



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS**
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO E CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS
CONVERSORES DE ENERGIA SOLAR EM ELÉTRICA
ATRAVÉS DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES DE
RUTÊNIO-CROMO E RUTÊNIO-RUTÊNIO**

WAGNER BATISTA DOS SANTOS

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques

Bolsista: CNPq

**São Carlos - SP
2005**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS**
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO E CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS
CONVERSORES DE ENERGIA SOLAR EM ELETRICA
ATRAVÉS DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES DE
RUTÊNIO-CROMO E RUTÊNIO-RUTÊNIO**

Wagner Batista dos Santos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques

Bolsista: CNPq

**São Carlos - SP
2005**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237ec

Santos, Wagner Batista dos.

Estudo e construção de dispositivos conversores de energia solar em elétrica através de sistemas supramoleculares de rutênio-cromo e rutênio-rutênio / Wagner Batista dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2007. 149 f.

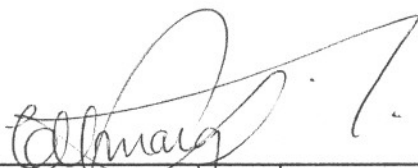
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Síntese inorgânica. 2. Compostos de coordenação. 3. Complexos de rutênio bipyridina. 4. Eletroquímica – conversão de energia. 5. Análise espectral. I. Título.

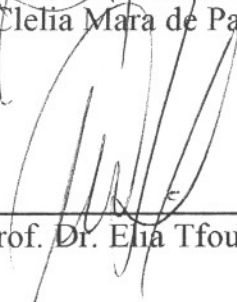
CDD: 546 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

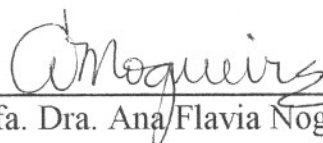
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou o exame de tese de doutorado do candidato **Wagner Batista dos Santos** realizado em 25 de outubro de 2005:*



Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques



Prof. Dr. Elia Tfouni



Profa. Dra. Ana Flavia Nogueira



Profa. Dra. Vania Martins Nogueira



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa

Dê liberdade aos seus pensamentos porque só assim pode expressar-se o espírito criador. Do mesmo modo que a planta precisa de espaço aéreo para receber a energia solar e efetuar a fotossíntese, o pensamento precisa de liberdade para manifestar a força da alma e o conhecimento oculto.

À meus pais **Jamil e Maria**, minha irmã **Isabel** e meu sobrinho **Pedro** pela compreensão, amor e paciência demonstrados durante esse período, muito me ajudaram na concretização desta etapa de minha vida, o meu muito obrigado.

*À **Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques**, pela orientação segura,
Pelo profissionalismo, interesse, dedicação e amizade
demonstrado ao longo de todos esses anos de convivência,
O meu sincero OBRIGADO.*

Ao Amigo e Co-Orientador **Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin**,
Pela utilização do Laboratório, pela orientação que muito
contribuiu para o fechamento deste trabalho, pela amizade
e confiança demonstrados durante todos esses anos.

Agradeço

À Profa Dra. **Ana Flávia Nogueira** e Profa Dra. **Claudia Longo** pela utilização do laboratório e equipamentos, pelo apoio e boa vontade demonstrada nas sugestões que muito me ajudaram, na conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr **Elia Tfouni**, mais uma vez pela utilização do laboratório, durante a minha estada em Ribeirão Preto.

Aos Professores, Dr. **Luiz Antônio de Faria**, Dr. **Antônio Eduardo da Hora Machado**, pelo empréstimo dos aparelhos alocado em seus laboratórios, que muito me auxiliaram na execução deste trabalho.

À meus amigos: **Juvenal**, pela convivência apoio durante a minha estadia em Ribeirão Preto. **Natália** e **Bene**, pela amizade e suporte logístico em São Carlos, **Leonardo**, **Débora** e **Mário** pela amizade demonstrada durante a minha estadia em Campinas. A **Angela**, **Borginho**, **Malaquias**, **Saulo**, **Silvio**, enfim, **Todos** que muito contribuíram para que a vida se tornasse menos triste nos momentos difíceis, e mais alegres nos momentos de descontração. A todos vocês o meu sincero **obrigado**.

Aos Amigos do Laboratório de Química Supramolecular

ANDRE, sempre bem humorado nunca deixou que as amarguras da vida abatessem o espírito, sempre com uma palavra amiga e um café e/ou chá sem açúcar, traz consigo alegria, a onde quer que passe, foi, é e sempre será membro permanente do laboratório, um dos ÚLTIMOS DINOSSAUROS da química. Enigmático **DANIEL**, sempre prestativo e interessado, sempre pude contar com a sua ajuda, e espero sempre contar com a sua amizade, assim como sempre poderá contar comigo.

LUCAS e RODRIGO “Goiaba” apesar de não pertencer formalmente ao laboratório, pelo tempo que passa dentro dele e como se fosse um membro permanente. Agradeço pela amizade e companheirismo, e espero contar com vocês nesta nova e desafiadora etapa se inicia amigos.

A vocês meninas o que seria deste laboratório sem vocês como poderia esqueça-las, **SANDRA, ALESSANDRA, ROSE, DANIELA e AMANDA** vocês são ótimas, pela companhia, pelos belos sorrisos, que contagiam todos e pela boa vontade sempre em ajudar. Obrigado a todos pela companhia pelas horas difíceis e pelas horas alegres. Valeu!

Ao Departamento de Química da UFSCar e ao instituto de química da UFU.

À Capes, CNPq.

Aos professores, colegas e funcionários do Departamento de Química UFSCar e do Instituto de Química da UFU, a quem recorri durante a elaboração desta tese de doutorado, o meu muito obrigado.

Em especial a vocês professores que gentilmente aceitaram fazer parte da banca examinadora deste trabalho.

Resumo

Foram relatados as sínteses e algumas propriedades dos monômeros de rutênio do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(bpa)(L)](BF₄) onde L = piridina, 4-picolina, 4-acetilpiridina, isonicotinamida e bpa = 1,2-bis(4-piridil)etano e *cis*-[Ru(dcbH₂)(dipy)Cl₂] onde dcbH₂ = 4,4'-dicarboxi - 2,2' - bipyridina, monômeros de crômio do tipo *cis* - [Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl e sistemas polinucleares Ru(II)–Cr(III) dos tipos *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ e sistemas polinucleares Ru(II)–Ru(III) do tipo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Ru(dcbH₂)(dipy)](BF₄)₄Cl₃.

Esses compostos apresentaram em seus espectros eletrônicos ultravioleta-visível, bandas em ambas as regiões. As bandas de absorção dos monômeros na região do ultravioleta podem ser atribuídas a transições internas do ligante $\pi - \pi^*$ (IL). Na região do visível, os espectros eletrônicos dos monômeros de rutênio apresentam uma ou duas bandas denominadas de TCML. A banda mais intensa e de menor energia é denominada de TCML-1, e a mais energética, porém de menor intensidade é a TCML-2.

O complexo de crômio, obtidos com ligantes bidentados sem grupos substituintes, tem apresentado uma série de 3 bandas no espectro de absorção, porém o composto de crômio aqui relatado apresentou uma série de duas bandas. As bandas observadas foram atribuídas a uma co-excitação vibracional envolvendo um acoplamento entre a transição de campo ligante (d-d) e as transições vibracionais internas do ligante. O complexo de rutênio (III) apresentou bandas de atribuídas a uma co-excitação vibracional envolvendo um acoplamento entre a transição de campo ligante (d-d) e as transições vibracionais internas do ligante e bandas de transferência de carga metal ligante (TCML) de baixa intensidade.

Os sistemas polinucleares formados a partir dos monômeros de rutênio e crômio apresentaram as mesmas características espectrais dos monômeros que lhe deram origem, com bandas TCML com as mesmas características dos monômeros de rutênio, d-d com bandas características do monômero de crômio e IL com características das bandas de transições internas dos ligantes.

Através dos espectros na região do infravermelho podemos observar, diferenças e semelhanças, entre os monômeros de rutênio obtidos e os sistemas polinucleares. Os monômeros com os ligantes isonicotinamida e 4-acetilpiridina apresentaram uma banda, na região de 1600 cm^{-1} , característico do grupo substituinte -C=O os espectros obtidos a partir dos compostos polinucleares, mostraram uma diferenciação na região de 3300 cm^{-1} devido a presença do grupo -COOH , pertencente ao monômero de Crômio. Outras diferenças não puderam ser distinguidas devido à banda do grupo carboxi (-COOH), que geram, no espectro, bandas muito largas. De maneira geral os picos encontrados para o composto *cis*- $[\text{Ru}(\text{dipy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}$, também foram encontrados para os compostos polinucleares Ru(II)-Ru(III) , mais intensos.

Os potenciais formais de redução E_f , para os monômeros de rutênio e compostos polinucleares, foram obtidos por voltametria cíclica em solução aquosa. Os valores de E_f variaram de acordo, com efeito, acceptor ou doador apresentado pelos ligantes piridínicos. Os voltamogramas dos monômeros sugerem que existe apenas uma espécie de rutênio presente. Os resultados voltamétricos obtidos para os sistemas polinucleares, também apontam para um aumento do E_f com o aumento do efeito acceptor ou doador do ligante piridínico.

Foram feitos estudos de reações de fotoaquação para os complexos sintetizados. Os compostos foram fotolizados em vários comprimentos de onda sendo os produtos das fotólises analisados potenciometricamente (NH_3), e por troca iônica (ligantes piridínicos). Segundo a classificação adotada por Malouf e Ford, os compostos foram denominados como não reativos, devido ao baixo rendimento quântico obtido e a reação ser dependente do comprimento de onda.

Foram preparadas células solares para os compostos polinucleares de *cis*- $\{trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}(\text{bpa})]\}_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$ e *cis*- $\{trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}(\text{bpa})]\}_2[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)(\text{dipy})](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$; onde L = 4-acpy, 4-pic, py e isn, pelo método proposto por Grätzel, para se verificar a potencialidade destes compostos no processo de conversão de energia. Os resultados obtidos são bastante próximos entre si, entretanto os valores de corrente de curto circuito (I_{sc}) e Potencial de circuito aberto (V_{oc}) foram muito baixos, indicando que o processo de conversão para essa série de compostos não é efetivo.

ABSTRACT

The synthesis and determination of some properties of ruthenium monomers like *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂ (where L = pyridine, 4-picoline, 4-acetylpyridine and bpa = 1,2-bis(4-pyridil)ethane); *cis*-[Ru(dcbH₂)(dypy)Cl₂]Cl where dcbH₂ = 4,4'-dicarboxy – 2,2' – bipyridine, chromium monomer like *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl; polynuclear systems Ru(II)-Cr(III) like *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ and polynuclear systems Ru(II)-Ru(III) like *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]₂[Ru(dcbH₂)(dipy)](BF₄)₄Cl₃.

Those compounds presented in their ultraviolet-visible electronic spectra, bands in both regions. The bands of absorption of the monomers in the regions of the ultraviolet can be attributed to internal transitions of the ligante. $\pi - \pi^*$ (IL). In the region of the visible, the electronic spectra of the ruthenium monomers present an or two denominated bands of TCML. The most intense band and of smaller energy it is denominated of TCML-1, and the more energetics, however of smaller intensity it is TCML -2.

The chromium complexes, synthesized using bidentate ligand without substituents, normally present a series of three bands in their absorption spectrum. However, the compound investigated by us only showed two bands which were attributed to a vibrational co-excitation of the coupling between the d-d transition and the internal vibration transition of the ligand. The ruthenium (III) complexes showed two bands which were attributed to a vibrational co-excitation of the coupling between the d-d transition and the internal vibration transition of the ligand and two metal-ligand charge transfer bands (MLCT) low intensity.

The polynuclear system produced from the chromium, ruthenium (III) and ruthenium (II) monomers, presented the same spectral characteristics as the compounds used in their synthesis or-be-it bands corresponding to MLCT (characteristic of the ruthenium monomer), d-d (characteristic of the chromium and ruthenium (III) monomers) and the IL (characteristic of the internal ligand transitions).

The IR spectra show the differences and similarities between the several ruthenium monomers. The monomers containing isonicotinamide and

the 4-acetylpyridine present a peak in the 1600 cm^{-1} spectral region, characteristic of the substituted -C=O group. The compounds polynuclear spectra permit their differentiation analyzing the 3300 cm^{-1} spectra region due to the COOH group of the chromium monomer possible other differences are masked by the very large spectral bands of the carboxy groups. In a general way the peaks found for the composition $\text{cis-[Ru(dipy)(dcbH}_2\text{)Cl}_2\text{]Cl}$, were found for the polynuclear systems Ru(II)-Ru(III) , more intense.

The reduction formal potentials, E_f , of the ruthenium monomers and polynuclear system were determined using cyclic voltammetry for aqueous solvents. E_f value increase with increasing with drawing capacity and decreasing donor capacity of the pyridine ligands. The monomer voltammogram support the existence of a simple ruthenium specie. The polynuclear voltammograms support an increase of E_f with increasing with drawing (capture) capacity of the pyridine ligand.

The photoaquation reactions of the several synthesized complexes were investigated. The compounds were photolysed at several wavelengths and products formed analysed potentiometrically (NH_3) and by ion exchange (pyridine ligands). According to the classification proposed by Molouf and Ford the compounds can be classified as non-reactive due to the low quantum yield observed the dependence on the wavelength of the reaction.

Were prepared solar cells for the polynuclear system of $\text{cis-}\{ \text{trans-[Ru(NH}_3\text{)}_4\text{L(bpa)]} \}_2\text{[Cr(dcbH}_2\text{)}_2\text{](BF}_4\text{)}_4\text{Cl}_3$ and $\text{cis-}\{ \text{trans- [Ru(NH}_3\text{)}_4\text{L(bpa)]} \}_2\text{ [Ru(dcbH}_2\text{)(dipy)](BF}_4\text{)}_4\text{Cl}_3$; where $\text{L} = 4\text{-acpy, 4-pic, py}$ and isn , through method proposed by Grätzel, to verify the potentiality of these compounds in the process of conversion of energy. The obtained results are to each other quite close, however the values of I_{sc} and V_{oc} are very low, indicating that the conversion process for that series of compositions is not effective.

Abreviaturas

4-acpy = 4-acetilpiridina

4-pic = 4-picolina

bpa = 1,2-bis(4-piridil)etano

dipy = Bipyridina

dcbH₂ = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina

EPH = Eletrodo Padrão de Hidrogênio

IL = Transições internas dos Ligantes

IR = infravermelho

Isn = isonicotinamida

TCML = Transferência de carga Metal-Ligante

py = piridina

TCLM = Transferência de carga Ligante-Metal

UV = Ultravioleta

UV-Vis = Ultravioleta-visível

BC = Banda de Condução

BV = Banda de Valência

Isc = Corrente de curto circuito

Voc = Potencial de circuito aberto

PMD = Dispositivos Fotônicos Moleculares

ÍNDICE GERAL

1 - INTRODUÇÃO	23
1. 1 - As fontes de energia no Brasil e no mundo.....	24
1. 2 - Processo histórico dos sistemas de conversão de energia ²	26
1. 3 - Aspectos gerais sobre a química do rutênio	28
1. 4 - Aspectos gerais sobre a química do crômio.....	30
1. 5 - Sistemas supramoleculares: aspectos gerais	32
1. 6 - Compostos polinucleares como sistemas supramoleculares.....	32
1. 7 - Sistemas Supramoleculares de rutênio-crômo.....	36
1. 8 - Dispositivos em fotoquímica supramolecular.	36
1. 9 - Células solares sensibilizadas.	39
1.9. 1 - Células de base sólida	39
1.9. 2 - Células fotoeletroquímicas	40
2 - OBJETIVO	46
2.1 - Objetivos do projeto de tese e cronograma proposto.....	47
3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
3.1 - Reagentes, soluções, purificações e preparações.....	50
3.1.1 - Reagentes e solventes utilizados:.....	50
3.1.2 - Solução de perclorato de crômio(III)	51
3.1.3 - Purificações de solventes e ligantes	51
3.1.4 - Linha de argônio	51
3.1.5 - Amálgama de zinco.....	52
3.2 - Sínteses e purificações	52
3.2.1 - Síntese do composto $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	52
3.2.2 - Síntese do composto <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)_2]$	53
3.2.3 - Síntese do composto <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$	53
3.2.4 - Síntese do composto <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{L})]\text{Cl}$	53
3.2.5 - Síntese do composto <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ onde L = py, 4-pic, isn e 4-acpy	54
3.2.6 - Síntese do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-dipiridina.....	55

3.2.7 - Síntese do complexo <i>Cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂]Cl	56
3.2.8 - Síntese dos compostos polinucleares <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (L)]}	56
3.2.9 - Síntese composto [Ru(dipy)Cl ₄], onde dipy = dipiridina.	57
3.2.10 - Síntese do composto [Ru(dipy)(dcbH ₂)Cl ₂]Cl, onde dipy = dipiridina e dcbH ₂ = 4,4'-dicarbox-2,2'-bipiridina.....	57
3.2.11 - Síntese dos compostos polinucleares <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (L) (bpa)]} ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₂ , onde L = py, 4-pic, 4-acpy e isn.....	58
3.2.12 - Síntese do Actnômetro Ferrioxalato de Potássio ¹²²	58
3.2.13 – Recristalização do sal de reinecke ¹²²	59
3.3 - Análise elementar	59
3.4 - Análise cromatográfica dos compostos.....	59
3.5 - Espectros de absorção na região do ultravioleta visível	60
3.6 - Espectros de absorção na região do infravermelho.	60
3.7 - Voltametria cíclica	60
3.8 - Estudos de reações de fotosubstituição.....	62
3.8.1 - Aparelhagens utilizadas no estudo fotoquímico	62
3.8.2 - Verificação do funcionamento do sistema óptico.	63
3.8.3 - Intensidade da luz Incidente.....	63
3.8.4 - Procedimento para a actinometria com ferrioxalato de potássio	63
3.8.5 - Cálculo da Intensidade da Luz (I_0^i), utilizando o ferrioxalato de potássio..	64
3.8.6 - Procedimento para a actinometria com o sal de reinecke.....	65
3.8.7 - Calculo da Intensidade de Luz (I_0^i), utilizando o sal de reinecke.....	66
3.8.8 - Determinação do número de espécies geradas fotoquimicamente.....	67
3.8.9 - Procedimento para acompanhamento espectrofotométrico e fotólises	67
3.8.10 - Análise dos produtos de fotólise.	68
3.8.11 - Procedimento para separação dos produtos das fotólises por cromatografia de troca iônica.	68
3.8.12 - Cálculo do rendimento quântico para os produtos da fotólise.....	69
3.9 - Estudos do potencial de conversão de energia.....	70
3.9.1 - Montagem das células de grätzel com eletrólito líquido.....	70
3.9.2 - Preparação dos filmes de TiO ₂	70
3.9.3 - Procedimento de preparação e limpeza dos vidros condutores.....	70
3.9.4 - Procedimento para preparação dos fotoanodos	71
3.9.5 - Procedimento para preparação dos contra-eletrodos	71

3.9.6 - Procedimento para o tratamento da superfície do filme de TiO ₂ com o corante.....	71
3.9.7 - Procedimento para preparação da solução mediadora.....	72
3.9.8 - Procedimento para preparação das celas solares	72
3.9.9 - Medidas de corrente tensão (IxV)	72
3.9.10 - Curvas de corrente-potencial (IxV).....	72
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4. 1 – Sínteses	75
4.1.1- Tetraaminas <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ LL'] ²⁺ em que L ≠ L'	75
4.1.2 - Síntese do monômero <i>cis</i> -[CrCl ₂ (dcbH ₂) ₂]Cl	76
4.1.3 - Síntese do monômero <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dcbH ₂)(dipy)]Cl.....	76
4.1.4 - Síntese dos componentes Polinucleares de Ru(II)-Cr(III)	77
4.1.5 - Síntese dos componentes Polinucleares de Ru(II)-Ru(III)	77
4. 2 - Análise Elemental	78
4. 3 - Caracterização espectroscópica dos compostos.	81
4.3.1 - Bandas na região do ultravioleta	81
4.3.2 - Bandas na região do visível	82
4.3.2.1- Caracterização dos monômeros de rutênio <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (L)(bpa)] (BF ₄) ₂ onde L = py, isn, 4-pic e 4-acpy.....	82
4.3.2.2 - Caracterização Espectroscópica do monômero de rutênio <i>cis</i> - [Ru(dipy)(dcbH ₂)Cl ₂]Cl.....	87
4.3.2.3 - Caracterização Espectroscópica do monômero de crômio.	88
4.3.2.4 - Espectros de absorção compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)	88
4.3.2.5 - Caracterização espectroscópica dos compostos polinucleares de Ru(II)-Ru(III)	94
4. 4 – Caracterização por análise cromatográfica	96
4. 5 – Caracterização por infravermelho	101
4. 6 - Caracterização por voltametria cíclica.....	105
4. 7 – Resultados das reações fotoquímicas.....	109
4. 8 - Medidas elétricas	123
5 - CONCLUSÕES	129

5.1 - Conclusões	130
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	132

ÍNDICE DE TABELA

TABELA 4. 1: Resultados de análises elementares para o carbono, nitrogênio e hidrogênio dos monômeros sintetizados.	78
TABELA 4. 2: Resultados da microanálises para carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos polinucleares sintetizados.	79
TABELA 4. 3: Dados espectrais dos compostos sintetizados.	91
TABELA 4. 4: Dados espectroscópicos e log ϵ dos monômeros e do sistema final.	96
TABELA 4. 5: Características gerais dos compostos <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (L)(bpa)] ²⁺ na região do Infravermelho ¹¹³⁻¹¹⁴	101
TABELA 4. 6: Características específicas dos compostos <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (L)(bpa)] ²⁺ na região do Infravermelho ¹¹³⁻¹¹⁴	102
TABELA 4. 7: Características gerais dos compostos <i>cis</i> -[Ru(dipy)(dcbH ₂)Cl ₂] na região do Infravermelho.	103
TABELA 4. 8: Potenciais formais para os monômeros de rutênio.	106
TABELA 4. 9: Potencial formal dos compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III)	107
TABELA 4. 10: Rendimento quântico em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação para o complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ²⁺	117
TABELA 4. 11: Rendimento quântico em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação para o complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ²⁺	117
TABELA 4.12: Rendimento quântico em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação para o complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ²⁺	118
TABELA 4. 13: Rendimento quântico em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação para o complexo <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} ⁷⁺	123
TABELA 4. 14: <i>gap</i> óptico (E _g ^{opt}) e o Homo e Lumo dos compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III)	124
TABELA 4. 15: valores dos potenciais e da corrente obtidos para os compostos polinucleares	126

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Médias anuais de radiação solar no Brasil por região ¹	24
FIGURA 1.2 - Supramolécula (A) e seus componentes (b) ³⁶	33
FIGURA 1.3 - Grande Molécula ³⁶	33
FIGURA 1.4 - Sistema intermediário entre supramolécula e grande molécula ³⁶	34
FIGURA 1.5 - Diagrama de blocos que ilustra o funcionamento de alguns dispositivos moleculares fotoquímicos (PMDs) baseados na (A) transferência de energia eletrônica e (B) transferência eletrônica fotoinduzida.	38
FIGURA 1.6 - Esquema de uma célula de homojunção à base de silício ³	40
FIGURA 1.7 - Representação esquemática de uma cela fotoeletroquímica ⁷⁴ .	40
FIGURA 1.8 – Representação esquemática de uma cela fotoeletroquímica. .	42
FIGURA 1.9 - Esquema dos processos elementares em uma cela fotoeletroquímica.	43
FIGURA 3.1 - Desenho esquemático da cela eletroquímica utilizada para as medidas de Voltametria Cíclica.	61
FIGURA 3.2 - Parâmetros obtidos em um voltamograma cíclico de um processo reversível para o cálculo da razão do processo anódico e catódico.	61
FIGURA 3.3 - Equipamento da Oriel, alocado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP.	63
FIGURA 3.4 - Aparentagem utilizada para desaerar as soluções a serem irradiadas.	67
FIGURA 4.1 - Fórmulas estrutura dos monômeros sintetizados neste trabalho.	80
FIGURA 4.2 - Estrutura dos compostos polinucleares sintetizados neste trabalho.	81
FIGURA 4.3 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂	82

FIGURA 4. 4 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)](BF ₄) ₂	83
FIGURA 4. 5 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄)	83
FIGURA 4. 6 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)](BF ₄)	84
FIGURA 4. 7 - Comparação entre os espectros do composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂	85
FIGURA 4. 8 - Comparação entre os espectros do composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)](BF ₄) ₂	85
FIGURA 4. 9 - Comparação entre os espectros do composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂	86
FIGURA 4. 10 - Comparação entre os espectros do composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)](BF ₄) ₂	86
FIGURA 4. 11 - Espectro eletrônico qualitativo do composto <i>cis</i> -[Ru(dipy)(dcbH ₂) ₂ Cl ₂] em solução aquosa.	87
FIGURA 4. 12 - Comparação entre os espectros do composto <i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₃]Cl, obtidos na literatura e na síntese realizada.....	88
FIGURA 4. 13 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>cis</i> -[{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)]] ₂ Cr(dcbH ₂) ₂]Cl ₃ (BF ₄) ₄	89
FIGURA 4. 14 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>cis</i> -[{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)]] ₂ Cr(dcbH ₂) ₂]Cl ₃ (BF ₄) ₄	89
FIGURA 4. 15 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>cis</i> -[{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)]] ₂ Cr(dcbH ₂) ₂]Cl ₃ (BF ₄) ₄	90
FIGURA 4. 16 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>cis</i> -[{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)]] ₂ Cr(dcbH ₂) ₂]Cl ₃ (BF ₄) ₄	90
FIGURA 4. 17 - Espectros eletrônicos quantitativo dos compostos <i>cis</i> -[{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)]] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ em solução aquosa concentração 1,0 x 10 ⁻⁴ mol. L ⁻¹	92
FIGURA 4. 18 - Espectros eletrônicos quantitativo do composto <i>cis</i> -[{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)]] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ em solução aquosa concentração 1,5 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	92

FIGURA 4. 19 - Espectros eletrônicos quantitativo do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ em solução aquosa concentração 1,2 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	93
FIGURA 4. 20 - Espectros eletrônicos quantitativo dos compostos <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ em solução aquosa concentração 1,1 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	93
FIGURA 4. 21 - Espectro eletrônico quantitativo do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₂ em solução aquosa concentração 1,1 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	94
FIGURA 4. 22 - Espectros eletrônicos quantitativo dos compostos <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₂ em solução aquosa concentração 1,3 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	94
FIGURA 4. 23 - Espectros eletrônicos qualitativos dos compostos <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₂ em solução aquosa concentração 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	95
FIGURA 4. 24 - Espectros eletrônicos quantitativo dos compostos <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₂ em solução aquosa concentração 1,2 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	95
FIGURA 4. 25– Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Cr(III)-4-acpy antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al ₂ O ₃	97
FIGURA 4. 26 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Cr(III)-py antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al ₂ O ₃	97
FIGURA 4. 27 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II) - Cr(III) - 4-pic antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al ₂ O ₃	98
FIGURA 4. 28 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Cr(III)-4-acpy antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al ₂ O ₃	98
FIGURA 4. 29 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Ru(III)-4-pic antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al ₂ O ₃	99

