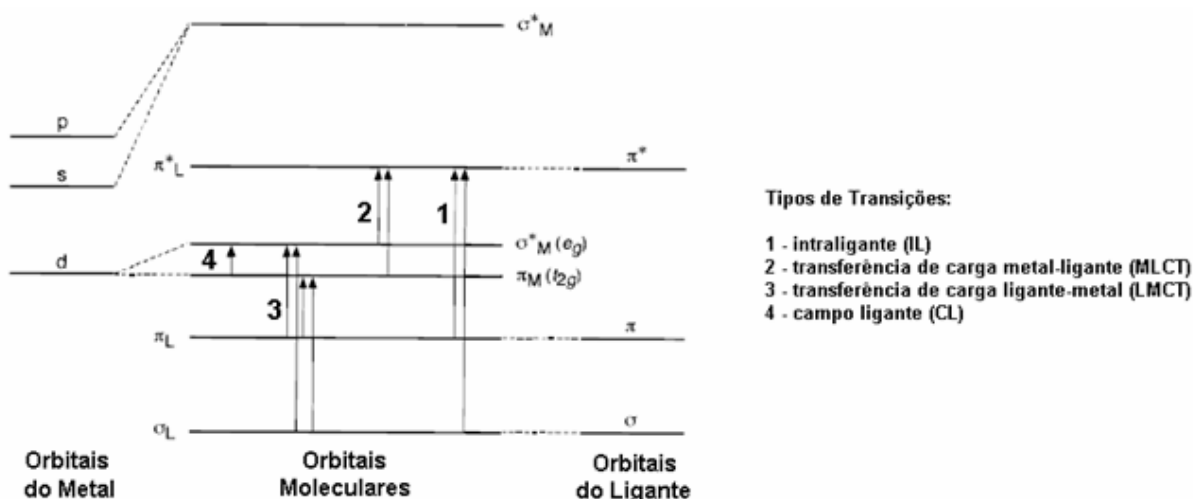


Figura 30. Diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares e transições eletrônicas para compostos de coordenação octaédricos (BALZANI, 1996).

Os espectros de reflectância difusa obtidos na região do UV-Vis para os compostos **A2-A4** estão apresentados na Figura 31.

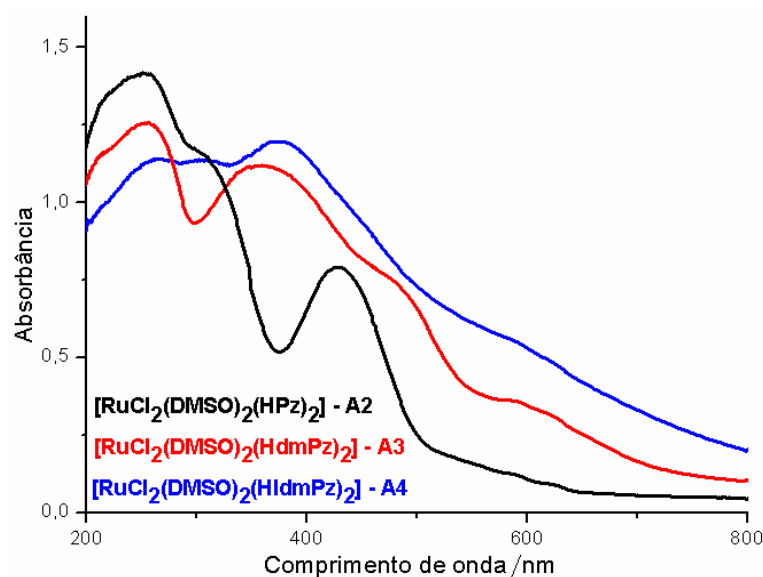


Figura 31. Espectros eletrônicos de reflectância difusa dos compostos **A2-A4**.

No espectro eletrônico do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HPz})_2]$ (**A2**), observa-se uma banda larga, pouca intensa, na região de energia mais baixa (~ 510 nm) do espectro, atribuída a uma transição de campo ligante. Outra transição eletrônica também com caráter $d-d$ é observada em 427 nm. A banda em 304 nm pode ser atribuída a transições de transferência de carga do tipo MLCT $d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi^*_{\text{HPz}}$, enquanto que a banda mais intensa, observada em 251 nm pode ser de origem LMCT ($\sigma_{\text{Cl}} \rightarrow d_{\text{Ru}}$) (SILVA, 1998; MALECKI, 2004). O perfil observado para o espectro

eletrônico do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**A3**) é similar àquele apresentado pelo composto **A2** (ver Figura 31 e Tabela 6). No entanto, com exceção da banda $\sigma_{\text{Cl} \rightarrow \text{d}_{\text{Ru}}}$ em 254 nm, foi observado um deslocamento para energias menores (*red-shift*) nas absorções do composto **A3**. Esse fato deve estar associado a maior basicidade do ligante 3,5-dimetilpirazol ($\text{pK}_a = 4,12$), quando comparada com a do pirazol ($\text{pK}_a = 2,52$), desestabilizando o nível HOMO ($t_{2g\text{Ru}}$) do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**A3**). O espectro eletrônico do composto **A4** também apresenta características similares aos demais, com destaque para a banda CL de maior intensidade, $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$, que deslocou-se para energia mais alta (373 nm) no complexo contendo o ligante mais ácido, 4-iodo-3,5-dimetilpirazol (HIdmPz).

Tabela 6. Dados e atribuições das bandas observadas nos espectros de reflectância difusa dos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{L})_2]$ {L = HPz (**A2**), HdmPz (**A3**), HidmPz (**A4**)}.

Atribuições	Comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$ em nm)		
	A2	A3	A4
LMCT ($\sigma_{\text{Cl} \rightarrow \text{d}_{\text{Ru}}}$)	251	254	259
MLCT $\text{d}_{\text{Ru}} \rightarrow \pi^*_{\text{HPz}}$	304	358	302
Transição de CL	427	481	373
Transição de CL	510	593	-

V.2.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

➤ Composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HPz})_2]$ (**A2**):

A análise do espectro RMN de ^1H de **A2** (Figura 32) permitiu evidenciar a coordenação do pirazol, pois seus picos estão levemente deslocados em relação aos do ligante livre. Os picos foram devidamente atribuídos e encontram-se listados na Tabela 7. Os sinais em $\delta 7,91$ (1H, s); $\delta 6,31$ (1H, *dd*, 2,0Hz) e $\delta 7,55$ (1H, s) foram atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios H-3, H-4 e H-5 do anel pirazólico. Verificou-se também a presença de um sinal em $\delta 12,59$ (1H, s) referente ao H-1 do anel pirazólico. O sinal em $\delta 3,14$ (6H, s) foi atribuído aos grupamentos metila presentes no ligante DMSO.

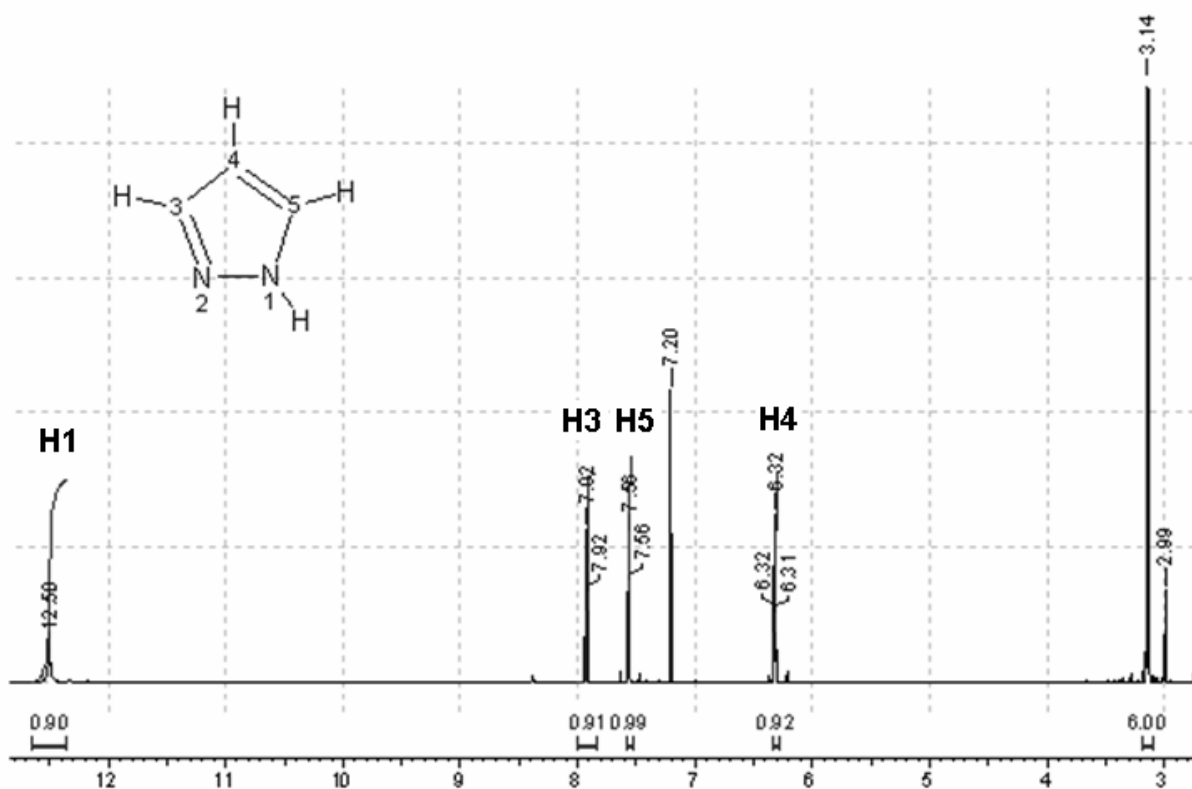


Figura 32. Espectro de RMN de ¹H do composto [RuCl₂(DMSO)₂(HPz)₂] (**A2**), em CDCl₃, 500 MHz e a estrutura do ligante HPz contendo a numeração de seus hidrogênios.

Tabela 7. Dados de RMN de ¹H (ppm, CDCl₃, 500MHz) do composto [RuCl₂(DMSO)₂(HPz)₂] (**A2**).

Posição	¹ H
1	12,59 (1H, s)
2	-
3	7,91 (1H, s)
4	6,31 (1H, <i>dd</i> , 2,0Hz)
5	7,55 (1H, s)
CH ₃ (DMSO)	3,14 (6H, s)

Multiplicidade: s = singlet; *dd* = dubleto.

Proposição Estrutural para A2:

Com base nos resultados analíticos e espectroscópicos já apresentados e discutidos, propõe-se para este composto, uma estrutura octaédrica, ilustrada na Figura 33, na qual os ligantes pirazóis adotam uma conformação *trans*. Segundo Silva (SILVA, 1993), complexos desta classe podem apresentar 5 isômeros geométricos, dos quais a espécie *cis*-Cl₂, *cis*-(DMSO)₂ e *trans*-(HPz)₂ (Figura 33) é a mais estável do ponto de vista das interações cooperativas Cl → Ru → DMSO no complexo.

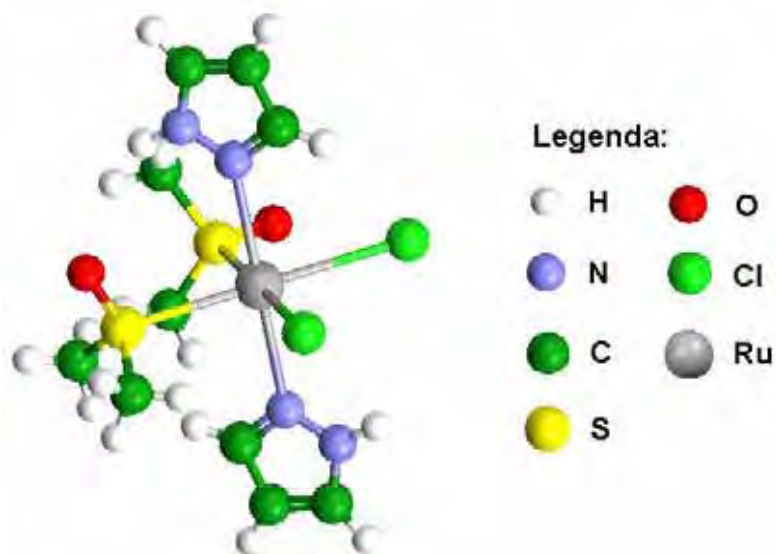


Figura 33. Proposta estrutural para o composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HPz})_2]$ (**A2**).

➤ **Composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**A3**)**

A análise do espectro RMN de ^1H de **A3** (Figura 34) permitiu evidenciar a presença de isômeros em solução. No caso do isômero A (ver a seguir, Figura 36), seria possível encontrar dois sinais diferentes para os hidrogênios do DMSO pelo fato deles se encontrarem em ambientes químicos diferentes. Os grupamentos metílicos de um dos DMSO que está sobre a influência dos efeitos diamagnéticos do anel pirazólico encontram-se mais protegidos (3,41 ppm) quando comparado com o outro DMSO (3,76 ppm), em que isso não ocorre. No caso do isômero B, observa-se que todos os hidrogênios do DMSO estão sobre a influência de anéis pirazólicos, encontrando-se assim apenas um sinal para os grupamentos metílicos do DMSO (3,51 ppm).

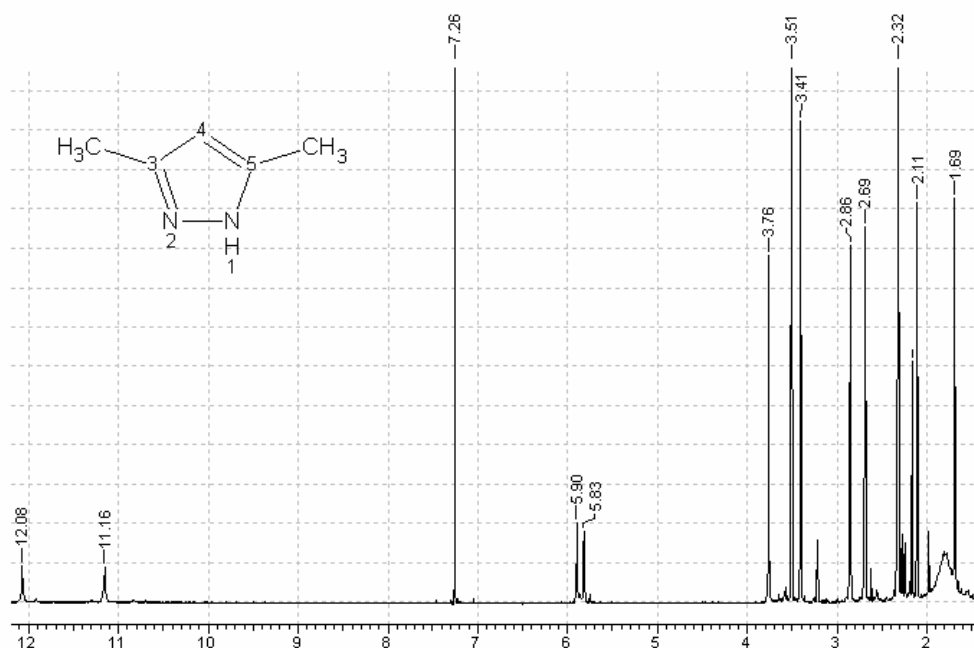


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**A3**), em CDCl_3 , 500 MHz e a estrutura do ligante HdmPz contendo a numeração de seus hidrogênios.

Todos os sinais presentes no espectro de ressonância de hidrogênio do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**A3**) foram atribuídos e encontram-se listados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados de RMN de ^1H (ppm, CDCl_3 , 500MHz) do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**A3**).

Posição	^1H	
	Isômero A	Isômero B
1	11,16 (1H, s)	12,08 (1H, s)
2	-	-
CH_3 (C3 – HdmPz)	2,69 (3H, s)	2,86 (3H, s)
4	5,83 (1H, s)	5,90 (1H, s)
CH_3 (C5 – HdmPz)	1,69 (3H, s)	2,11 (3H, s)
CH_3 (DMSO)	3,76 (3H, s)	3,51 (6H, s)
CH_3 (DMSO)	3,41 (3H, s)	-

Multiplicidade: s = singlete.

➤ Composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HldmPz})_2]$ (**A4**)

A análise do espectro RMN de ^1H de **A4** (Figura 35) também mostra a presença de isômeros em solução. As mesmas considerações feitas para o composto **A3** com relação aos hidrogênios do DMSO são válidas para o composto **A4**. O sinal referente ao hidrogênio N-H não foi observado no espectro de RMN de ^1H , neste caso.

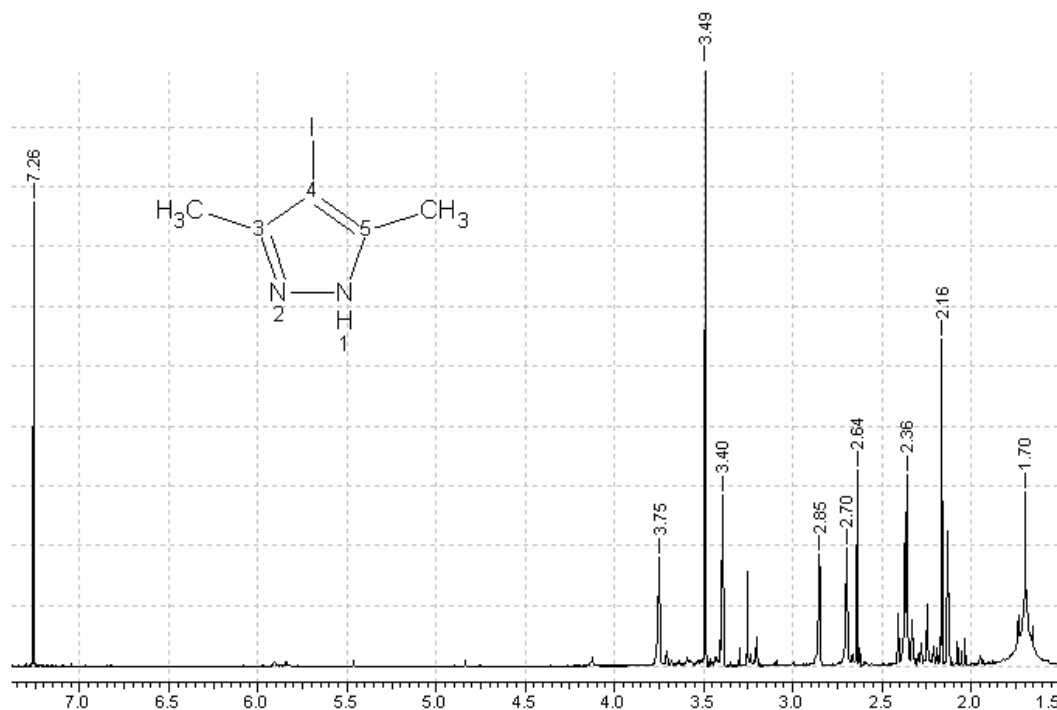


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HIdmPz})_2]$ (**A4**), em CDCl_3 , 500 MHz e a estrutura do ligante HIdmPz contendo a numeração de seus hidrogênios.

Todos os sinais presentes no espectro de ressonância de hidrogênio do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HIdmPz})_2]$ (**A4**) foram atribuídos e encontram-se listados na Tabela 9.

Tabela 9. Dados de RMN de ^1H (ppm, CDCl_3 , 500MHz) do composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HIdmPz})_2]$ (**A4**).

Posição	^1H	
	Isômero A	Isômero B
1	-	-
2	-	-
CH_3 (C3 – HIdmPz)	2,70 (3H, s)	2,85 (3H, s)
4	-	-
CH_3 (C5 – HIdmPz)	1,70 (3H, s)	2,16 (3H, s)
CH_3 (DMSO)	3,75 (3H, s)	3,49 (6H, s)
CH_3 (DMSO)	3,40 (3H, s)	-

Multiplicidade: s = singleto.

Proposição Estrutural para A3 e A4:

A Figura 36 apresenta as fórmulas estruturais propostas neste trabalho para os isômeros A e B dos compostos isoestruturais **A3** e **A4**.

Admite-se que o isômero A seja uma espécie do tipo *cis*- Cl_2 , *cis*- $(\text{DMSO})_2$, *cis*- $(\text{L})_2$, e que o isômero B seja uma espécie do tipo *cis*- Cl_2 , *cis*- $(\text{DMSO})_2$, *trans*- $(\text{L})_2$,

sendo L = HdmPz (**A3**) e HldmPz (**A4**).

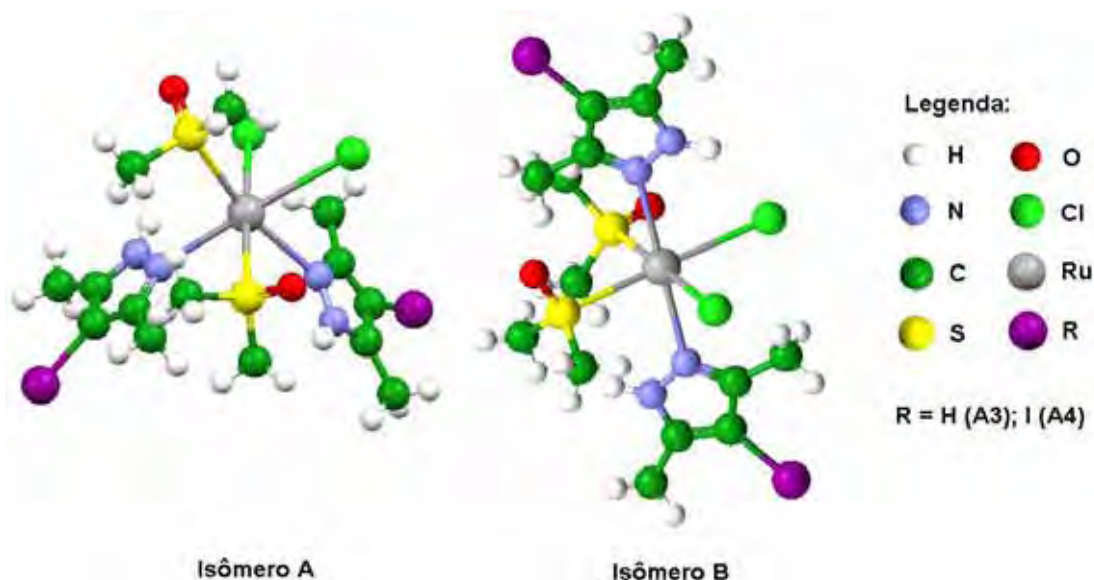


Figura 36. Proposta estrutural para os isômeros A e B dos compostos $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**A3**) e $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HldmPz})_2]$ (**A4**).

V.2.4 Complexos de Fórmula Geral $[\text{RuX}_2(\text{py-pzH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ {X = Cl (**B1**), NCS (**B2**)}

V.2.4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A análise do espectro no IV de $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B1**) (Figura 37) permitiu evidenciar a coordenação do ligante py-pzH neutro através da presença de suas bandas características em 3261 (ν_{NH} - pirazol), 3111-2941 (ν_{CH} - pirazol e piridina), 1612 ($\nu_{\text{C-C}}$ - piridina), 1514 e 1447 ($\nu_{\text{C-C}}$ - pirazol) e 775 cm^{-1} (γ_{CH} - piridina e pirazol).

A partir da análise desses dados, pode-se perceber que as bandas desse composto estão deslocadas para frequências mais altas em relação às bandas referentes ao ligante livre, indicando que houve coordenação do ligante ao rutênio. As demais frequências vibracionais presentes no espectro no IV do composto **B1** foram atribuídas e encontram-se listadas na Tabela 10.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi uma técnica bastante interessante para investigar a natureza das ligações presentes no composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B2**), pois forneceu informações importantes sobre o modo de coordenação do pseudohaletto tiocianato (NCS^-) nesse composto.

Em geral, as bandas de absorção no infravermelho, atribuídas aos modos vibracionais de estiramento assimétrico ν_{asCN} dos pseudohaletos, situam-se entre $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, uma região do espectro bastante limpa, onde na maioria dos casos, não aparecem bandas de outros ligantes (NAKAMOTO, 1969). Considera-se que a presença de uma única banda na região de $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ caracteriza apenas um modo de coordenação, enquanto que a presença de mais de uma banda pode indicar coordenação em ponte e terminal, sugerindo a formação de espécies polinucleares.

No caso do composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B2**), a análise do espectro no IV (Figura 37) permitiu evidenciar a coordenação terminal do íon tiocianato, devido ao aparecimento da banda ν_{asCN} em 2060 cm^{-1} . Esta absorção encontra-se em uma região espectral característica da coordenação terminal do pseudohaletos via átomo de nitrogênio (NAKAMOTO, 1969).

A banda observada na região de $3422\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de água nos dois compostos.

As demais freqüências vibracionais presentes no espectro no IV do composto **B2** foram atribuídas e encontram-se listadas na Tabela 10.

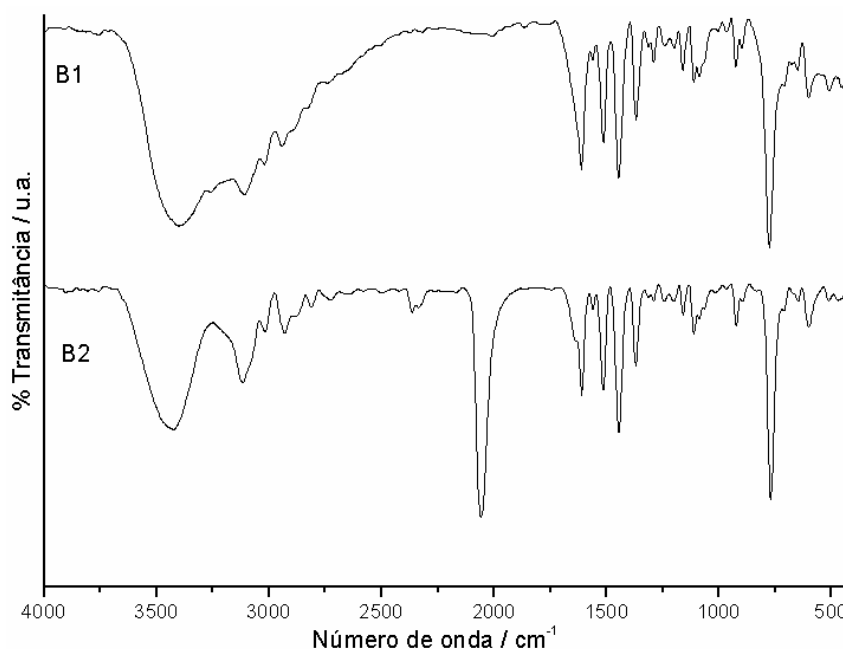


Figura 37. Espectros vibracionais na região do IV dos complexos de fórmula geral $[\text{RuX}_2(\text{py-pzH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ {X = Cl (**B1**), NCS (**B2**)}.

Tabela 10. Freqüências vibracionais no IV referentes aos complexos de fórmula geral $[\text{RuX}_2(\text{py-pzH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ {X = Cl (**B1**), NCS (**B2**)}.

Atribuições	Número de onda (cm^{-1})	
	B1	B2
$\nu(\text{NH})$	3261 MF	3225 m
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	3111 F	3120 m
$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	2941 F	2939 f
$\nu(\text{CN})$	-	2060 F
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{CN})$ piridina + $\nu(\text{C}-\text{C})$ entre os anéis	1612 F	1610 m
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{CN})$ pirazol + $\beta(\text{CH})$ piridina	1514 F, 1447 F	1512 m, 1447 m
$\nu(\text{CN})$ pirazol + $\beta(\text{CH})$ pirazol + ϕ	1369 m	1369 m
$\beta(\text{CH})$	1111 f, 1088 f	1111 f, 1088 f
$\gamma(\text{CH})$	775 MF	773 F
$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$ pirazol + $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$	602 f	598 f
$\beta(\text{C}-\text{C})$ entre os anéis	457 f	455 f

MF: muito forte; F: forte; m: média; f: fraca.

 ν : estiramento; δ : deformação angular no plano; γ : deformação fora do plano; β : deformação no plano; ϕ : Respiração do Anel

V.2.4.2 Espectroscopia Eletrônica no UV-Vis

Para auxiliar na interpretação dos espectros eletrônicos da série de complexos contendo a molécula py-pzH como ligante, foi obtido o espectro UV-Vis deste ligante (ver a seguir, Figura 39), em etanol. Trata-se de um espectro bastante simples, onde podem ser observadas duas bandas intensas, centradas em 248 e 281 nm, atribuídas a transições intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante 3-(2'-piridil)pirazol (py-pzH).

Segundo a literatura (BALZANI, 1996; NAZEERUDDIN, 2000), para compostos octaédricos de Ru(II), d^6 , contendo ligantes heterocíclicos aromáticos bidentados, como o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ocorre uma inversão entre os níveis eletrônicos π_{L}^* e σ_{M}^* (e_{gRu}), posto que para esses sistemas, acredita-se que a energia do orbital π_{L}^* seja menor do que a energia do orbital σ_{M}^* . Portanto, os estados excitados de menor energia para essa classe de compostos devem ser do tipo MLCT, e não possuir origem $d-d$, como esperado.

Na Figura 38 é apresentado um diagrama de orbitais moleculares para compostos octaédricos de Ru(II) contendo ligantes polipiridínicos, para os quais é proposta uma inversão dos níveis de energia σ_{Ru}^* e π_{L}^* . Os principais tipos de transições eletrônicas que podem ocorrer nesse caso também estão representados na Figura 38

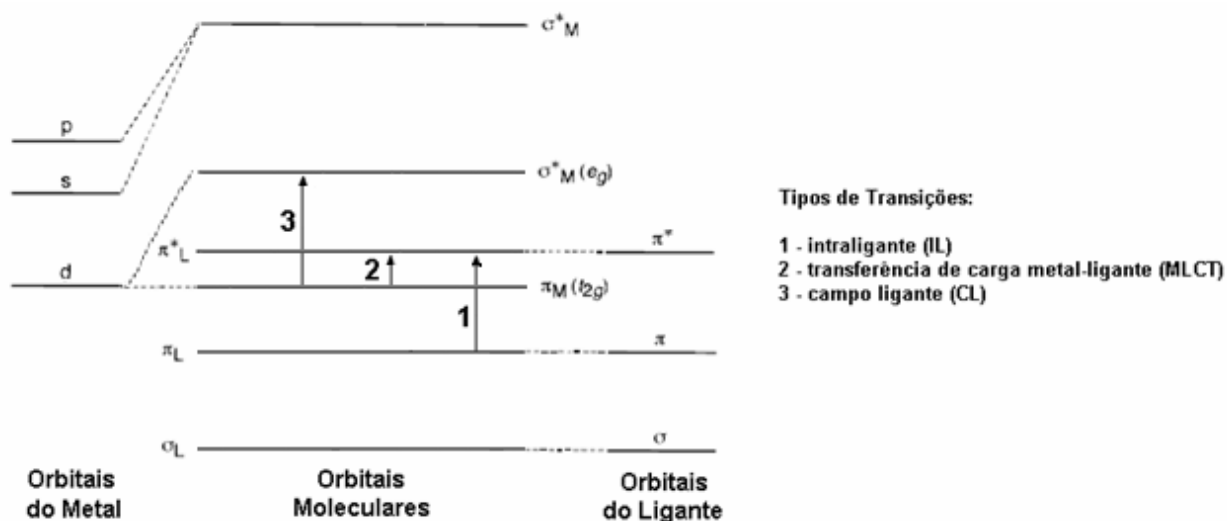


Figura 38. Diagrama de orbitais moleculares e transições eletrônicas para compostos de coordenação octaédricos de Ru(II) com inversão dos níveis de energia σ^*_{Ru} e π^*_L .

Sendo assim, as bandas observadas na região do visível (~ 420 nm) nos espectros eletrônicos dos compostos **B1** e **B2** (Figura 39) estão associadas a transições de transferência de carga MLCT do tipo $d\pi_M \rightarrow \pi^*_L$. Por serem de baixa intensidade, essas transições devem ser proibidas por paridade, uma vez que ambos orbitais d e π^* são de simetria *g* (*gerade*). Nesses espectros, são observadas, ainda, duas bandas intensas próximas a 238 e 282 nm, atribuídas à transições intraligante (IL) do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante py-pzH. A presença de um ombro em cerca de 300 nm pode estar associada a uma transição de campo ligante (CL).

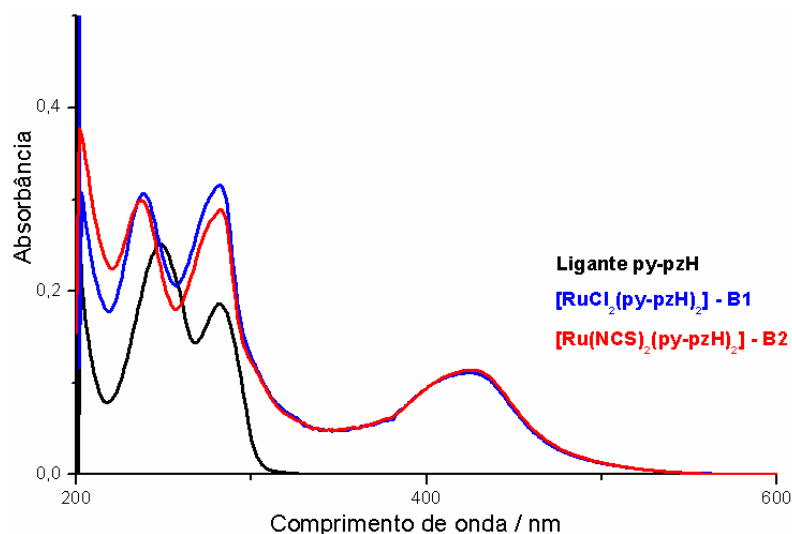


Figura 39. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis do ligante py-pzH e dos compostos **B1** e **B2**, em etanol.

As bandas presente nos espectros eletrônicos do ligante py-pzH e dos compostos **B1** e **B2** foram atribuídas e encontram-se listadas na Tabela 11.

Tabela 11. Dados e atribuições das bandas observadas nos espectros UV-Vis do ligante py-pzH e dos complexos de fórmula geral $[\text{RuX}_2(\text{py-pzH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ {X = Cl (**B1**), NCS (**B2**)}.

Atribuições	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$		
	py-pzH	B1	B2
IL do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$	248	239 (3,08)	237 (3,01)
IL do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$	281	282 (3,17)	282 (2,90)
Transição de CL	-	299 (1,38)	302 (1,21)
MLCT do tipo $d\pi \rightarrow \pi^*_L$	-	422 (1,08)	425 (1,16)

Convém destacar que o fato da banda MLCT desses compostos (~ 420 nm) ocorrer em energia mais alta do que a observada para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (455 nm) indica o caráter π -receptor mais fraco do ligante piridil-pirazol, quando comparado com a 2,2'-bipiridina. Como resultado desse *blue-shift* da MLCT, **B1** e **B2** são amarelos, enquanto que o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ apresenta a cor vermelha.

V.2.4.3 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão dos compostos **B1** e **B2**, obtidos a temperatura ambiente, no estado sólido, estão representados na Figura 40. Como já verificado na espectroscopia eletrônica de absorção, os espectros de luminescência desses dois compostos guardam muitas semelhanças entre si. Excitações na transição MLCT de menor energia ($\lambda_{\text{exc.}} = 477 \text{ nm}$) produzem uma emissão em 520 nm, com um ombro bem definido em 560 nm. Sugere-se que essas bandas de emissão sejam atribuídas ao estado excitado $^3\text{MLCT}$ dos complexos.

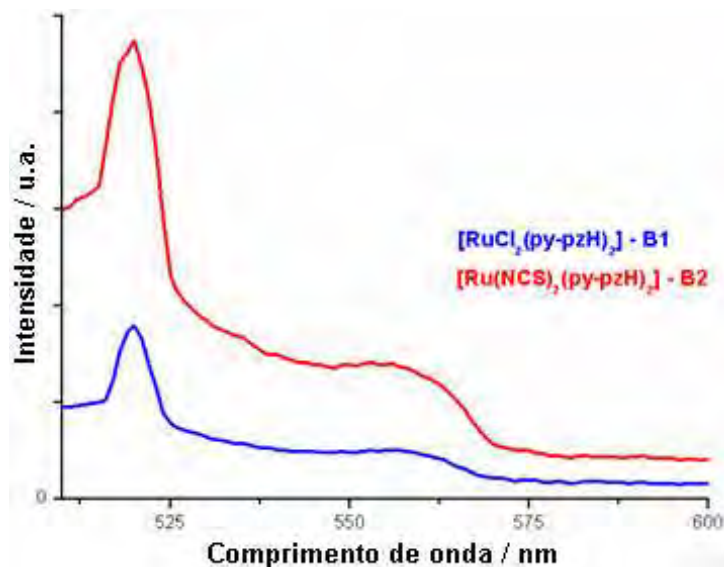


Figura 40. Espectros de emissão dos compostos **B1** e **B2** ($\lambda_{exc.} = 477$ nm).

Os espectros de excitação obtidos para os compostos **B1** e **B2** estão ilustrados na Figura 41. A faixa espectral de excitação compreende uma banda mais intensa, estruturada, centrada em 477 nm, e uma excitação de baixa intensidade cujo máximo localiza-se próximo a 430 nm. Portanto, além do nível eletrônico de transferência de carga associado com a absorção em 422 e 425 nm para **B1** e **B2**, respectivamente, os espectros de excitação possibilitaram a identificação de um outro estado excitado MLCT (477 nm), populado apenas no processo de excitação eletrônica.

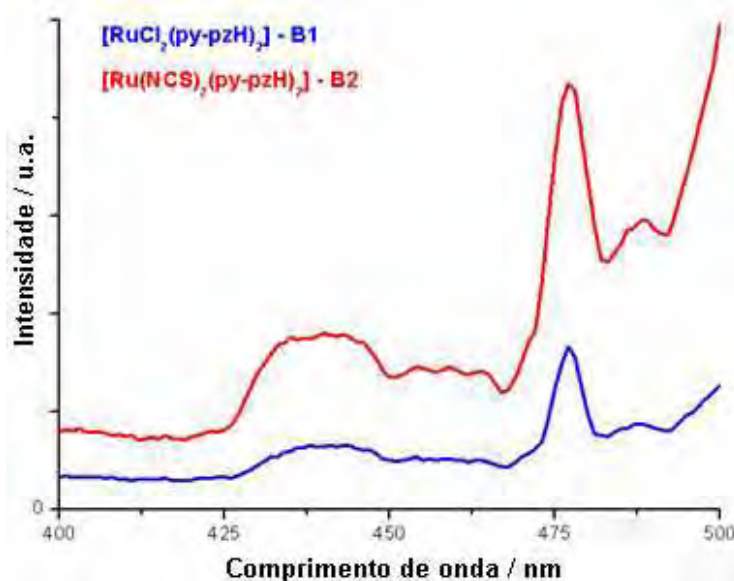


Figura 41. Espectros de excitação dos compostos **B1** e **B2** ($\lambda_{em.} = 520$ nm).

Convém destacar que a fraca intensidade da luminescência observada parece ser característica dessa classe de compostos, uma vez que sistemas análogos, via de regra, só exibem estados emissivos a temperatura de 77 K (FUNG, 2003) ou no estado sólido, como no complexo $[\text{Ru}(\text{bppz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (bppz = 3-tert-butil-5-piridilpirazolato) (TUNG, 2006). A literatura tem relatado que esse fato deve estar associado à baixa conjugação- π do ligante piridil-pirazol (frente ao isoquinolil-pirazol, por exemplo), que causa não somente uma grande deformação estrutural entre os estados fundamental e excitado, como também aumenta, possivelmente, a população térmica dos estados excitados $d-d$, que dominam os processos de desativação não radiativos.

V.2.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

➤ **Composto $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2]$ (B1):**

A análise do espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (Figura 42) permitiu evidenciar a coordenação do ligante py-pzH, pois os sinais observados estão ligeiramente deslocados em relação aos do ligante livre, indicando que houve coordenação do ligante ao rutênio. Os dados de ressonância foram devidamente atribuídos e encontram-se listados na Tabela 12.

Os sinais em $\delta 7,65$ (1H, *d*, 2,0Hz) e $\delta 6,80$ (1H, *d*, 2,0Hz) foram atribuídos respectivamente aos hidrogênios H-5 e H-4 do anel pirazólico. Observa-se um acoplamento entre os hidrogênios H-4 e H-5 com uma constante de 2,0Hz. Os sinais em $\delta 8,60$ (1H, *d*, 5,0Hz) e $\delta 7,23$ (1H, *t*, 6,7Hz) foram atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios H-6' e H-5' do anel piridínico. Verificou-se também a presença de sinais em $\delta 7,77-7,69$ (2H, *m*) referente aos hidrogênios H-4' e H-3' do anel piridínico.

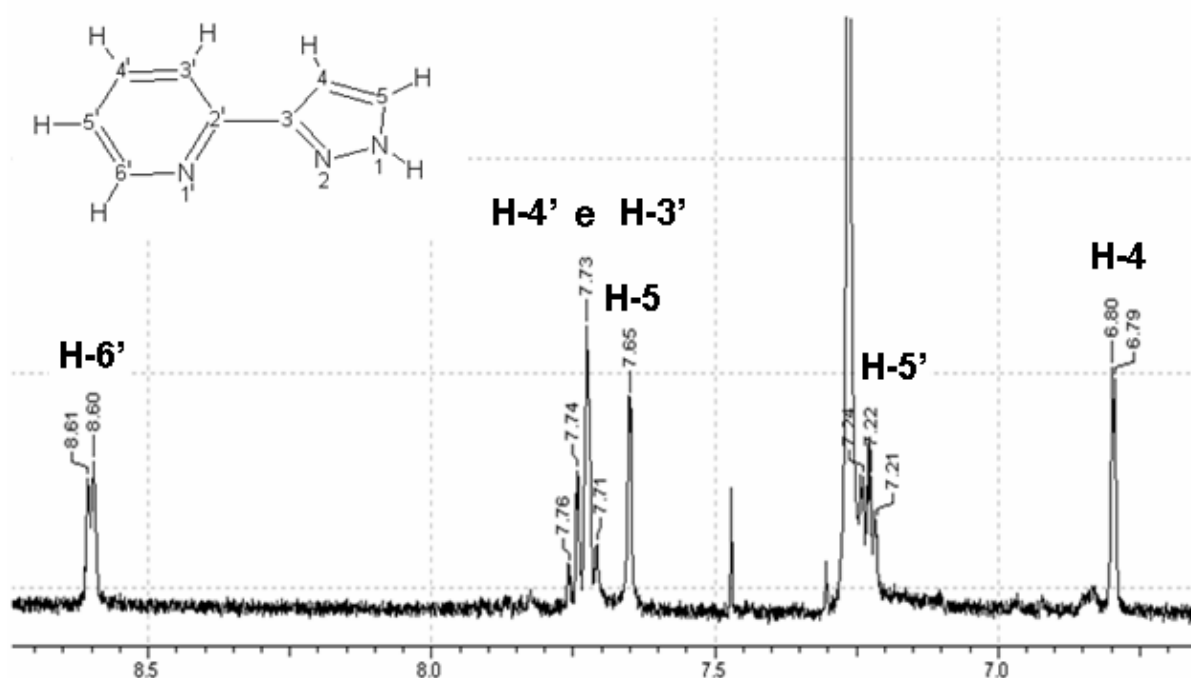


Figura 42. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B1**), em CDCl_3 , 500 MHz e a estrutura do ligante py-pzH contendo a numeração de seus hidrogênios.