FIGURA 4. 30 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Ru(III)-py antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al ₂ O ₃	99
FIGURA 4. 31 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Ru(III)-isn antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al ₂ O ₃	100
FIGURA 4. 32 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Ru(III)-4-acpy antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al ₂ O ₃	100
FIGURA 4. 33 – Espectro de infravermelho do composto <i>cis</i> -[Ru(dipy)(dcbH ₂)Cl ₂].....	102
FIGURA 4.34 – Espectro de infravermelho do composto Ru(II)-Ru(III)-4-acpy	103
FIGURA 4. 35 – Espectro de infravermelho do composto Ru(II)-Ru(III)-py....	104
FIGURA 4. 36 – Espectro de infravermelho do composto Ru(II)-Ru(III)-isn...	104
FIGURA 4. 37 – Espectro de infravermelho do composto Ru(II)-Ru(III)-4-pic	105
FIGURA 4. 38 - Voltamograma cíclico da solução de <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₂ , 1,0 x10 ⁴ mol.L ⁻¹ em KCl 0,1 mol.L ⁻¹	107
FIGURA 4. 39: Efeito receptor da carbonila muito alto, Potencial formal alto.	108
FIGURA 4. 40: Efeito receptor da carbonila médio, Potencial formal alto	108
FIGURA 4. 41: Ausência de grupos substituíntes, sem efeito doador ou receptor,	109
FIGURA 4. 42 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂	111
FIGURA 4. 43 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 436 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂	111
FIGURA 4. 44 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)](BF ₄) ₂	112

FIGURA 4. 45 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 436 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)](BF ₄) ₂	112
FIGURA 4. 46 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂	113
FIGURA 4. 47 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>cis</i> -[<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)]] ₂ Cr(dcbH ₂) ₂] ⁷⁺	113
FIGURA 4. 48 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ²⁺ , antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 365 nm em solução aquosa de 1,97 x 10 ⁻³ mol\L.....	114
FIGURA 4. 49 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ²⁺ , antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 436 nm em solução aquosa de 1.57 x 10 ⁻³ mol\L.....	115
FIGURA 4. 50 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ²⁺ , antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 365 nm em solução aquosa de 1.64 x 10 ⁻³ mol\L.....	115
FIGURA 4. 51 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ²⁺ , antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 436 nm em solução aquosa de 1.50 x 10 ⁻³ mol\L.....	116
FIGURA 4. 52 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ²⁺ , antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 436 nm em solução aquosa de 1.80 x 10 ⁻³ mol\L.....	116
FIGURA 4. 53 - Diagrama esquemático para processos reativos (a) complexos reativos (b e c) complexos não reativos.	118
FIGURA 4. 54 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>cis</i> -[<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)]] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ antes e	

depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 365 nm em solução aquosa de 1.80×10^{-3} mol/L.....	122
FIGURA 4. 55 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃ antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 465 nm em solução aquosa de 1.80×10^{-3} mol/L.....	122
FIGURA 4. 56 – Medida de fotocromoamperometia obtida com o filme de <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃	125
FIGURA 4. 57 - Curva de corrente-potencial (I-V) no claro para o compostos	126
FIGURA 4. 58 – Funcionamento de uma célula fotoeletroquímica regenerativa.	127

1 - Introdução

1. 1 - As fontes de energia no Brasil e no mundo

Conhecer o potencial de radiação solar de um país fornece importantes informações para uma variedade de áreas tecnológicas tais como: agricultura, engenharia florestal, meteorologia, silvicultura entre outras. A entrada em um mercado tecnológico tão inovador depende, de como ocorre à geração de energia e principalmente, se sua reprodução é contínua, econômica e confiável, em pequena ou grande escala. A economia e confiabilidade de um sistema não é consequência somente de um projeto bem elaborado, mas depende também do conhecimento preciso da capacidade do recurso solar capaz de ser aproveitado¹. Então, saber o potencial do recurso solar com precisão não só necessário, mas também crucial para uma difusão maior do uso da energia solar. A FIGURA 1.1 abaixo traz as médias anuais da radiação solar no Brasil

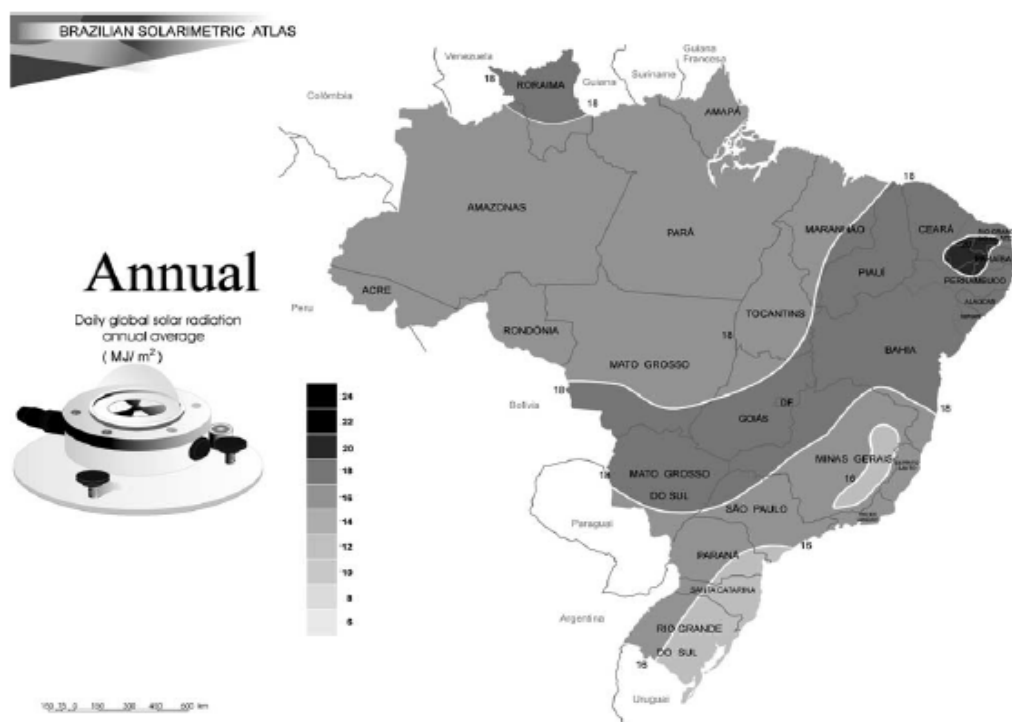


FIGURA 1.1 - Médias anuais de radiação solar no Brasil por região¹.

As fontes de informações existentes sobre a radiação solar no Brasil são bastante variadas, porém a mais precisa é fornecida por organismos institucionais em diferentes tipos de publicações, dentre elas destacam-se: o

Instituto Nacional de Meteorologia, Secretária de Agricultura, Centros de Pesquisa, Universidades e Companhias distribuidoras de energia elétrica¹.

O interesse pelo uso energia solar como fonte de energia foi impulsionada pela corrida espacial, e, principalmente pela crise do petróleo nos anos 70, quando o preço do barril do petróleo passou a tornar essa alternativa viável, sobretudo em países fortemente dependentes do petróleo como os Estados Unidos e Japão. Apesar da pequena participação na produção energética mundial, a geração de energia através do sol vem de encontro aos ideais ambientais vigorosamente defendidos atualmente, pois, além de renovável é ecologicamente correta. Hoje, tratados e acordos ambientais entre os países, duras legislações ambientais ou a simples impossibilidade física de se explorar um tipo de potencial energético, dificultam a instalação e ampliação dos sistemas de geração de energia mais explorados. Com relação a esses sistemas mais utilizados podemos citar:

- I. **O petróleo:** Ecologicamente danoso ao meio ambiente, é uma das maiores fonte geradora de energia. Sua utilização não se restringe somente no setor automotivo, ele também é parte primordial na geração de energia elétrica, principalmente em países em que os recursos hídricos não são tão abundantes, pela própria escassez de água, ou pelo seu clima. Porém, esse recurso não renovável, tem seus dias contados pela crescente demanda de energia, em virtude do crescimento econômico, que sempre vem acompanhado de um aumento considerável de energia.
- II. **A energia nuclear:** Apesar de seu imenso potencial energético, já mostrou, em algumas oportunidades, a sua limitação do ponto de vista ambiental. Um acidente, como o ocorrido na cidade de Chernobyl na Ex. União Soviética mostrou ao mundo o imenso potencial destrutivo deste tipo de fonte.
- III. **A energia Hídrica:** A água, também apresenta um enorme potencial energético, embora poucos países, em virtude dos pobres recursos hídricos e/ou do clima frio, podem aproveitá-la. Diferentemente das outras formas de energia citada ate agora, a água provoca outro tipo de impacto ambiental. Para a utilização desse recurso, é necessária a formação de imensas bacias de acumulação para a operação da usina, o que significa

a inundação de florestas, aquíferos, o desaparecimento pela submersão de áreas ocupadas pela fauna, inundação de solos agricultáveis, vilas e povoados com suas tradições e culturas, deslocamentos populacionais etc. Isto significa um custo social que não será contemplado pelas vantagens que a usina possa oferecer.

Nem sempre um grande potencial hídrico indica a resolução de todos os problemas de geração de energia. Um bom exemplo deste problema ocorreu recentemente no Brasil, provocado por um período longo de estiagem nas bacias hídricas das regiões sul e sudeste, representadas pelos rios Paraná e São Francisco resultando no episódio de restrições energéticas, a fim de se evitar, nessas regiões, os apagões. Vale ressaltar que a geração de energia no Brasil é predominantemente origem hídrica (cerca de 90% da capacidade nominal instalada¹). Esse episódio não é um fato atípico ou isolado, pois estamos sujeitos a esses tipos de intempérie. Independente do clima, um colapso do sistema de energia também é esperado para os próximos anos, principalmente nas regiões sul e sudeste do Brasil devido, principalmente a sua maior industrialização, atraem um maior número de pessoas, crescendo de forma mais acentuada.

Hoje essa região já utiliza praticamente 80% do potencial hídrico, e a demanda por energia será em alguns anos, maior do que a oferta, portanto, não parece sensato basear toda a geração de energia nesta única forma. Em virtude de todos esses acontecimentos, o início deste século marca notoriamente o que alguns pesquisadores chamam de “segunda grande onda de renováveis”, não só no Brasil, mas no mundo, onde se busca sistemas não poluidores, que possam substituir, de maneira confiável, as formas de geração de energia mais empregadas atualmente.

1.2 - Processo histórico dos sistemas de conversão de energia².

Durante séculos, os cientistas tiveram o conhecimento que a luz solar poderia produzir eletricidade. O estudo de sistemas capazes de converter energia luminosa em energia elétrica tem sido alvo de inúmeras pesquisas nas duas últimas décadas. O início desse estudo, no entanto, foi feito por Bequerel em 1839, motivado principalmente pelo advento da fotografia. O processo

desenvolvido por ele utilizava duas placas metálicas imersas em um eletrólito e expostas à luz. Porém as primeiras imagens fotográficas, “Raposa de Talbot”, feitas em 1837, por Daguerre, utilizavam apenas haleto de prata. Bequerel fez experimentos fotoelétricos com sais de haletos, que eram colocados entre dois eletrodos de platina produzindo uma corrente, processo esse amplamente explorado na obtenção de imagens em câmeras fotográficas, porém muito pouco compreendido na época. Inicialmente, filmes eram particularmente insensíveis para comprimentos de onda do meio do espectro e para luz vermelha.

Hoje esse fato é explicado devido a natureza de semicondutor empregado, no caso grãos de haletos de prata, que têm uma energia de buraco, que alcança 2.7 a 3.2 (eV) e absorção de luz visível desprezível em comprimentos de onda maiores que 460 nm. Vogel em 1883 descobriu que emulsões de haleto de prata poderiam ser sensibilizadas. Para estender a fotosensibilidade para comprimentos de onda mais longos adicionando um corante. Quatro anos mais tarde, Moser sugeriu a mudança do conceito de fotografia utilizando um corante como sensibilizador, para celas fotoeletroquímicas que usam eritrosina como corante em eletrodos de haleto de prata. Este paralelo entre fotografia e fotoeletroquímica causou na época grande surpresa a muitos químicos. A eficácia que os corantes tinham nos processos de Fotossensibilização foi reconhecido por Namba e Hishiki em 1964 na Conferência Internacional em Fotossensibilização de Sólidos em Chicago no qual era um evento seminal a história de sensibilização. Nesta fase de desenvolvimento do processo de sensibilização foi debatido esse processo acontecia por transferência eletrônica ou de energia do corante para o semicondutor. Estudos subseqüentes, notavelmente por Hauffe, Tributsch e Gerischer, mostraram que a transferência de elétron parecia ser o mecanismo dominante para ambos os processos fotográficos e fotoeletroquímico.

A busca por novos processos para a utilização racional de a luz solar como fonte de energia não tomou única e exclusivamente o caminho proposto por Bequerel. Um efeito semelhante ao observado por Bequerel, foi observado por Adams e Day em 1877, quando estudavam um material sólido composto de selênio, observando uma dependência significativa de voltagem em função de luz. Esse trabalho foi a base para o desenvolvimento de células

fotovoltaicas de selênio. A era moderna das células fotovoltaicas começou em 1954, com o aparecimento de células que utilizavam silício monocristalino como material sensibilizador, obtendo uma eficiência de conversão de energia solar de cerca de 6%³.

Em 1958 a eficiência de conversão para uma célula solar de silício monocristalino atingia 15% em condições de luminosidade terrestre. A exigência de uma fonte de energia confiável, de longa duração foi a maior razão para sua aplicação em um veículo espacial neste mesmo ano. Desde então, necessidade de se levar energia a lugares isolados ainda a corrida espacial, deram impulso ao desenvolvimento destes dispositivos. Os avanços tecnológicos provocaram o melhoramento crescente da sua eficiência, juntamente com uma queda substancial do seu preço. As células fotovoltaicas de silício monocristalino tornaram-se protótipo para todas as células de homojunção e durante anos foi o principal foco de pesquisa e desenvolvimento. A aplicação terrestre de módulos solares (conjunto de células solares conectadas em série para utilização eficiente) ocorreu somente em meados dos anos 70, após a crise político-econômica no Oriente Médio³.

1. 3 - Aspectos gerais sobre a química do rutênio

O rutênio pode apresentar vários estados de oxidação, sendo que os estados II e III são objetos de maior estudo na química de coordenação⁴. Os compostos de coordenação formados a partir do Ru(II) e Ru(III) apresentam coordenação seis, baixo spin e geometria octaédrica. Os compostos de coordenação de Ru(II) tem os três orbitais t_{2g} preenchidos, enquanto os compostos de Ru(III) apresentam uma vaga eletrônica, explicando a variedade de propriedades na química de rutênio.

O rutênio (III) apresenta um sistema d^5 de configuração t_{2g}^5 e comporta-se normalmente como um íon metálico receptor de elétrons, sendo classificado como ácido duro, de relativa inércia em relação à troca de ligantes. O rutênio tende a ser estabilizado por ligantes que atuem como bases duras, isto é, com ligantes muito eletronegativos, através de interações eletrostáticas, ou por meio de interações covalentes, funcionando como doadores no sentido σ e π , conduzindo a um abaixamento na carga formal do íon metálico central,

causando sua estabilização. Exemplos destes tipos de ligantes são: H₂O, NH₃, OH⁻ e Cl⁻.

Já o rutênio (II), tem configuração t_{2g}⁶, comportando-se como um íon metálico doador relativamente mole. Assim o rutênio(II) tende a ser estabilizado por ligantes do tipo mole (ligantes insaturados que apresentam orbitais vazios) tais como N₂, CO, organonitrilas, piridinas, fosfitos, NO entre outros.

O estudo com rutênio com ligantes monodentados tais como as aminas de rutênio é um ramo da química de coordenação relativamente novo, sendo que o seu primeiro composto estável só foi isolado em 1965, ocorrendo a partir de então uma intensificação dos estudos envolvendo este composto de coordenação⁵⁻¹¹.

Trabalhos têm sido desenvolvidos com aminas de rutênio(II) e (III), não só na química de coordenação, mas também em outras áreas da ciência entre elas: biológica (DNA)¹², tratamento antitumoral¹³, agentes bactericidas¹⁴, fotoquímico¹⁵⁻¹⁷.

Dentre esses estudos destacamos alguns estudos que fornecem resultados relevantes para o estudo que será desenvolvido neste trabalho. As investigações do processo redox dos monômeros fornecem informações relevantes para o processo de conversão de energia. Assim destacamos os estudos de Nasr e Hotchandani¹⁸, com compostos de coordenação de rutênio polipiridínicos, associaram o íon iodeto a um papel adaptando-o numa cela solar fotoeletroquímica, onde este papel foi capaz de regenerar a oxidação do Ru(III) para Ru(II). Baumam et. Al.¹⁹, além de caracterizar espectroquimicamente os compostos binucleares de tetraaminas de rutênio (II), observaram um processo simultâneo de duas oxidações reversíveis e duas reduções simultâneas reversíveis em solventes não aquosos.

Bezerra et. Al.²⁰ estudaram os compostos de *trans*-tetraaminas de rutênio (II) coordenados ao NO e H₂O e observaram o efeito de retrodoação sobre o ligante NO.

Franco et. al.²¹, estudaram as reações fotoquímicas dos compostos de coordenação de *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ onde L= L-histidina, 4-picolina, piridina, nicotinamida, pirazina, 4-acetilpiridina ou trietilfosfato. Estes ligantes apresentam bandas de absorção na região do ultravioleta com a

formação do composto de coordenação, foi evidenciada pelas TCML. O processo de fotoaquação foi observado para comprimentos de ondas inferiores a 370 nm através da labilização do NO e os rendimentos quânticos calculados dependem da natureza do ligante e do pH da solução analisada.

Tfouni et. al.²² com uma nova série de compostos de coordenação do tipo *trans*-amino nitrosil rutênio(III), observaram uma notável estabilidade do Ru(II) relativo a Ru(III) quando coordenado ao NO. A presença do nitrosil na esfera de coordenação resulta em uma ação direta nas propriedades de labilidade, acidez e potencial redox do ligante *trans* ao NO. Observaram ainda que a dissociação do ligante NO coordenado é dependente do efeito e influencia do ligante L na posição *trans*. Nos estudos fotoquímicos, os compostos de coordenação sofreram o processo de fotoaquação nos comprimentos de onda 300-350 nm pela substituição do ligante NO pelo H₂O.

Devido a sua grande fotoatividade como absorvedor de luz visível e próxima ao ultravioleta, os compostos de coordenação de rutênio (II) com ligantes polipiridínicos puderam ser utilizados como corantes absorvedores de luz “efeito antenas”, em células fotoeletroquímicas. Em geral os monômeros de rutênio com essas propriedades podem ser utilizados em sistemas supramoleculares, na obtenção de dispositivos conversores de energia²³⁻²⁵.

Alguns ligantes piridil têm sido utilizados em supramoléculas com a função de conector. Os conectores têm o papel de ligar covalentemente as unidades moleculares, mas podem, também, se adequadamente escolhidos, determinar a organização espacial da várias partes da supramolécula e, em alguns casos, influir sobre o acoplamento eletrônico das unidades conectadas²⁶. Como demonstrado por CURTIS et.al²⁷. O ligante 1,2-bis-(4-piridil)etano pode funcionar como ligante ponte em sistemas supramoleculares.

1. 4 – Aspectos gerais sobre a química do crômio

A configuração eletrônica do cromo Cr no estado fundamental é d^5s^1 , com orbitais semi-preenchidos estáveis. Ao se fazer uma análise da configuração eletrônica do cromo pressupõe-se que formem compostos onde o metal se encontra nos estados de oxidação entre (+I) a (+IV). Esse metal pode ser encontrado nesses estados de oxidação, além de formarem compostos nos

qual o metal se encontra em alguns estados de oxidação inferiores, no caso de complexos com bipyridina e carbonia⁴.

Os íons Cr nos estados (+II), (+III) e (+IV) são os mais importantes. O Cr(+II) é redutor, o Cr(+III) é o mais estável e o Cr(+IV) é fortemente oxidante. Os íons Cr⁺³ formam inúmeros e variados complexos. Tem usualmente coordenação seis e estrutura octaédrica, e são muito estáveis, tanto no estado sólido como em soluções aquosas. A estabilidade se deve à elevada energia de estabilização do campo cristalino decorrente da configuração d³. No estado fundamental esses elétrons ocupam os orbitais t_{2g}, ou seja, a configuração é (t_{2g})³. Os dois orbitais e_g estão vazios, podendo haver a promoção de elétrons para os mesmos⁴.

Os complexos de cromo (III) de simetria octaédrica apresentam transições de campo ligante permitidas por spin do estado fundamental ⁴A_{2g} para os estados excitados para os estados excitados ⁴T_{1g} (F), ⁴T_{2g} (F) e ⁴T_{1g} (P).

A banda associada à transição ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} (P) não é observada por estar em uma região de alta energia. As outras bandas d-d podem ser observadas desde que não haja interferência das bandas de absorção dos ligantes, como ocorre para as espécie [Cr(NH₃)₆]⁺³²⁸.

Não é possível observar as bandas d-d para os complexos polipiridínicos de cromo (III) uma vez que os ligantes apresentam absorção significativa na mesma região. König e Herzog²⁹, calcularam os máximos das três bandas CL para o complexo [Cr(bpy)₃]⁺³ como sendo a 427, 346 e 281 nm. Os espectros eletrônicos dessas espécies apresentam três ombros não definidos centrados por volta de 430 nm. Tais bandas são originadas de uma co-excitação vibracional envolvendo um acoplamento entre a transição d-d e as transições vibracionais dentro dos ligantes. Esse acoplamento implica em alguma deslocalização dentro dos estados excitados³⁰. Ryu e Endicott³¹ observaram os mesmos três ombros para uma série de complexos de fórmula [Cr(bpy)₂X_n]. A mesma atribuição foi reforçada pelo fato da diferença de energia entre os ombros estar por volta de 1550 cm⁻¹, que corresponde a alguns dos modos vibracionais do anel da bipyridina.

Existem um número crescente de estudos de transferência de energia utilizando complexos polinucleares em que a espécie Cr(III) tem sido

utilizada como fragmento aceptor de energia. A principal razão para essa escolha está na peculiar propriedade de emissão de luz dos complexos de cromo³²⁻³⁴.

Os complexos octaédricos de cromo possuem um quarteto no estado fundamental $^4A_{2g}$ pertencentes à configuração $^3t_{2g}$. Estes complexos exibem bandas de campo ligante relativamente fortes na região do UV e Visível. O estado excitado do quarteto é usualmente mais reativo em virtude da dissociação dos ligantes livres que está na escala de nanosegundos e, além disso, sofre com relativa facilidade um eficiente *intersystem crossing* para o estado dublete. Por causa desta característica intra-configuracional, o estado dublete é um estado excitado centrado no metal com muitas propriedades peculiares tais como:

- 1) é essencialmente não reativo em relação à dissociação do ligante;
- 2) tem um longo tempo de vida (μs para ηs);
- 3) a emissão ocorre em uma faixa muito estreita.

Estas propriedades fazem com que o estado dublete facilmente observável e sugere que os complexos de Cr(III) como convenientes fragmentos emissores (Luminóforos)

1. 5 - Sistemas supramoleculares: aspectos gerais.

O termo sistema supramolecular³⁵⁻³⁶ foi originalmente dado para indicar sistemas multicomponentes, nos quais as subunidades moleculares são mantidas juntas por forças de interação fracas como ligações de ponte de hidrogênio, ligações eletrostáticas. Conceitualmente, a característica que distingue uma supramolécula de uma grande molécula, é a possibilidade de ser separadas em subunidades individuais (componentes), capazes existirem separadamente, com pequenas modificações. Na estrutura supramolecular os componentes conservam muitas de suas propriedades intrínsecas, com pequenas alterações devido a perturbações recíprocas.

A definição de supramolécula pode então ser ampliada a sistemas em que componentes moleculares estão covalentemente ligados, sendo que, mesmo presentes, as forças intercomponentes não são suficientemente fortes para alterar de modo significativo as propriedades individuais dos componentes

sozinhos³⁷. Um exemplo deste tipo de sistema é mostrado na FIGURA 1.2 onde existe uma individualidade das subunidades moleculares com propriedades intrínsecas bem definidas. Ao contrário, o sistema mostrado na FIGURA 1.3 é claramente uma grande molécula, que por fragmentação, perde completamente a sua identidade química. Existem, contudo, sistemas para os quais a distinção entre supramolécula e grande molécula não é assim tão clara. Um exemplo é o caso do íon de Creutz e Taube³⁸ (FIGURA 1.4) onde é ainda possível identificar fragmentos moleculares individuais, mas as suas propriedades como molécula livre é diferente daquela no complexo. Tais exemplos mostram que o centro do problema da distinção entre supramolécula e grandes moléculas reside no grau de interação eletrônica entre os componentes moleculares.