Tabela 12. Dados de RMN de ^1H (ppm, CDCl_3 , 500MHz) do composto $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B1**).

Posição	^1H
1	-
2	-
3	-
4	6,80 (1H, <i>d</i> , 2,0Hz)
5	7,65 (1H, <i>d</i> , 2,0Hz)
1'	-
2'	-
3' e 4'	7,77-7,69 (2H, <i>m</i>)
5'	7,23 (1H, <i>t</i> , 6,7Hz)
6'	8,60 (1H, <i>d</i> , 5,0Hz)

Multiplicidade: *d* = dubleto, *t* = tripleto, *m* = multipleto.

Proposição Estrutural para B1:

Com base nas informações obtidas nos experimentos realizados, pode-se sugerir que o composto **B1** possui dois ligantes py-pzH coordenados ao átomo de rutênio através do modo bidentado, conforme ilustra a Figura 43. Os dois sítios de ligação remanescentes do complexo de geometria octaédrica, são ocupados por dois ligantes cloro.

A presença de um único sinal para cada hidrogênio do ligante py-pzH, no espectro de RMN de ^1H do composto, sugere a formação de uma espécie altamente

simétrica, possuindo uma estrutura na qual os hidrogênios presentes nos dois ligantes py-pzH encontram-se em ambientes químicos semelhantes. A análise do espectro de ressonância mostra ainda, que o sinal referente ao hidrogênio H-6' da piridina está deslocado para campo baixo, o que pode ser indicativo de uma desproteção ocasionada, possivelmente, pela interação entre esse hidrogênio e o ligante cloro. Esse fato conduziu à proposta estrutural representada na Figura 43

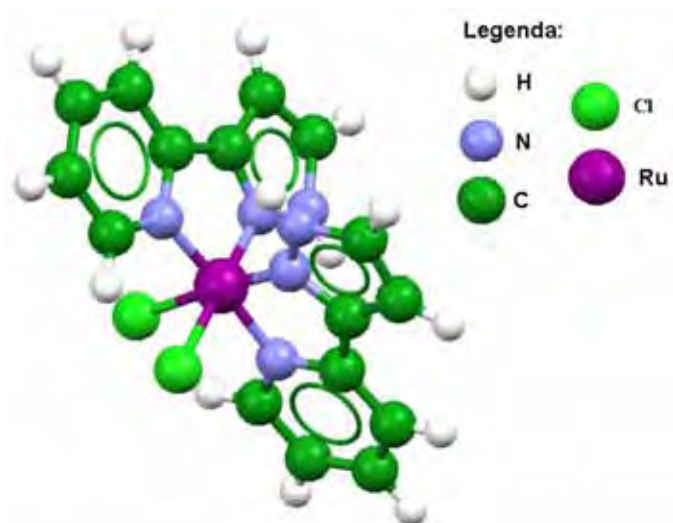


Figura 43. Proposta estrutural para [RuCl₂(py-pzH)₂] (**B1**).

➤ **Composto [Ru(NCS)₂(py-pzH)₂] (B2):**

O espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H do composto **B2** está ilustrado na Figura 44. Ainda que a coordenação do ligante py-pzH ao rutênio nesse complexo seja evidente, pode-se perceber a presença de uma grande quantidade de sinais no espectro, o que tornou necessária a realização de outros experimentos de RMN, tais como COSY e HOMODEC, para se fazer uma análise mais criteriosa. Analisando-se o espectro de um modo geral, foi possível agrupar os sinais por regiões, conforme descritas na Tabela 13.

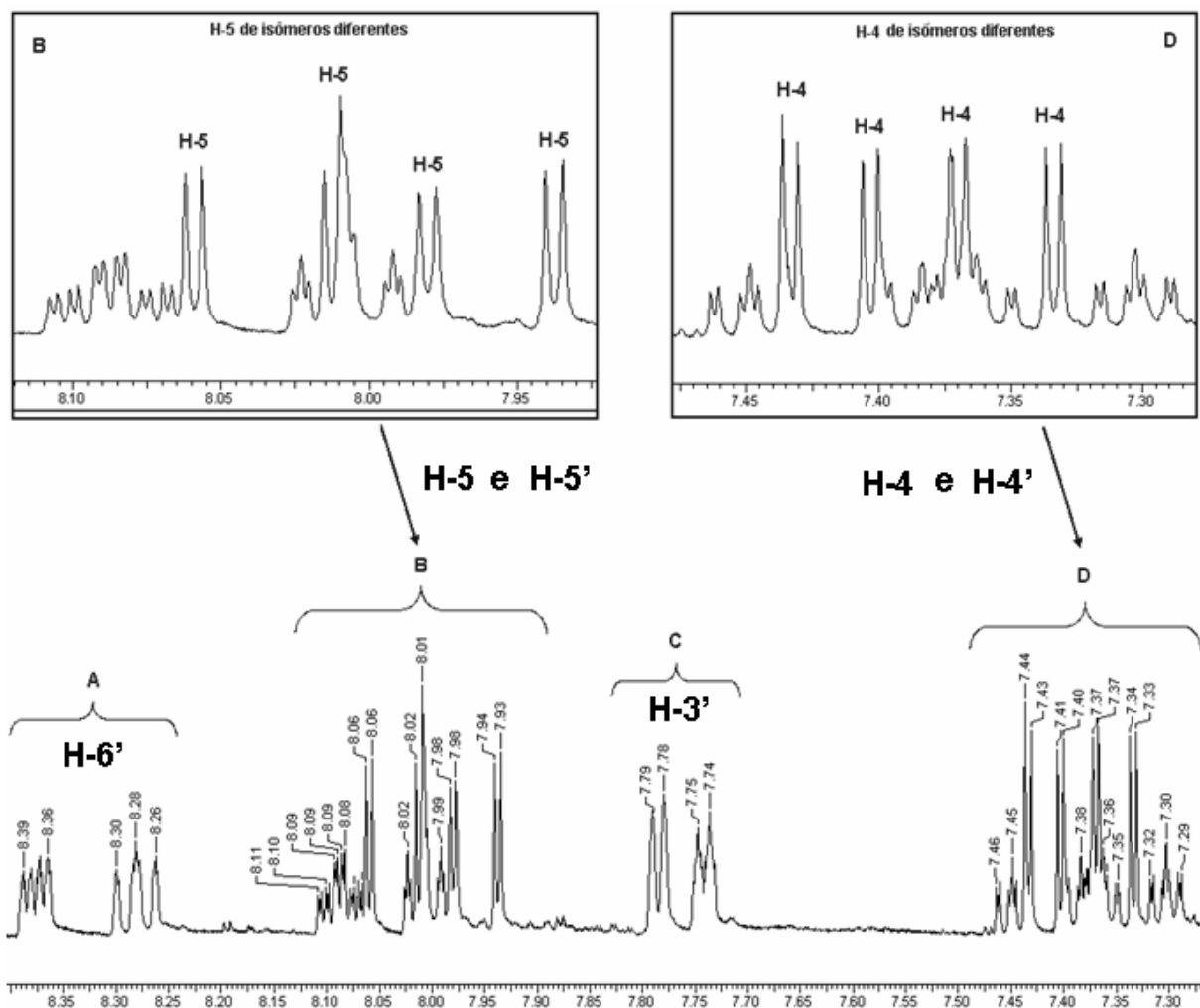


Figura 44. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B2**), em CD_3COCD_3 , 500 MHz.

Tabela 13. Deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios agrupados por regiões para o composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B2**).

Região	^1H
A	8,380 (<i>d</i> , 8,0Hz); 8,373 (<i>d</i> , 8,0 Hz); 8,292 (<i>d</i> , 8,5Hz); 8,272 (<i>d</i> , 8,5Hz)
B	8,059 (<i>d</i> , 3,0Hz); 8,012 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,979 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,938 (<i>d</i> , 2,5Hz) e 8,091 (<i>t</i> , 8,0Hz); 8,084 (<i>t</i> , 8,0 Hz); 8,008 (<i>t</i> , 8,0Hz)
C	7,785 (<i>d</i> , 6,0Hz); 7,742 (<i>d</i> , 6,0Hz)
D	7,433 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,403 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,370 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,334 (<i>d</i> , 2,5Hz) e 7,448 (<i>t</i> , 7,0Hz); 7,384 (<i>t</i> , 7,0 Hz); 7,363 (<i>t</i> , 7,0Hz); 7,303 (<i>t</i> , 7,0Hz)

Multiplicidade: *d* = dubleto, *t* = tripleto.

Comparando-se os espectros de hidrogênio do composto **B1** (Figura 42) com aquele do composto **B2** (Figura 44), é possível notar um desdobramento dos sinais no espectro de **B2**, o que é indicativo da presença de isômeros em solução.

A possibilidade de formação de isômeros em solução existe para tiocianato-complexos, levando-se em consideração a influência do solvente no modo de coordenação desse pseudo-haleta. De acordo com Burmeister *et al* (BURMEISTER, 1971), o solvente desempenha um papel importante na coordenação do íon tiocianato. Com base nisso, para confirmar se o modo de coordenação do íon tiocianato permaneceu o mesmo, tanto em solução quanto no estado sólido, obteve-se o espectro vibracional no IV desse composto em acetona, o que permitiu evidenciar que mesmo em solução, o íon tiocianato permaneceu terminalmente coordenado pelo átomo de nitrogênio, devido ao aparecimento da banda ν_{asCN} em 2064 cm^{-1} .

Essa análise foi importante para propormos que a presença de isômeros em solução é devida à mudança na posição dos ligantes e não à alteração no modo de coordenação do íon tiocianato.

Os sinais encontrados na região A podem ser atribuídos aos hidrogênios H-6' do anel piridínico dos diferentes isômeros, pois estes sinais estão deslocados para campo baixo sendo, portanto, associado ao hidrogênio mais desprotegido. Essa atribuição é coerente com aquela feita para o ligante py-pzH e para o composto **B1**.

A presença de pelo menos 8 dubletos (4 pares de dubletos) nas regiões B e D do espectro (ver Figura 44), nos levou a concluir que existe a possibilidade de termos pelo menos 3 isômeros em solução, sendo que um deles seria menos simétrico (isômero a), enquanto que os outros dois seriam mais simétricos (isômeros b e c) (ver a seguir, Figura 48). Os dubletos encontrados nas regiões B e D podem ser atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios H-5 e H-4 do anel pirazólico dos diferentes isômeros. Observam-se acoplamentos entre os hidrogênios H-4 e H-5 com constantes de 2,5Hz e 3,0Hz. A correlação entre os pares de dubletos foi feita com base na análise do experimento HOMODEC² (Figura 45).

No espectro HOMODEC do composto **B2** foi possível notar quais dubletos estão acoplando entre si. Ao se irradiar o dubleto mais desprotegido referente ao H-4, pode-se notar uma alteração no sinal referente ao H-5 mais desprotegido. Da mesma forma, ao se irradiar o dubleto mais protegido referente ao H-4, houve

² Empregou-se o experimento de desacoplamento Homo-Nuclear (HOMODEC – Homo-Nuclear Decoupling Experiments), pois este é um experimento que identifica os prótons que estão acoplando diretamente entre si. O experimento consiste em irradiar um determinado sinal com um pulso de baixo poder de desacoplamento. Este pulso eliminará qualquer acoplamento que poderia ocorrer com aquele sinal. Por comparação entre o espectro resultante e o espectro inicial sem o desacoplamento, pode-se determinar facilmente quais sinais estão acoplando com o pico irradiado.

alteração no sinal referente ao H-5 mais protegido. A Tabela 14 apresenta os deslocamentos químicos dos hidrogênios envolvidos bem como suas respectivas atribuições.

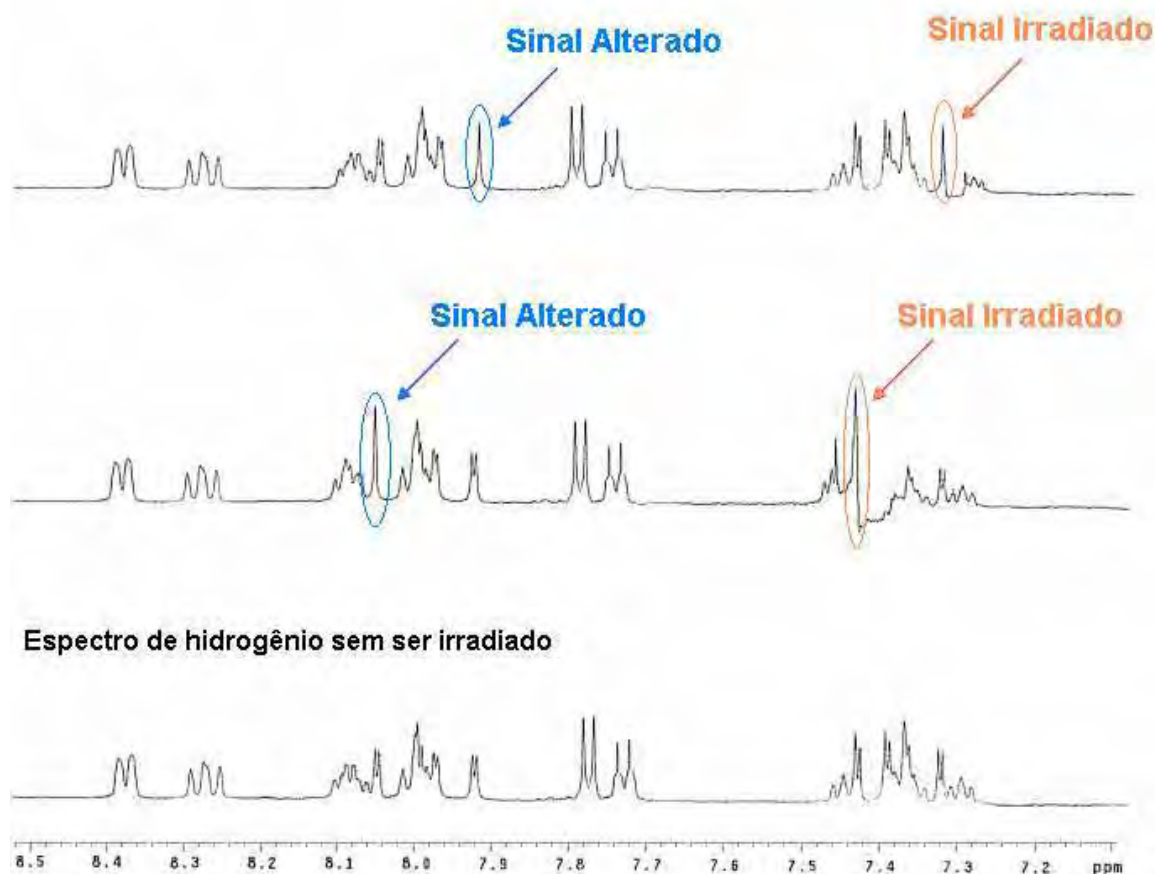


Figura 45. Espectro de RMN - HOMODEC do composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B2**) em CD_3COCD_3 , 500 MHz.

Tabela 14. Correlação entre os pares de dubletos presentes no espectro do composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B2**) (ppm, CD_3COCD_3 , 500MHz).

Posição	
H-5	H-4
8,059 (<i>d</i> , 3,0Hz)	7,433 (<i>d</i> , 3,0Hz)
8,012 (<i>d</i> , 3,0Hz)	7,403 (<i>d</i> , 3,0Hz)
7,979 (<i>d</i> , 3,0Hz)	7,370 (<i>d</i> , 3,0Hz)
7,938 (<i>d</i> , 2,5Hz)	7,334 (<i>d</i> , 2,5Hz)

Multiplicidade: *d*=dublete.

As atribuições dos sinais referentes aos hidrogênios H-5', H-4' e H-3' foram feitas com base no experimento COSY³ (Figura 46). No espectro COSY do

³ Empregou-se a Espectroscopia de Correlação Homonuclear (COSY – Correlated Spectroscopy), pois este é um experimento que identifica os prótons que estão acoplado diretamente entre si. O espectro COSY apresenta além dos picos sobre a

composto **B2** foi possível notar figuras de correlação entre os sinais de hidrogênio, o que permitiu chegar às seguintes conclusões:

- **Hidrogênios da região A acopla apenas com os hidrogênios da região B:** Considerando-se que na região A encontram-se os sinais referentes aos hidrogênios H-6' da piridina dos diferentes isômeros, pode-se concluir que na região B, além de termos os dubletos referentes ao H-5 do anel pirazólico dos diferentes isômeros, encontram-se também os sinais dos hidrogênios H-5' da piridina presente nos diferentes isômeros.
- **Hidrogênios da região B acopla com hidrogênios das regiões A e D:** Sabendo-se que H-5' (região B) acopla com os hidrogênios H-6' e H-4' da piridina e que o sinal de H-6' encontra-se na região A, pode-se concluir que na região D, além de termos os dubletos referentes ao H-4 do anel pirazólico dos diferentes isômeros, encontram-se também os sinais dos hidrogênios H-4' da piridina dos diferentes isômeros.
- **Hidrogênios da região D acopla com hidrogênios das regiões B e C:** Sabendo-se que H-4' (região D) acopla com os hidrogênios H-5' e H-3' da piridina e que o sinal de H-5' encontra-se na região B, pode-se concluir que na região C encontram-se os sinais dos hidrogênios H-3' da piridina dos diferentes isômeros.

diagonal, picos fora da diagonal e distribuídos simetricamente a respeito desta, os quais são consequência do acoplamento entre os hidrogênios. A correlação $^1\text{H}-^1\text{H}$ é mostrada por uma figura posicionada na intersecção da linha vertical a partir do pico (ou multiplete) de um hidrogênio e da linha horizontal a partir do pico (ou multiplete) de outro hidrogênio.

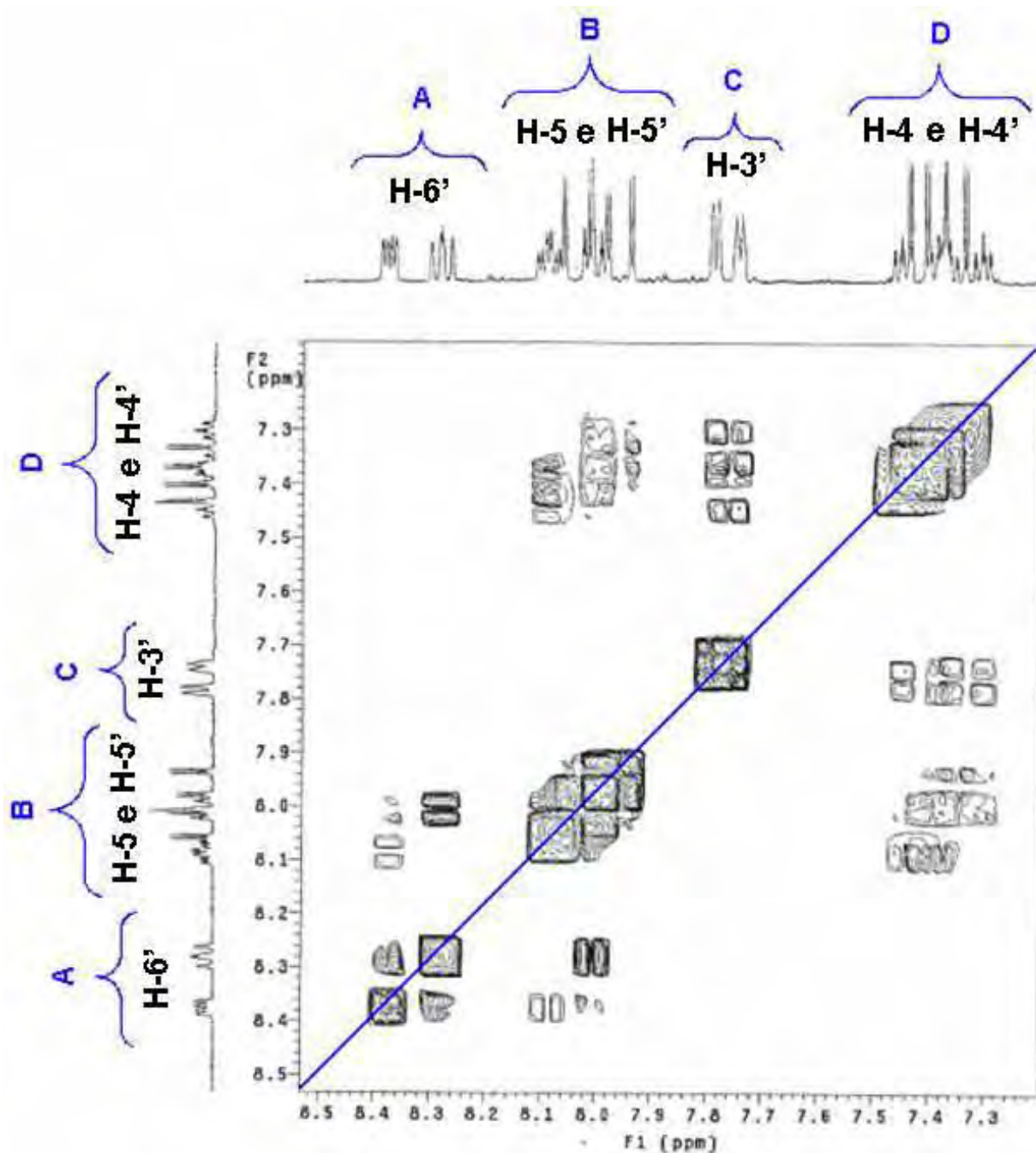


Figura 46. Espectro de RMN - COSY do composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B2**) em CD_3COCD_3 , 500 MHz.