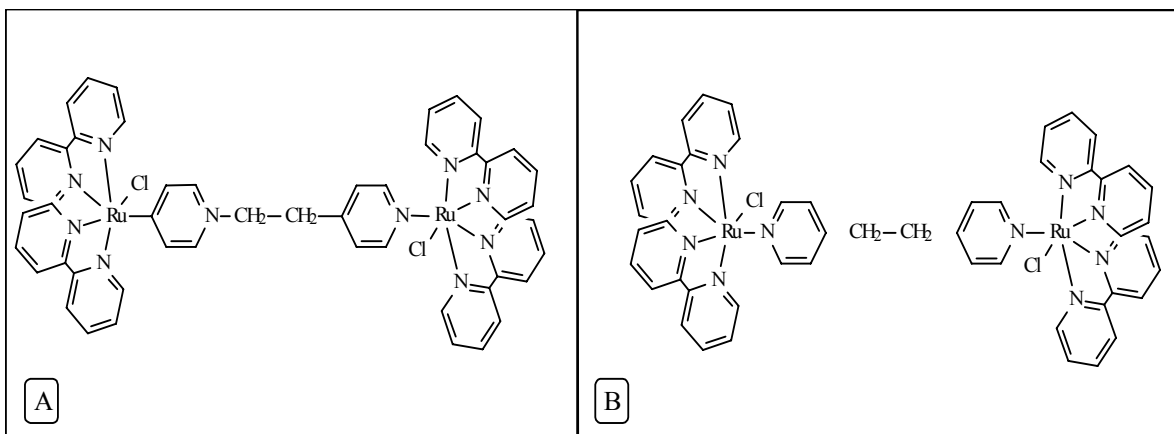


FIGURA 1.2 - Supramolécula (A) e seus componentes (b)³⁶

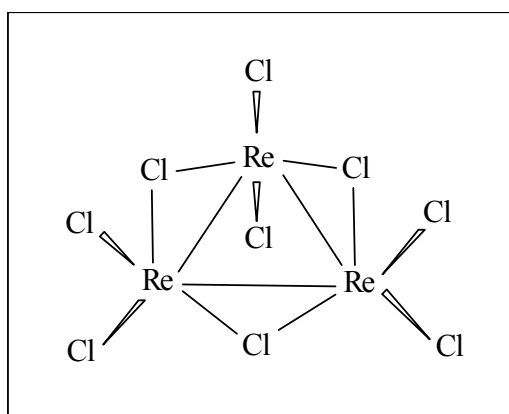


FIGURA 1.3 - Grande Molécula³⁶

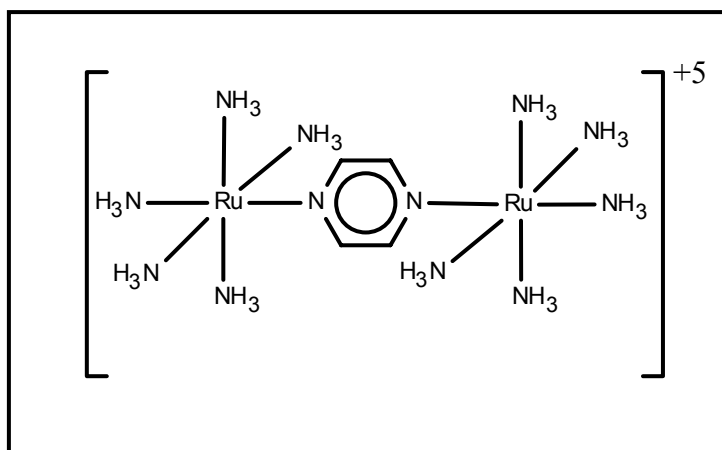


FIGURA 1.4 - Sistema intermediário entre supramolécula e grande molécula³⁶.

É importante notar que as propriedades de uma supramolécula não são, geralmente, consequência de uma simples sobreposição daquelas das sub-unidades componentes pois se assim fosse não haveria interesse por esses tipos de sistemas. Na realidade, o interesse deriva do fato que na supramolécula, ao lado dos processos característicos da subunidade (intracomponentes) pode haver novos processos intercomponentes que envolvam dois ou mais componentes, como por exemplo, processos de transferência de energia ou de elétrons ou efeitos cooperativos como a complexação de outras espécies por parte de dois ou mais componentes. Esses processos podem provocar o desaparecimento e/ou o aparecimento de propriedades completamente novas, características da supramolécula enquanto tal. O estudo distinto de novas e distintas propriedades fotoquímicas e fotofísicas das supramoléculas constituíram o objeto da fotoquímica supramolecular.

1. 6 - Compostos polinucleares como sistemas supramoleculares.

O interesse envolvido na química supramoléculas deriva da idéia que os sistemas supramoleculares são podem executar de forma mais eficiente funções químicas ou físicas úteis do que espécies simples. Esta idéia recebeu grande impulso recente, graças ao progresso obtido na compreensão da relação estrutura-função em sistemas naturais, membranas fotossintéticas por exemplo³⁹⁻⁴⁴. Este conceito está sendo atualmente aplicado para projetar sistemas supramoleculares (dispositivos moleculares) capazes de imitar, a

nível molecular, funções normalmente executadas por sistemas naturais. Exemplos destes sistemas artificiais são sistemas “antena” captadoras de luz⁴⁵⁻⁴⁸, centros de reações artificiais⁴⁹⁻⁵³, interruptores moleculares⁵⁴, portões lógicos⁵⁵, trocadores de registros⁵⁶, sensores fluorescentes⁵⁷⁻⁶⁰, máquinas moleculares⁶¹⁻⁶³, entre outros. A luz tem um papel fundamental, em muitos destes dispositivos, como uma energia introduzida ou como um sinal a ser processado, que funciona graças a energia associada a luz ou aos processos de transferência de elétron que ocorre entre componentes moleculares da estrutura de supramolecular.

Toma⁶⁴ enfatiza que a química supramolecular é mais uma importante ferramenta para a ciência, na elucidação de mecanismos como, por exemplo, nos observados quando da utilização de compostos de coordenação metálicos em clusters, sistemas catalíticos, interações com o DNA e mesmo em terapia fotodinâmica, onde os compostos de coordenação podem gerar um eficiente oxidante, o oxigênio singlete. A transposição deste degrau resulta na nanotecnologia fabricando produtos nanofuncionais. Antes de chegar nesta etapa, os sistemas supramoleculares devem evoluir para supermoléculas, que são representadas principalmente pelas porfirinas.

Resultados espectroeletróquímicos envolvendo compostos de coordenação dinucleares de rutênio⁶⁵, demonstraram uma fácil reversibilidade da estrutura (em acetonitrila) que foi acompanhada espectroscopicamente e observou-se a extinção da banda de transferência de carga metal-ligante.

O desenvolvimento de uma nova série de compostos de coordenação mono, di e trinuclear de benzotriazolato envolvendo aminas de rutênio, demonstram a importância das propriedades da valência mista entre o sistema doador-aceptor, além disso, pode existir a possibilidade do benzotriazolato funcionar como um sistema ponte em “zigzag”⁶⁶.

Swavey e Brewer⁶⁷ relataram a possibilidade da quebra do DNA pela luz visível utilizando um sistema supramolecular de rutênio e ródio através da banda de transferência de carga metal-metal.

Sun et. al.⁶⁸ montaram um composto de coordenação capaz de apresentar múltiplas bandas de transferência de carga metal-ligante, este composto de coordenação de valência mista apresentou propriedades óticas não-lineares (o conector tem diferentes ligações π deslocalizadas).

1.7 – Sistemas supramoleculares de rutênio-crômio

Embora bom emissores de energia, os complexos de Cr(III), possuem fraca absorção na região do visível por causa da natureza de simetria proibidas de suas bandas centradas no metal. Assim, para se explorar suas propriedades os complexos de cromo podem ser acoplados fortemente a complexos absorvedores de luz (cromóforos), doadores de energia tais como os complexos de Ru(II). Na busca sistemas cromóforos-luminóforos de Ru(II)-Cr(III) capazes de desempenhar funções predefinidas, como a conversão de energia, espécies binucleares⁶⁹ $[\text{NC-Ru}(\text{bpy})_2\text{-NC-Cr}(\text{CN})_5]^{2-}$ e compostos trinucleares⁷⁰ $[(\text{CN})_5\text{Cr-Ru}(\text{bpy})_2\text{-NC-Cr}(\text{CN})_5]^{2-}$ tem sido estudados. Nesse estudo foi possível observar a ocorrência de trica de energia do estado triplete TCML (Banda de transferência de carga metal ligante) do Ru \rightarrow bpy, para o estado dublete do cromo. A falta de labilidade, característica do Cr(III)³²⁻³³, nos complexos polinucleares mostram que a transferência de energia não ocorre por estado quarteto.

Scandola e Bigozzi realizaram estudos de transferência de energia intramolecular, com compostos dinucleares de rutênio (II) *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]^{+} \text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN}_3)^{-}$ e crômio(III) $[\text{Cr}(\text{CN})_5]^{2-}$ *trans*- $[\text{Cr}(\text{ciclám})\text{CN}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ utilizando CN^{-} como ponte⁷¹, ressaltando que complexos de Ru(II) com polipiridínicos são bons candidatos como unidades cromóforas, isto é unidades fortemente absorvedoras de luz, e ainda que os compostos de Cr(III) tem sido utilizados devido as úteis propriedades de absorção.

1.8 - Dispositivos em fotoquímica supramolecular.

Nos últimos anos, tem se estudado com muito interesse a possibilidade de se aplicar o conceito macroscópico de dispositivos a moléculas³⁶. Podemos definir como um dispositivo molecular um sistema constituído de dois ou mais componentes moleculares, oportunamente colocados em uma estrutura supramolecular idealizada para desenvolver funções específicas de interesse aplicado. Cada componente molecular executa um ou mais atos simples, enquanto a estrutura supramolecular inteira executa uma ou mais funções complexas. Tais funções complexas, de fato,

não podem ser realizadas pelos componentes sozinhos, mas necessitam da cooperação de diversas unidades componentes.

Dispositivos moleculares capazes de desenvolver funções úteis induzidas pela luz podem ser definidos como dispositivos fotônicos moleculares, normalmente indicados como PMDs (Photonic Molecular Devices). As funções mais importantes que podem ser desenvolvidas pelos PMDs são:

1. Geração e migração de energia elétrica;
2. Separação de carga;
3. Variação na conformação molecular.

Para desenvolver uma função particular, um PMD deve ser constituído de um número discreto de componentes moleculares, havendo alguns com um papel bem preciso. Tais componentes estão ligados entre si, numa disposição espacial desejada, por um conector adequado. Os mais importantes atos elementares desenvolvidos pelos componentes é a transferência de elétrons fotoinduzidos. A FIGURA 1.5, mostra alguns exemplos de PMDs, baseados na transferência eletrônica fotoinduzida e na transferência de energia.

PMDs estão presentes na natureza onde desenvolvem funções essenciais para a vida⁷²⁻⁷³. No centro de reações de fotossíntese bacteriana, a excitação fotônica leva a uma eficiente separação de carga graças ao predomínio de algumas reações de transferência eletrônica sobre outras. Um exame mais apurado de algumas PMDs naturais mostrara que para se aproveitar a energia dos fótons absorvidos é necessária uma organização molecular apropriada nas dimensões espaço-energia-tempo. Se deve salientar que os sistemas naturais são extremamente complexos. Reproduzir artificialmente sistemas idênticos aos naturais não é, na grande maioria das vezes possível, contudo é possível idealizar sistemas de estruturas supramoleculares muito mais simples do que os sistemas naturais, mas capazes de desenvolver as mesmas funções presentes ou não na natureza.

As características chaves para obter tais funções em um dispositivo artificial são:

1. Organização apropriada dos componentes moleculares;
2. Controle cinético das funções elementares desenvolvidos pelos componentes.

Em geral, nos PMDs artificiais idealizados para obter-se uma separação de carga fotoinduzida, deve estar presente um fotossensibilizador para a transferência eletrônica (Pel) que execute as seguintes funções:

- Absorção de luz;
- Aquisição de um elétron ou doação de um elétron.

O componente (Pel) será ligado através de um conector adequado a dois ou mais componentes chamados “relays” (Rel) (atos elementares: aquisição de um elétron e doação de um elétron e vice-versa).

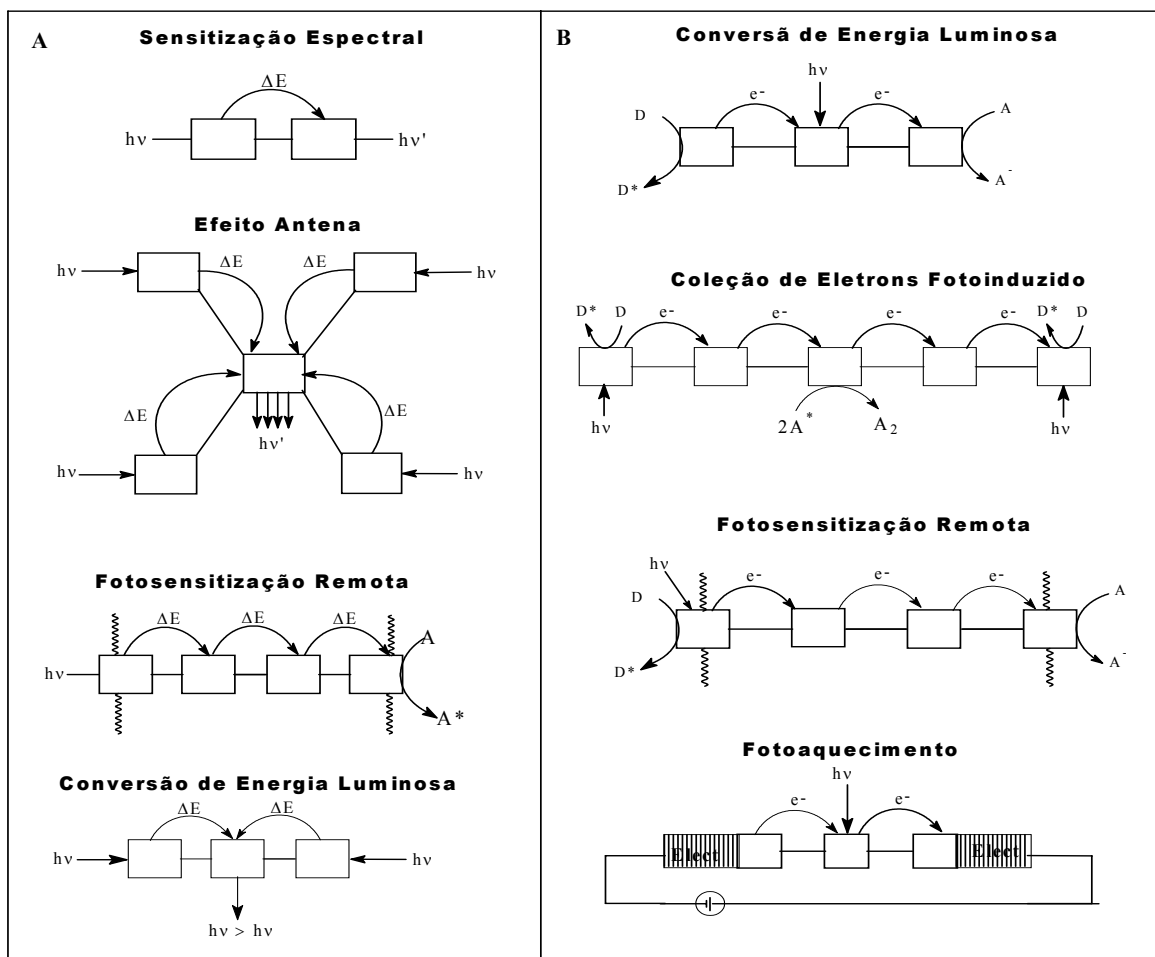


FIGURA 1. 5 - Diagrama de blocos que ilustra o funcionamento de alguns dispositivos moleculares fotoquímicos (PMDs) baseados na (A) transferência de energia eletrônica e (B) transferência eletrônica fotoinduzida.

1. 9 - Células solares sensibilizadas.

1.9.1 - Células de base sólida

As células solares se baseiam no efeito fotovoltaico que ocorre em junções $p-n$ de um semicondutor. Dois processos ocorrem simultaneamente; absorção de luz e separação de portadores (eletron-buraco). Na região do cristal, onde semicondutores (SC) do tipo p e n se encontram, existe uma descontinuidade na concentração eletrônica, pois o SC n tem uma concentração maior de elétrons comparado ao SC p . Para igualar esse gradiente, elétrons migram para SC p produzindo uma carga positiva no SC e uma carga negativa no SC p . O campo elétrico resultante faz com que o equilíbrio elétron mova-se na direção oposta (para o SC n) até atingir o equilíbrio. Esta é a situação da célula solar no escuro que permite a passagem de corrente elétrica (ordem de microamperes) em uma única direção, funcionando como junção diodo ou retificador³.

Quando a luz atinge uma célula, fótons com energia maior que a band gap, E_p , são absorvidos pela junção, ocorrendo à formação de portadores. Pares eletron-buraco, onde os elétrons são promovidos para a banda de condução (BC) deixando um buraco (carga positiva) da banda de valência (BV). Devido ao entortamento das bandas na zona de depleção formada, os portadores movem-se em direções opostas: elétrons para SC tipo n e buracos para SC tipo p . o elétron promovido e o buraco estão separados no espaço e os elétrons são coletados pelo circuito externo, gerando eletricidade⁷⁵. O funcionamento descrito acima é geralmente encontrado em células que utilizam silício monocristalino do tipo p , com átomos de fósforo difundidos em sua superfície através da técnica de aquecimento em forno contendo fósforo gasoso, que origina uma camada de silício tipo n . Esse tipo de célula é conhecida como célula de homojunção, quando p e n são feitos do mesmo material. No caso de p e n serem feitos de materiais diferentes a célula é dita heterojunção. A FIGURA 1.6 mostra as partes constituintes deste tipo de dispositivo.

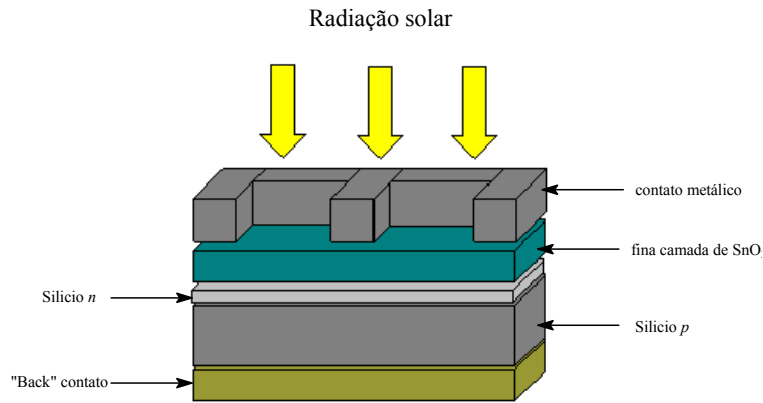


FIGURA 1. 6 - Esquema de uma célula de homojunção à base de silício³.

1.9. 2 - Células fotoeletroquímicas

As células fotoeletroquímicas são sistemas que têm como base o efeito que acontece na interface do semiconductor/eletrólito. Diferentemente do que ocorre nas células solares de matriz sólida, onde o efeito fotoelétrico ocorre na junção $p - n$ do SC, as células fotoeletroquímicas apresentam um absorvedor ancorado ao semiconductor que tem a função de captação e conversão da radiação luminosa em elétrons sendo em seguida regenerado por eletrólito contendo um par redox convenientemente escolhido. A FIGURA 1.7 à seguir mostra um exemplo deste tipo de dispositivo³.

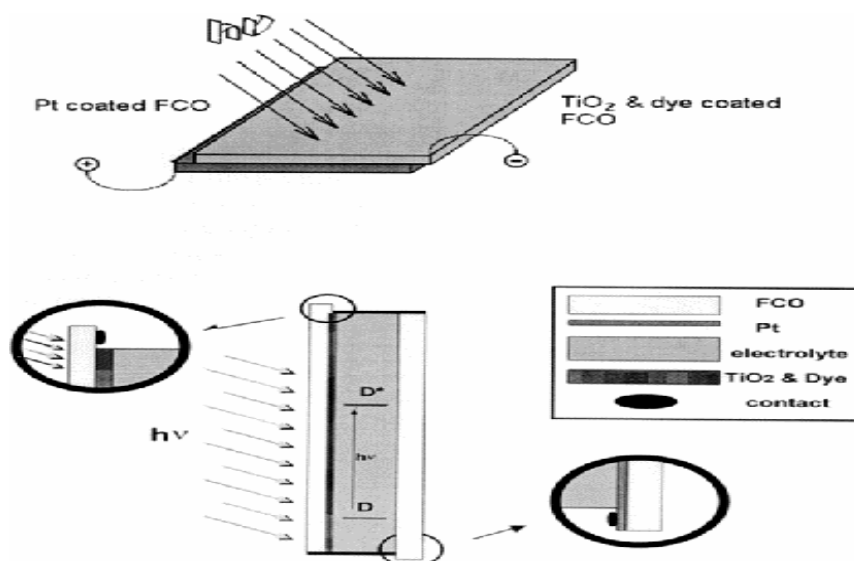


FIGURA 1. 7 - Representação esquemática de uma cela fotoeletroquímica⁷⁴.

Os estados excitados relacionados a cada transição ainda possuem um tempo de vida relativamente longo fazendo com que os complexos promovam separações de carga de forma eficiente ou apresentem fosforescência à temperatura ambiente. Para a utilização adequada dessas propriedades, os complexos podem ser convenientemente preparados para a obtenção de um composto polinuclear integrado. Sistemas químicos heterogêneos integrados⁷⁵, constituídos por alguns componentes que atuam de maneira integrada de forma a se complementarem na execução de um determinado processo, pode ser utilizados em uma grande variedade de aplicações.

Um dispositivo que pode ser considerado um sistema químico integrado e que tem chamado bastante atenção desde o início da década de 90, são as células solares sensibilizadas por corantes (dye-sensitized solar cell)⁷⁶⁻⁸⁰.

Progressos notáveis, sobretudo graças à introdução de eletrodos do tipo TiO₂ preparados a partir de suspensão coloidal, depositados sobre um vidro condutor⁸¹⁻⁸² foram feitos. Nestes dispositivos uma camada muito fina de extrato de corante (monoextrato) sensibilizador, pode ser ancorada a um filme de TiO₂, para obter um fotoanodo sensível à luz visível. O desenvolvimento de células fotoeletroquímicas sobre o fotoanodo⁸¹, unido à síntese de sensibilizadores adequados^{23, 83-84}, tem permitido obter eficiência de conversão de luz em eletricidade da ordem de 7 – 12 %.

A seguir descrevemos, brevemente, os principais parâmetros dos quais dependem o funcionamento de células fotoeletroquímicas regenerativas sobre fotoanodos de TiO₂.

Celas fotoeletroquímicas regenerativas

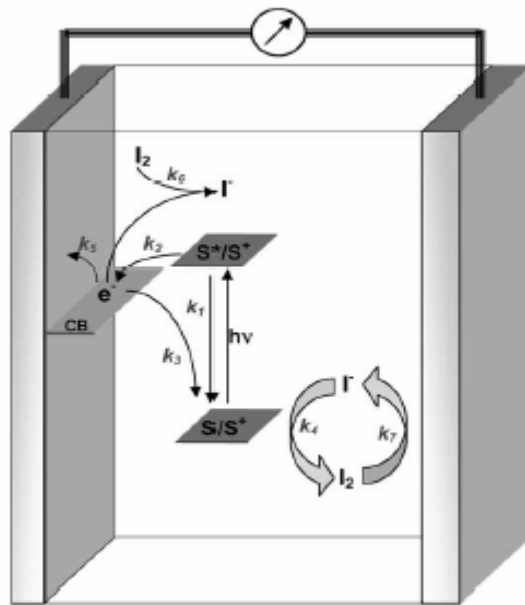


FIGURA 1. 8 – Representação esquemática de uma cela fotoeletroquímica.

Os elementos constituintes de uma cela fotoquímica são: (a) um fotoanodo formado de um filme de TiO_2 , depositado sobre um vidro condutor, em cuja superfície é ancorado o corante sensibilizador; (b) um eletrólito suporte (ex. I_2/I^-); (c) um contraeletrodo metálico, como pode ser observado na Figura 1.8.

Os processos elementares que acontecem logo em seguida a irradiação do fotoanodo são mostrados esquematicamente na FIGURA 1.9. Primeiramente ocorre a absorção de um fóton pelo sensibilizador, promovendo-o a um estado eletronicamente excitado. Esta espécie instável pode sofrer três processos principais: desativação (radiativa e não radiativa), reações fotoquímicas e/ou transferência de carga. No processo de transferência de carga, o sensibilizador no mais baixo estado excitado, injeta elétrons no semicondutor⁸⁵ com uma velocidade K_{inj} e voltando ao estado fundamental na forma oxidada. Os elétrons injetados migram para interior do semicondutor graças a ação de um campo elétrico existente na superfície e flui através de um condutor externo, em direção ao contraeletrodo. O corante oxidado é reduzido através de um doador de elétrons presente no eletrólito suporte a uma velocidade K_D , levando o sistema à situação inicial, por esse motivo a cela é

dita regenerativa. As sucessivas reduções e oxidações do corante doador são observadas no contraeletrodo. Os processos de desativação radiativa e não radiativa do corante e a recombinação do elétron injetado na placa com o corante oxidado (K_b), são processos que reduzem a eficiência da célula. Outros fatores de perda, com a recombinação dos elétrons na banda de condução com o doador oxidado ou excitado, não são mostrados na FIGURA 1.9.

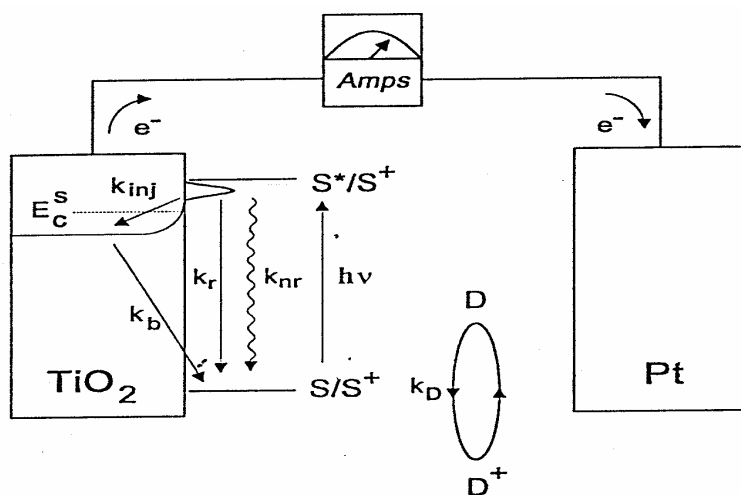


FIGURA 1. 9 - Esquema dos processos elementares em uma célula fotoeletroquímica.

A grandeza que aponta a eficiência de conversão de energia luminosa em fótons incidentes é chamada IPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency). A IPCE pode ser expressa como produto de rendimento quântico de injeção (ϕ_{inj}), da eficiência com que os fótons injetados atingem o contraeletrodo (η), e da fração de potência da radiação incidente que vem do corante ancorado (LHE, Light Harvesting Efficiency).

$$IPCE = LHE\phi_{inj}\eta$$

A eficiência ϕ_{inj} e η são atribuídos exclusivamente aos parâmetros cinéticos, do sistema, enquanto o termo LHE depende da área da superfície ativa do semiconductor e do coeficiente de extinção molar do sensibilizador ancorado.

Um grande número de estudos vem sendo realizado para compreender e aprimorar os diversos componentes desse tipo de célula. Os efeitos de estrutura e morfologia do semiconductor no desempenho da célula⁸⁵⁻

⁹⁰, bem como modificações na solução ou a utilização de novos mediadores⁹¹⁻⁹², são alguns exemplos de tais estudos.

Dentre os semicondutores o que tem apresentado melhores resultados é o TiO_2 , pois este material nanoparticulado absorve luz na região do UV-visível, podendo ser obtido em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e broquite, sendo que a fase termodinamicamente mais estável é a fase rutilo. Os filmes utilizados para a construção de dispositivos solares geralmente usa a forma anatase devido a uma série de fatores tais como⁹³:

- Energia do gap ($E_g = 3,2 \text{ eV}$)
- $\lambda = 400 \text{ nm}$

O que confere a essa forma um eficiente processo de injeção de elétrons, pois dependendo do corante, a sua banda de condução permanece abaixo da banda de condução do corante. Outra propriedade importante mostrada por essa fase, e apresentar uma alta constante dielétrica, permitindo um efeito de “blindagem eletrostática” do elétron injetado em relação ao corante oxidado adsorvido sobre a sua superfície, impedindo a sua recombinação com o próprio corante antes da ação do mediador. O seu alto índice de refração também, com um eficiente espalhamento difuso da luz que incide nos poros do fotoanodo, provoca uma maior absorção de luz pelo corante.

Existem estudos com outros filmes tais como ZnO ⁹⁴, SnO ⁹⁵, Al_2O_3 ⁹⁶, zeólitas⁹⁷ e fulerenos⁹⁸.

O corante sensibilizador é outro componente que também tem sido bastante investigado tanto em termos fundamentais, quanto em relação à sua aplicação em dispositivos comerciais. A busca por corantes cada vez mais eficientes está baseada em princípios já bem estabelecidos, pois devem apresentar uma vasta cobertura da região do visível do espectro solar, níveis energéticos apropriados para que possa promover de forma eficiente a injeção de carga na banda de condução do semicondutor e também apresente uma adsorção eficiente à superfície nanocristalina mesoporosa do mesmo semicondutor³⁶.

A utilização de complexos de rutênio se intensificou nos anos 70, com complexos bipyridínicos, motivados principalmente em virtude das propriedades espectrais apresentadas por esses complexos.

Seguindo tais princípios, compostos dos tipos de rutênio(II), principalmente do tipo *cis*-[Ru(dcbH₂)₂(L)(L')], onde dcbH₂ = ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina e L' = ligantes heterocíclicos nitrogenados), tem se mostrado bastante adequados pois apresentam espectros eletrônicos que abrangem quase toda a região do visível. Além disso a escolha adequada de ligante L e L' possibilita a obtenção de compostos que podem apresentar a máxima absorção do espectro solar, dessa forma melhorando a coleta de luz e/ou promovendo de forma mais eficiente a injeção de carga na banda de condução do semicondutor^{15,74,99-106}.

2 - Objetivo

2. 1 - Objetivos do projeto de tese e cronograma proposto

O objetivo desse trabalho é a construção de dispositivos conversores de energia solar em elétrica.

Neste caso, os compostos *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Ru(dcbH₂)(dipy)](BF₄)₄Cl₂ e *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(bpa)L]}₂[Cr(dcbH₂)₂]⁷⁺, são bons modelos para a avaliação das propriedades fotoeletroquímicas, por apresentarem a ponte -CH₂-CH₂-, que é relativamente neutra, fazendo com que o grau de acoplamento metal-metal seja pequeno, ou seja, que no sistema final, mantenha-se as características individuais dos monômeros. Sistemas relacionados na literatura¹⁰⁷ mostram compostos em que o sistema e ancorado diretamente sobre a placa apresentaram processos de desativação radiativa e não radiativa muito mais evidenciada do que em sistemas que apresenta um monômero sensitizador e monômero “âncora” separados por um conector.

Os metais escolhidos para esse trabalho rutênio e crômio, apresentam diferença de cerca de 0,5 V ideal para permitir que aja o processo de passagem eletrônica, face aos processos de desativação que o sistema pode sofrer. A inclusão dos grupos substituintes no anel piridínico tem como função observar o efeito que grupos doadores e/ou não-doadores de densidade eletrônica sobre o metal rutênio, têm sobre o sistema e sobre a estabilidade do mesmo frente à ação da luz, calor e agentes químicos. Nos diversos trabalhos a cerca deste assunto, não se promoveu diversificações estruturais em sistemas que, notadamente, apresentam propriedades conversoras de energia, então, o aumento de densidade eletrônica sobre o anel piridínico, não tiveram seus efeitos avaliados. Nesta série de compostos será verificada a existência de transferência de carga entre os componentes moleculares, e a função dos grupos doadores e receptores de densidade eletrônica sobre o metal rutênio.

A rota sintética dos compostos *trans*-[Ru(NH₃)₄(bpa)L]²⁺ e *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl, e dos compostos polinucleares *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(bpa)L]}₂[Cr(dcbH₂)₂]⁷⁺ já estão descritos na literatura¹⁰⁸. Esses compostos serão novamente sintetizados a fim de se obter material suficiente para a montagem dos dispositivos de conversão.

Neste trabalho também, exploraremos a rota de uma nova série de compostos polinucleares de Ru(II)-Ru(III), iniciando pela síntese do

composto de partida $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{dipy})(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, que terá no componente final o papel de ancora na superfície de oxido de titânio, e posteriormente para a síntese dos compostos polinucleares $cis\text{-}\{trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpa})\text{L}]\}_2[\text{Ru}(\text{dipy})(\text{dcbH}_2)]^{7+}$, utilizando as *trans*-tetraaminas de rutênio $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpa})\text{L}]^{2+}$ (onde L= piridina, 4-picolina, isonicotinamida e 4-acetilpiridina). Nos compostos polinucleares desta nova série será investigando as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas e também as propriedades de conversão de energia.

3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3. 1 – Reagentes, soluções, purificações e preparações

3.1. 1 - Reagentes e solventes utilizados:

- * Cloreto de rutênio - Strem Chemicals Inc. (41,53% em rutênio).
- * Argônio e dióxido de Enxofre - White Martins e Oxigênio do Brasil.
- *Tetrafluoroborato de sódio, isonicotinamida, 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, hidrato de hidrazina – Aldrich Chemical Company, Inc.
- * Piridina e cloreto de mercúrio (II) - J.T. Baker Produtos Químicos Ltda.
- *Ácido trifluoroacético, ácido nítrico, cloreto de sódio, etanol, éter etílico e ácido clorídrico, ácido sulfúrico - Merck
- * Zinco granulado, ácido clorídrico e acetona, ácido perclórico - Synth.
- * Água oxigenada (120 vol.) e bicarbonato de sódio - Carlo Erba do Brasil S.A.
- * Hidróxido de potássio - Grupo Química Industrial Ltda.
- * Resina - Amberlite IR-120-AR
- * Cloreto de crômio, fenantrolina, nitrato férrico - Vetec.
- * Cloreto de sódio, ferrioxalato de potássio, acetato de sódio - Dinâmica.

3.1. 2 - Solução de perclorato de crômio (III).

Em um balão de 250,0 mL, foram colocados 16,6 g de cloreto de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 21,5 mL de ácido perclórico ($11,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), sendo o volume completado com água destilada, resultando em uma concentração final de aproximadamente $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em ácido perclórico e $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em cloreto de cromo (III).

3.1. 3 – Purificações de solventes e ligantes

Etanol e Éter: foram purificados de acordo com Vogel¹⁰⁹, sendo que no caso do éter etílico foi feito o tratamento para a eliminação de peróxidos e aldeídos seguidos de uma destilação simples. Ao éter assim obtido, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado gota a gota e destilou-se.

Em virtude da qualidade ou em função da decomposição ao longo do tempo, alguns reagentes sofreram um tratamento prévio, antes da sua utilização, conforme descrito a seguir:

Piridina: Foi purificada através de uma destilação à pressão reduzida (40 mmHg) a uma temperatura de 110°C .

Isonicotinamida: 5 g de isonicotinamida foram dissolvidos em 15,0 mL de água quente. Adicionou-se aproximadamente 0,5 g de carvão ativo e filtrou-se a quente. O filtrado foi levado para cristalizar na geladeira durante 6 horas. Os cristais foram coletados por filtração, lavados com etanol e éter, e secados ao ar. Rendimento médio: 70%.

Tetrafluoroborato de Sódio: 50 g de NaBF_4 , altamente solúvel em água, foram dissolvidos em 25,0 mL de água quente ($90 - 100^{\circ} \text{C}$), filtrados a quente e resfriados em banho de gelo. Os cristais formados foram coletados por filtração, lavados com água gelada e secados a vácuo. Rendimento médio 45%.

3.1. 4 - Linha de argônio

Argônio foi utilizado para a execução das sínteses dos sais de rutênio(II) e dos compostos polinucleares. O argônio foi canalizado, passando por frascos lavadores contendo solução de Cr(II) em HClO_4 (perclorato de crômio) $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, para retenção de traços de oxigênio eventualmente

presentes na linha. A solução de Cr(II) foi obtida por redução, pelo amálgama de zinco, da solução de Cr(III). A variação de cor, solução de Cr(III) (verde) para Cr(II) (azul), indica a ausência de oxigênio. A solução redutora foi mantida em contato permanente com zinco amalgamado, para a sua constante regeneração. Em seguida, o argônio passou por um frasco lavador contendo água, para que o gás fosse lavado.

3.1. 5 - Amálgama de zinco

Tratou-se o zinco metálico granulado com HCl ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), lavando por diversas vezes com água destilada. Em seguida, adicionou-se uma solução de cloreto de mercúrio(II). Após alguns minutos, a solução foi separada do amálgama, sendo este lavado por diversas vezes com água. Ácido nítrico foi então adicionado, sendo lavado imediatamente com água em abundância, com posterior secagem ao ar.

3. 2 - Sínteses e purificações

Os compostos foram sintetizados conforme encontrado na literatura¹¹¹⁻¹¹⁴, sendo anteriormente descritos por Allen e Cols.¹¹⁵⁻¹¹⁶ e por Marchant¹¹⁷.

3.2. 1 - Síntese do composto $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Em um balão de 3 bocas, 5,0 g (24,1 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 62,5 mL de água destilada, sendo em seguida adicionados lentamente (gota a gota) 42,5 mL de hidrato de hidrazina (100%), com agitação magnética constante. Durante o processo de adição do hidrato de hidrazina, observou-se a liberação de calor e vigorosa efervescência. A mistura resultante foi mantida sob agitação constante por 4 horas. Após resfriamento em banho de gelo, adicionou-se vagorosamente à mistura 125,0 mL de HCl concentrado, havendo o aparecimento de cor marrom-amarelada. A mistura foi refluxada por 2 horas, havendo a precipitação de um sólido amarelo. A mistura foi resfriada em banho de gelo, filtrada de placa porosa malha 4. O precipitado foi lavado com pequenas quantidades de HCl $1,50 \text{ mol.L}^{-1}$, para a remoção do cloreto de amônio formado.

Purificação: O sólido foi dissolvido em HCl 0,10 mol.L⁻¹ quente (em torno de 500mL) e filtrado ainda quente. Então, o produto foi reprecipitado pela adição de excesso de ácido clorídrico concentrado ao filtrado ainda quente. Após resfriamento, o sólido amarelo cristalino foi coletado por filtração, lavado com etanol, éter e secado ao ar. Rendimento médio: 90%.

3.2. 2 - Síntese do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(HSO₃)₂]

Em uma solução aquosa de bissulfito de sódio [1,43 g (13,7 mmol) em 38,0 mL de água], foi dissolvido 1,00 grama (3,42 mmol) do composto [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂, a uma temperatura de 75-80c. Dióxido de enxofre foi borbulhado na solução, mantendo-se a temperatura no intervalo citado. Depois de alguns minutos, houve a formação de um sólido de cor creme. A reação continuou por 90 minutos. Depois desse período, a mistura foi colocada em banho de gelo, sempre com borbulhamento de dióxido de enxofre, ocorrendo a formação de cristais marron-claro. Os cristais formados foram coletados por filtração, lavados com etanol e secados a vácuo. Com o intuito de se aumentar o rendimento da reação, adicionou-se à solução resultante cerca de 60,0 mL de etanol, ocorrendo a precipitação de um sólido amarelo creme, que foi recolhido por filtração e lavado com etanol e éter. Rendimento médio: 80%

Como este composto pode sofrer, facilmente, reações na presença de oxigênio e luz, imediatamente após a sua formação foi feita à síntese descrita a seguir:

3.2. 3 - Síntese do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₂)Cl]Cl

O sólido obtido na síntese anterior, (0,97 g de *trans*-[Ru(NH₃)₄(HSO₃)₂]), foi dissolvido em 93,0 mL de HCl 6,0 mol.L⁻¹ e deixado em refluxo durante 15 minutos. Após esse período a solução foi deixada resfriar em banho de gelo, formando-se um precipitado marrom. Esse precipitado foi coletado por filtração, lavado com HCl 6,0 mol.L⁻¹, etanol, éter e secado a vácuo. Rendimento médio: 80%.

3.2. 4 - Síntese do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₄)(L)]Cl

500 miligramas de *trans*-[RuCl(SO₂)(NH₃)₄]Cl, foram dissolvidos em 7,5 mL de água e 300 miligramas de bicarbonato de sódio foram lentamente adicionados. Acrescentou-se a essa solução o ligante (L), 7 vezes em excesso. A solução final foi filtrada e ao filtrado, foram adicionados 6,0 mL de HCl concentrado. A solução foi resfriada e o sólido formado foi dissolvido em quantidade suficiente (a mínima possível) de HCl 0,10 mol.L⁻¹. Em seguida, acrescentou-se algumas gotas de H₂O₂ 30%, até a solução se tornar amarela.

A essa solução foram acrescentados 0,5 a 1,0 L de acetona, até ocorrer a precipitação de um sólido amarelo. Após decantação (em banho de gelo), o sólido foi filtrado, lavado com etanol, éter e secado sob vácuo.

Purificação: O método utilizado é o descrito por Isied e Taube¹¹⁸.

O complexo obtido foi dissolvido numa quantidade mínima de HCl 1,00 mol.L⁻¹ e reprecipitado pela adição de acetona (em geral 5 vezes a quantidade de ácido utilizado).

Quando: L = **piridina**, rendimento médio 85%.

L = **4-picolina**, rendimento médio 60%.

L = **isonicotinamida**, rendimento médio 70%.

L = **4-acetilpiridina**, rendimento médio 80%.

A coloração de todos os complexos nesta etapa é amarela.

3.2. 5 - Síntese do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂ onde L = py, 4-pic, isn e 4-acpy

Para as sínteses das aminas de rutênio utilizou-se os métodos descritos na literatura¹¹³⁻¹¹⁴.

Em 2,00 mL de água destilada previamente desaerada, foram suspensos 0,18 grama (0,47 mmol) do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₄)(L)]Cl. Argônio foi borbulhado durante cerca de 15 minutos nesta suspensão amarela, com posterior adição de amálgama de zinco. Essa mistura continuou em atmosfera inerte por cerca de mais de 20 minutos, durante a qual se observou uma variação de cor (de amarelo claro a alaranjado). Em seguida, 0,44 grama (2,35 mmol) do ligante 1,2 bis(4-piridil)etano, foram adicionados a essa

solução. A reação continuou durante 2 horas, protegida da luz sob atmosfera de argônio. Ao final desse período, a mistura resultante foi filtrada sobre uma solução, recém preparada e desaerada, de tetrafluoroborato de sódio (0,5 g/0,5 mL). A mistura resultante foi levada à geladeira para cristalizar. A mistura foi filtrada e os cristais lavados com etanol e éter e secos sob vácuo. O produto obtido apresentou coloração amarela clara para os monômeros obtidos com os ligantes py e 4-pic, alaranjada para o ligante isn e violeta para o ligante 4-acpy.

Purificação do $trans$ -[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂, onde L = py, 4-pic e 4-acpy: Os compostos, foram purificados por extração com o solvente, utilizando uma mistura de etanol/éter 50% e secados sob vácuo. Rendimento médio 70 %

Purificação do $trans$ -[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)](BF₄)₂: O composto foi purificado por extração de solvente utilizando o tetrahidrofurano e éter, e depois secado sob vácuo. Rendimento médio 66%.

3.2. 6 - Síntese do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-dipiridina

O ligante foi preparado pelo método descrito por Pavanin¹¹⁹ baseado em Vierling e Garelli¹²⁰ com algumas modificações. 5.0 g de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (27,24 mmols), foram dissolvidos em H₂SO₄ concentrado (60mL). Posteriormente a solução foi esfriada à 0° C, e CrO₃ (16 g, 160,3 mmols) foi adicionado em pequenas quantidades durante 1 hora. A mistura, a qual se tornou azul-esverdeada, foi aquecida a 75°C por 4 horas, e posteriormente agitada por 10 horas à temperatura ambiente, e finalmente adicionou-se água (20 mL) e esfriou-se em banho de gelo.

O precipitado foi separado por filtração, lavado várias vezes com água, sendo posteriormente adicionado KOH, com intensa agitação até que a solução se tornasse básica. O resíduo insolúvel [Cr(OH)₃] foi filtrado. A solução foi acidificada com HCl para precipitar o ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-dipiridina, o qual foi separado por filtração, lavado com água, etanol, éter dietil e secado a vácuo.

Purificação: a purificação é feita dissolvendo o produto final em KOH 2,0 mol.L⁻¹, sendo em seguida filtrado a vácuo, para retenção de impurezas, e reprecipitado com a adição de ácido clorídrico concentrado.

Rendimento médio 98%.

3.2. 7 - Síntese do complexo *Cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl

Essa síntese foi preparada de acordo com a literatura ¹¹³⁻¹¹⁴. Foram dissolvidos em 20,0 mL de dimetilformamida (DMF) a quente 0,30 g (1,22 mmol) de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbH₂). A esta solução foram adicionadas 0,15 g (0,56 mmol) de cloreto de crômio dissolvidos em 10,0 mL de DMF. Essa mistura foi colocada sob refluxo por 4 horas, havendo o aparecimento de um precipitado azul escuro. Após esse período, essa solução foi evaporada em um evaporador rotatório até redução de 1/3 do volume inicial. Essa solução foi levada à geladeira e deixada resfriar por 24 horas. O sólido foi recolhido por filtração e lavado com pequenas quantidades de etanol e éter e secados sob vácuo. O produto final apresentou uma coloração cinza azulado.

Purificação: A purificação foi feita com DMF a quente, com acompanhamento espectroscópico.

Rendimento médio 80 %.

3.2. 8 - Síntese dos compostos polinucleares *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃, onde L = py, 4-pic, isn e 4-acpy

Essa síntese foi preparada de acordo com a literatura ¹¹³⁻¹¹⁴. Foram dissolvidos 46 miligramas (0,077 mmol) do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂ (L = py, 4-pic, isn e 4-acpy) em 5,0 mL de uma mistura metanol/acetona, 50/50 (em volume) previamente desaerada. Em outros 5,0 mL da mesma mistura, aos quais foram adicionadas algumas gotas de NaOH (0,50 mol.L⁻¹), foram dissolvidos 25 miligramas (0,038 mmol) do complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl. As duas soluções foram misturadas e colocadas em um banho maria (60^o C), em atmosfera de argônio durante 4,5 horas, havendo a precipitação de um sólido, cuja cor depende de L. A mistura resultante foi evaporada em um evaporador rotatório até a redução a 1/3 do seu volume inicial, e colocada para resfriar. O sólido foi separado por filtração lavado com etanol, éter e secado à vácuo.

Quando: L = **piridina**, rendimento médio 65%.

L = **4-picolina**, rendimento médio 60%.

L = **isonicotinamida**, rendimento médio 70%.

L = **4-acetilpiridina**, rendimento médio 50%.

3.2. 9 - Síntese composto $[\text{Ru}(\text{dipy})\text{Cl}_4]$, onde dipy = dipiridina.

Este composto foi preparado a partir do método descrito por Krause¹²¹, com algumas modificações. Em um balão de 50 mL foram adicionados 5,15 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 3,78 g de dipy (20% de excesso) e, posteriormente 25,0 mL de solução HCl $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Este ficou sob agitação durante 2 horas ou até que todo sólido dissolvesse. Então, o balão contendo o sólido mantido em repouso por vinte e quatro dias e o produto foi isolado por filtração e lavado com água. Ele foi secado em um dessecador contendo sílica gel azul sob vácuo até que seu peso ficasse constante. O rendimento desta síntese aumenta com tempo de repouso. Isolado depois de sete dias obteve-se 70% de rendimento, enquanto depois de vinte e quatro dias obteve-se 95% de rendimento.

3.2. 10 - Síntese do composto $[\text{Ru}(\text{dipy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}$, onde dipy = dipiridina e $\text{dcbH}_2 = 4,4'$ -dicarboxi-2,2'-bipiridina.

O procedimento aqui adotado foi o mesmo utilizado para a obtenção do composto de crômio¹¹³⁻¹¹⁴. Foram dissolvidos em 20,0 mL de dimetilformamida (DMF) quente 0,30 g (1,22 mmol) de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbH_2). Essa solução foi adicionada a 0,15 g (0,37 mmol) de $[\text{Ru}(\text{dipy})\text{Cl}_4]$ dissolvidos em 10,0 mL de DMF. Essa mistura foi colocada sob refluxo por 4 horas, havendo o aparecimento de um precipitado violeta escuro. Após esse período, essa solução foi evaporada em um evaporador rotatório até redução a 1/3 do volume inicial. Essa solução foi levada a geladeira e deixada resfriar por 24 horas. O sólido foi recolhido por filtração e lavado com pequenas quantidades de etanol e éter e secado à vácuo. O produto final apresentou uma coloração violeta escuro.

Rendimento médio de 89%.

3.2. 11 - Síntese dos compostos polinucleares *cis*-{*trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})]_2[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)(\text{dipy})](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_2$, onde L = py, 4-pic, 4-acpy e isn.

O procedimento aqui adotado foi o mesmo utilizado para a obtenção do composto de cromo¹¹³⁻¹¹⁴. Foram dissolvidos 46 miligramas (0,077 mmol) do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ (L = py, 4-pic, 4-acpy e isn) em 5,00 mL de uma mistura metanol/acetonitrila, 1/1 (em volume) previamente desaerada. Em outros 5,00 mL da mesma mistura foram dissolvidos 25 miligramas (0,043 mmol) do complexo $[\text{Ru}(\text{dipy})(\text{dcbH}_2)\text{Cl}_2]$. As duas soluções foram misturadas e colocadas em um banho maria (60^o C), em atmosfera de argônio durante 4,5 horas, havendo a precipitação de um sólido, cuja cor depende do ligante. A mistura resultante foi evaporada em um evaporador rotatório até a redução à 1/3 do seu volume inicial, e colocada para resfriar. O sólido foi separado por filtração lavado com etanol, éter e secado a vácuo.

O rendimento obtido para cada um dos ligantes piridínicos foi:

- Quando L = **piridina**, rendimento médio 55%.
L = **4-picolina**, rendimento médio 50%.
L = **isonicotinamida**, rendimento médio 60%.
L = **4-acetilpiridina**, rendimento médio 70%.

3.2. 12 - Síntese do Actnômetro Ferrioxalato de Potássio¹²²

O ferrioxalato de potássio foi preparado pela mistura do oxalato de potássio 1,50 mol.L⁻¹ e do cloreto férrico 1,50 mol.L⁻¹ na proporção de 1:3, sob vigorosa agitação. O precipitado formado foi separado por filtração. O ferrioxalato formado foi em seguida recristalizado, pela dissolução, em água morna, seguido de resfriamento, filtração e secagem ao ar. Foram feitas três recristalizações, todas em ausência de luz numa sala escura. Rendimento médio de 65%

3.2. 13 - Recristalização do sal de Reinecke¹²²

1,0 g de sal de Reinecke $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi recristalizado para a forma de potássio, dissolvendo o sal amoniacal em água morna (40 - 50^o C), sob constante agitação, sendo filtrado a quente. Excesso de nitrato de potássio, previamente triturado, foi adicionado ao filtrado ainda quente. A solução foi resfriada em banho de gelo, por aproximadamente 10 minutos, para a precipitação do sal na forma de potássio, sendo em seguida filtrado. O sal foi lavado com pequenas porções de água gelado e secado à vácuo. Todos os procedimentos foram efetuados em ausência de luz, numa sala escura.

3. 3 - Análise elementar

As medidas de análise elementar foram realizadas no Instituto de Química da USP-SP, com o objetivo de determinar a porcentagem de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio dos monômeros de rutênio e crômio e dos compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III).

3. 4 - Análise cromatográfica dos compostos

Foram feitas medidas de cromatografia em placa e em coluna de alumina, a fim de se verificar se os compostos obtidos eram apenas misturas dos dois compostos ou se tratava de um sistema supramolecular. Para a medida, utilizou-se uma coluna de vidro de 14 cm de comprimento por 0,5 cm de diâmetro, unida por um funil de separação colocado a aproximadamente 130 cm acima da coluna, com o intuito de manter a vazão de eluição em torno de 1,0 mL/min.

Os eluentes foram passados pela coluna para verificar a sua ação. A verificação foi acompanhada espectrofotometricamente, utilizando como referência o espectro de absorção do próprio eluente. Foram recolhidas frações de aproximadamente 15,0 mL de cada eluente.

Após a passagem de cada um dos compostos analisados, a alumina foi retirada de dentro da coluna e substituída por outra e realizada novamente a medida. O eluente utilizado para essa medida é constituído de

uma solução contendo metanol/acetonitrila/NaOH 1,0 mol.L⁻¹ na proporção de 30/69/1 (em volume) respectivamente.

3. 5 – Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível

Todas as medidas espectrofotométricas foram realizadas em cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico em aparelhos da HP modelo 8453 e 8452 de arranjo de diodos, interfaciado a um PC compatível HP Vectra XM, possuindo uma faixa compreendida entre 190 a 1100 nm.

Os espectros, tanto para os monômeros de Ru(II), quanto para os compostos polinucleares, foram obtidos em temperatura ambiente, tomando-se o cuidado para que a solução não ficasse exposta a luz. O espectro do monômero de crômio foi obtido em pH alcalino.

3. 6 – Espectros de absorção na região do infravermelho.

As medidas para obtenção dos espectros de absorção no Infravermelho foram realizados no laboratório de Bioinorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia em um Espectrofotômetro FT-IR Spectrum 1000-Perkin Elmer, de resolução 2,0 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr, na faixa que compreende 4400 a 400 cm⁻¹.

3. 7 – Voltametria cíclica

O aparelho utilizado para as medidas de Voltametria Cíclica foi um Potenciostato/Galvanostato – Autolab PGSTAT20, software com Windows version.

Os voltamogramas cíclicos dos monômeros de rutênio e dos compostos polinucleares foram obtidos a partir de um sistema eletroquímico utilizando-se um eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), um eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência) e um fio de platina (eletrodo auxiliar). O esquema da FIGURA 3.1 mostra a cela eletroquímica utilizada nas medidas.

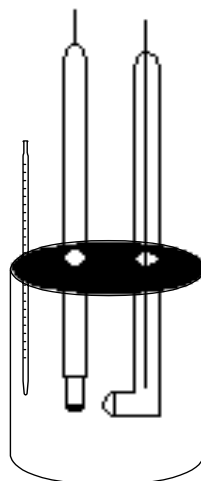


FIGURA 3. 1 - Desenho esquemático da cela eletroquímica utilizada para as medidas de Voltametria Cíclica.