A Tabela 15 apresenta os deslocamentos químicos dos hidrogênios, bem como suas respectivas atribuições, considerando as informações obtidas em todos os experimentos de Ressonância Magnética Nuclear realizados para o composto **B2**.

Tabela 15. Dados de RMN de ^1H (ppm, CD_3COCD_3) do composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B2**).

Posição	^1H
1	-
2	-
3	-
4	7,433 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,403 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,370 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,334 (<i>d</i> , 2,5Hz)
5	8,059 (<i>d</i> , 3,0Hz); 8,012 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,979 (<i>d</i> , 3,0Hz); 7,938 (<i>d</i> , 2,5Hz)
1'	-
2'	-
3'	7,785 (<i>d</i> , 6,0Hz); 7,742 (<i>d</i> , 6,0Hz)
4'	7,448 (<i>t</i> , 7,0Hz); 7,384 (<i>t</i> , 7,0 Hz); 7,363 (<i>t</i> , 7,0Hz); 7,303 (<i>t</i> , 7,0Hz)
5'	8,091 (<i>t</i> , 8,0Hz); 8,084 (<i>t</i> , 8,0 Hz); 8,008 (<i>t</i> , 8,0Hz)
6'	8,380 (<i>d</i> , 8,0Hz); 8,373 (<i>d</i> , 8,0 Hz); 8,292 (<i>d</i> , 8,5Hz); 8,272 (<i>d</i> , 8,5Hz)

Multiplicidade: *d* = dubleto, *t* = tripleto.

Para fazer as devidas considerações a respeito dos diferentes isômeros, é necessário ter em mente que o deslocamento dos sinais de RMN para campo mais alto deve estar associado à proteção realizada por grupos magneticamente anisotrópicos (BOVEY, 1988), neste caso, pelas duplas ligações carbono-carbono. A anisotropia de duplas ligações corresponde a um substancial diamagnetismo na direção perpendicular à dupla ligação e ao plano contendo as ligações simples, conforme ilustrado na Figura 47.

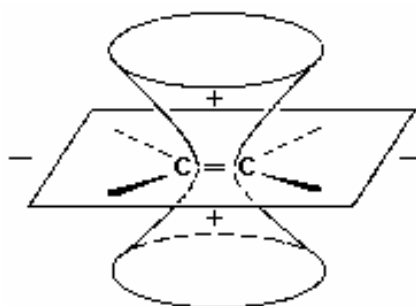


Figura 47. Anisotropia de duplas ligações carbono-carbono.

Propõe-se, então, que no **isômero a** (ver Figura 48), por ser menos simétrico, os dois ligantes py-pzH estariam em ambientes químicos distintos. Em um dos ligantes, o hidrogênio H-6' da piridina está sob a influência dos efeitos diamagnéticos das duplas ligações C=C presentes no anel piridínico do outro ligante, estando,

portanto, mais protegido. Já no outro ligante py-pzH, o hidrogênio H-6' da piridina está apontado para o ligante tiocianato estando, portanto, mais desprotegido. Com essas considerações, seria esperada, então, a presença de 2 sinais distintos referentes ao núcleo H-6'. Nesse mesmo **isômero a**, teríamos também sinais distintos para os dubletos (H-5 e H-4) do anel pirazólico, uma vez que em um dos ligantes, o N-H do pirazol está sobre a influência dos efeitos diamagnéticos das ligações duplas presentes no anel pirazólico do outro ligante estando, portanto, mais protegido. Já no outro ligante py-pzH, o N-H do pirazol está apontado para o ligante tiocianato estando, portanto, mais desprotegido, levando provavelmente a 2 pares de dubletos distintos associados aos hidrogênios H-5 e H-4.

Com relação ao **isômero b** – simétrico (Figura 48), são esperados um único sinal referente ao H-6' da piridina e um par de sinais para os dubletos referente aos hidrogênios H-5 e H-4 do anel pirazólico, uma vez que os dois ligantes py-pzH estariam no mesmo ambiente químico. Nesse isômero, o hidrogênio H-6' da piridina está sobre a influência dos efeitos diamagnéticos das duplas ligações presentes no anel pirazólico do outro ligante estando, portanto, mais protegido, enquanto que o N-H do pirazol está apontado para o ligante tiocianato estando, portanto, mais desprotegido.

No **isômero c** – simétrico (Figura 48), teríamos também um único sinal referente ao H-6' da piridina e um par de sinais para os dubletos referente aos hidrogênios H-5 e H-4 do anel pirazólico, uma vez que os dois ligantes py-pzH estariam em um mesmo ambiente químico. Nesse isômero, o hidrogênio H-6' da piridina está apontado para o ligante tiocianato estando, portanto, mais desprotegido, enquanto que o N-H do pirazol está sobre a influência dos efeitos diamagnéticos das duplas ligações do anel piridínico do outro ligante estando, portanto, mais protegido.

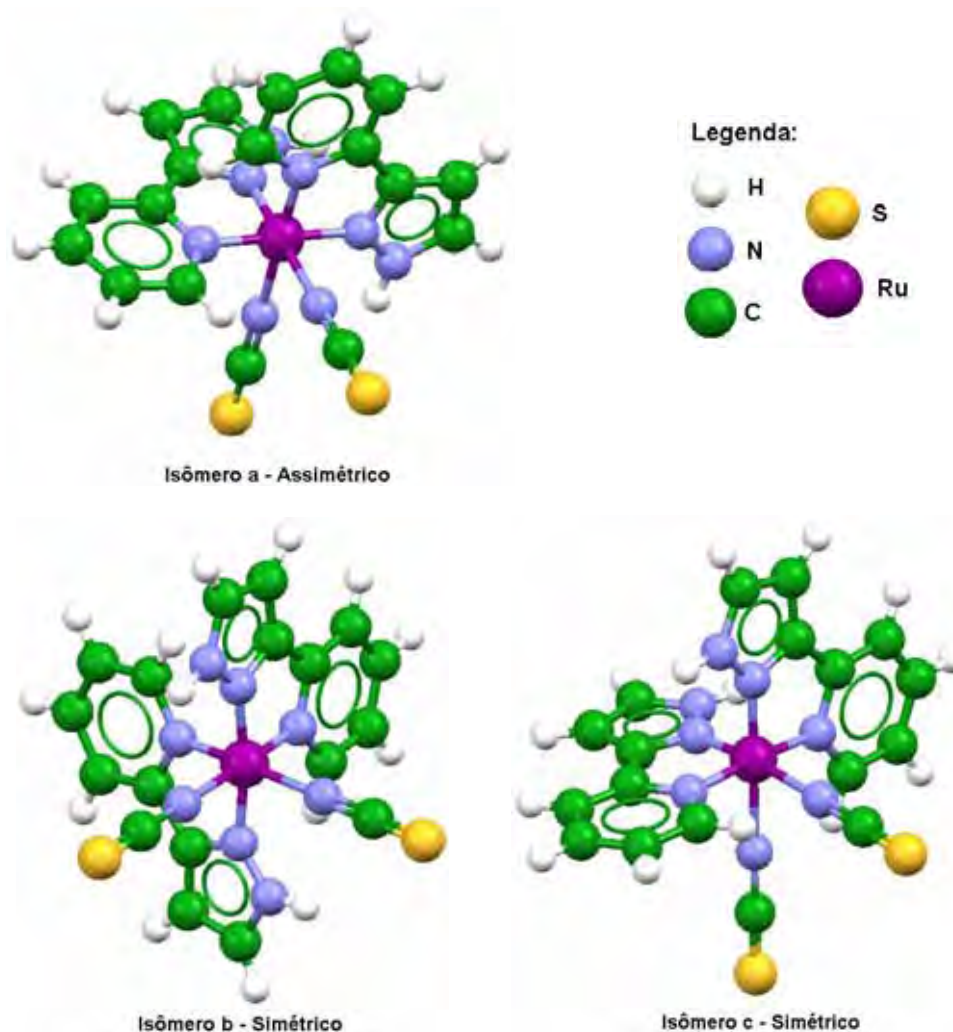


Figura 48. Propostas estruturais para os isômeros de $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2]$ (**B2**) em solução.

V.2.5 Complexos de Fórmula Geral $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{L})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{L} = \text{bpy}, x = 1$ (**C1**); $\text{L} = \text{py-pzH}, x = 2$ (**C2**); $\text{L} = \text{phen}, x = 2$ (**C3**)}

Como não houve impregnação dos complexos **B1** e **B2** no semicondutor, o trabalho prosseguiu com a introdução de ligantes nitrogenados contendo grupos carboxílicos (H_3pzdc e dcbpy) na esfera de coordenação dos complexos de $\text{Ru}(\text{II})$. De fato, a presença de grupos de ancoragem é que garante uma forte adsorção do corante na superfície do TiO_2 (KALYANASUNDARAM, 1998; FUNG, 2003, GALOPPINI, 2004).

Na Figura 49 estão representados os possíveis tipos de interação que podem ocorrer entre os grupos carboxílicos e a superfície do semicondutor TiO_2 .

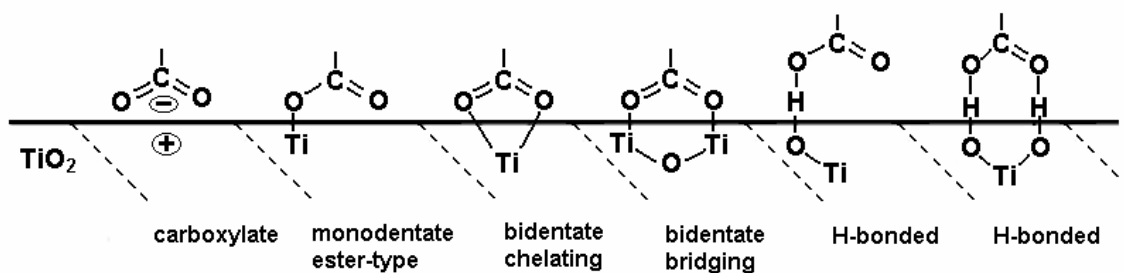


Figura 49. Possíveis modos de ligação para grupos carboxílicos no TiO_2 .

V.2.5.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A análise dos espectros no IV (Figura 50) dos compostos **C1-C3** permitiu evidenciar a coordenação do ligante 3,5-dicarboxipirazol (H_3pzdc) neutro, através do átomo de nitrogênio, pela presença das bandas características em 3203-3109 (ν_{NH}); 3072-3010 (ν_{CH}); 1717-1715 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1632-1566 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1298-1277 ($\nu_{\text{C-O}}$) e 777-768 cm^{-1} (γ_{CH}). Além disso, foram, também, observadas nos espectros vibracionais, as bandas típicas dos ligantes bpy, py-pzH e phen nos compostos **C1**, **C2** e **C3**, respectivamente. A banda observada na região de 3437-3423 cm^{-1} indica a presença de água nos três compostos.

As demais frequências vibracionais presentes nos espectros no IV desses compostos foram atribuídas e encontram-se listadas na Tabela 16.

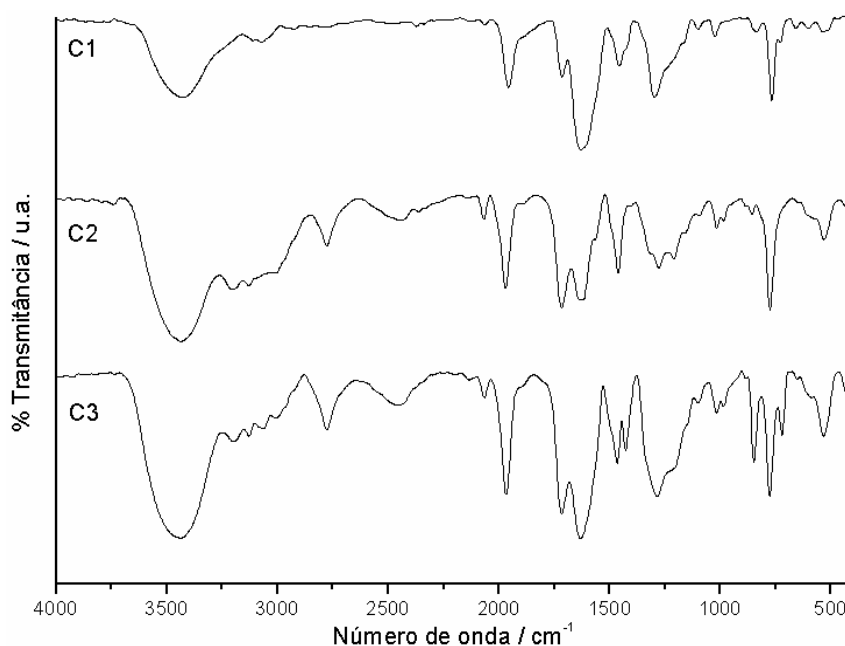


Figura 50. Espectros vibracionais na região do IV dos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{L})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ {L = bpy, x = 1 (**C1**); L = py-pzH, x = 2 (**C2**); L = phen, x = 2 (**C3**)}.

Tabela 16. Freqüências vibracionais no IV referentes aos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{L})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ {L = bpy, x = 1 (**C1**); L = py-pzH, x = 2 (**C2**); L = phen, x = 2 (**C3**)}.

Atribuições	Número de onda (cm^{-1})		
	C1	C2	C3
$\nu(\text{NH})$	3109 f	3204 m, 3130 m	3128 m
$\nu(\text{CH})$	3072 f	3011 m	3065 m
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1715 F	1717 F	1717 F
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1630 MF	1566 F	1632 MF
$\nu(\text{CN})$	1456 m	1462 m	1466 m
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1298 F	1277 m	1285 F
$\gamma(\text{CH})$	768 F	775 F	847 m, 777 F

MF: muito forte; F: forte; m: média; f: fraca.
 ν : estiramento; γ : deformação fora do plano.

V.2.5.2 Espectroscopia Eletrônica no UV-Vis

A Figura 51 mostra os espectros eletrônicos na região do UV-Vis obtidos para os compostos **C1-C3** em etanol. Comparando com outros sistemas polipiridil-rutênio(II) bem estabelecidos na literatura (STEEL, 1983; NAZEERUDDIN, 1993; FUNG, 2003; OCAKOGLU, 2007), foi possível fazer as atribuições das bandas observadas. Sendo assim, as bandas de baixa intensidade, que ocorrem em regiões de baixa energia (347-487 nm) são atribuídas à transições MLCT do tipo $d\pi_M \rightarrow \pi_L^*$, envolvendo excitação dos orbitais t_{2g} do rutênio para orbitais antiligantes, de simetria π , dos ligantes bidentados. Nos espectros, podem ser observadas, ainda, duas bandas intraligante, na região espectral do ultravioleta (214-292 nm) (ver Tabela 17).

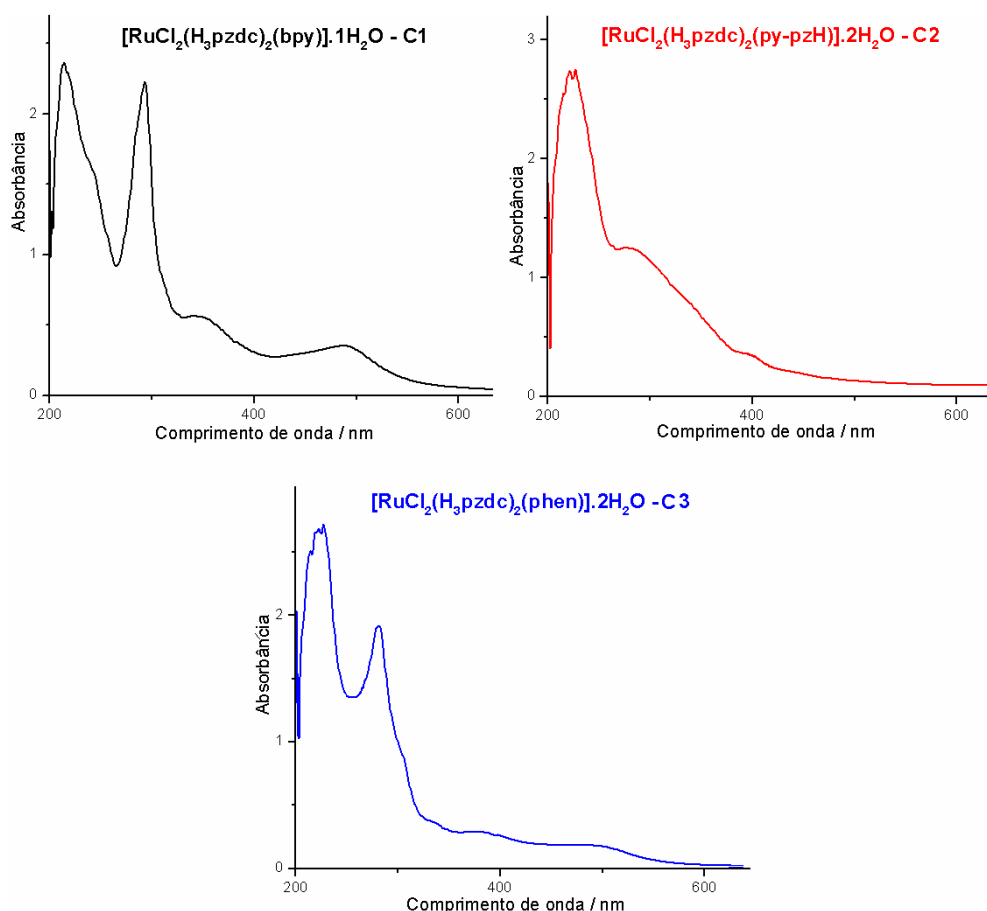


Figura 51. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos compostos **C1-C3** em EtOH.

Tabela 17. Dados e atribuições das bandas observadas nos espectros UV-Vis dos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{L})].x\text{H}_2\text{O}$ {L = bpy, x = 1 (**C1**); L = py-pzH, x = 2 (**C2**); L = phen, x = 2 (**C3**)}.

Atribuições	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$		
	C1	C2	C3
IL $\pi \rightarrow \pi^*$ (H_3pzdc)	214 (1,18)	223 (1,37)	219 (1,34)
IL $\pi \rightarrow \pi^*$ (ligante bidentado)	292 (1,11)	282 (0,64)	285 (0,96)
MLCT $d\pi \rightarrow \pi_L^*$	347 (0,29)	390 (0,15)	365 (0,14)
MLCT $d\pi \rightarrow \pi_L^*$	487 (0,18)	-	476 (0,08)

Cabe destacar que a introdução do ligante (H_3pzdc) nesses complexos possibilitou o deslocamento para o vermelho das bandas MLCT quando comparadas com aquelas observadas para os compostos **B1** e **B2** ($\lambda_{\text{máx.}} \sim 420 \text{ nm}$, ver Figura 35). Esse fato pode ser atribuído ao caráter π -receptor pronunciado do ligante pirazólico carboxilado, o que acarreta em uma diminuição na energia dos orbitais LUMO (π_L^*) desses complexos.

V.2.5.3 Espectroscopia de Luminescência

A Figura 52 ilustra os espectros de emissão, obtidos no estado sólido, a temperatura ambiente, para os compostos **C1-C3**.

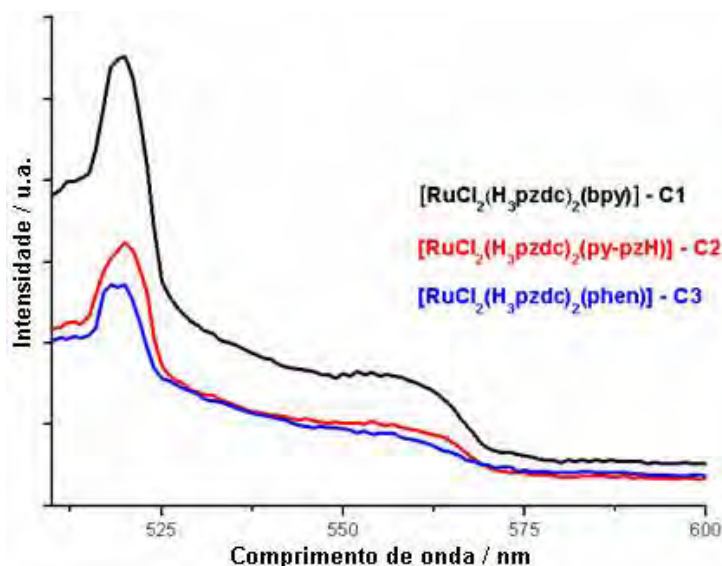


Figura 52. Espectros de emissão dos compostos **C1- C3** ($\lambda_{exc.} = 477$ nm).

Observa-se um padrão de emissão bastante similar para esta classe de compostos, na qual destaca-se uma luminescência fraca em cerca de 520 nm com a presença de um ombro bem definido em 560 nm. Essas bandas de emissão são atribuídas ao estado excitado 3MLCT desses sistemas. Cabe destacar que comportamento análogo foi observado na literatura para as propriedades fotofísicas do complexo $[Ru(py-pzH)_3]^{2+}$, só observadas a 77 K, nesse caso (FUNG, 2003).