Os erros experimentais observados para a cela, foram na faixa dos 10 mV. As soluções contendo os compostos de rutênio e os compostos polinucleares foram preparadas a partir de um eletrólito suporte de KCl 0,1 mol.L⁻¹; e sendo desaeradas e as análises preparadas na ausência de luz. Os parâmetros eletroquímicos obtidos durante este estudo são descritos e mostrados na FIGURA 3.2 a seguir:

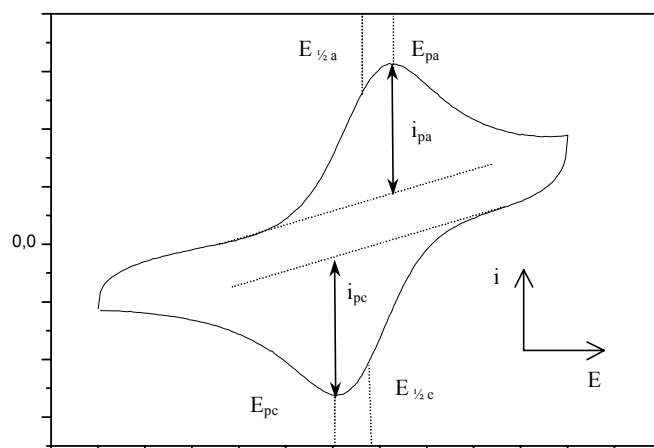


FIGURA 3. 2 - Parâmetros obtidos em um voltamograma cíclico de um processo reversível para o calculo da razão do processo anódico e catódico.

- Potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}): é o valor encontrado pela projeção vertical do máximo da corrente sobre o eixo dos potenciais.
- Corrente de pico Catódico (I_{pc}) e anódico (I_{pa}): é o valor obtido pela distância vertical do máximo da corrente ao prolongamento da linha base.
- Potencial formal de redução (E_f): calculado pela média aritmética dos potenciais de picos do processo anódico e catódico correspondente.

$$E_f = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

3. 8 - Estudos de reações de fotosubstituição.

O equipamento usado para este estudo está alocado no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP.

3.8. 1 - Aparelhagens utilizadas no estudo fotoquímico

O equipamento foi montado com componentes da Oriel, contudo, foram feitas várias adaptações na montagem do sistema. A FIGURA 3.4, mostra a foto do sistema utilizado para as medidas fotoquímicas.

1. Caixa contendo a lâmpada de Xenônio de 150 watts, com saída para exaustor, e lente acoplada juntamente com filtro de IV na saída da luz.
2. Suporte para filtro ótico. Foram utilizados filtros de interferência.
3. Suporte para lente colimadora.
4. Caixa com suporte para cela com um orifício tipo janela, e tampa móvel.
5. Suporte termostatizado para cela, com saída para banho termostatizado com bomba circuladora.
6. Trilho para adaptação e sustentação do equipamento.
7. Fonte geradora de alta voltagem.
8. Obturador mecânico.

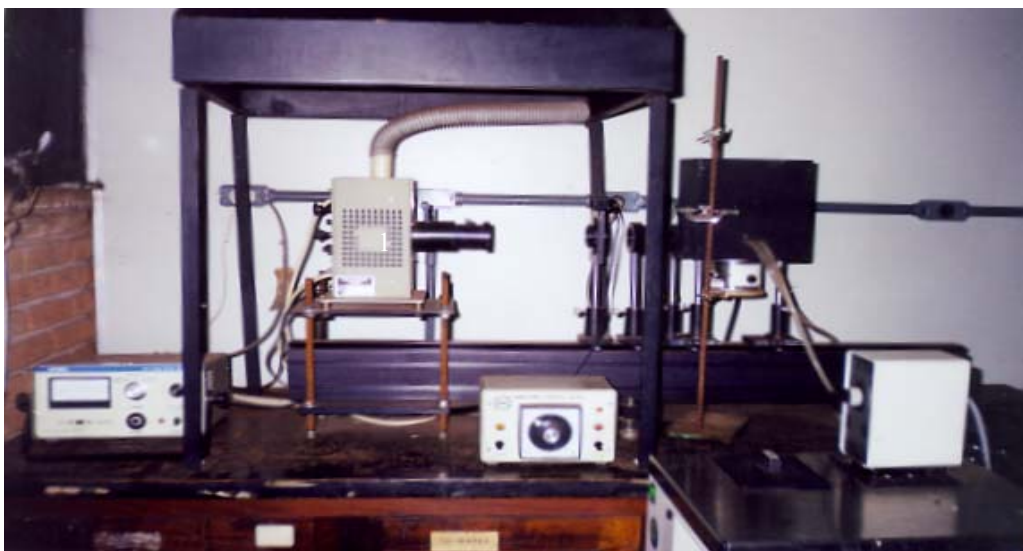


FIGURA 3. 3 - Equipamento da Oriel, alocado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP.

3.8. 2 - Verificação do funcionamento do sistema óptico.

Além dos testes utilizando os actinômetros, o funcionamento do sistema óptico foi também verificado através de fotólises, no comprimento de onda de 436 nm do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)₂]²⁺. O procedimento para fotólises deste teste é o mesmo que para as fotólises dos outros compostos, e será descrito na seqüência¹²³.

3.8. 3 - Intensidade da luz incidente

A intensidade da luz incidente foi determinada usando o ferrioxalato de potássio ou sal de Reinecke. As determinações foram realizadas antes e após cada fotólise, sendo considerada para o cálculo do rendimento quântico, a média das intensidades de luz incidente feitas durante os experimentos.

3.8. 4 - Procedimento para a actinometria com ferrioxalato de potássio.

O ferrioxalato de potássio foi utilizado como actinômetro nos seguintes comprimentos de onda: 313,5 nm, 365 nm e 436 nm¹²².

Foram preparadas as seguintes soluções:

- A solução de acetato de sódio, foi preparada pela mistura de 600,0 mL de acetato de sódio ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) com 360 mL de ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) sendo diluída para um volume final de 1,0 L.
- Solução de fenantrolina 0,12 %.
- A solução de ferrioxalato de potássio ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) foi preparada pela diluição de 7,36 g de ferrioxalato de potássio em 10,0 mL de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) e diluída para um volume final de 100,0 mL

Pipetou-se 3,0 mL da solução de ferrioxalato de potássio ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) para uma cela de caminho óptico de 2 cm. A solução foi irradiada por 3 minutos.

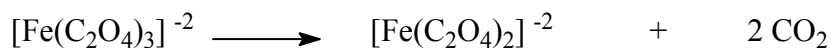
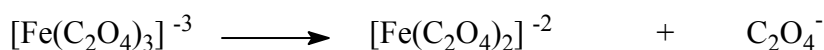
Transferiu-se 2,0 mL da solução fotolisada para um balão volumétrico de 10,0 mL, sendo adicionados 3,0 mL da solução de acetato de sódio e 1,0 mL de fenantrolina, completado o volume com água desionizada.

Em outro balão volumétrico de 10,0 mL foram adicionados 2,0 mL da solução ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) de ferrioxalato de potássio, sem fotolisar, 3,0 mL da solução de acetato de sódio e 1,0 mL de fenantrolina, sendo o volume completado com água desionizada.

Para as soluções fotolisadas e não-fotolisadas, esperou-se uma hora, na ausência de luz, e mediu-se a absorbância no comprimento de onda de 510 nm.

3.8. 5 - Cálculo da intensidade da luz (I_0^i), utilizando o ferrioxalato de potássio.

O ferrioxalato de potássio¹²², quando irradiado principalmente na faixa de 253nm a 577 nm, sofre a seguinte reação:



O produto $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{-2}$ não absorve a luz incidente e os complexos Fe^{2+} podem ser acompanhados espectrofotometricamente no comprimento de onda de 510 nm. A intensidade de luz incidente é calculada pela expressão:

$$I_o^i = \frac{V_1 V_3 \Delta A}{\Phi_{\text{Fe}} V_2 t f \epsilon_{\text{fe}}}$$

$$f = 1 - 10^{-\epsilon_0 C l}$$

I_o^i = Intensidade da luz incidente.

V_1 = Volume da solução de actinômetro irradiada em (L)

V_2 = Volume da alíquota tomada para análise (L)

V_3 = Volume final para o qual a alíquota V_2 foi diluída (L)

ΔA = Diferença de absorbância entre as alíquotas fotolisadas e não-fotolisadas.

ϕ_{Fe} = Rendimento quântico do actinômetro irradiado para cada um dos filtros correspondente (valor tabelado)¹²².

ϵ_{Fe} = Absortividade molar do complexo Fe^{2+} com fenantrolina ($1,11 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

t = Tempo de irradiação (em segundos)

f = Fração de luz incidente absorvida pela amostra.

ϵ_0 = Coeficiente de extinção na frequência de absorção da amostra.

C = Concentração da amostra.

l = Caminho óptico percorrido.

3.8. 6 - Procedimento para a actinometria com o sal de Reinecke

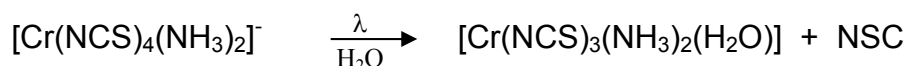
O sal de Reinecke¹²² foi utilizado como actinômetro para os comprimentos de onda de 436, 480, 516 e 519 nm. Foi preparada uma solução

de nitrato férrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pela dissolução do sal em ácido perclórico ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

Em $25,0 \text{ mL}$ de água bidestilada, foram dissolvidos $54,7$ miligramas do sal de Reinecke, sob agitação magnética durante 1 hora, no escuro. Transferiu-se $5,0 \text{ mL}$ desta solução para uma cela de caminho óptico de 1 cm , fotolisando-a por 3 minutos. $2,0 \text{ mL}$ da solução fotolisada foram transferidos para um balão de $25,0 \text{ mL}$, sendo o seu volume completado com a solução de nitrato férrico. A absorbância foi medida no comprimento de onda de 450 nm . Repetiu-se o procedimento utilizando-se uma alíquota do actinômetro sem fotolisar.

3.8. 7 - Cálculo da intensidade de luz (I_0^i), utilizando o sal de Reinecke.

Na faixa de 316 à 750 nm ¹²², o sal de Reinecke sofre a seguinte reação principal:



A formação do complexo de NCS^- e Fe^{3+} pode ser acompanhada espectrofotometricamente no comprimento de onda de 450 nm . A intensidade de luz incidente pode ser calculada pela expressão:

$$I_o^i = \frac{fV \Delta A}{\Phi t \varepsilon (450 \text{ nm})}$$

onde

ΔA = medida da intensidade da absorbância;

$\varepsilon_{(450 \text{ nm})}$ = valor experimental da absorvidade molar (ε) dos complexos de NCS^- e Fe^{3+} ($4210 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$)

f = fator de diluição a qual a solução do actinômetro foi submetida

ϕ = Rendimento quântico do actinômetro irradiado

t = tempo de irradiação.

3.8.8 - Determinação do número de espécies geradas fotoquimicamente

O tempo de exposição de cada amostra a ação da luz foi determinado por acompanhamento espectrofotométrico, que forneceram também alguns dados importantes, tais como a presença ou não de pontos isobécticos e se há, somente, a ocorrência processos primários. O acompanhamento espectrofotométrico, contudo, pode não fornecer variações espectroscópicas suficientemente diferenciadas para permitir um acompanhamento quantitativo.

3.8.9 - Procedimento para acompanhamento espectrofotométrico e fotólises

Em 25,0 ml de água foram dissolvidos 3,00 miligramas do composto a ser fotolisado, sendo esta solução desaerada por aproximadamente 30 minutos, utilizando um frasco de Zwickel, com adaptações para não haver nenhum contato com o oxigênio do ar durante a transferência da solução desaerada para a cela espectrofotométrica (FIGURA 2.4). A amostra foi então irradiada por pequenos intervalos de tempo, e após cada intervalo, foi registrado o espectro de absorção da amostra.

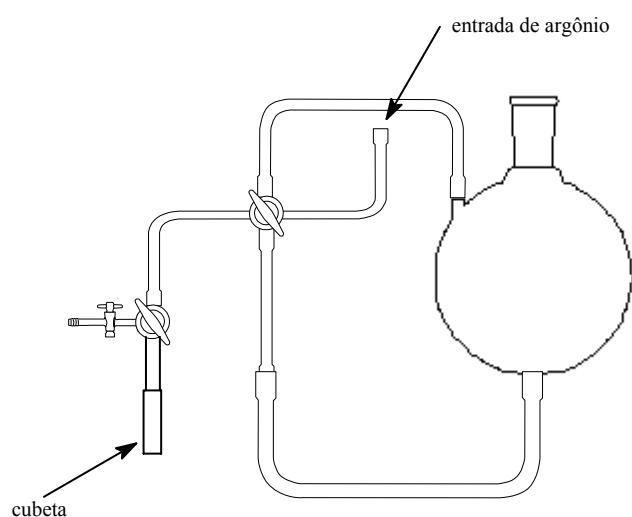


FIGURA 3.4 - Aparelhagem utilizada para desaerar as soluções a serem irradiadas

Nas fotólises, as medidas espectroscópicas não foram realizadas em tempos regulares e sim em um tempo pré-determinado pelo experimento anterior. Uma segunda alíquota foi recolhida nas mesmas condições daquela a

ser irradiada, sendo deixada protegida da luz, para se descontar a possível ocorrência de reações térmicas.

3.8. 10 - Análise dos produtos de fotólise.

A determinação direta, através da espectroscopia, do número de espécies geradas fotoquimicamente não foi possível para o sistema em estudo. Esperava-se, que para o sistema em estudo, ocorressem as reações de fotoaquação da amônia e/ou aquação dos ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos.

O rendimento quântico dos ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos foi determinado por cromatografia de troca iônica, e analisados espectrofotometricamente. O rendimento quântico de amônia foi monitorado pela variação do pH da solução fotolisada¹²³, desde que cada equivalente mol de NH₃ livre, neutraliza um equivalente de ácido.

3.8. 11 - Procedimento para separação dos produtos das fotólises por cromatografia de troca iônica.

Para a separação dos ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos por cromatografia de troca iônica, utilizou-se uma coluna de vidro de 14 cm de comprimento por 0,5 cm de diâmetro, unida por um tubo de "tygon" a um funil de separação colocado a aproximadamente 130 cm acima da coluna, com o intuito de manter a vazão de eluição em torno de 1,0 mL/min. As resinas foram previamente tratadas da seguinte forma:

Inicialmente, a resina foi lavada por quatro vezes com água destilada e posteriormente, por duas vezes com NaOH (3,0 mol.L⁻¹), e por duas vezes com H₂O₂ a 3%. Em seguida, lavou-se e filtrou-se por duas vezes com HCl 6,0 mol.L⁻¹, seguida de lavagem com água desionizada.

As resinas (Amberlite IR-120-AR), assim tratadas, foram empacotadas na coluna de modo a ocupar em torno de 60% da capacidade desta. Utilizaram-se as seguintes soluções como eluentes:

- H₂O desionizada
- HCl 6,0 mol.L⁻¹
- NaCl 0,9 mol.L⁻¹ em pH 2

Os eluentes foram passados pela coluna para verificar a sua ação. A verificação foi acompanhada espectrofotometricamente, utilizando como referência o espectro de absorção do próprio eluente.

Foram recolhidas frações de aproximadamente 15,0 mL de cada eluente, não sendo observadas alterações dos espectros de absorção destas frações em relação ao espectro de referência. Em seguida, a resina foi novamente lavada com HCl (6,0 mol. L⁻¹), e posteriormente com água desionizada até que o eluído extraído da coluna contivesse somente água. Esta verificação é feita com os espectros de absorção da água (referência) e das frações eluídas.

3.8. 12 - Cálculo do rendimento quântico para os produtos da fotólise

Através dos dados espectrais obtidos das frações eluídas, foi possível determinar o número de mols de ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos (n_L) que sofrem reações fotoquímicas, podendo, então se determinar o rendimento quântico em relação aos ligantes utilizando a seguinte expressão:

$$\Phi_L = \frac{n_L}{I_0^i t f}$$

Onde:

ϕ_L = rendimento quântico de substituição do ligante heterocíclico nitrogenado aromático;

n_L = número de moles de ligante heterocíclico nitrogenado aromático liberado pela fotorreação, e separados por cromatografia de troca iônica;

I_0^i = Intensidade da luz incidente;

t = tempo de reação;

f = fração de luz absorvida pela amostra, igual a $1 \times 10^{-\epsilon_{CL}}$ sendo que, devido à absortividade molar das substancias irradiadas e à faixa de concentração utilizadas nas amostras irradiadas, este valor é maior do que 0,99 e, desta forma foi utilizada como unidade.

Para a determinação do rendimento quântico em relação à substituição de amônia (ϕ NH₃), também foi utilizada a equação anterior.

3. 9 - Estudos do potencial de conversão de energia

O equipamento usado para este estudo, está alocado no laboratório de Polímeros Condutores no Instituto de Química da UNICAMP em Campinas.

3.9. 1 - Montagem das células de Grätzel com eletrólito líquido.

A célula foi montada seguindo o procedimento proposto por Grätzel¹²⁴, com algumas modificações.

3.9. 2 - Preparação dos filmes de TiO₂

Os reagentes a serem utilizados foram: 6 g de TiO₂ (Degussa); 0,1 mL de Triton X100 (Fluka); 0,2 mL de acetilacetona.

Em um almofariz contendo o óxido semicondutor, adicionou-se 2,0 mL de água destilada juntamente com 0,2 mL de acetilacetona, este último para evitar a agregação de partículas. Com o auxílio de um pistilo misturou-se o pó com a mistura de solvente durante cerca de 40 minutos, sem que muita pressão fosse feita, obtendo-se no final uma pasta levemente esverdeada. Posteriormente, adicionou-se 3 porções de 2,5 mL de água destilada, gota a gota, ao conteúdo pastoso do almofariz. Finalmente, adicionou-se 0,5 mL de água e o detergente Triton X100 previamente misturado. Este último tem a finalidade de facilitar o espalhamento do material sobre o vidro condutor. A solução pronta de TiO₂ é então transferida para um recipiente bem fechado e guardada sob proteção de luz.

3.9. 3 - Procedimento de preparação e limpeza dos vidros condutores

Antes do recobrimento do substrato do vidro condutor (em nosso caso, óxido de estanho dopado com flúor da Nipon Glass, 16Ω/□) com a suspensão, estes são limpos com detergente comum, isopropanol e metanol,

separadamente, em banho de ultra-som durante 15 minutos. Entre cada etapa, os substratos foram imersos em água destilada a 60 C durante 30 minutos.

3.9. 4 - Procedimento para preparação dos fotoanodos

O método empregado para o espalhamento do semicondutor é o método de espalhamento utilizando um bastão de vidro. O vidro condutor seco e limpo foi fixado a uma superfície plana, com o lado condutor para cima, com duas fitas adesivas (espessura $\approx 58 \mu\text{m}$) dispostas lateralmente com 1 cm de distância entre elas. Uma pequena quantidade de solução é colocada em uma das extremidades e espalhadas por todo o substrato com o bastão de vidro. As amostras são então cobertas para que sequem ao ar, sem qualquer depósito de poeira. Uma vez secas, removeu-se a fita adesiva e os filmes são sinterizados a cerca de 450 C durante 30 minutos. Finalmente os vidros são cortados para se ter uma superfície de 1 cm^2 .

3.9. 5 - Procedimento para preparação dos contra-eletrodos

Os contra-eletrodos foram preparados utilizando vidros de SnO_2/In e FTO SnO_2/F os quais foram depositados uma solução de ácido hexacloroplatínico em álcool isopropílico. O TCO assim recoberto foi colocado em uma mufla e aquecido a 350 C por 30 minutos.

3.9. 6 - Procedimento para o tratamento da superfície do filme de TiO_2 com o corante.

A sensibilização dos filmes de TiO_2 foi realizada pela imersão do vidro contendo o filme de TiO_2 em uma solução de aproximadamente $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do composto polinuclear durante 12 horas. Posteriormente os filmes de TiO_2 , com o composto polinuclear já ancorados, foram lavados com solvente utilizado para a solubilização do composto para a remoção de moléculas não adsorvidas e secados com o auxílio de um papel absorvente. O recobrimento da superfície foi estimado visualmente pela mudança de cor da superfície de branco para a cor do corante adsorvido.

3.9. 7 - Procedimento para preparação da solução mediadora.

A solução do eletrólito suporte foi preparada utilizando as seguintes soluções: 0,5 mol.L⁻¹ de *tert*-butilpiridina; 0,6 mol.L⁻¹ de iodeto de tetrabutilamônio; 0,1 mol.L⁻¹ de LiI e 0,1 mol.L⁻¹ de I₂.

3.9. 8 - Procedimento para preparação das celas solares sensibilizadas por corantes.

As celas sensibilizadas anteriormente pelos corantes foram montadas em um arranjo do tipo sanduíche, como descrito na literatura¹²⁴. O fotoanodo sensibilizado por corante e o contra-eletrodo foram colocados frente a frente, ficando separados apenas por um espaçador (Duas camadas de filme de PVC transparente) que evita o curto circuito da célula. A célula fotoeletroquímica (1,0 cm² de área ativa) foi montada transferindo aproximadamente algumas gotas de solução de eletrólito suporte sobre o filme de TiO₂ com o corante previamente adsorvido. O contra eletrodo de platina foi então pressionado cuidadosamente sobre o filme de TiO₂/corante.

Este arranjo é mantido fortemente unido com o auxílio de grampos. Não foi necessária uma vedação adicional, pois a integridade da célula foi mantida durante o tempo necessário para a realização das medidas de caracterização.

3.9. 9 – Medidas de corrente tensão (IxV)

As medidas de corrente e tensão foram realizadas com um multímetro de A.W. Sperry, modelo MD-8 A., ou com um multímetro da Minipa modelo ET-2600, que foi interfaceado a um microcomputador.

3.9. 10 - Curvas de corrente-potencial (IxV)

Para a obtenção das curvas de corrente-potencial utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT-30. Para a determinação das curvas de corrente-potencial, curto-circuitou-se os contatos do eletrodo de referência e do contra-eletrodos do potenciostato/galvanostato ao cátodo de uma célula solar sensibilizada por corante. Os contatos do eletrodo de trabalho e do sensor do instrumento foram ligados ao eletrodo de trabalho da mesma

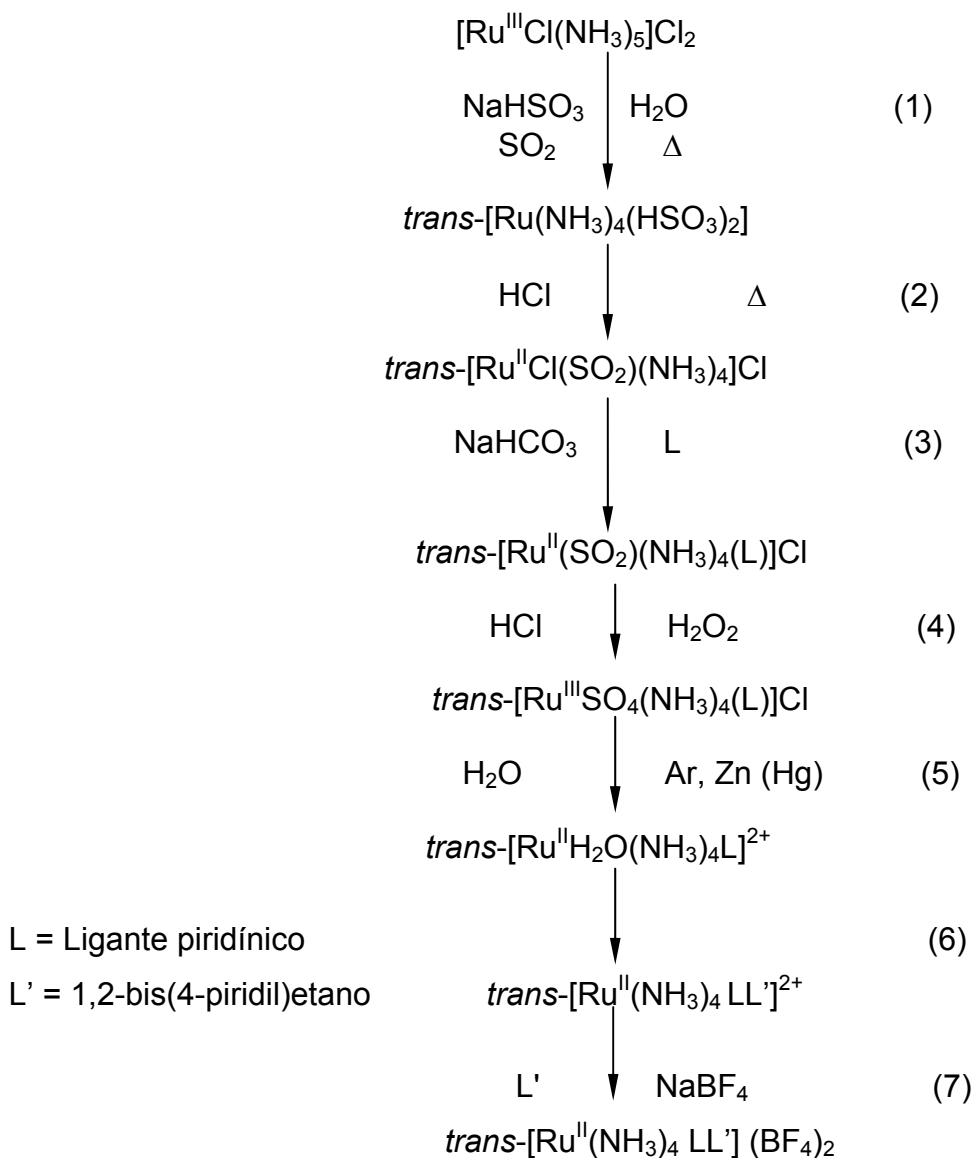
célula. A célula foi exposta à iluminação de uma lâmpada de Xenônio de 100 Watts, e nessas condições, foram realizadas varreduras variando-se o potencial de zero até o potencial de circuito aberto, obtido através das medidas preliminares.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. 1 - Sínteses

Para as sínteses das aminas de rutênio deste trabalho utilizaram-se métodos citados na literatura¹¹⁰⁻¹¹⁸, com algumas modificações. Para os demais compostos os métodos utilizados foram desenvolvidos neste trabalho.

4.1. 1 - Tetraaminas $trans-[Ru(NH_3)_4LL']^{2+}$ em que $L \neq L'$

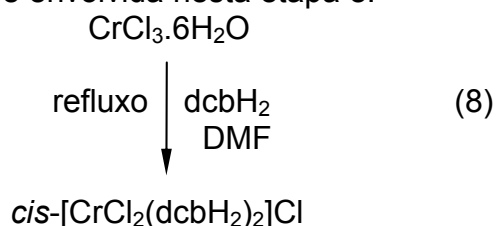


A etapa 1 consiste na redução do Ru(III) a Ru(II), com a saída posterior de um grupo cloro e a coordenação do composto a um grupo SO_2 . O SO_2 é um grupo *trans*-labilizante, o que facilita a saída de um grupo amônia na posição *trans* e a entrada do grupo SO_2 . A etapa 2 consiste na substituição de grupo SO_2 coordenado, substituído no refluxo com HCl 6,0 mol L^{-1} , por um cloreto com a manutenção do estado de oxidação do rutênio. A etapa 3

consiste na substituição do cloro pelo primeiro ligante (L ou L'), adicionado em excesso. É importante salientar que nesta etapa a adição de um ou outro ligante se faz mediante a variação de pH. Na etapa 4, promoveu-se a oxidação do rutênio, Ru(II) a Ru(III), e do SO₂ através da adição de água oxigenada. Na etapa 5 promove-se a redução do composto *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄L]⁺, onde ocorre somente a redução do metal, Ru(III) a Ru(II), não havendo a redução do SO₄⁻ neste meio (Zn~Hg). Sendo este SO₂ muito lábil, é facilmente trocado pela água formando o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄L(H₂O)]²⁺. A etapa 6 consiste na adição do segundo ligante (L ou L') em excesso, que é preferido pela forma reduzida do rutênio, Ru(II), formando o composto *trans*-bis-heterosubstituído, *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(L')]²⁺, que na etapa 7 é precipitado com tetrafluoroborato de sódio. Observamos que as etapas 6 e 7 são realizadas protegendo o composto da luz, de modo a evitar que ocorra a substituição de um dos ligantes por água.

4.1. 2 – Síntese do monômero *cis*-[CrCl₂(dcbH₂)₂]Cl

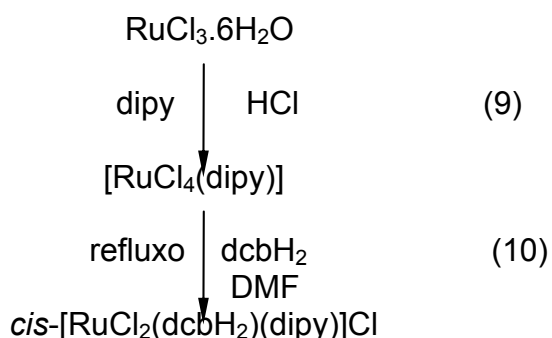
A rota de síntese envolvida nesta etapa é:



A etapa 8, consiste na formação do complexo *cis*-[CrCl₂(dcbH₂)₂]Cl, por refluxo do sal de crômio CrCl₃, com o ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbH₂), em dimetilformamida (DMF) por cerca de 210 min, em manta de aquecimento. Nesta síntese observamos que à medida que ocorre a formação do composto, o mesmo precipita na solução.

4.1.3-Síntese do monômero *cis*-[RuCl₂(dcbH₂)(dipy)]Cl

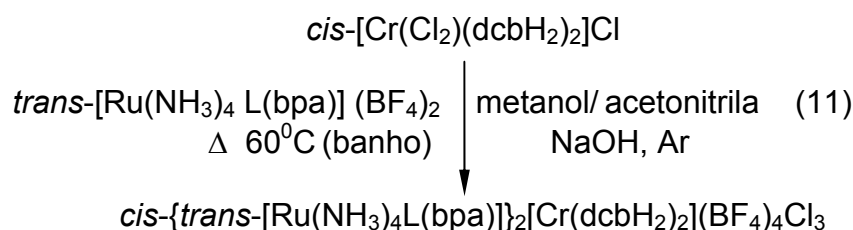
A rota de síntese envolvida nesta etapa é:



A etapa 9 consiste na formação do complexo [RuCl₄(dipy)], por agitação em meio de ácido clorídrico concentrado, com o ligante dipiridina (dipy), em por cerca de 120 min. Após esse período, a reação foi mantida por cerca de 24 dias, ocorrendo a precipitação de um sólido marrom escuro. A etapa 10 consiste na formação do composto *cis*-[RuCl₂(dcbH₂)(dipy)]Cl, por refluxo do [RuCl₄(dipy)], com o ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbH₂), em dimetilformamida (DMF) por cerca de 270 min, em manta de aquecimento. Nesta síntese observamos que à medida que ocorre a formação do composto, o mesmo precipita na solução.

4.1. 4 – Síntese dos componentes polinucleares de Ru(II)-Cr(III)

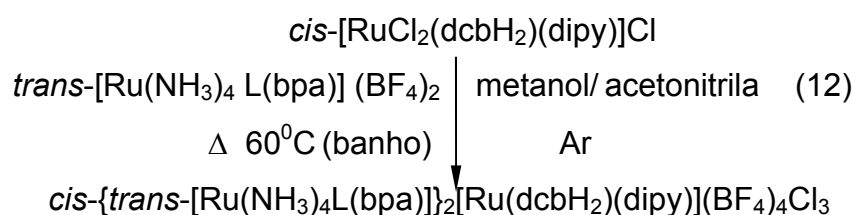
A rota de síntese envolvida nesta etapa é:



A formação dos componentes polinucleares se deu também apenas em uma etapa (11), que consistiu na reação por 270 min, do composto de cromo e de rutênio, em um meio alcalino devido a insolubilidade do composto *cis*-[Cr(Cl₂)(dcbH₂)₂]Cl, em outro meio. Esta síntese foi realizada em banho Maria, cuja temperatura foi mantida em 60^o C, protegida da luz, para evitar a fotoaquação do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)](BF₄)₂, e em ambiente inerte, para diminuir a probabilidade de oxidação do rutênio na presença de oxigênio. Assim como observado na etapa 8, também observamos que à medida que ocorria a formação do composto o mesmo precipitava na solução.

4.1. 5 - Síntese dos componentes polinucleares de Ru(II)-Ru(III)

A rota de síntese envolvida nesta etapa é:



A formação dos componentes polinucleares Ru(II) - Ru(III) se deu também apenas em uma etapa (12), que consistiu na reação por 270 min, do composto de rutênio(II) e de rutênio(III). Esta síntese foi realizada em banho Maria, cuja temperatura foi mantida em 60^o C, protegida da luz, para evitar a fotoaquação do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)](BF₄)₂, e em ambiente inerte, para diminuir a probabilidade de oxidação do rutênio na presença de oxigênio. Assim como observado na etapa 8, também observamos que à medida que ocorria a formação do composto o mesmo precipitava na solução.

4. 2 - Análise elementar

Os resultados de análise elementar dos monômeros de rutênio e crômio e dos compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III) estão sumarizados na TABELA 4.1 a 4.2. A diferença entre os resultados e o valor calculado se manteve em torno de 6 %.

TABELA 4. 1: Resultados de análises elementares para o carbono, nitrogênio e hidrogênio dos monômeros sintetizados.

Monômeros de rutênio e crômio		C %	N %	H %
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] (BF ₄) ₂	Teórico	25,29	12,15	4,83
	Experimental	24,96	13,21	4,17
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] (BF ₄) ₂	Teórico	25,20	11,43	3,88
	Experimental	25,12	12,92	4,12
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] (BF ₄) ₂	Teórico	26,56	13,77	4,42
	Experimental	26,73	13,40	4,14
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] (BF ₄) ₂	Teórico	30,11	12,94	4,12
	Experimental	30,80	13,92	4,50
<i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ (Cl ₂)]Cl	Teórico	43,36	8,43	2,73
	Experimental	43,40	10,46	4,78
<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂)(dipy)Cl ₂]Cl	Teórico	43,69	9,26	2,17
	Experimental	45,40	9,46	4,78

TABELA 4. 2: Resultados da microanálises para carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos polinucleares sintetizados.

Compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III)		C %	N %	H %
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃	Teórico	37,24	13,49	3,85
	Experimental	37,16	13,66	5,10
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃	Teórico	36,73	13,77	3,88
	Experimental	37,12	13,62	4,10
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ . 4NaBF ₄	Teórico	26,73	10,30	3,79
	Experimental	26,3	9,85	4,50
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ . 2H ₂ O. 5NaBF ₄	Teórico	27,06	9,79	2,90
	Experimental	26,97	8,92	4,50
Compostos polinucleares Ru(II)-Ru(III)		C %	N %	H %
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₃	Teórico	37,08	13,90	3,53
	Experimental	36,96	13,50	4,10
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₃	Teórico	37,82	13,69	2,35
	Experimental	37,24	12,98	4,25
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₃	Teórico	36,66	14,74	2,28
	Experimental	36,30	13,85	4,50
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₃	Teórico	37,97	13,28	3,82
	Experimental	37,56	12,92	4,00

A FIGURA 4.1, mostra as fórmulas estruturais dos monômeros de rutênio e crômio sintetizados neste trabalho.

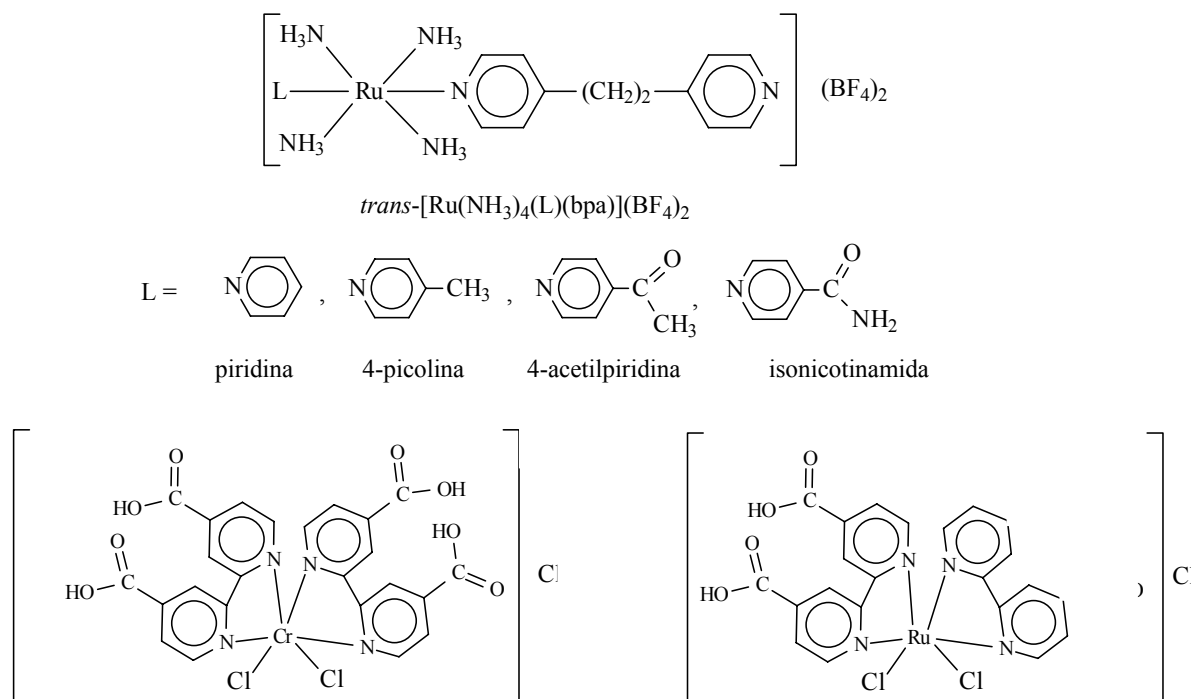


FIGURA 4. 1 - Fórmulas estrutura dos monômeros sintetizados neste trabalho.

Onde L, tem a função de mudar a densidade eletrônica sobre o rutênio, aumentando, ou diminuindo a retrodoação entre o metal e o ligante.

A FIGURA 4.2 mostra as estruturas dos compostos polinucleares sintetizados.

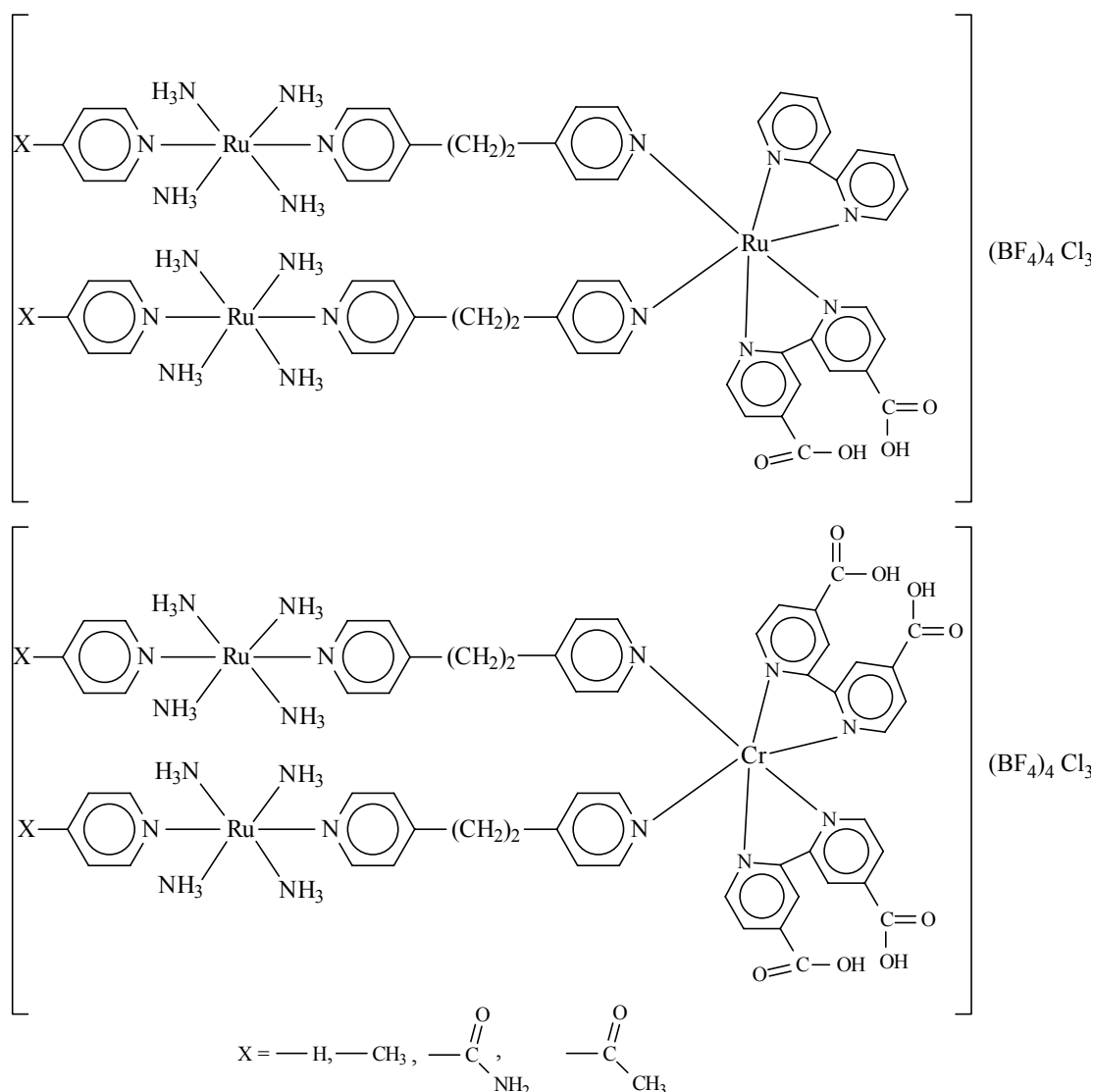


FIGURA 4. 2 - Estrutura dos compostos polinucleares sintetizados neste trabalho.

4. 3 - Caracterização espectroscópica dos compostos.

4.3. 1 - Bandas na região do ultravioleta

As bandas observadas na região do ultravioleta (UV) para os monômeros de Ru^{2+} , Ru^{3+} Cr^{3+} e para os compostos polinucleares de Ru(II)-Ru(III) e Ru(II)-Cr(III) e têm energias e intensidades atribuídas ligantes livres, porém deslocadas para energias mais altas. Essas bandas são atribuídas, em analogia a outras aminas de rutênio¹¹³⁻¹¹⁴, como sendo devidas a transições internas dos ligantes (IL), indicando que os orbitais envolvidos na transição nos complexos, são muito semelhantes aos orbitais envolvidos na transição ($\pi \rightarrow \pi^*$) nos ligantes livres.

4.3.2 - Bandas na região do visível

4.3.2.1 - Caracterização dos monômeros de rutênio *trans*-



A síntese destes compostos foi anteriormente descrita e caracterizada¹¹³⁻¹¹⁴. Os compostos sintetizados apresentaram os mesmos dados espectroscópicos dos obtidos na literatura, nas várias sínteses que foram realizadas para a obtenção de material suficiente, principalmente para o estudo fotoquímico e de conversão de energia. Com o intuito de se acompanhar a formação do composto, foi realizado um acompanhamento espectroscópico, durante o processo de síntese. As FIGURAS 4.3 a 4.6 mostram o acompanhamento das sínteses dos monômeros realizados para os ligantes isn, 4-acpy, 4-pic e py, onde podemos notar a formação da banda de transferência de carga, (TCML) e a manutenção da característica da banda do ligante (IL)

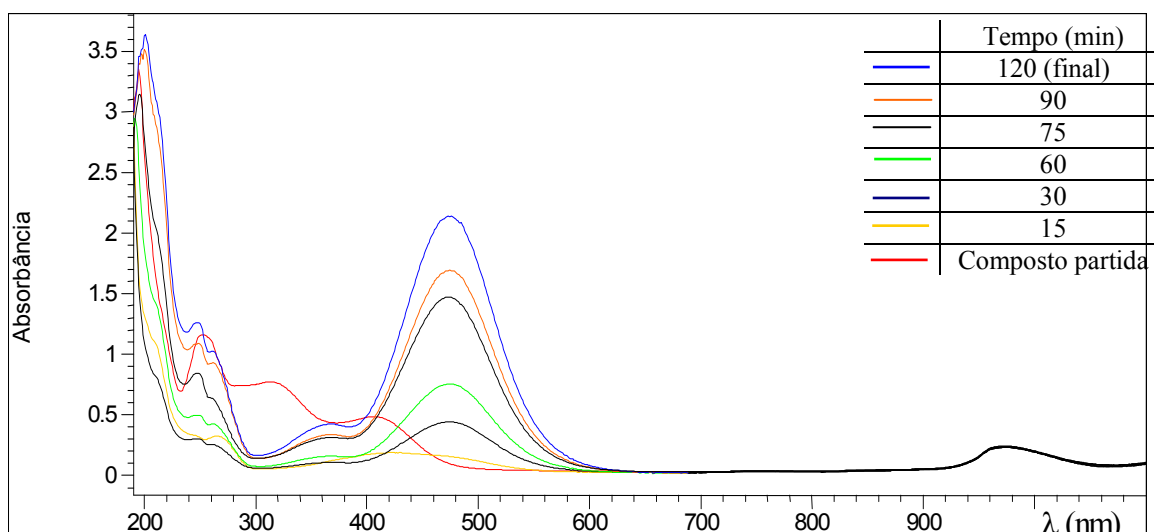


FIGURA 4. 3 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$

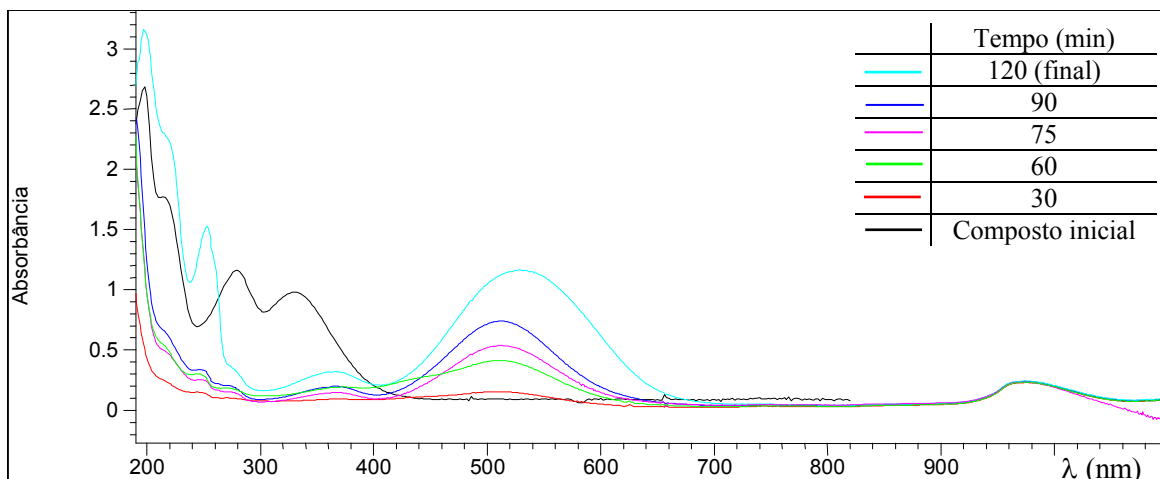


FIGURA 4. 4 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto $trans-[Ru(NH_3)_4(4-acpy)(bpa)](BF_4)_2$

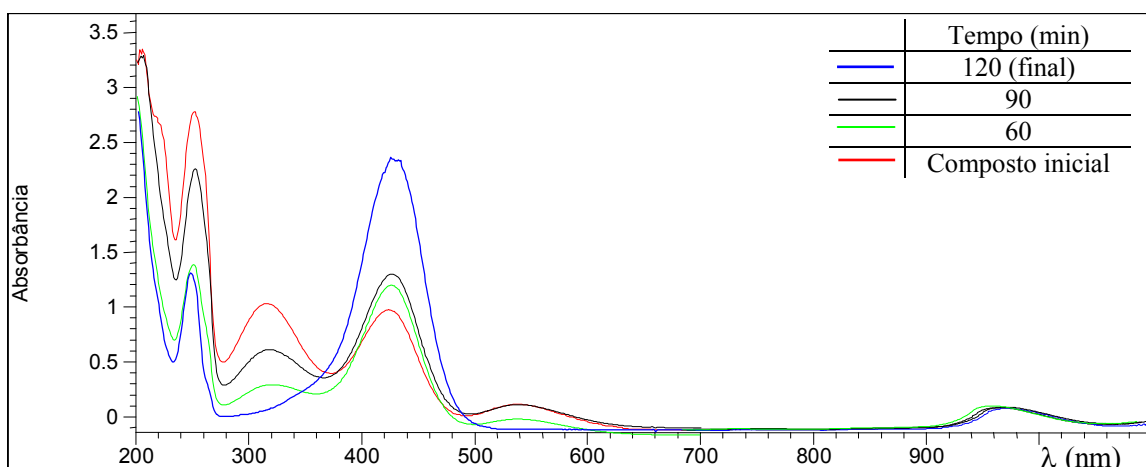


FIGURA 4. 5 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto $trans-[Ru(NH_3)_4(py)(bpa)](BF_4)$

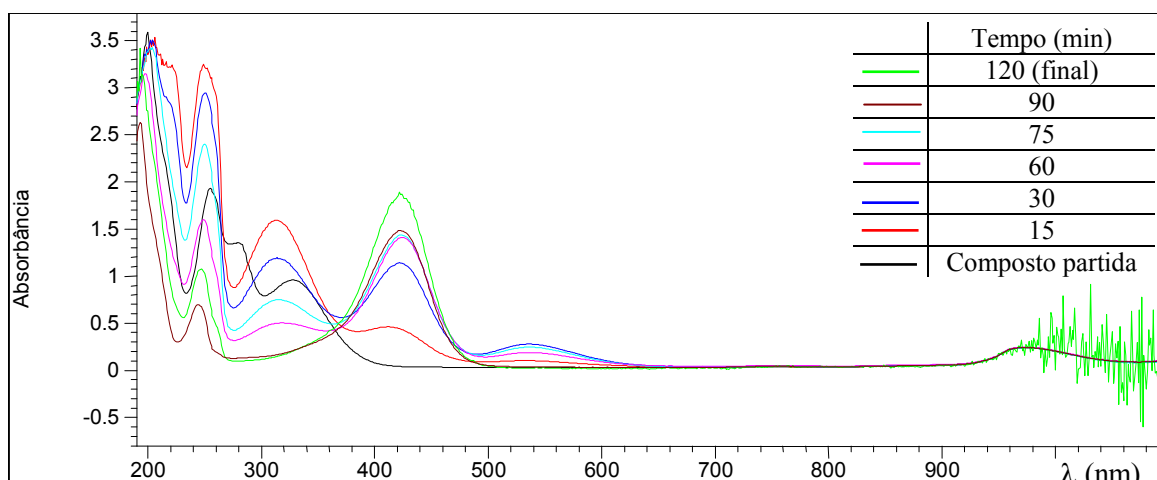


FIGURA 4. 6 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)](BF₄)

Para o ligante isn, esse acompanhamento mostra, no composto final, a formação de uma intensa banda ($\epsilon = 2,04 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$) na região do visível em 475 nm, atribuída a bandas de transferência carga metal-ligante (TCML). Uma segunda banda ($\epsilon = 4,07 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$) também é notada em 367 nm, sendo atribuída a TCML, porém de menor intensidade. A banda a 250 nm é atribuída as transições internas do ligante (IL). No monômero obtido com o ligante 4-acpy observou-se, também o aparecimento de duas bandas em 510 nm ($\epsilon = 4,07 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$) e 366 ($\epsilon = 4,07 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$) e uma banda na região do ultravioleta em 250 nm ($\epsilon = 9,12 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$), atribuídas a transições internas do ligante.

Já os compostos obtidos com os ligantes py e 4-pic, apresentara somente uma banda de transferência de carga (TCML) em 424 nm ($\epsilon = 4,07 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$) para a py e 427 nm para o 4-pic ($\epsilon = 4,07 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$). Conforme descrito por Tfouni e Ford¹²⁵, quando $L = L'$, a MLCT-2 é fraca ou inexistente, provavelmente devido a transição proibida por simetria. Essa característica pode explicar as diferenças encontradas para os ligantes py e 4-pic em relação aos ligantes 4-acpy e isn, que possui como grupos um acetil e uma amida. As FIGURAS 4.7 a 4.10, apresentam os espectros dos compostos sintetizados, e dos obtidos na literatura¹¹³⁻¹¹⁴, indicando que houve sucesso na síntese do composto desejado.