A principal razão para a fraca emissão observada para essa classe de compostos de rutênio (tempo de vida do estado excitado $< ns$) é devido ao estado excitado de campo ligante (CL ou $d-d$) tornar-se termicamente acessível, causando desativação do estado excitado. O fato de terem sido observadas emissões, ainda que de baixa intensidade, para **C1 – C3** pode estar relacionado à presença de grupos carboxílicos retiradores de elétrons no ligante pirazólico H_3pzdc , que diminui a energia dos níveis receptores π^*_L . Esse fato traz como consequência um aumento no gap entre esse orbital do ligante e estados $d-d$, que tornam-se, portanto, inacessíveis à temperatura ambiente.

Por outro lado, a presença de prótons sobre os grupos carboxílicos em **C1-C3**, admitindo que os ligantes H_3pzdc estejam 100% protonados, pode aumentar os

canais de desativação não radiativa, levando a valores de rendimento quântico de emissão muito baixos.

Quando o comprimento de emissão foi fixado no máximo da banda de emissão (520 nm), observou-se a presença de bandas de excitação no intervalo espectral de 400 – 500 nm, conforme mostra a Figura 53.

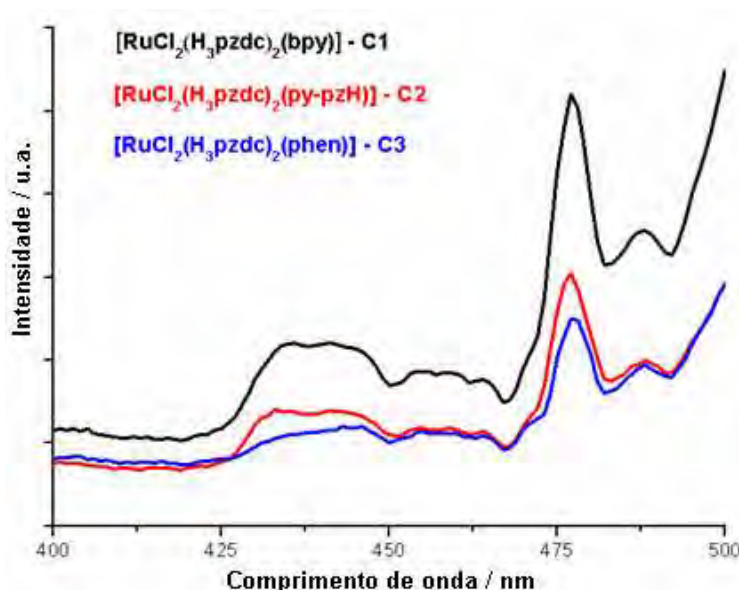


Figura 53. Espectros de excitação dos compostos **C1-C3** ($\lambda_{em.} = 520$ nm).

V.2.5.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

➤ **Composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ (C1):**

A análise do espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do composto **C1** (Figura 54) permitiu evidenciar a coordenação dos ligantes H_3pzdc e 2,2'-bpy, conforme discussão a seguir (veja, também, Tabela 18).

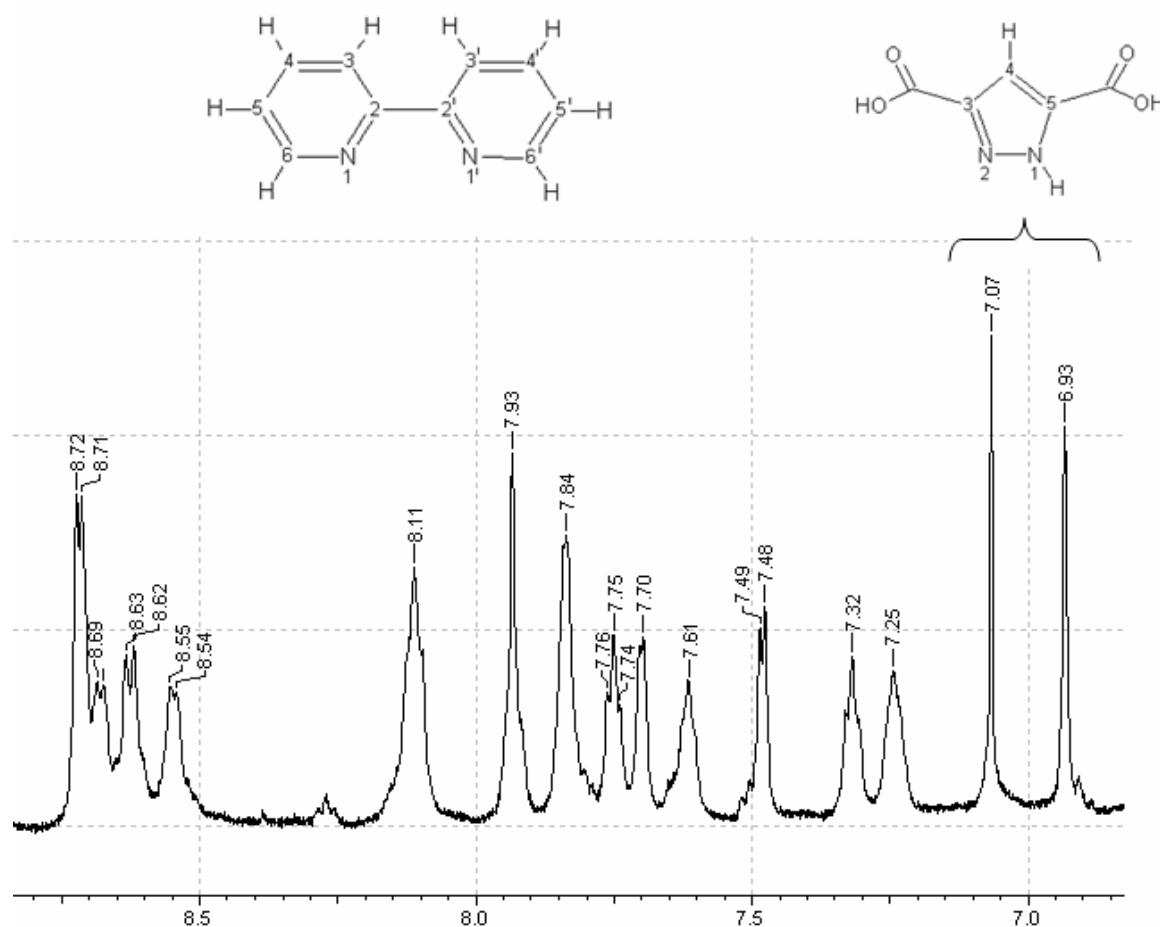


Figura 54. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ (**C1**) em DMSO, 500 MHz e as estruturas dos ligante bpy e H_3pzdc contendo a numeração de seus hidrogênios.

Tabela 18. Deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios presentes no espectro do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ (**C1**).

Ligante	^1H
bpy	8,72 (<i>d</i> , 5,0Hz); 8,68 (<i>d</i> , 6,0Hz); 8,62 (<i>d</i> , 8,0Hz); 8,55 (<i>al</i>); 8,11 (<i>al</i>); 7,93 (<i>al</i>); 7,84 (<i>al</i>); 7,75 (<i>t</i> , 6,0Hz); 7,70 (<i>al</i>); 7,61 (<i>al</i>); 7,48 (<i>d</i> , 5,0Hz); 7,32 (<i>t</i> , 6,0Hz); 7,25 (<i>al</i>);
H_3pzdc	7,07 (<i>s</i>); 6,93 (<i>s</i>)

Multiplicidade: s = singletto; d = dubleto, t = tripleto; al = alargado.

Além da presença de 2 singletos em $\delta 7,07$ (s) e $\delta 6,93$ (s) referente ao hidrogênio H-4 do ligante H_3pzdc , pode-se perceber a presença de uma quantidade muito grande de sinais na região $\delta 8,72$ -7,25, o que é indicativo da presença de isômeros em solução. Portanto, tornou-se necessária a realização do experimento de RMN - HOMODEC para se fazer uma análise mais criteriosa.

Analisando-se os espectros HOMODEC do composto **C1** (Figura 55-Figura 57), foi possível observar quais sinais estão acoplando entre si. Após realizar as irradiações em todos os sinais referentes ao ligante 2,2'-bipiridina (bpy), pode-se perceber a existência de 3 grupos distintos de sinais, os quais encontram-se listados na Tabela 19.

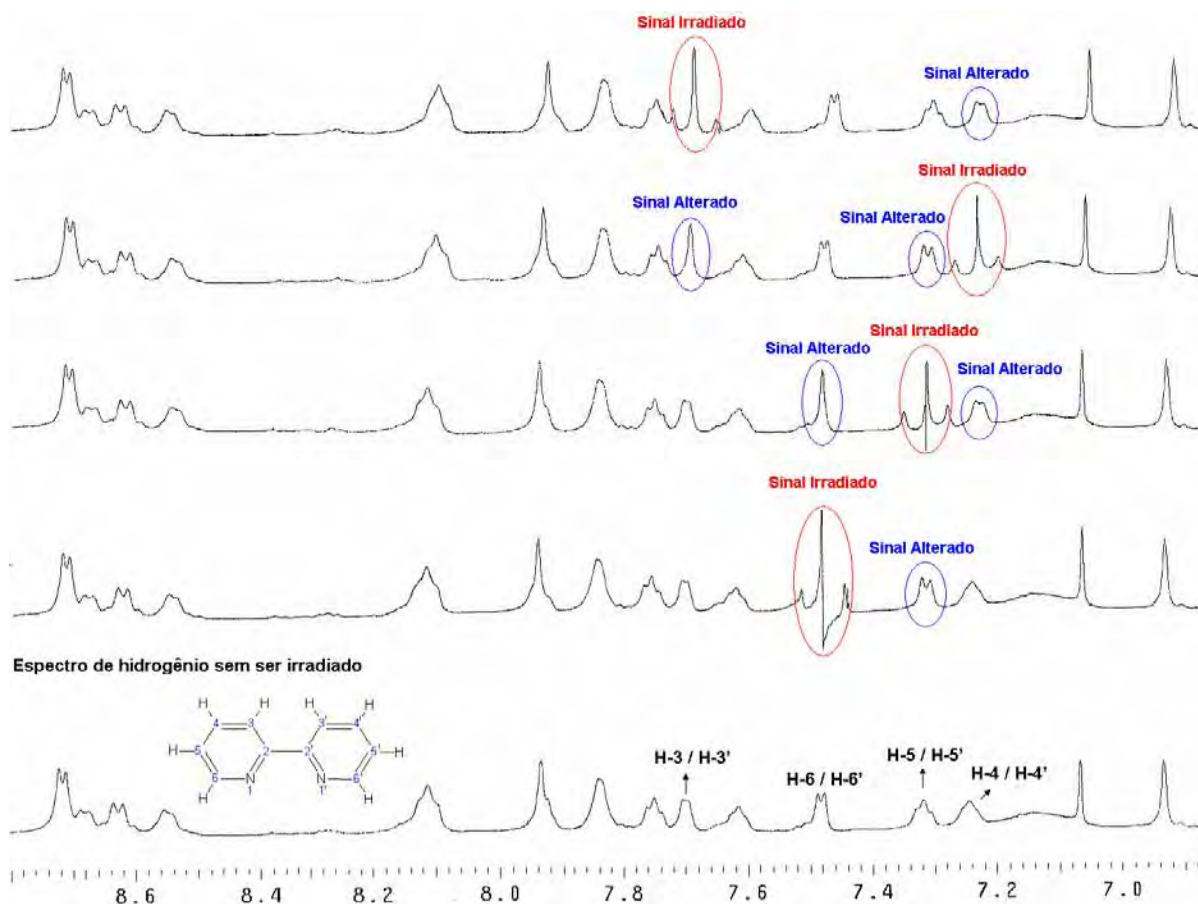


Figura 55. Espectro de RMN - HOMODEC do **isômero 1** do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ (**C1**), em DMSO, 500 MHz.

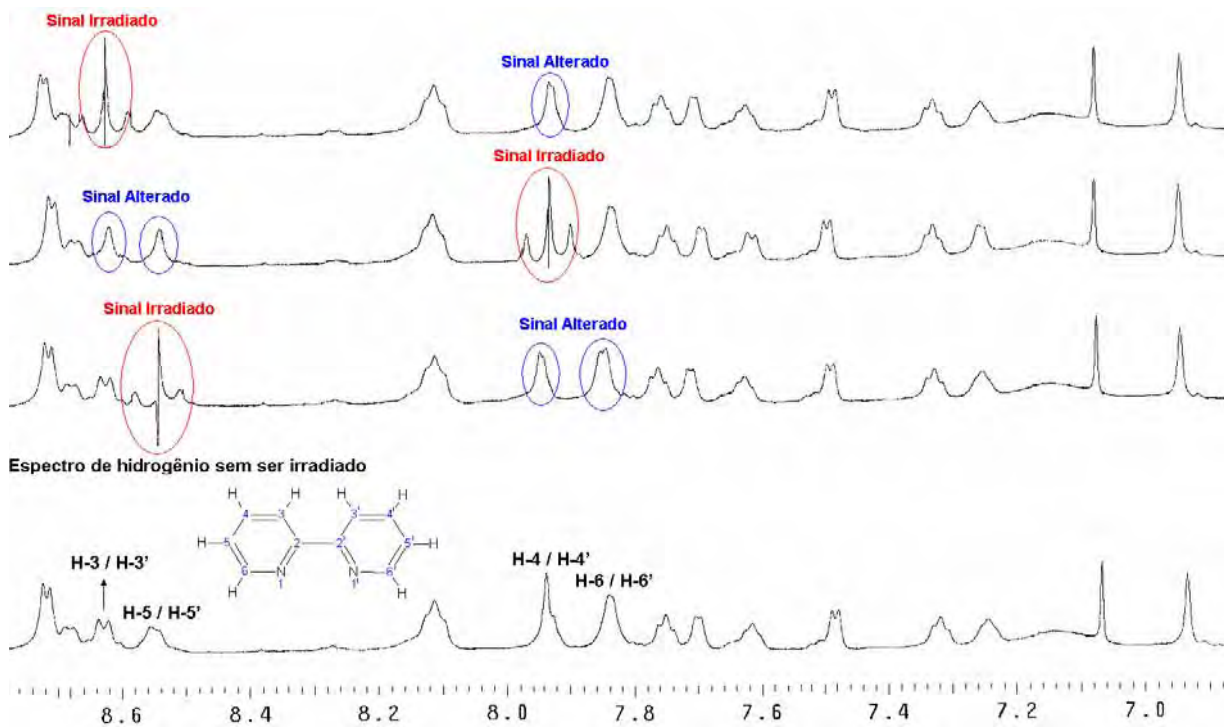


Figura 56. Espectro de RMN - HOMODEC do isômero 2 do composto [RuCl₂(H₃pzdc)₂(bpy)] (C₁), em DMSO, 500 MHz.

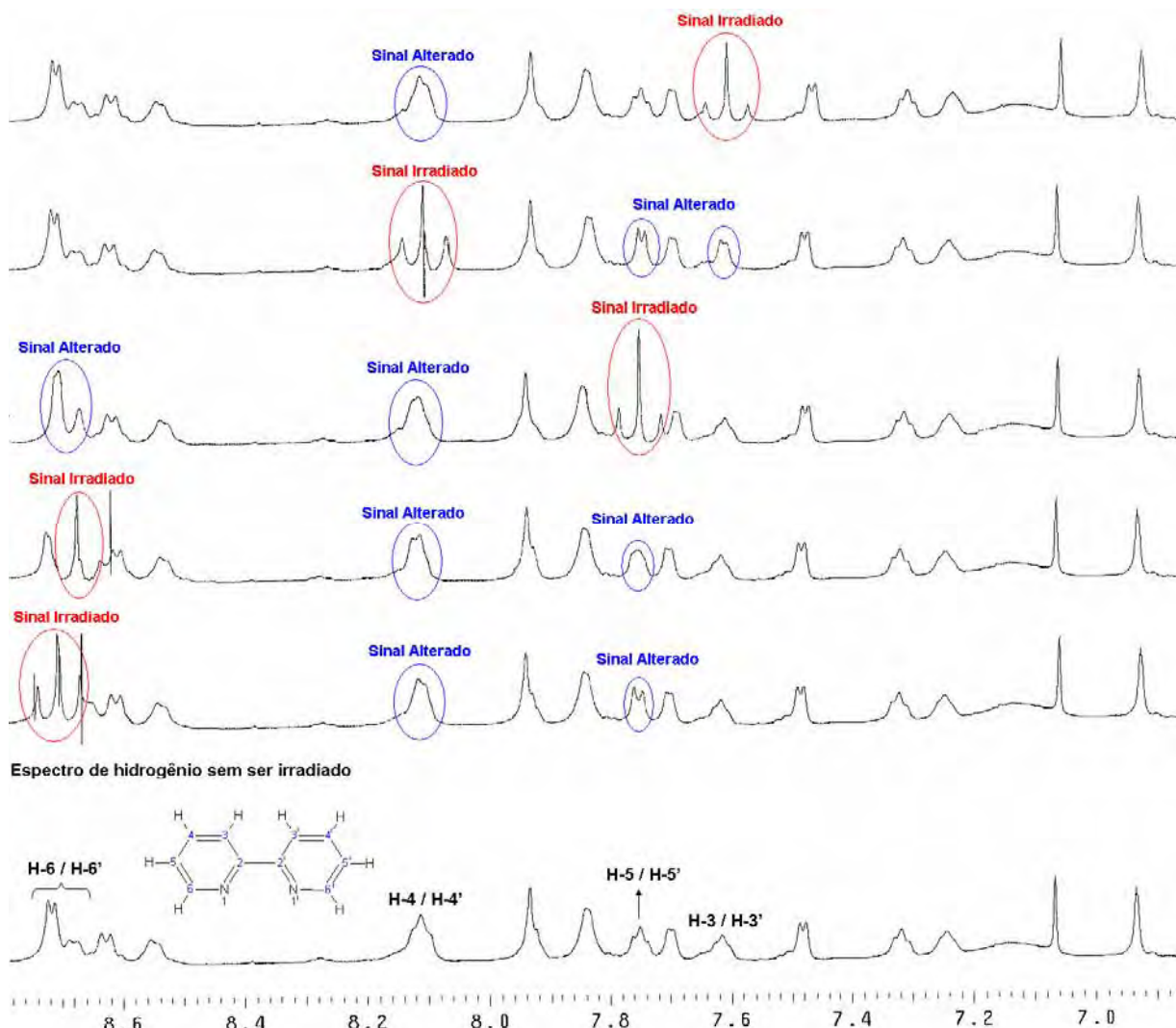


Figura 57. Espectro de RMN - HOMODEC do **isômero 3** do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ (**C1**), em DMSO, 500 MHz.

Tabela 19. Correlação entre os deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios presentes no ligante bpy dos isômeros 1-3 do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ (**C1**).

Isômero	Posição			
	H-3 / H-3'	H-4 / H-4'	H-5 / H-5'	H-6 / H-6'
1	7,70 (<i>a</i>)	7,25 (<i>a</i>)	7,32 (<i>t</i> , 5,0Hz)	7,48 (<i>d</i> , 5,0Hz)
2	8,62 (<i>d</i> , 8,0Hz)	7,93 (<i>a</i>)	8,55 (<i>a</i>)	7,84 (<i>a</i>)
3	7,61 (<i>a</i>)	8,11 (<i>a</i>)	7,75 (<i>t</i> , 6,0Hz)	8,72 (<i>d</i> , 5,0Hz) e 8,68 (<i>d</i> , 6,0Hz)

Multiplicidade: *d* = dupletto; *t* = tripleto; *a* = alargado.

Com base na análise dos dados obtidos no espectro HOMODEC e nas possibilidades estruturais para o composto **C1**, foi possível propor a presença de três isômeros em solução (Figura 58), sendo que dois deles seriam bem mais

simétricos do que o terceiro isômero.

Propõe-se, então, que no **isômero 1** (simétrico), os hidrogênios presentes nos anéis piridínicos do ligante bpy estariam no mesmo ambiente químico. Nesse isômero, os hidrogênios dos anéis piridínicos, em especial os hidrogênios H-6 e H-6', estão sob a influência dos efeitos diamagnéticos das duplas ligações presentes no anel pirazólico do ligante H₃pzdc estando, portanto, mais protegido. Com essas considerações, pode-se chegar à conclusão que teríamos apenas um único sinal para o hidrogênio H-4 dos ligantes H₃pzdc. Esse fato conduziu a uma proposta estrutural em que os ligantes cloro encontram-se *trans* entre si e os ligantes H₃pzdc encontram-se *cis* um ao outro.

Com relação ao **isômero 2** (simétrico), os hidrogênios presentes nos anéis piridínicos do ligante bpy estariam no mesmo ambiente químico. Nesse isômero, os hidrogênios dos anéis piridínicos, em especial os hidrogênios H-6 e H-6', estão apontados para o ligante cloro estando, portanto, mais desprotegidos. Com essas considerações, pode-se chegar à conclusão que teríamos apenas um único sinal para o hidrogênio H-4 dos ligantes H₃pzdc. Esse fato conduziu a uma proposta estrutural em que os ligantes cloro encontram-se *cis* um ao outro e os ligantes H₃pzdc encontram-se em uma configuração *trans*.