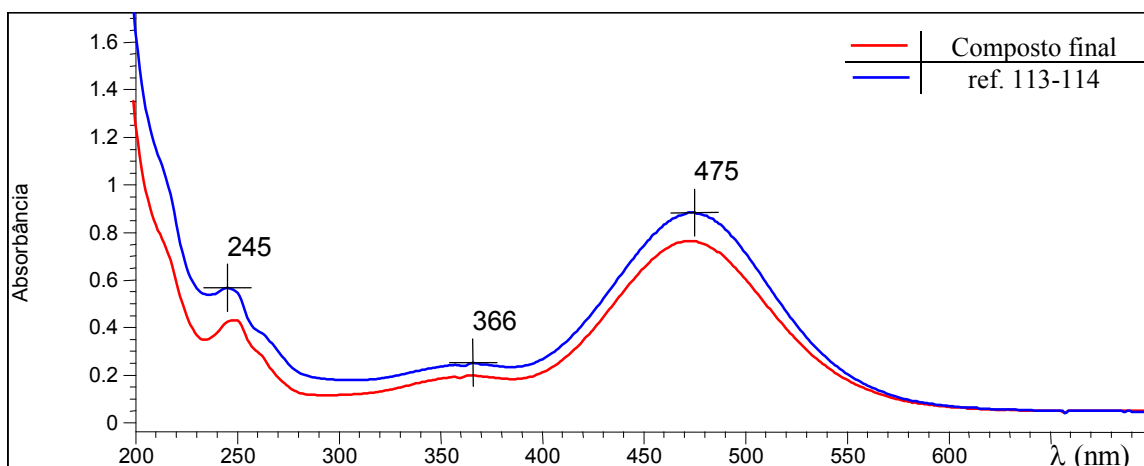


FIGURA 4. 7 - Comparação entre os espectros do composto $trans-[Ru(NH_3)_4(isn)(bpa)](BF_4)_2$.

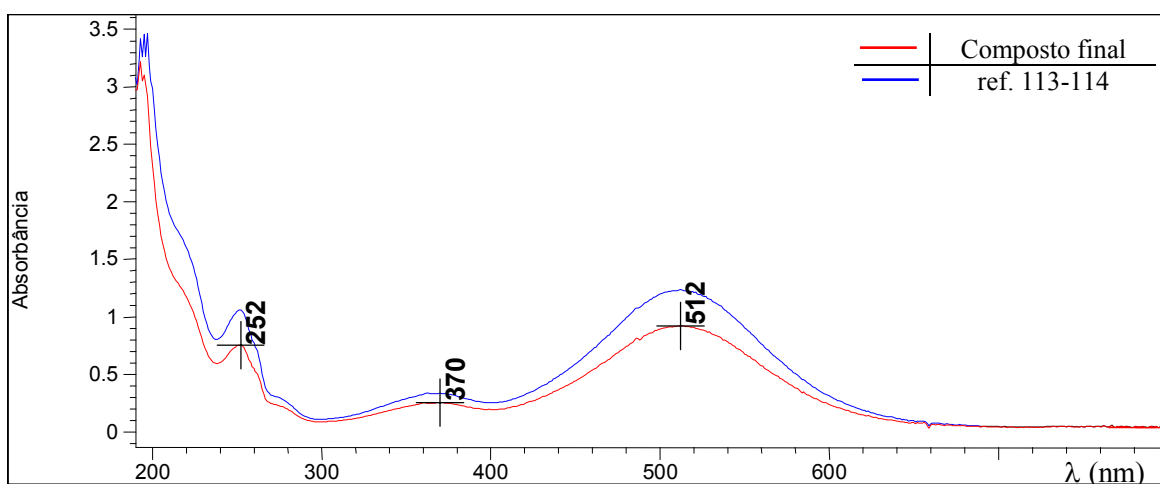


FIGURA 4. 8 - Comparação entre os espectros do composto $trans-[Ru(NH_3)_4(4-acpy)(bpa)](BF_4)_2$.

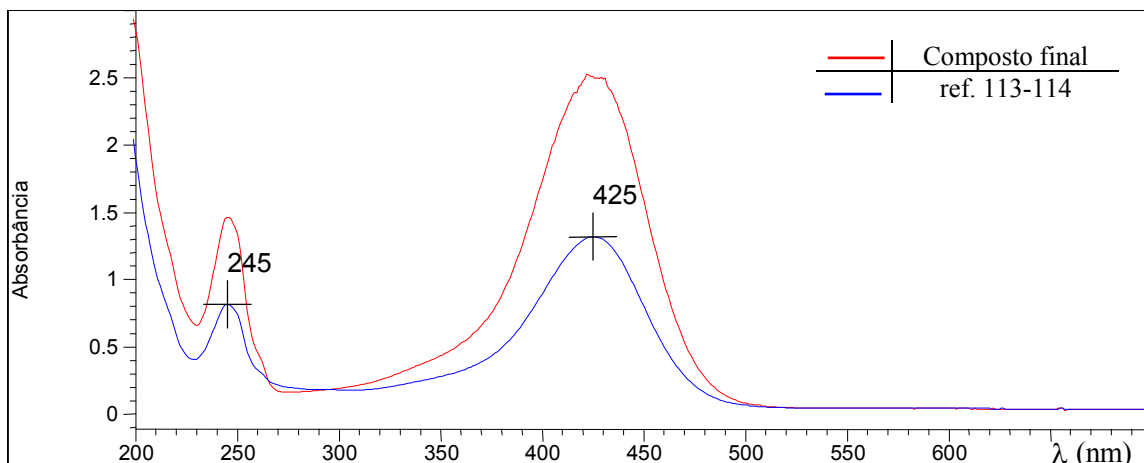


FIGURA 4. 9 - Comparação entre os espectros do composto *trans*- $[Ru(NH_3)_4(py)(bpa)](BF_4)_2$.

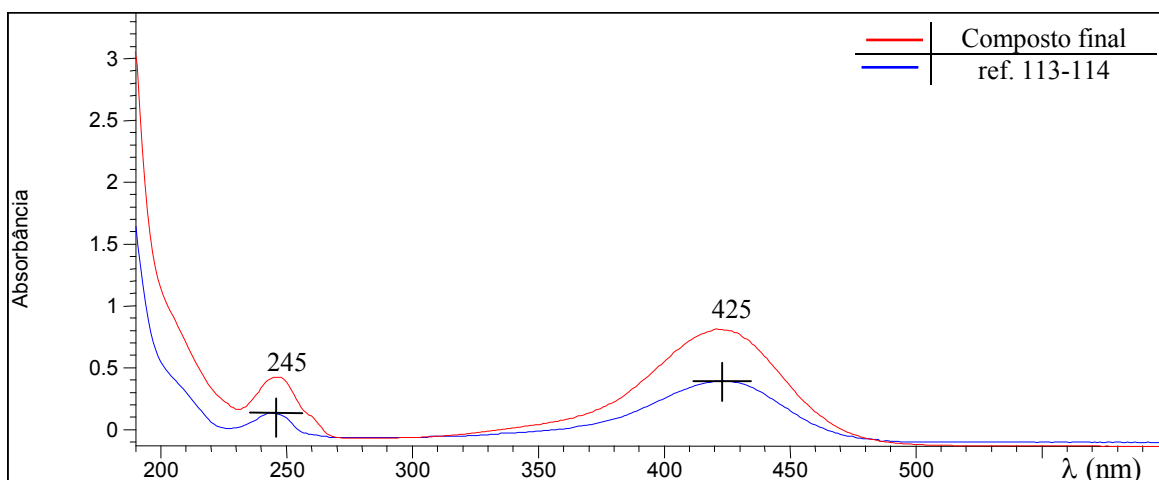


FIGURA 4. 10 - Comparação entre os espectros do composto *trans*- $[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)](BF_4)_2$.

4.3.2. 2 – Caracterização espectroscópica do monômero de rutênio *cis*-[Ru(dipy)(dcbH₂)Cl₂]Cl.

O espectro eletrônico registrado para o composto [Ru(dipy)(dcbH₂)Cl₂] é mostrado na FIGURA 4.11. Esta FIGURA mostra máximos de absorção em 293 ($\epsilon = 3,71 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) e 308 nm ($\epsilon = 2,39 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$), na região do ultravioleta que podem ser atribuídos às transições internas dos ligantes ($\pi-\pi^*$). No espectro podemos notar o aparecimento de duas bandas na região do visível, que podem ser atribuídas a bandas de transferência de carga metal ligante (TCML) 364 ($\epsilon = 1,07 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) e 508 ($\epsilon = 1,0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) nm. Outras duas bandas na região do ultravioleta podem ser observadas e podem ser atribuídas a transições internas do ligante. A FIGURA 4.17, mostra o espectro do composto sintetizado.

Diferentemente dos monômeros de rutênio com os ligantes monodentados, o composto acima apresentou bandas de transferência de carga de menor intensidade, e essa característica pode ser atribuída ao tipo de interação existente entre os ligantes, bidentados, em relação aos ligantes monodentados.

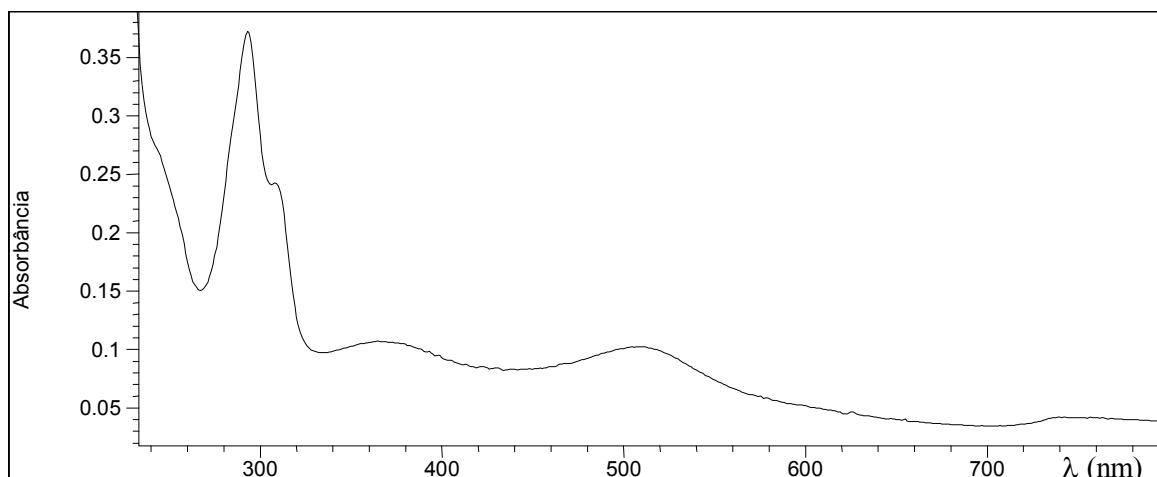


FIGURA 4. 11 - Espectro eletrônico qualitativo do composto *cis*-[Ru(dipy)(dcbH₂)Cl₂] em solução aquosa.

4.3.2. 3 - Caracterização espectroscópica do monômero de crômio.

O composto de crômio apresentou duas bandas uma a 300 nm ($\epsilon = 2,63 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{L}$) podendo ser atribuída a transições internas dos ligantes (IL), nesse caso o dcbH₂ e outra a banda a 325nm ($\epsilon = 1,47 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{L}$), originada da interação d-d do ligante com o metal, de acordo com os dados encontrados para esse composto na literatura¹¹³⁻¹¹⁴. Para esse monômero não foi realizado o acompanhamento espectroscópico devido a pouca solubilidade deste composto em água. A seguir apresentamos o espectro eletrônico do composto em comparação com o obtido na literatura.

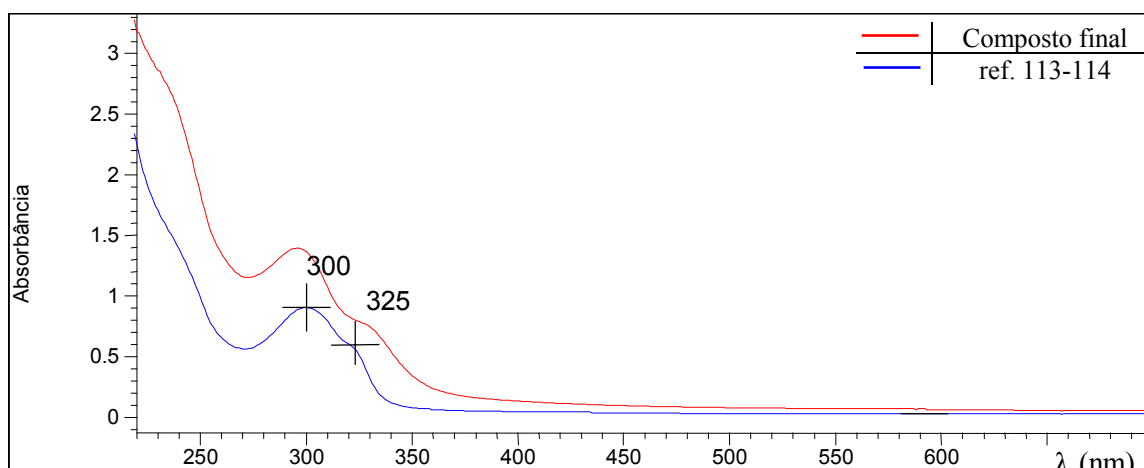


FIGURA 4. 12 - Comparação entre os espectros do composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₃]Cl, obtidos na literatura e na síntese realizada.

4.3.2. 4 - Espectros de absorção compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III).

Assim como foi realizado para os monômeros, foi feito um acompanhamento espectroscópico da síntese a fim de se observar a formação do composto final. Os espectros das FIGURAS 4.13 a 4.16 mostram a formação dos compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III).

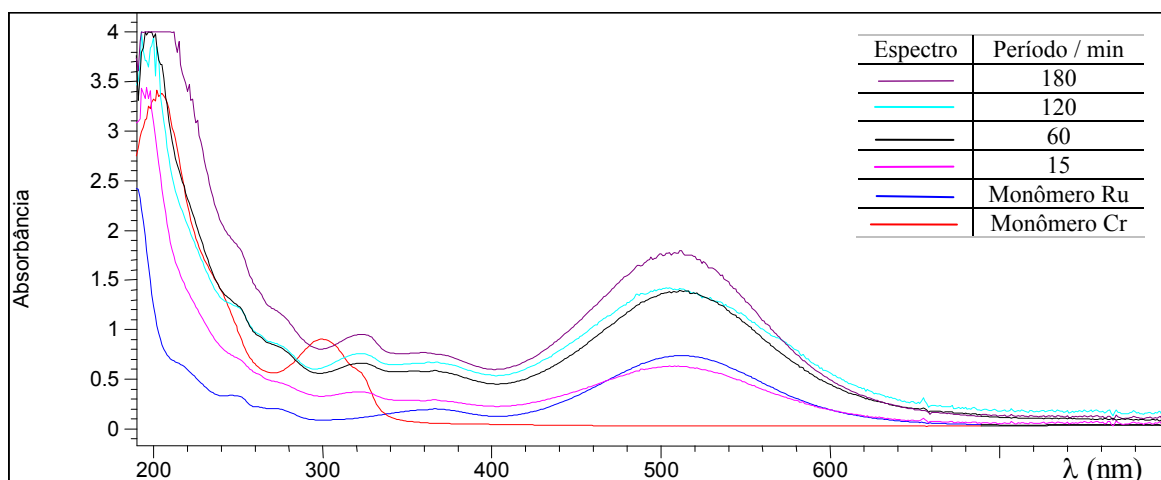


FIGURA 4. 13 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto *cis*- $[(trans-[Ru(NH_3)_4(4-acpy)(bpa)])_2Cr(dcbH_2)_2]Cl_3(BF_4)_4$

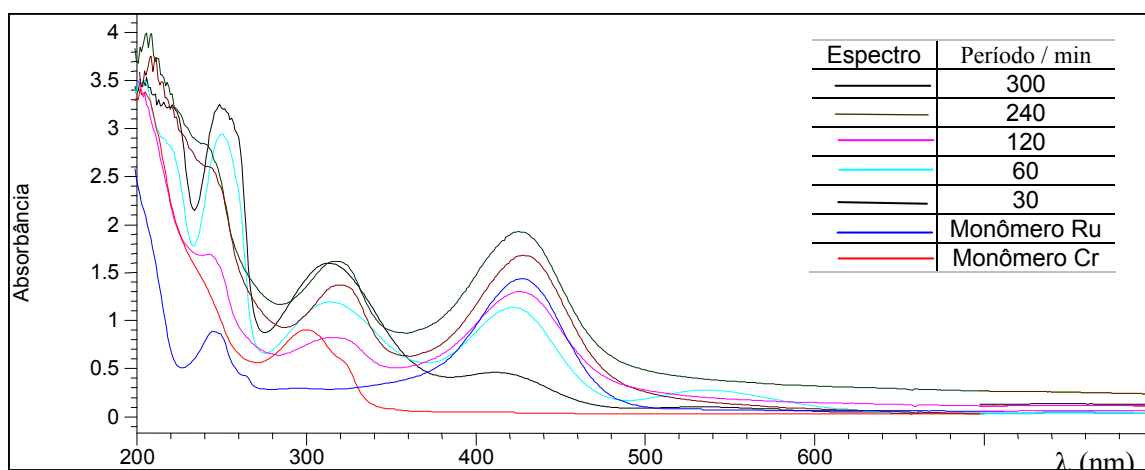


FIGURA 4. 14 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto *cis*- $[(trans-[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)])_2Cr(dcbH_2)_2]Cl_3(BF_4)_4$

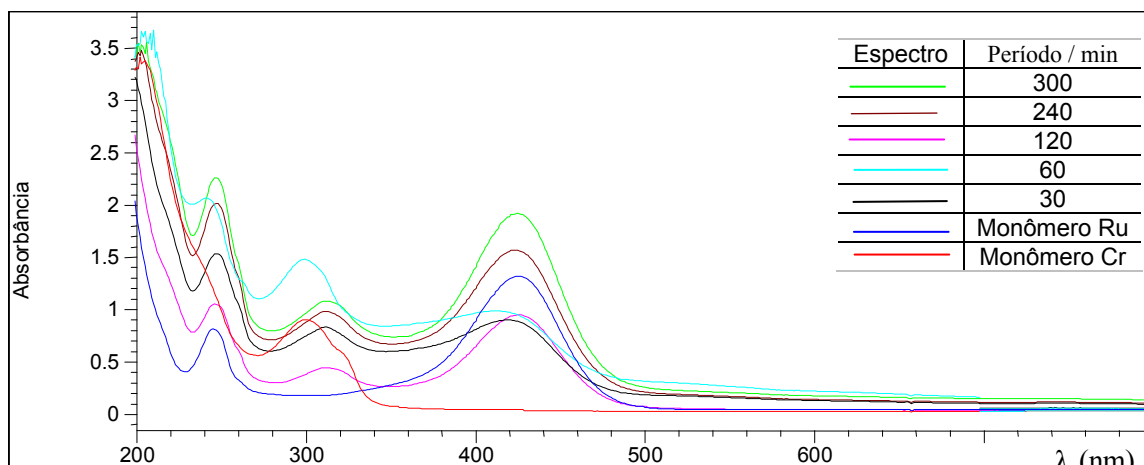


FIGURA 4. 15 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto *cis*- $[[trans-[Ru(NH_3)_4(py)(bpa)]]_2Cr(dcbH_2)_2]Cl_3(BF_4)_4$

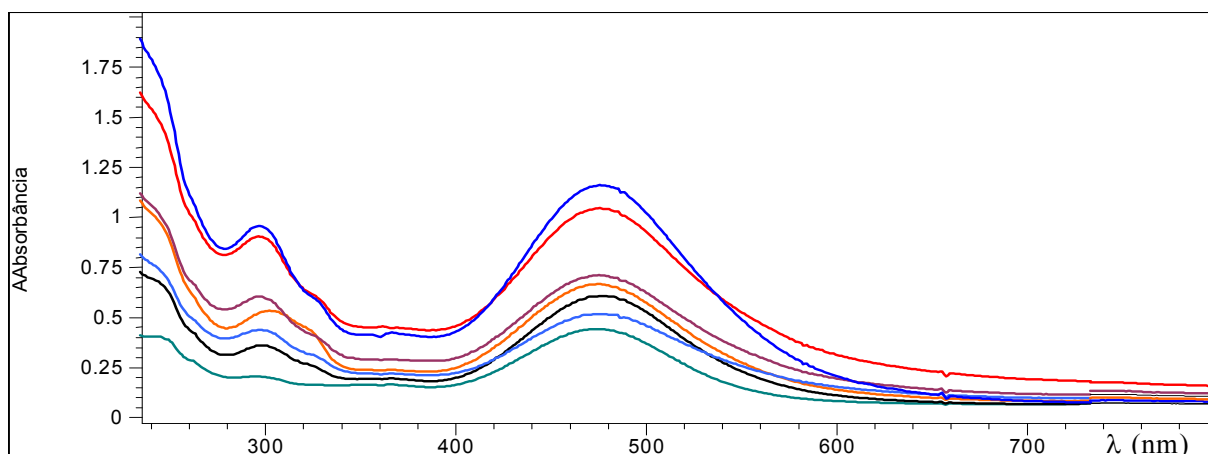


FIGURA 4. 16 - Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto *cis*- $[[trans-[Ru(NH_3)_4(isn)(bpa)]]_2Cr(dcbH_2)_2]Cl_3(BF_4)_4$

Os espectros obtidos do acompanhamento espectroscópico mostram que as características espectrais dos monômeros de Ru(II) e Cr(III) permaneceram praticamente inalteradas no composto polinuclear final,

apresentando bandas nas mesmas posições das bandas encontradas na literatura¹¹²⁻¹¹³. Os compostos polinucleares obtidos a partir do monômero de rutênio com os ligantes isn e 4-acpy mostraram a presença de uma segunda banda de TCML, indicando que a formação do sistema não afetou a interação do metal com os ligantes. Isto sugere que a configuração final do sistema coordenado tenha sofrido pouca alteração. A TABELA 4.3 mostra os dados espectrais dos compostos polinucleares sintetizados.

TABELA 4. 3: Dados espectrais dos compostos sintetizados.

Compostos	Ref. 113-114	sintetizado	log ϵ sintetizado
Ru(II) – Cr(III) – 4-pic	243 (IL)	245 (IL)	4.39
	315(IL)	300(IL)	4.17
	423(TCML)	424(TCML)	4.21
Ru(II) – Cr(III) – 4-acpy	246 (IL)	250 (IL)	3.92
	320 (IL)	315 (IL)	3.69
	366 (MLCT-2)	366 (MLCT-2)	3.61
	513 (MLCT-1)	510 (MLCT-1)	4.01
Ru(II) – Cr(III) – py	240 (IL)	245 (IL)	4,17
	308 (IL)	310 (IL)	4,00
	429 (MLCT)	426 (MLCT)	4,13
Ru(II) – Cr(III) – isn	245 (IL)	250 (IL)	4,36
	300 (IL)	300 (IL)	4,19
	366 (MLCT-2)	366 (MLCT-2)	4,09
	472 (MLCT-1)	474 (MLCT-1)	4,23

A TABELA 4.3 mostra as bandas TCML na região do visível, pertencentes aos monômeros de Ru(II) e a banda de IL pertencente aos ligantes piridínicos, que, neste caso, devido à semelhanças com os ligantes bpa e dcbH₂, se apresentam-se na mesma região espectral. Nesse acompanhamento é possível ver, também a contribuição do monômero de crômio na região de 300 nm.

As FIGURAS 4.17 a 4.20 mostram os espectros dos compostos finais obtidos na várias sínteses feitas durante o trabalho.

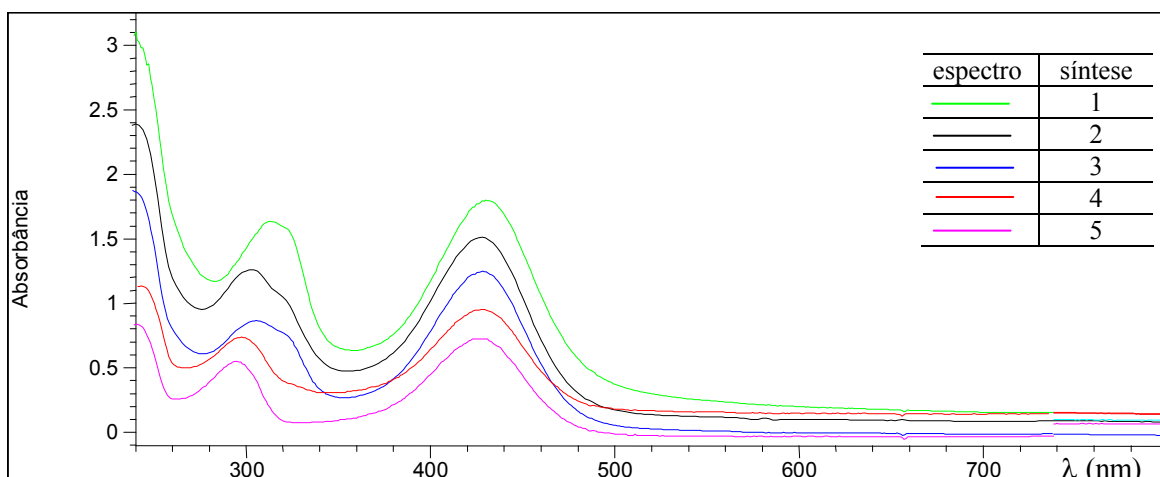


FIGURA 4. 17 - Espectros eletrônicos quantitativo dos compostos *cis*-{*trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})]_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$ em solução aquosa concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$.