No **isômero 3**, por ser o menos simétrico dos três compostos, os hidrogênios presentes nos anéis piridínicos do ligante bpy não estariam no mesmo ambiente químico. Nesse isômero, os hidrogênios de um dos anéis piridínicos, em especial o hidrogênio H-6, está sob a influência dos efeitos diamagnéticos das ligações duplas presentes no anel pirazólico do ligante H₃pzdc estando, portanto, mais protegido, enquanto que o hidrogênio H-6' do outro anel piridínico está apontado para o ligante cloro estando, portanto, mais desprotegido. Com essas considerações, pode-se chegar à conclusão que teríamos possivelmente dois sinais distintos para os hidrogênios H-4 dos ligantes H₃pzdc. Esse fato conduziu a uma proposta estrutural na qual ambos os ligantes cloro e H₃pzdc encontram-se em uma configuração *cis*.

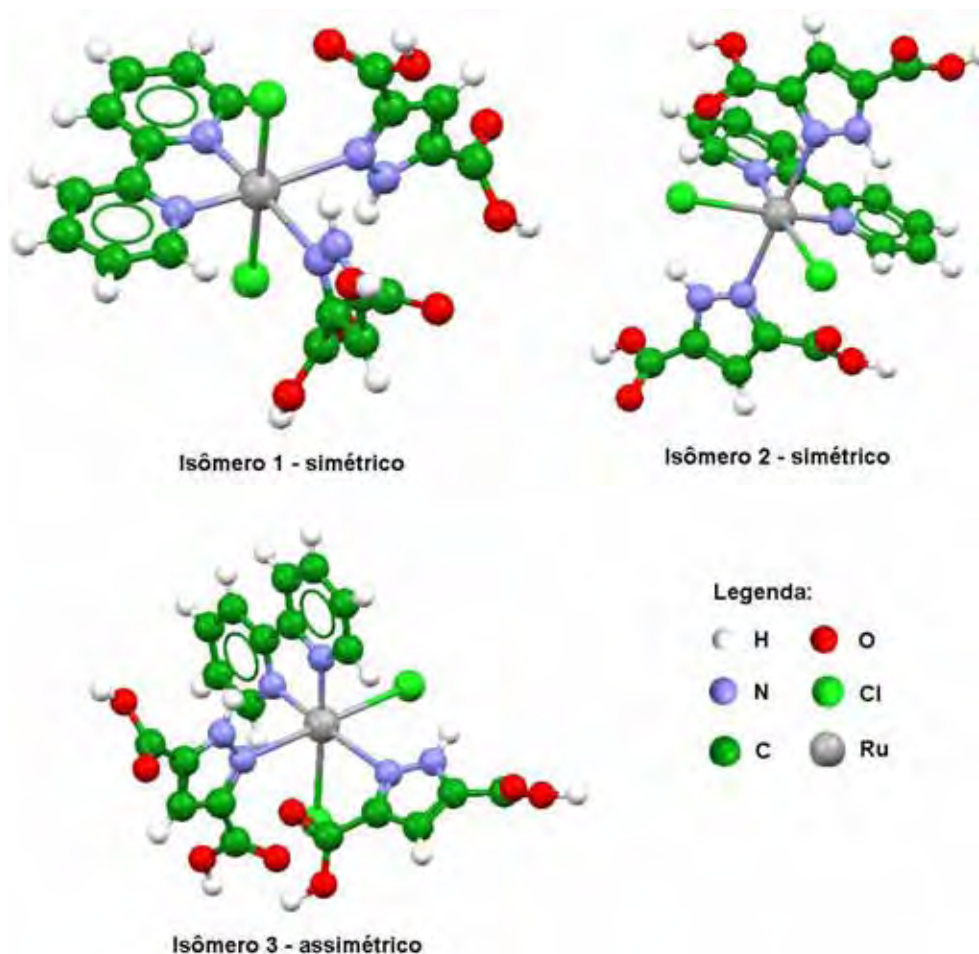


Figura 58. Propostas estruturais para os isômeros de $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ (**C1**) em solução.

➤ **Composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{py-pzH})]$ (**C2**):**

A análise do espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (Figura 59) permitiu evidenciar a coordenação dos ligantes py-pzH e H_3pzdc , pois seus picos estão levemente deslocados em relação aos do ligante livre, indicando que houve coordenação dos dois ligantes ao rutênio. Os picos foram devidamente atribuídos e encontram-se listados na Tabela 20.

Os sinais em $\delta 7,22$ (*d*, 2,0Hz) e $\delta 6,93$ (*al*) foram atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios H-5 e H-4 do anel pirazólico do ligante py-pzH. Os sinais em $\delta 8,40$ (*al*) e $\delta 7,15$ (*al*) foram atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios H-6' e H-5', enquanto que o multiplete em $\delta 7,86$ foi atribuído aos hidrogênios H-4' e H-3' do anel piridínico do ligante py-pzH. Verificou-se, também, a presença de um sinal em $\delta 7,00$ (*s*) referente ao hidrogênio H-4 do ligante H_3pzdc .

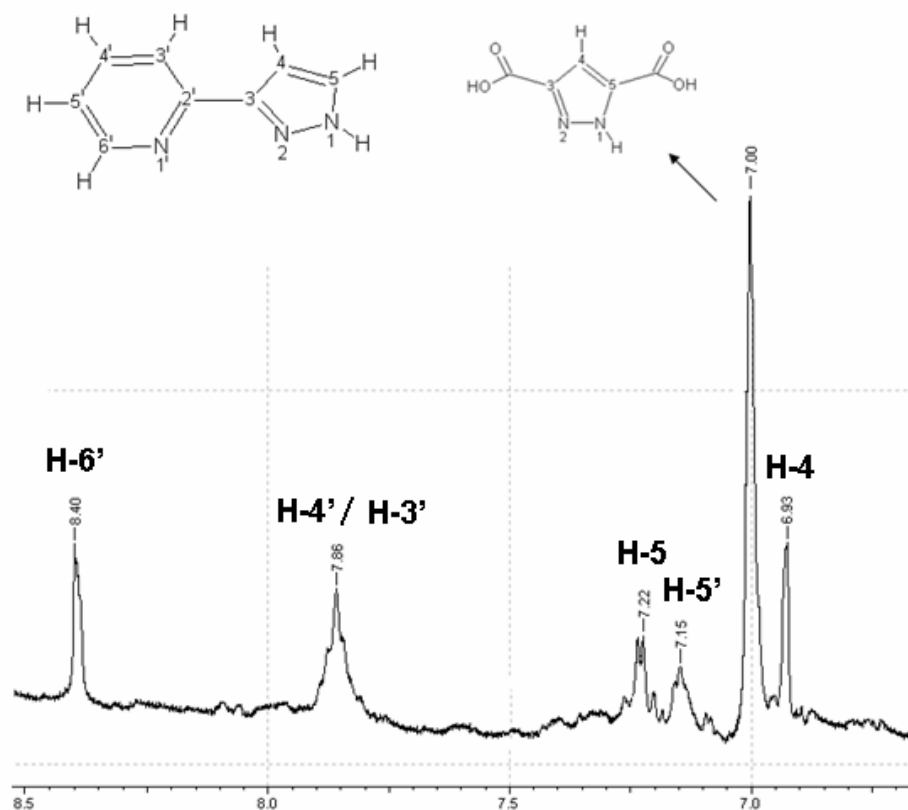


Figura 59. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{py-pzH})]$ (**C2**) em DMSO, 500 MHz e as estruturas dos ligantes py-pzH e H_3pzdc contendo a numeração de seus hidrogênios.

Tabela 20. Dados de RMN de ^1H (ppm, DMSO, 500MHz) do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{py-pzH})]$ (**C2**).

Ligante	Posição	^1H
	1	-
	2	-
	3	-
	4	6,93 (<i>a</i>)
py-pzH	5	7,22 (<i>d</i> , 2,0Hz)
	1'	-
	2'	-
	3' e 4'	7,86 (<i>m</i>)
	5'	7,15 (<i>a</i>)
	6'	8,40 (<i>a</i>)
H_3pzdc	4	7,00 (<i>s</i>)

Multiplicidade: *s* = singlete, *d* = dublete, *m* = multipeto, *a* = alargado.

Proposição Estrutural:

De acordo com as informações obtidas nos experimentos realizados, pode-se sugerir que o composto **C2** possui o ligante py-pzH coordenado ao átomo de rutênio

através do modo bidentado, enquanto que os quatro sítios remanescentes do complexo de geometria octaédrica, são ocupados por dois ligantes cloro e por dois ligantes H₃pzdc coordenados através do átomo de nitrogênio.

A presença de um único sinal para o hidrogênio H-4 dos dois ligantes H₃pzdc no espectro de RMN de ¹H nos leva a propor a estrutura para uma espécie altamente simétrica, em que esses dois ligantes encontram-se em ambientes químicos semelhantes.

Com base na análise dos dados obtidos, existe a possibilidade de duas propostas estruturais para o composto **C2**, conforme ilustra a Figura 60. Em uma das propostas, os ligantes cloro encontram-se *trans* um ao outro e os ligantes H₃pzdc apresentam conformação *cis* (Figura 60a), enquanto que na outra hipótese estrutural os ligantes cloro encontram-se *cis* entre si e os ligantes H₃pzdc encontram-se *trans* um ao outro (Figura 60b).

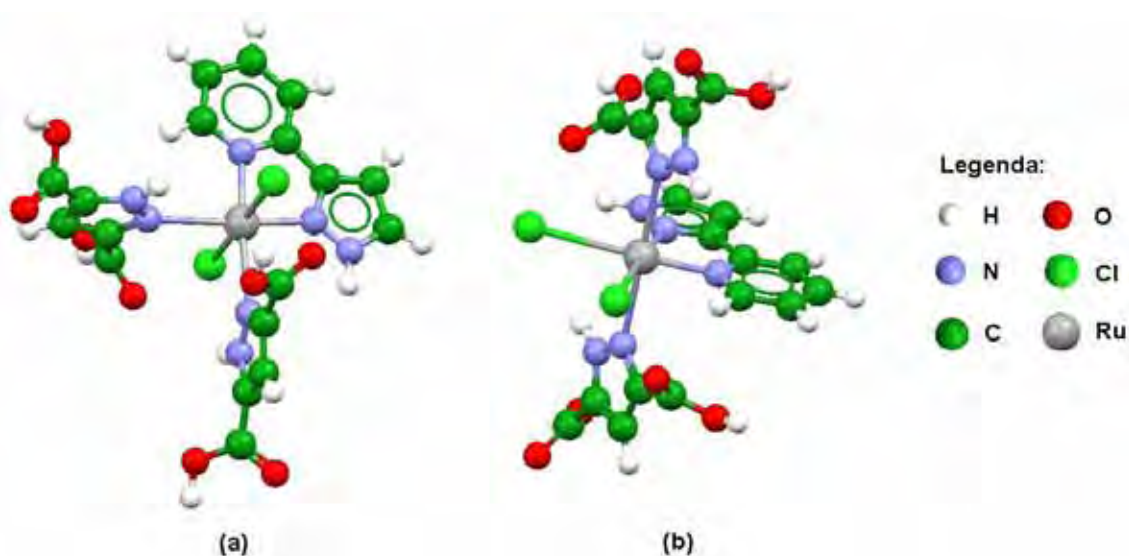


Figura 60. Propostas estruturais para [RuCl₂(H₃pzdc)₂(py-pzH)] (**C2**).

➤ **Composto [RuCl₂(H₃pzdc)₂(phen)] (C3):**

A análise do espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H (Figura 61) permitiu evidenciar a coordenação dos ligantes H₃pzdc e phen. Analisando-se o espectro de um modo geral, foi possível identificar os sinais referentes ao ligante phen e ao ligante H₃pzdc, os quais estão listados na Tabela 21.

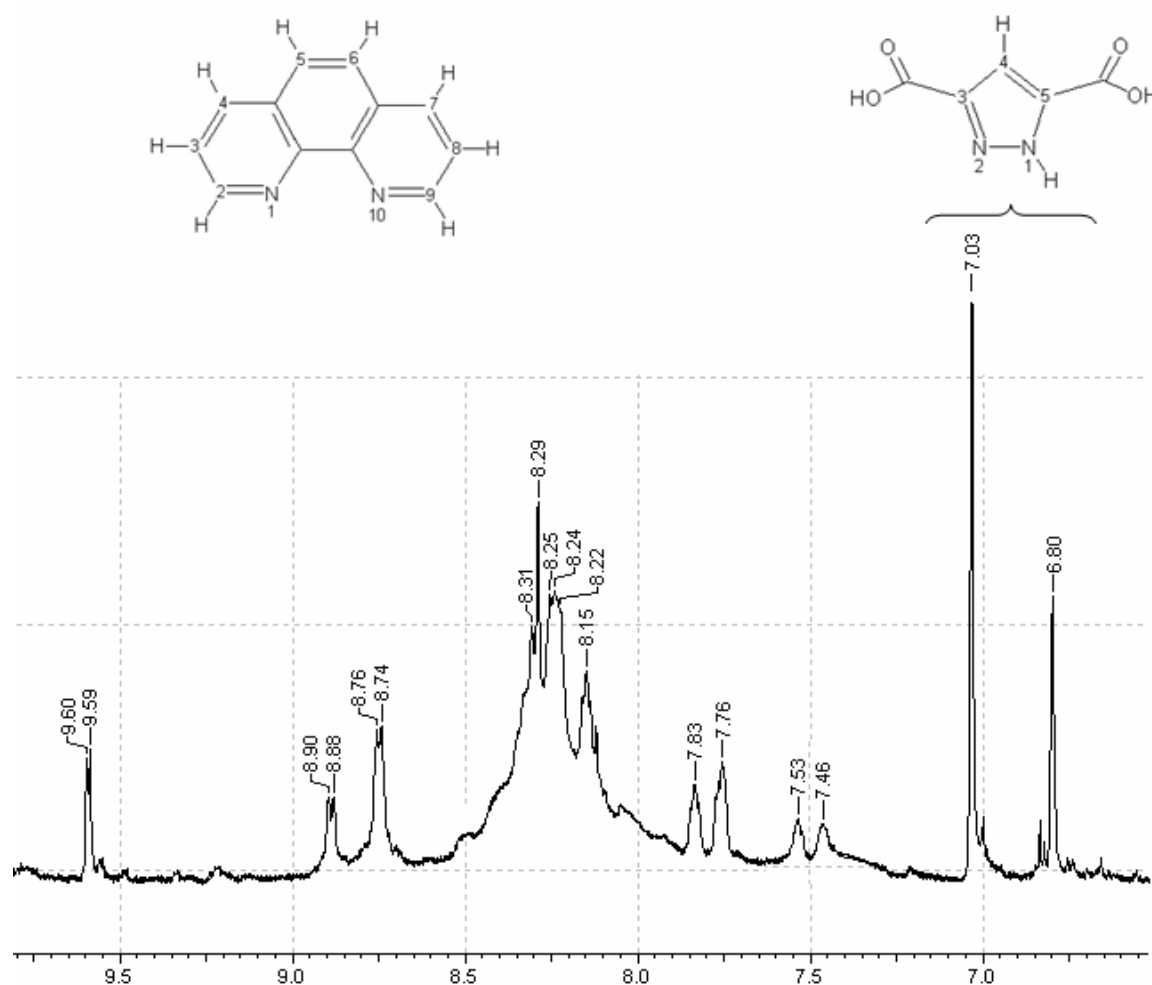


Figura 61. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})]$ (**C3**) em DMSO, 500 MHz e as estruturas dos ligantes phen e H_3pzdc contendo a numeração de seus hidrogênios.

Tabela 21. Deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios presentes no espectro do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})]$ (**C3**).

Ligante	^1H
phen	9,59 (<i>d</i> , 5,0Hz); 8,89 (<i>d</i> , 8,0Hz); 8,76 (<i>d</i> , 7,0Hz); 8,30-8,20 (<i>m</i>); 8,14 (<i>t</i> , 5,0Hz); 7,83 (<i>t</i> , 5,0Hz); 7,75 (<i>m</i>)
H_3pzdc	7,03 (<i>s</i>); 6,80 (<i>s</i>)

Multiplicidade: *s* = singletto; *d* = dubleto, *t* = tripleto; *al* = alargado.

Além da presença de 2 singletos em $\delta 7,03$ (*s*) e $\delta 6,80$ (*s*) referentes ao hidrogênio H-4 do ligante H_3pzdc , pode-se perceber a presença de uma quantidade muito grande de sinais na região $\delta 9,59-7,75$, o que é indicativo da presença de isômeros em solução. Portanto, tornou-se necessária a realização de outros experimentos de RMN para se fazer uma análise mais criteriosa.

No espectro HOMODEC mostrado na Figura 62, ao se irradiar o duplete em $\delta 8,76$ referente aos hidrogênios H-2 / H-9, pode-se notar uma alteração no tripeto em $\delta 7,83$ referente aos hidrogênios H-3 / H-8, e este ao ser irradiado, provocou uma alteração no multipeto centralizado em $\delta 7,75$ associado aos hidrogênios H-4 / H-7. Esse conjunto de sinais foi atribuído ao **isômero 1**, mais simétrico (ver Figura 55, a seguir).

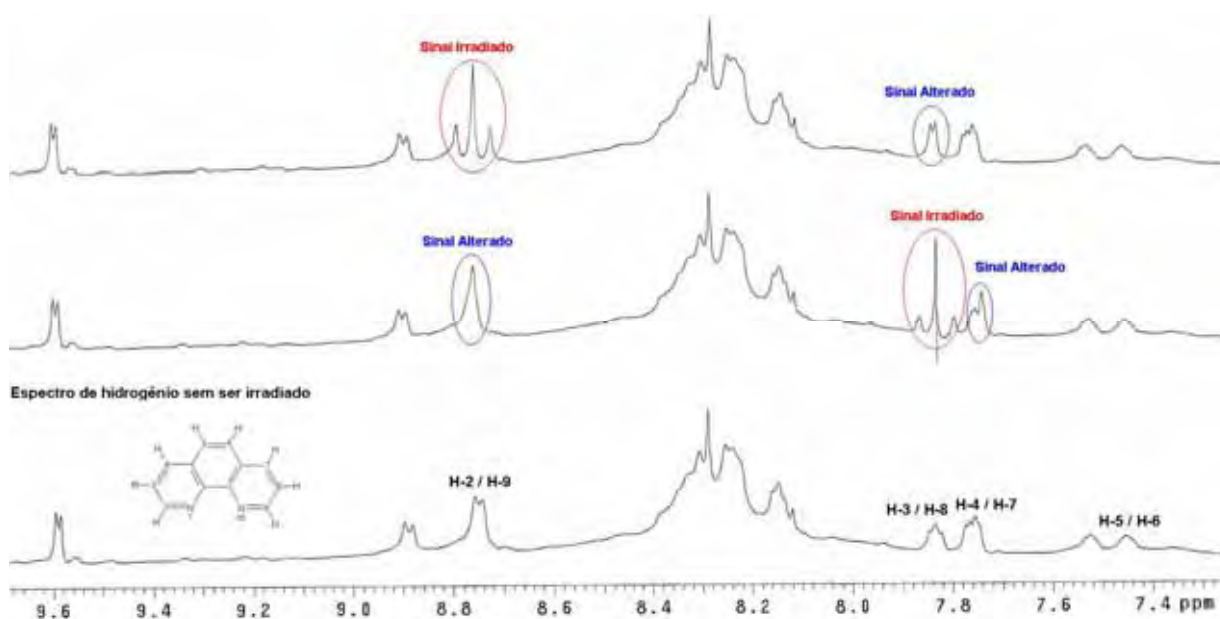


Figura 62. Espectro de RMN - HOMODEC do **isômero 1** do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})]$ (**C3**) em DMSO, 500 MHz.

Da mesma forma que descrito anteriormente, no espectro HOMODEC representado na Figura 63, ao se irradiar os dubletos em $\delta 9,59$ e $\delta 8,89$ referentes aos hidrogênios H-2 e H-9, respectivamente, foi possível notar uma alteração no tripeto em $\delta 8,14$ associado aos hidrogênios H-3 / H-8. Esse tripeto não pode ser irradiado, pois ele encontra-se em uma região que possui muitos sinais próximos, o que afetaria o resultado. Portanto, tornou-se necessária a realização do experimento COSY (ver Figura 54) para se identificar quais sinais estariam acoplado com esse tripeto observado em $\delta 8,14$.

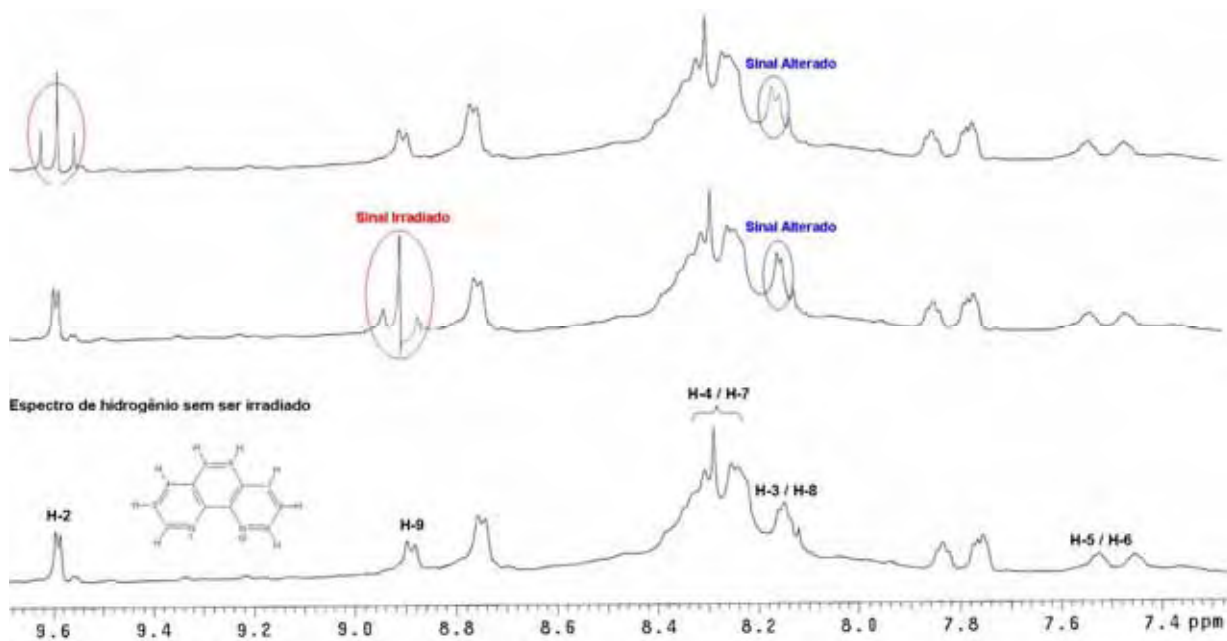


Figura 63. Espectro de RMN - HOMODEC do **isômero 2** do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})]$ (**C3**) em DMSO, 500 MHz.

As atribuições dos sinais referentes aos hidrogênios do **isômero 2** foram feitas com o auxílio do experimento COSY (Figura 64). No espectro COSY de **C3** foi possível notar figuras de correlação entre os sinais de hidrogênio, o que permitiu visualizar quais sinais são referentes ao **isômero 2**.

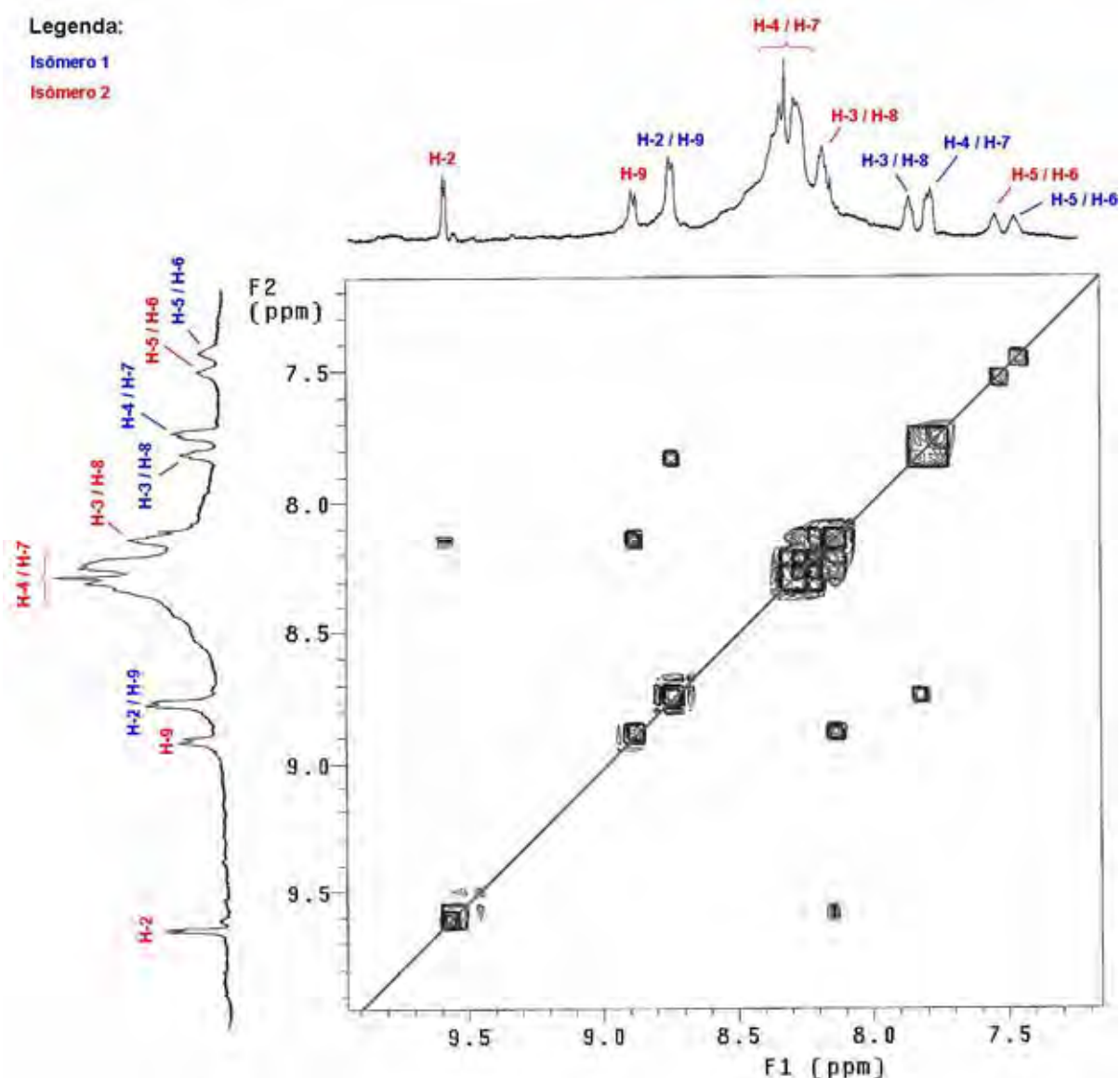


Figura 64. Espectro de RMN - COSY do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})]$ (**C3**) em DMSO, 500 MHz.

A Tabela 22 apresenta os deslocamentos químicos dos hidrogênios referentes ao ligante phen bem como suas respectivas atribuições.

Tabela 22. Correlação entre os deslocamentos químicos (ppm) dos hidrogênios presentes no ligante phen dos isômeros 1 e 2 do composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})]$ (**C3**).

Isômero	Posição			
	H-2 / H-9	H-3 / H-8	H-4 / H-7	H-5 / H-6
1	8,76 (<i>d</i> , 7,0Hz)	7,83 (<i>t</i> , 5,0Hz)	7,75 (<i>m</i>)	7,45 (<i>al</i>)
2	9,59 (<i>d</i> , 5,0Hz) e 8,89 (<i>d</i> , 8,0Hz)	8,14 (<i>t</i> , 5,0Hz)	8,3-8,2 (<i>m</i>)	7,50 (<i>al</i>)

Multiplicidade: *d* = duplete; *t* = triplete; *m* = multiplete, *al* = alargado.

Com base na análise dos dados obtidos nos espectros HOMODEC e COSY, a presença de dois grupos de sinais nos leva a concluir que existe a possibilidade de existência de pelo menos 2 isômeros em solução, sendo que um deles seria mais simétrico (**isômero 1**), enquanto que o outro seria menos simétrico (**isômero 2**) (Figura 65).

Propõe-se, então, que no **isômero 1**, os hidrogênios presentes nos anéis piridínicos do ligante phen estariam no mesmo ambiente químico. Nesse isômero, os hidrogênios dos anéis piridínicos, em especial os hidrogênios H-2 e H-9, estão apontados para o ligante cloro estando, portanto, mais desprotegidos. Com essas considerações, pode-se chegar à conclusão que teríamos apenas um único sinal para o hidrogênio H-4 dos ligantes H₃pzdc. Esse fato conduziu a uma proposta estrutural em que os ligantes cloro encontram-se *cis* um ao outro e os ligantes H₃pzdc encontram-se *trans* entre si.

Com relação ao **isômero 2**, menos simétrico, os hidrogênios presentes nos anéis piridínicos do ligante phen não estariam no mesmo ambiente químico. Nesse isômero, os hidrogênios de um dos anéis piridínicos, em especial o hidrogênio H-9, está sobre a influência dos efeitos diamagnéticos das duplas ligações presentes no anel pirazólico do ligante H₃pzdc estando, portanto, mais protegido, enquanto que o hidrogênio H-2 do outro anel piridínico está apontado para o ligante cloro estando, portanto, mais desprotegido. Com essas considerações, pode-se chegar à conclusão que teríamos possivelmente dois sinais distintos para os hidrogênios H-4 dos ligantes H₃pzdc. Esse fato conduziu a uma proposta estrutural em que os ligantes cloro encontram-se *cis* um ao outro e os ligantes H₃pzdc também encontram-se *cis* um ao outro.

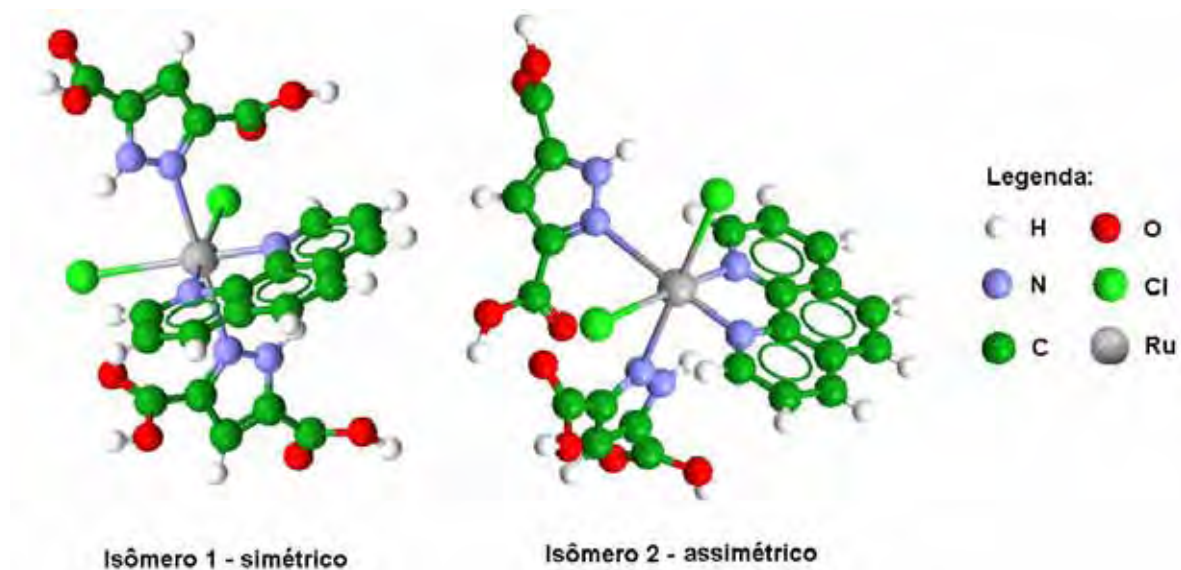


Figura 65. Propostas estruturais para os isômeros de $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})]$ (**C3**) em solução.

V.2.6 Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**D1**)

V.2.6.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A análise do espectro no IV (Figura 66) do composto **D1** permitiu confirmar a coordenação do ligante dcbpy neutro através da presença de suas bandas características em 3109 (ν_{CH}); 1717 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1543 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1292 ($\nu_{\text{C-O}}$) e 768 cm^{-1} (γ_{CH}).

Uma evidência da não coordenação do ligante py-pzH é a ausência da banda ν_{NH} que deveria ser observada próxima a 3260 cm^{-1} . Esse fato nos leva a concluir que a tentativa de síntese do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})(\text{py-pzH})]$ não obteve sucesso, provavelmente devido ao fato do ligante pirazólico py-pzH apresentar um caráter π -receptor mais fraco quando comparado com o ligante polipiridínico dcbpy, levando à formação do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**D1**) (NAZEERUDDIN, 2000).

A banda intensa observada em 3450 cm^{-1} indica a presença de água no composto. As demais frequências vibracionais presentes no espectro no IV desse composto foram atribuídas e encontram-se listadas na Tabela 23.

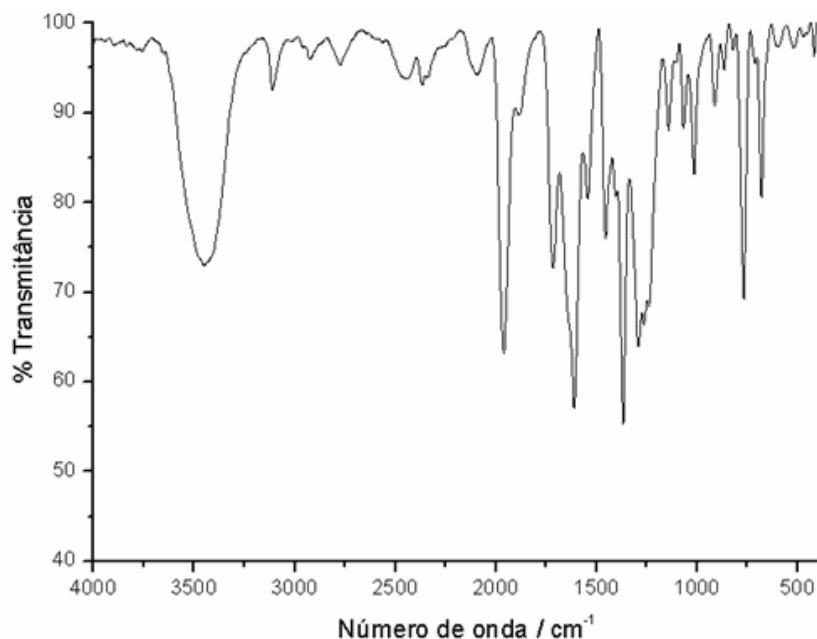


Figura 66. Espectro vibracional na região do IV do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**D1**).

Tabela 23. Frequências vibracionais no IV referente ao composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**D1**).

Atribuições	Número de onda (cm^{-1})
D1	
$\nu(\text{CH})$	3109 f
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1717 F
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1543 m
$\nu(\text{CN})$	1456 m
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1292 MF
$\gamma(\text{CH})$	768 F
$\beta(\text{CH})$	681 F

MF: muito forte; F: forte; m: média; f: fraca.

ν : estiramento; γ : deformação fora do plano; β : deformação no plano.

V.2.6.2 Espectroscopia Eletrônica no UV-Vis

A Figura 67 mostra o espectro eletrônico na região do UV-vis obtido para o composto **D1** em etanol. A interpretação desse espectro foi feita com o auxílio de dados obtidos na literatura (NAZEERUDDIN, 2000; CHATZIVASIOLOGLOU, 2005; OCAKOGLU, 2007).

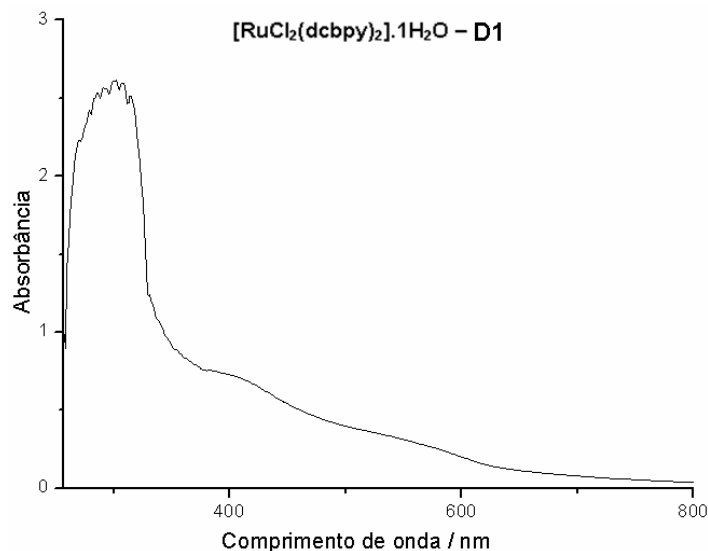


Figura 67. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do composto **D1** em DMSO.

O espectro é típico de sistemas polipiridínicos de Ru(II), onde podem ser observadas duas bandas de baixa intensidade em 395 e 533 nm, atribuídas a transições de transferência de carga metal-ligante ($d\pi_M \rightarrow \pi_L^*$) e uma banda intensa em 301 nm, associada a transição IL $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante dcbpy. Essas atribuições encontram-se listadas na Tabela 24.

Tabela 24. Dados e atribuições das bandas observadas no espectro UV-Vis do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**D1**).

Atribuições	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
	D1
IL do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$	301 (1,30)
MLCT do tipo $d\pi \rightarrow \pi_L^*$	395 (0,38)
MLCT do tipo $d\pi \rightarrow \pi_L^*$	533 (0,19)

V.2.6.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

➤ Composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**D1**):

A análise do espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (Figura 68) permitiu evidenciar a coordenação do ligante dcbpy ao rutênio. O sinal em $\delta 7,90$ (d, 5,0Hz) foi atribuído aos hidrogênios H-5 e H-5' e o sinal em $\delta 8,90$ (d, 5,0Hz) foi atribuído aos hidrogênios H-6 e H-6'. Observa-se um acoplamento entre os hidrogênios H-5 e H-6 e entre os hidrogênios H-5' e H-6', com uma constante igual a 5,0 Hz. Verificou-se, também, a presença de um sinal em $\delta 8,83$ (s) referente aos

hidrogênios H-3 e H-3'. A interpretação desse espectro foi feita com o auxílio de dados obtidos na literatura (NAZEERUDDIN, 2000).

A espectroscopia RMN auxiliou na constatação de que não havia ocorrido a coordenação do ligante py-pzH ao rutênio, pela ausência dos sinais característicos em $\delta 8,65$ e na região de $\delta 7,80-6,80$ (ver espectro do ligante livre na Figura 21).

Os picos foram devidamente atribuídos e encontram-se listados na Tabela 25.

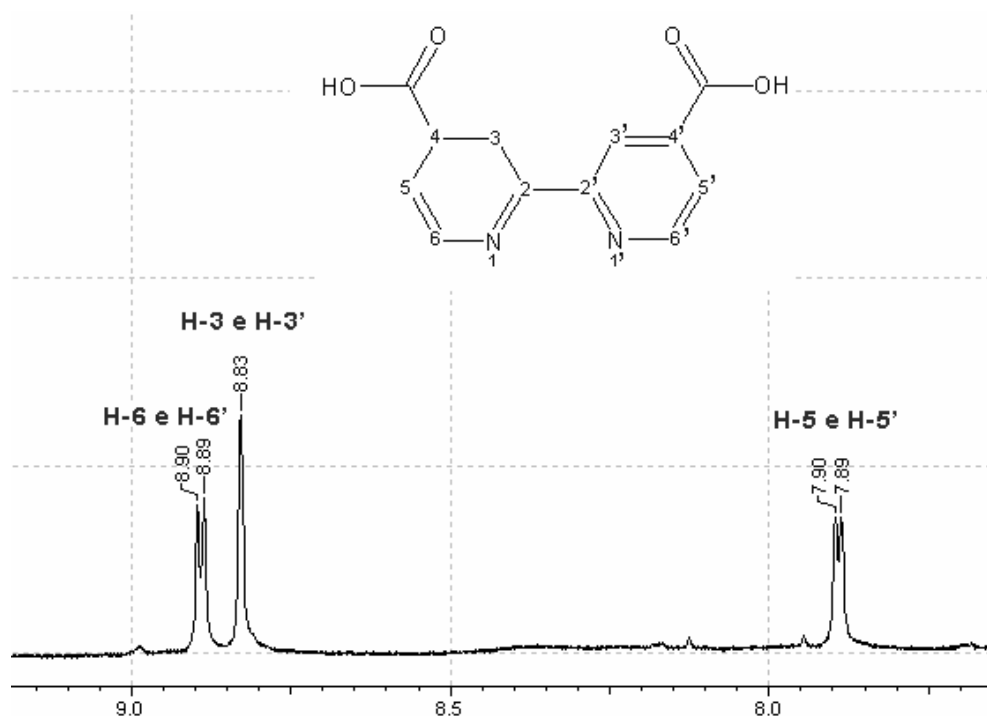


Figura 68. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**D1**) em DMSO, 500 MHz e a estrutura do ligante dcbpy contendo a numeração de seus hidrogênios.

Tabela 25. Dados de RMN de ^1H (ppm, DMSO, 500MHz) do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**D1**).

Posição	^1H
1, 1'	-
2, 2'	-
3, 3'	8,83 (s)
4, 4'	-
5, 5'	7,90 (d, 5,0Hz)
6, 6'	8,90 (d, 5,0Hz)

Multiplicidade: s = singleto, d = dubleto.

Proposição Estrutural:

Com base nas informações obtidas nas caracterizações espectroscópicas, pode-se sugerir que o composto **D1** possui dois ligantes dcbpy coordenados ao

átomo de rutênio através do modo bidentado, conforme ilustra a Figura 69. Os dois sítios remanescentes do complexo de geometria octaédrica, são ocupados por dois ligantes cloro.

A presença de apenas três sinais no espectro de RMN de ^1H sugere a formação de uma espécie altamente simétrica, em que os hidrogênios presentes nos anéis piridínicos dos dois ligantes dcbpy encontram-se no mesmo ambiente químico. Esse fato conduziu a uma proposta estrutural em que os ligantes cloro encontram-se *trans* um ao outro, como ilustra a Figura 69.



Figura 69. Estrutura do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2]$ (D1).

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados nove complexos de rutênio (II): $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HPz})_2]$ (**A2**), $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HdmPz})_2]$ (**A3**), $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HldmPz})_2]$ (**A4**), $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2].\text{H}_2\text{O}$ (**B1**), $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2].\text{H}_2\text{O}$ (**B2**), $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{bpy})].1\text{H}_2\text{O}$ (**C1**), $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{py-pzH})].2\text{H}_2\text{O}$ (**C2**), $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})].2\text{H}_2\text{O}$ (**C3**) e $[\text{RuCl}_2(\text{dc bpy})_2].\text{H}_2\text{O}$ (**D1**), dentre os quais os compostos **A3**, **A4**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2** e **C3** são inéditos.

Importante salientar que a dificuldade encontrada inicialmente na preparação dos compostos, é devido à falta de experiência do grupo em síntese de compostos de coordenação contendo rutênio como centro metálico.

Este trabalho permitiu verificar a influência das condições experimentais de síntese, tais como, o tempo de refluxo e, principalmente, a natureza do precursor no tipo de produto formado. Como esperado para sistemas octaédricos, d^6 , de baixo spin, verificou-se que o tempo de refluxo é extremamente importante, uma vez que a cinética de reação de substituição de ligantes polipiridínicos em compostos de rutênio(II) é muito lenta. Foi possível evidenciar que a variação na razão molar rutênio:ligante não influenciou no produto formado, uma vez que na síntese dos compostos $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{HPz})_2]$ (**A2**) e $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2].\text{H}_2\text{O}$ (**B1**), não foi observada alteração no produto formado ao variar a razão molar.

Foi possível concluir que nas reações entre rutênio e ligantes bidentados como, por exemplo, os ligantes py-pzH, bpy e phen utilizado no nosso trabalho, não houve a necessidade de síntese de precursores de rutênio, sendo utilizado diretamente o sal de rutênio $\text{RuCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$ como material de partida. Por outro lado, nas reações envolvendo rutênio e ligantes monodentados como, por exemplo, os derivados pirazólicos, foi necessária a síntese de um precursor de rutênio que fosse mais reativo do que o sal de rutênio, como o composto $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$. No entanto, nesse caso, o ligante orgânico presente no precursor não foi substituído totalmente pelo ligante de interesse - no nosso caso os derivados pirazólicos (L), conduzindo, portanto, à formação de compostos mistos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2\text{L}_2]$.

A técnica de RMN foi muito utilizada neste trabalho para a identificação da presença de várias espécies em solução para alguns complexos de Ru(II) obtidos. Por exemplo, a substituição do ligante cloro em $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2].\text{H}_2\text{O}$ (**B1**) pelo

pseudo-haleta tiocianato originou a formação de isômeros em solução para o composto $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{py-pzH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B2**). Do mesmo modo, a formação de mais do que uma espécie em solução, também foi verificada para os compostos $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**C1**) e $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**C3**). Importante salientar, que isso já não ocorre para o composto $[\text{RuCl}_2(\text{H}_3\text{pzdc})_2(\text{py-pzH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**C2**), que apresenta o mesmo comportamento em solução do que o composto $[\text{RuCl}_2(\text{py-pzH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B1**).

Houve uma tentativa frustrada de preparação do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})(\text{py-pzH})]$, na qual foi possível observar, apenas, a formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dcbpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**D1**), já descrito na literatura. A não coordenação do ligante 3-(2'-piridil)pirazol ao rutênio deve estar associada, provavelmente, ao caráter π -receptor menos acentuado desse ligante, quando comparado com o ligante polipiridínico dcbpy, cuja interação com ácidos moles como o íon Ru^{2+} é bem mais efetiva.

No que se refere à potencialidade de aplicação de alguns complexos de rutênio preparados neste trabalho como corantes em células solares, algumas questões importantes devem ser consideradas. Em primeiro lugar, os compostos a serem escolhidos devem pertencer à série **C1-C3**, uma vez que contêm em suas esferas de coordenação ligantes contendo ânions carboxílicos como grupos de ancoragem (H_3pzdc , um pirazol carboxilado). De fato, testes preliminares realizados recentemente envolvendo a impregnação dos compostos **C1** e **C2** em filmes de TiO_2 mostraram resultados bastante satisfatórios. A próxima etapa consistirá na montagem de células solares contendo esses corantes e posterior caracterização.

No entanto, apesar de serem coloridos, estes compostos não apresentam o desejado deslocamento da banda MLCT para a região vermelha do espectro visível, tendo sido observado valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ de absorção por volta de 490 nm para esses compostos. De fato, a literatura tem reportado que apesar de o corante $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dcbpy})_2]$ (**N3**) ser eficiente (IPCE $\sim 80\%$), ele não absorve além de 532 nm (NAZEERUDDIN, 2001). Poderíamos, então, em um futuro próximo, pensar em utilizar outros ligantes pirazólicos como aqueles derivados da quinolina, que tem apresentado máximos de absorção por volta de 630 nm. O grande problema, no entanto, é que isso acarreta em um deslocamento do LUMO para níveis de energia mais baixos, onde pode não ser mais possível a ocorrência de injeção de carga no

semicondutor (orbitais LUMO em níveis de energia que podem estar abaixo da banda de condução do TiO_2 (ver Figura 2 desta Dissertação). E desse modo, talvez uma alternativa fosse utilizar outro semicondutor, como o ZnO , cuja borda da BC encontra-se por volta de $-0,28$ V, quando comparada ao valor de $-0,65$ V da borda do TiO_2 (vs. NHE).

Uma outra possibilidade consiste em substituir os ligantes cloro por grupos tiocianato (SCN^-) nas esferas de coordenação dos compostos **C1-C3**, posto que o papel desse pseudo-haleto no corante-protótipo *N3* é justamente o de modular as propriedades espectrais e redox porque desestabiliza o orbital t_{2g} do rutênio, além de possibilitar a estabilização do buraco gerado sobre o metal após a injeção na BC do semicondutor.

REFERÊNCIAS

ACHESON, R. M. **An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds**. 3rd ed. New York: Wiley Interscience, 1976. 354 p.

AKEERUDDIN, S. M.; NAZEERUDDIN, M. K.; PECHY, P.; ROTZINGER, F. P.; HUMPHRY-BAKER, R.; KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL, M.; SHKLOVER, V.; HAIBACH, T. Molecular engineering of photosensitizers for nanocrystalline solar cells: synthesis and characterization of Ru dyes based on phosphonated terpyridines. **Inorg. Chem.**, v. 36, p. 5937-5946, 1997.

ALBERS, M. O.; ASHWORTH, T. V.; OOSTHUIZEN, H. E.; SINGLETON, E. (ETA-4-1,5-Cyclooctadiene)Ruthenium(II) complexes. **Inorg. Synth.**, v. 26, p. 68, 1989.

BAILEY, R. A.; KOZAK, S. L.; MICHELSEN, T. W.; MILLS, W. N. Infrared spectra of complexes of the thiocyanate and related ions. **Coord. Chem. Rev.**, v. 6, p. 407, 1971.

BALZANI, V.; JURIS, A.; VENTURI, M. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes. **Chem. Rev.**, v. 96, p. 759-833, 1996.

BARD, A. J.; FOX, M. A. Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen. **Acc. Chem. Res.**, v. 28, p. 141-145, 1995.

BEDJA, I.; KAMAT, P. V.; HUA, X.; LAPPIN, A. G.; HOTSCHANDANI, S. Photosensitization of nanocrystalline ZnO films by bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-dicarboxylic acid) ruthenium(II). **Langmuir**, v. 13, p. 2398-2403, 1997.

BISQUERT, J. **Células solares de titânio nanoestruturado sensibilizado: alternativas para la generación fotovoltaica**. Castelló: Universitat Jaume I - Departament de Ciències Experimentals, 2002. Disponível em: <<http://www.fotovoltaica.com/solarcell.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2006.

BOSCHLOO, G.; LINDSTRÖM, H.; MAGNUSSON, E.; HOLMBERG, A.; HAGFELDT, A. Optimization of dye-sensitized solar cells prepared by compression method. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 148, p. 11-15, 2002.

BOVEY, F. A. **Nuclear magnetic resonance spectroscopy**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1988.

BRANDT, W.; DWYER, F. D.; GYARFAS, E. C. Chelate complexes of 1,10-phenanthroline and related compounds. **Chem. Rev.**, v. 54, p. 959-1017, 1954.

BURMEISTER, J. L.; BASOLO, F. Inorganic linkage isomerism of the thiocyanate ion. **Inorg. Chem.**, v. 3, n.11, p.1587, 1964.

BURMEISTER, J. L.; HASSEL, R. L.; PHELAN, R. J. Solvent-induced linkage isomerizations. **Inorg. Chem.**, v. 10, n. 9, p. 2032, 1971.

CHAN, W. C.; LAU, C. Syntheses and characterization of hydrotris(1-pyrazolyl) borate dihydrogen complexes of Ruthenium and their roles in catalytic hydrogenation reactions. **Organometallics**, v.16, p. 34-44, 1997.

CHATZIVASILOGLOU, E.; STERGIOPOULOS, T.; SPYRELLIS, N.; FALARAS, P. Solid-state sensitized solar cells, using $[\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the dye and PEO/titania/ I^-/I_3^- as the redox electrolyte. **J. Mater. Process. Technol.**, v. 161, p. 234-240, 2005.

CLAVER, C.; KALCK, P.; RIDMY, M.; THOREZ, A.; ORO, L. A.; PINILLOS, M. T.; APREDA, M. C.; CANO, F. H.; FOCES-FOCES, C. Synthesis and hydroformylation reaction of dinuclear Rhodium(I) complexes with mixed bridging ligands - x-ray structure of $[\text{Rh}_2(\text{MU-PZ})(\text{MU-SBUT})(\text{CO})_2 \cdot (\text{P}(\text{OME})_3)_2]$. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, n. 6, p. 1523, 1988.

COLETTA, F.; ETTORRE, R.; GAMBARO, A. Palladium(II) and Platinum(II) complexes of 3,5-dimethylpyrazole. **J. Inorg. & Nucl. Chem.**, v. 37, p. 314, 1975.

DWYER, F. P.; MELLOR, D. P. **Chelating agents and metal chelates**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1965.

EVANS, I. P.; SPENCER, A.; WILKINSON, G. Dichlorotetrakis (Dimethylsulphoxide) Ruthenium(II) Complexes. **J. Chem. Soc. - Dalton Trans.**, v. 2, p. 204-209, 1973.

FUNG, A. K. M.; CHIU, B. K. W.; LAM, M. H. W. Surface modification of TiO_2 by a Ruthenium(II) polypyridyl complex via silyl-linkage for the sensitized photocatalytic degradation of carbon tetrachloride by visible irradiation. **Water Res.**, v. 37, p. 1939-1947, 2003.

GALOPPINI, E. Review: linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. **Coord. Chem. Rev.**, v. 248, p. 1283-1297, 2004.

GOLUB, A. M.; KÖHLER, H.; SKOPENKO, V. V. **Chemistry of pseudohalides**. New York: Elsevier, 1986. 479 p.

GRÄTZEL, M.; RUILE, S.; KOHLE, O.; PECHY, P. Novel sensitizers for photovoltaic cells. Structural variations of Ru (II) complexes containing 2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine. **Inorg. Chim. Acta**, v. 261, p. 129-140, 1997.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.

GRÄTZEL, M. Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight. **Chem. Lett.**, v. 34, n. 1, 2005.

GREEN, M. A.; EMERY, K.; KING, D. L.; IGARI, S.; WARTA, W. Solar cell efficiency tables (Version 16). **Prog. Photovolt.:** Res. Appl., v. 8, p. 377-383, 2000.

GUPTA, R.; HOTCHANDANI, R.; MUKHERJEE, R. Magnetic interactions in dicopper(II) complexes of a new endogenous alkoxo bridging ligand with exogenous pyrazolate, azide and acetate bridges. X-ray structure of [Cu₂L(μ-C₃H₃N₂)(OCIO₃)(H₂O)](ClO₄) center dot H₂O (HL=1,3-bis[N-methyl-N-(2-pyridylethyl)amino]propan-2-ol). **Polyhedron**, v. 19, p. 1429, 2000.

HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 49-68, 1995.

IHA, N. Y. M.; NAKANO, A. K.; GARCIA, C. G. Fotoquímica inorgânica na conversão de energia solar. **Anais Assoc. Bras. Quim.**, v. 47, n. 1, p. 46-56, 1998.

JANA, A. K. Solar cells based on dyes. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 132, p. 1-7, 2000.

JAKUPEC, M. A.; REISNER, E. Redox-Active Antineoplastic Ruthenium Complexes with Indazole: correlation of *in vitro* potency and reduction potential **J. Med. Chem.**, v. 48, p. 2831-2837, 2005.

JOHNSON, B. F. G.; LEWIS, J.; RYDER, I. E. Some reactions of coordinated cycloheptatriene and cyclo-Octa-1,5-diene in Ruthenium (D6) complexes. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, n. 7, p. 719-724, 1977.

JOULE, J. A.; MILLS, K.; SMITH, G. F. **Heterocyclic chemistry**. 3rd ed. London: Chapman & Hall, 1995. 394 p.

KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. **Coord. Chem. Rev.**, v. 177, n. 1, p. 347-414, 1998.

KATOH, R.; FURUBE, A.; YOSHIHARA, T.; HARA, K.; FUJIHASHI, G.; TAKANO, S.; MURATA, S.; ARAKAWA, H.; TACHIYA, M. Efficiencies of electron injection from excited N3 dye into nanocrystalline semiconductor (ZrO₂, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃) films. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 4818-4822, 2004.

KHAN, M. M. T.; ROY, P. S.; VENKATASUBRAMANIAN, K.; KHAN, N. H. An unexpected cleavage of the boron-nitrogen bond in the coordinated dihydrobis(1-pyrazolyl)borate: synthesis and crystal structure of [Ru^{II}(pz)₂(pzH)₃(DMSO)] and synthesis of [Ru^{II}Cl₂(pzH)₂(DMSO)₂]. **Inorg. Chim. Acta**, v. 176, p. 49-55, 1990.

LA MONICA, G.; ARDIZZOIA, G. A. The role of the pyrazolate ligand in building polynuclear transition metal systems. **Prog. Inorg. Chem.**, v. 46, p. 151, 1997.

LE BOZEC, H.; RENOUARD, T. Dipolar and non-dipolar pyridine and bipyridine metal complexes for nonlinear optics. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 2, p. 229-239, 2000.

LEVER, A. B. P. **Inorganic electronic spectroscopy**. New York: Elsevier, 1984.

LICHT, S.; KHASELEV, O.; SOGA, T.; UMENO, M. Multiple bandgap photoelectrochemistry: energetic configurations for solar energy conversion. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 1, n. 1, p. 20-23, 1998.

LIU, X.; MU, X.; XIA, H. YE, L.; GAO, W.; WANG, H.; MU, Y. Synthesis, structures, and luminescent properties of d10 group 12 metal complexes with substituted 2,2'-bipyridine ligands. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 4317-4323, 2006.

LUO, Y.; POTVIN, P. G.; TSE, Y. H.; LEVER, A. B. P. Diastereoselective synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of Ruthenium(II) complexes of substituted pyrazolylpyridine ligands. **Inorg. Chem.**, v. 35, p. 5445-5452, 1996.

MALECKI, J. G.; DZIEGIELEWSKI, J. O.; JAWORSKA, M.; KRUSZYNSKI, R.; BARTCZAK, T. J. Synthesis, molecular, crystal and electronic structures of

$[(C_6H_6)RuCl(HPz)_2]Cl$ and $[(C_6H_6)RuCl_2(Me_2HPz)]$. **Polyhedron**, v. 23, p. 885-894, 2004.

MATSUBARA, T.; FORD, P. C. Some applications of cyclic voltammetry to the reactions and properties of Ruthenium ammine complexes. Reduction potentials and rate studies. **Inorg Chem**, v. 15, p. 1107, 1976.

McFARLAND, E. W.; TANG, J. A photovoltaic device structure based on internal electron emission. **Nature**, v. 421, n. 6, p. 616-618, 2003.

MORENO, Y.; SPODINE, A.; VEGA, A.; SAILLARD, J. Structure and bonding in the hydrothermally synthesized Copper (I) complex $Cu_4(\mu_2-Cl)_4(Bipy)_2$. **Inorg. Chim. Acta**, v. 350, p. 651-655, 2003.

MORRIS, R. E.; AIRD, R. E. Inhibition of cancer cell growth by Ruthenium(II) arene complexes. **J. Med. Chem.**, v. 44, p. 3616-3621, 2001.

NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1969. 483 p.

NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRATZEL, M. Conversion of light to electricity by *cis*- X_2 Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers ($X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-,$ and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 6382-6390, 1993.

NAZEERUDDIN, M. K.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; GORELSKY, S. I.; LEVER, A. B. P.; GRATZEL, M. Synthesis, spectroscopic and a ZINDO study of *cis*- and *trans*- (X_2) bis(4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine) ruthenium(II) complexes ($X = Cl^-, H_2O, NCS^-$). **Coord. Chem. Rev.**, v. 208, p. 213-225, 2000.

NAZEERUDDIN, M. K.; PECHY, P.; RENOARD, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; COMTE, P.; LISKA, P.; CEVEY, L.; COSTA, E.; SHKLOVER, V.; SPICCIA, L.; DEACON, G. B.; BIGNOZZI, C. A.; GRATZEL, M. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO_2 -based solar cells. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 1613-1624, 2001.

OCAKOGLU, K.; ZAFER, C.; CETINKAYA, B.; ICLI, S. Synthesis, characterization, electrochemical and spectroscopic studies of two new heteroleptic Ru(II) polypyridyl complexes. **Dyes Pigm.**, v. 75, p. 385-394, 2007.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 85, p. 3533, 1963.

POLLARD, J. A.; ZHANG, D.; DOWNING, J. A.; KNORR, F. J.; McHALE, J. L. Solvent effects on interfacial electron transfer from Ru(4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine)₂(NCS)₂ to nanoparticulate TiO₂: spectroscopy and solar photoconversion. **J. Phys. Chem. A**, v. 109, p. 11443-11452, 2005.

REEDIJK, J. Pyrazoles and imidazoles as ligands .5. Infrared and raman spectra of 3(5)-methylpyrazole coordinated to metal(II) ions. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 90, p. 117, 1971.

REISNER, E.; ARION, V. B.; EICHINGER, A.; KANDLER, N.; GIESTER, G.; POMBEIRO, A. J. L.; KEPPLER, B. K. Tuning of redox properties for the design of Ruthenium anticancer drugs: part 2. Syntheses, crystal structures, and electrochemistry of potentially antitumor [Ru^{III/II}Cl_{6-n}(Azole)_n]²⁻ (n = 3, 4, 6) complexes. **Inorg. Chem.**, v. 44, p. 6704-6716, 2005.

SADIMENKO, A. P.; BASSON, S. S. Organometallic complexes of heterocycles .2. Complexes of pyrazoles. **Coord. Chem. Rev.**, v. 147, p. 247, 1996.

SAHA, N.; SAHA, A.; MISRA, A. Design, synthesis and spectroscopic characterization of Palladium(II) and Platinum(II) complexes of pyrazole-derived ligands with potential antitumor properties in its historical-perspective. **Polyhedron**, v. 13, p. 2025, 1994.

SATAKE, A.; KOSHINO, H.; NAKATA, T. Synthesis and structural analysis of palladium(II) pyridinylpyrazole complexes by H-1-, C-13-, N-15-NMR and X-ray diffraction. Comparison of binuclear methylpalladium, chloromethylpalladium, and dichloropalladium complexes by N-15-NMR. **J. Organomet. Chem.**, v. 595, p. 208-214, 2000.

SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. **The chemistry of ruthenium**. New York: Elsevier, 1984.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic chemistry**. 2nd ed. London: Oxford University Press, 1994. 215 p.

SILVA, D. O.; TOMA, H. E. Propriedades e importância dos sulfóxidos de Rutênio. **Quím. Nova**, v. 16, p. 40-48, 1993.

SILVA, D. O.; SAIKA, J. J.; TOMA, H. E. Photochemical behavior of the dichlorobis (dimethylsulfoxide) bis-(t-butylpyridine) ruthenium(II) complex. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 112, p. 209-212, 1998.

SINKE, W. C.; WIENK, M. M. Solid-state organic solar cells. **Nature**, v. 395, p. 544-545, 1998.

SOLARONIX. **From dyes:** experimental complex. Aubonne. Disponível em: <<http://www.solaronix.com/products/dyes/>>. Acesso em: 06 mar. 2008.

STEEL, P. J.; LAHOUSSE, F.; LERNER, D.; MARZIN, C. New Ruthenium(II) complexes with pyridylpyrazole ligands. Photosubstitution and ^1H , ^{13}C , and ^{99}Ru NMR structural studies. **Inorg. Chem.**, v. 22, p. 1488-1493, 1983.

TROFIMENKO, S. Coordination chemistry of pyrazole-derived ligands. **Chem. Rev.**, v. 72, p. 497, 1972.

TROFIMENKO, S. Boron-nitrogen compounds. 109. Polynuclear pyrazolyl-bridged spiro species containing boron and metal centers. **Inorg. Chem.**, v. 25, p. 87, 1986.

TUNG, Y. L.; CHEN, L. S.; CHI, Y.; CHOU, P. T.; CHENG, Y. M.; LI, E. Y.; LEE, G. H.; SHU, C. F.; WU, F. I.; CARTY, A. J. Orange and red organic light-emitting devices employing neutral Ru(II) emitters: rational design and prospects for color tuning. **Adv. Funct. Mater.**, v.16, p. 1615-1626, 2006.

TURCO, A.; PECILE, C. Coordination of thiocyanate group in inorganic compounds. **Nature**, v. 191, p. 66, 1961.

ZWICKEL, A. M.; CREUTZ, C. Charge transfer spectra of ruthenium(II) complex. **Inorg. Chem**, v. 10, p. 2395, 1971.