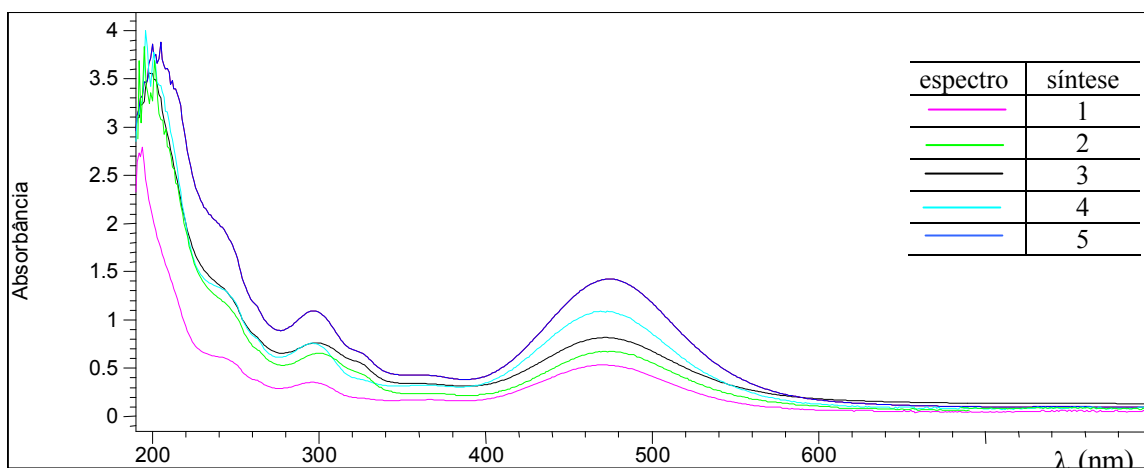


FIGURA 4. 18 - Espectros eletrônicos quantitativo do composto *cis*-{*trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})]_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$ em solução aquosa concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

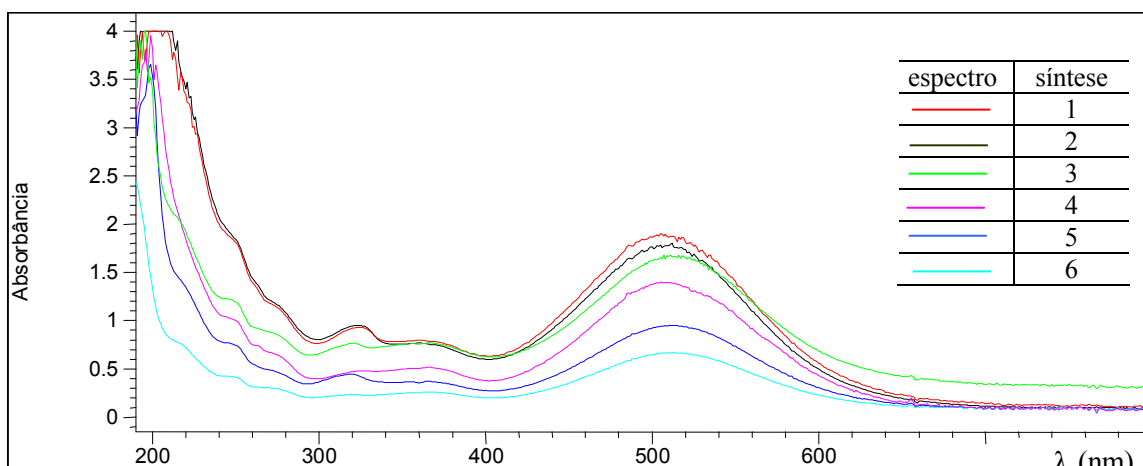


FIGURA 4. 19 - Espectros eletrônicos quantitativo do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-acpy)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂Cl₂](BF₄)₄Cl₃ em solução aquosa concentração 1,2 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

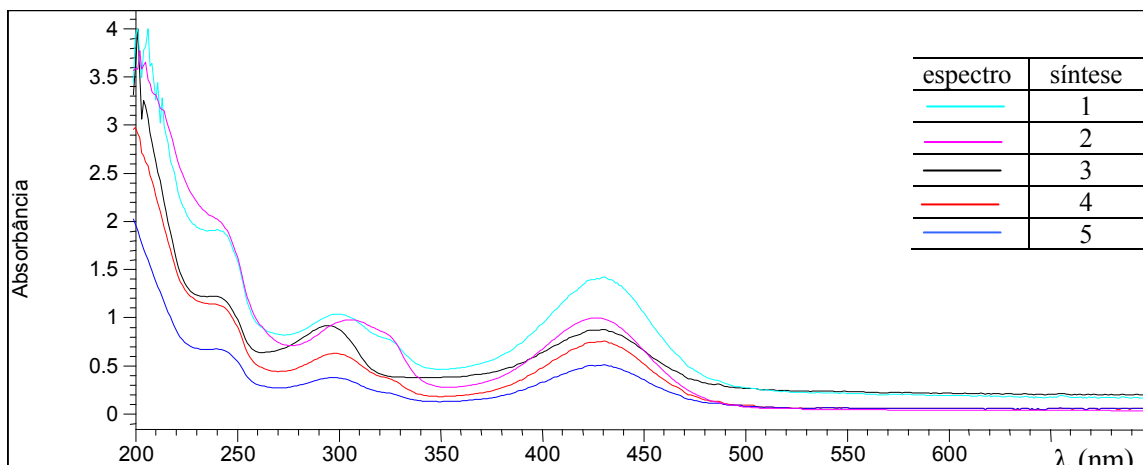


FIGURA 4. 20 - Espectros eletrônicos quantitativo dos compostos *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂Cl₂](BF₄)₄Cl₃ em solução aquosa concentração 1,1 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Os espectros acima correspondem aos compostos finais obtidos após a cada síntese. Neles podemos visualizar as posições relativas de cada um das unidades correspondentes.

4.3.2.5 - Caracterização espectroscópica dos compostos polinucleares de Ru(II)-Ru(III)

Os compostos Ru(II)-Ru(III) sintetizados revelaram características pertencentes aos dois monômeros isolados, assim como foi observado para os compostos Ru(II)-Cr(III).

As FIGURAS 4.21 a 4.24 mostram os espectros de absorção UV-Visível dos compostos sintetizados.

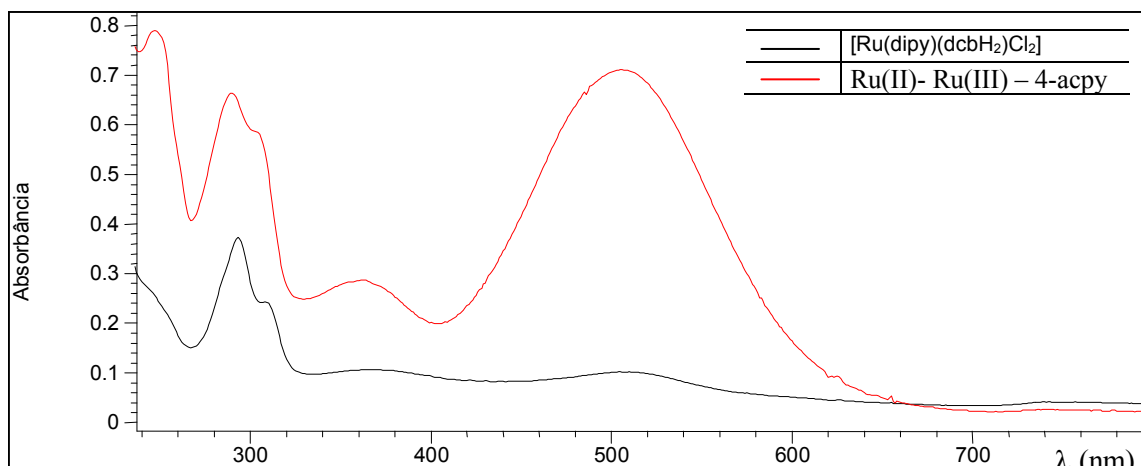


FIGURA 4. 21 - Espectro eletrônico quantitativo do composto *cis*-{*trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(\text{bpa})]_2[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)(\text{dipy})](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_2$ em solução aquosa concentração $1,1 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

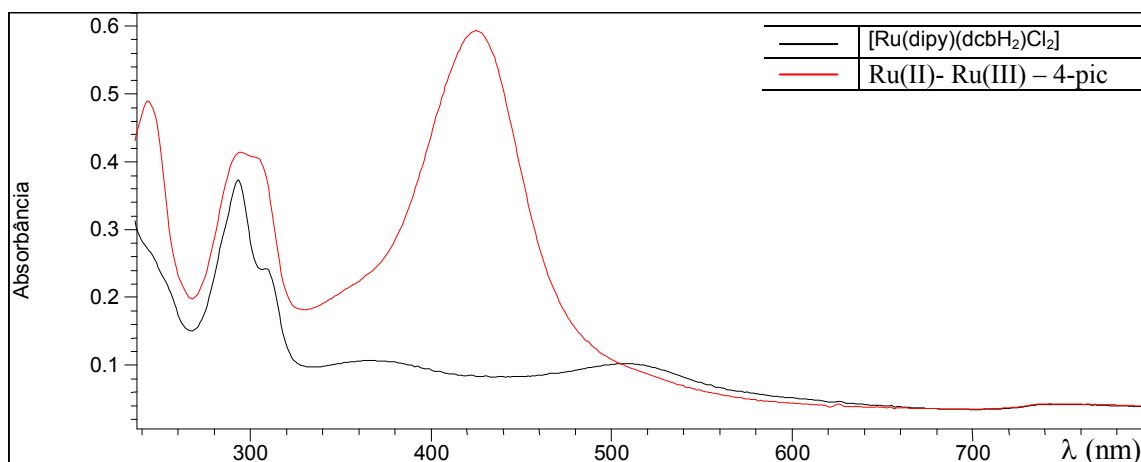


FIGURA 4. 22 - Espectros eletrônicos quantitativo dos compostos *cis*-{*trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{bpa})]_2[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)(\text{dipy})](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_2$ em solução aquosa concentração $1,3 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

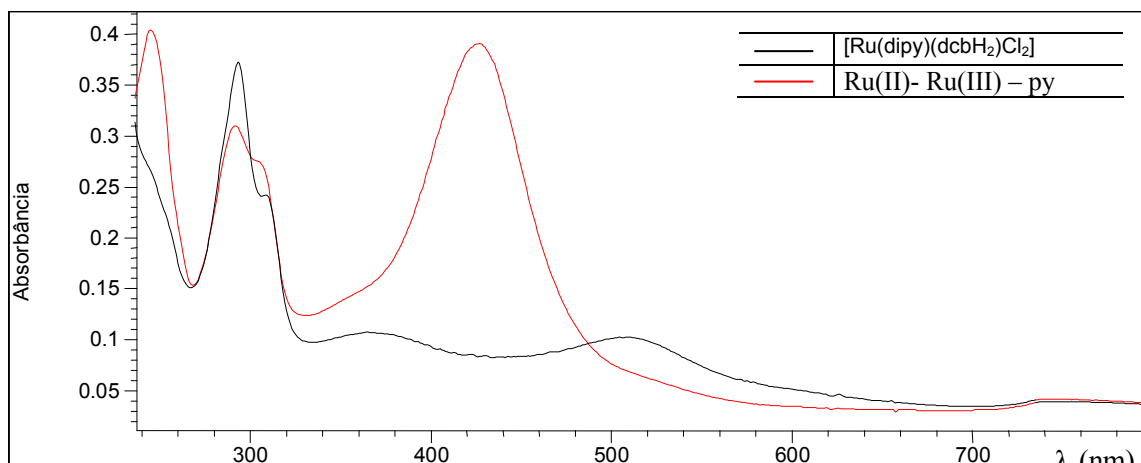


FIGURA 4. 23 - Espectros eletrônicos qualitativos dos compostos *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂ [Ru(dcbH₂)(dipy)](BF₄)₄Cl₂ em solução aquosa concentração 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

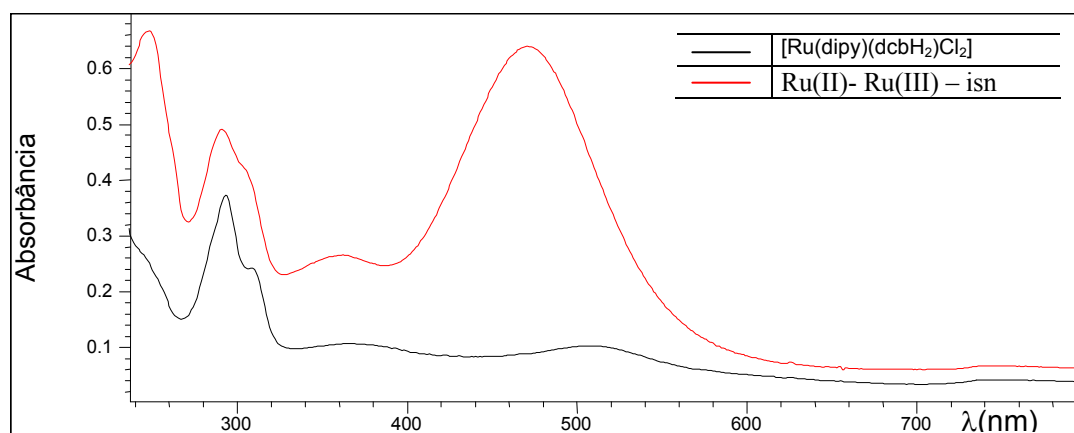


FIGURA 4. 24 - Espectros eletrônicos quantitativo dos compostos *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]₂ [Ru(dcbH₂)(dipy)](BF₄)₄Cl₂ em solução aquosa concentração 1,2 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

As bandas de transferência de carga TCML do composto [Ru(dcbH₂)(dipy)Cl₂]Cl, foram mascaradas pelas bandas de transferência de carga dos monômeros de *trans*-tetraaminas de rutênio. Os espectros eletrônicos obtidos a partir do monômero de rutênio com os ligantes isn e 4-acpy, mostram uma segunda banda de TCML, indicando que a formação do sistema não afetou a interação entre o metal rutênio com os ligantes, sugerindo

assim, que a configuração final do sistema coordenado tenha sofrido pouca alteração. Os compostos polinucleares obtidos com os ligantes py e 4-pic apresentaram apenas uma banda de transferência de carga. A TABELA 4.4 mostra as regiões pertencentes aos compostos polinucleares.

TABELA 4. 4: Dados espectroscópicos e $\log \epsilon$ dos monômeros e do sistema final

Compostos	λ (nm)	$\log \epsilon$
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₂ }	246 (IL)	4,83
	290 (IL)	4,76
	361 (MLCT-2)	4,42
	506 (MLCT-2)	4,80
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)] (BF ₄) ₄ Cl ₂ }	248 (IL)	5,00
	291 (IL)	4,87
	363 (MLCT-2)	4,60
	471 (MLCT-1)	4,98
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₂ }	245 (IL)	4,74
	292 (IL)	4,63
	427 (MLCT)	4,73
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Ru(dcbH ₂)(dipy)](BF ₄) ₄ Cl ₂ }	245 (IL)	5,02
	291 (IL)	4,95
	424 (MLCT-1)	4,97
<i>cis</i> -[Ru(dcbH ₂)(dipy)Cl ₂]Cl	293 (IL)	4,57
	308 (IL)	4,38
	364 MLCT-2)	4,03
	508 (MLCT-1)	4,00

Quando comparamos aos compostos Ru(II)-Cr(III)¹¹³⁻¹¹⁴, não observamos mudanças significativas nas posições das bandas de TCML, observados nos compostos sintetizados usando o monômero de cromo. Porém, as bandas de TCML exibidas nesta série de compostos polinucleares apresentaram mais definidas do que as apresentadas nos compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III).

4. 4 – Caracterização por análise cromatográfica

Com o intuito de verificar se houve a formação dos compostos polinucleares e não a sua simples mistura, foram realizados ensaios cromatográficos. As FIGURAS 4.25 a 4.32 mostram os espectros das frações obtidas nas eluições realizadas para cada composto em coluna cromatográfica de Al₂O₃.

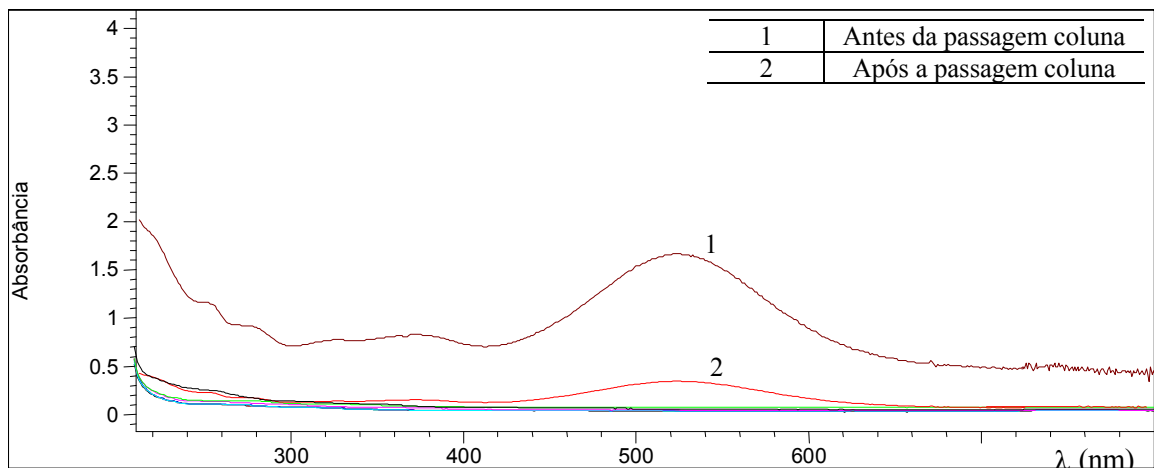


FIGURA 4. 25– Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Cr(III)-4-acpy antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al_2O_3

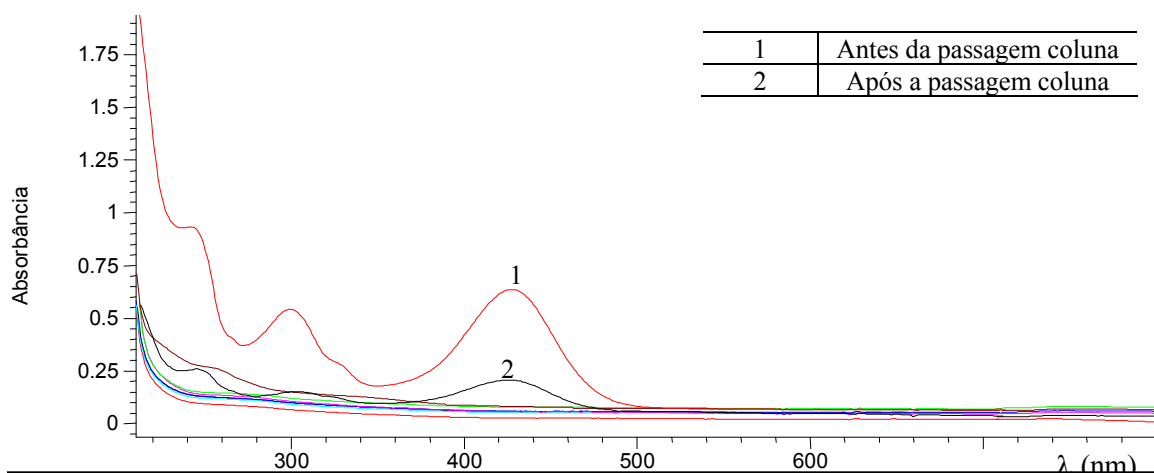


FIGURA 4. 26 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Cr(III)-py antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al_2O_3

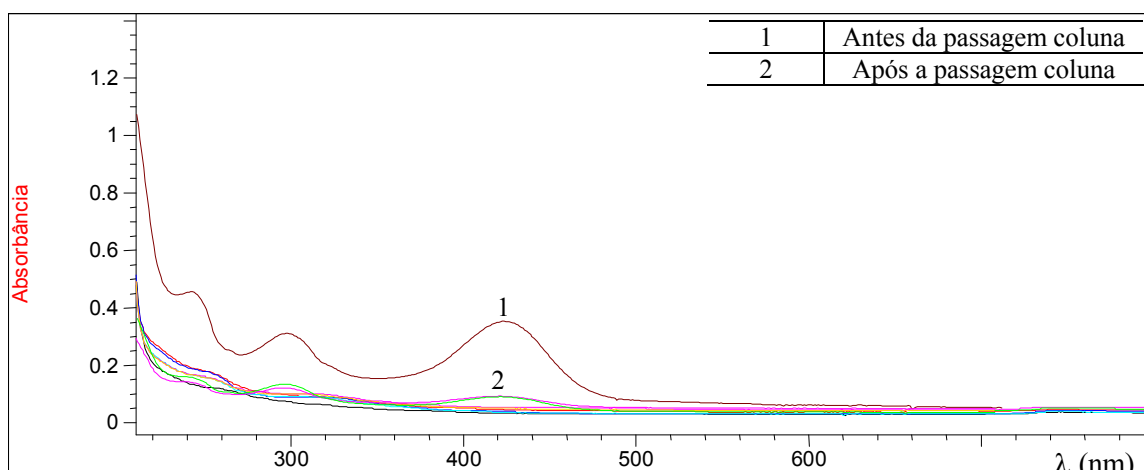


FIGURA 4. 27 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II) - Cr(III) - 4-pic antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al_2O_3

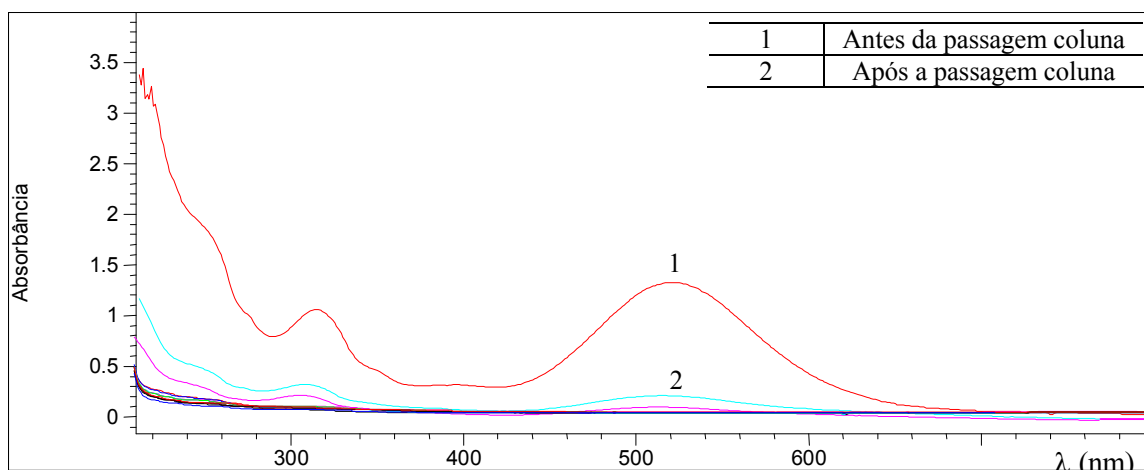


FIGURA 4. 28 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Cr(III)-4-acpy antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al_2O_3

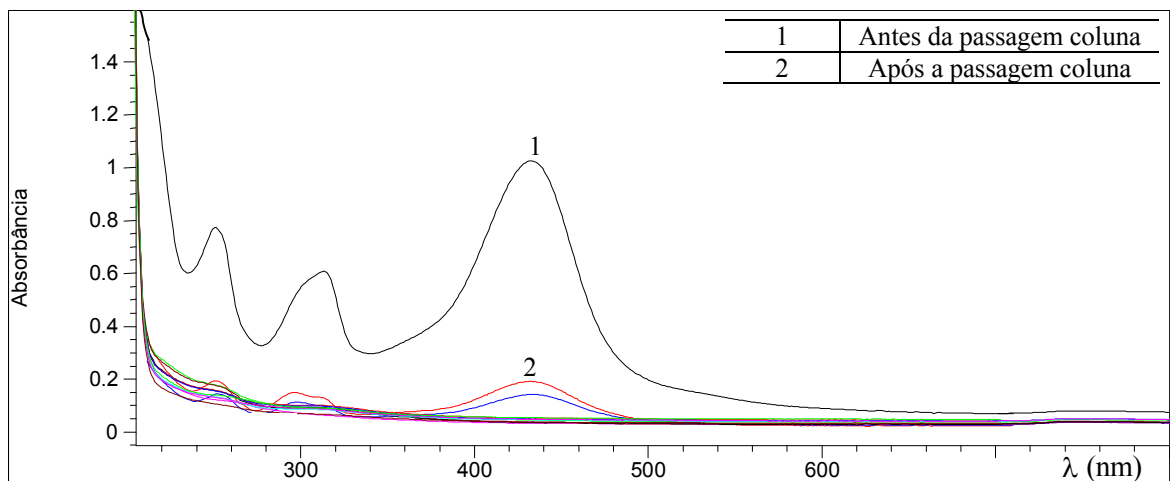


FIGURA 4. 29 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Ru(III)-4-pic antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al_2O_3

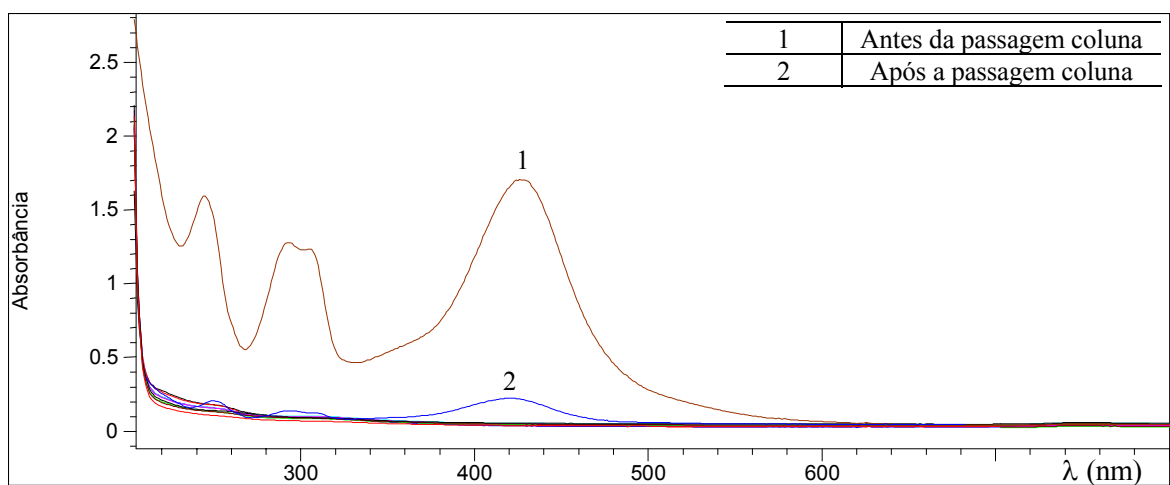


FIGURA 4. 30 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Ru(III)-py antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al_2O_3

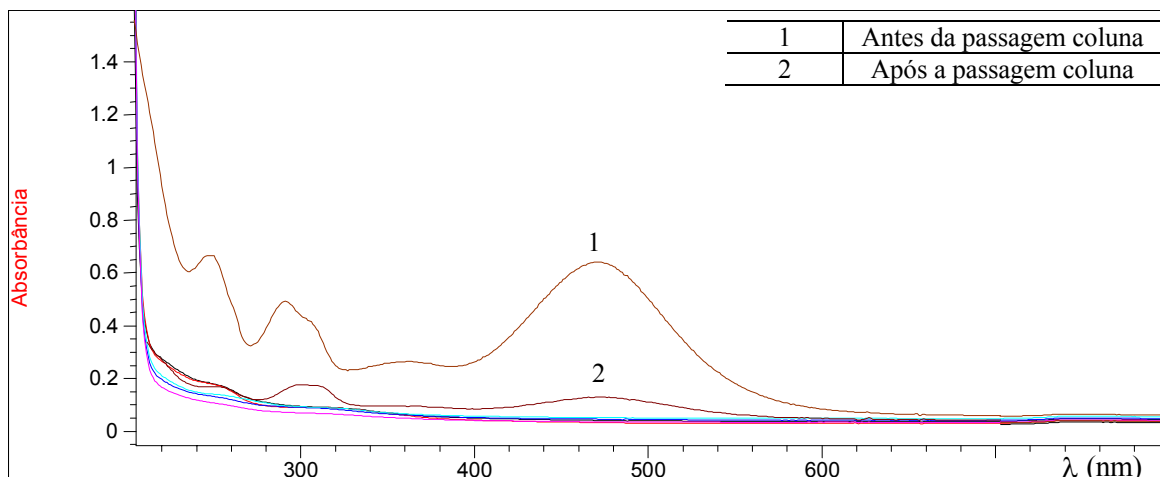


FIGURA 4. 31 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Ru(III)-isn antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al_2O_3

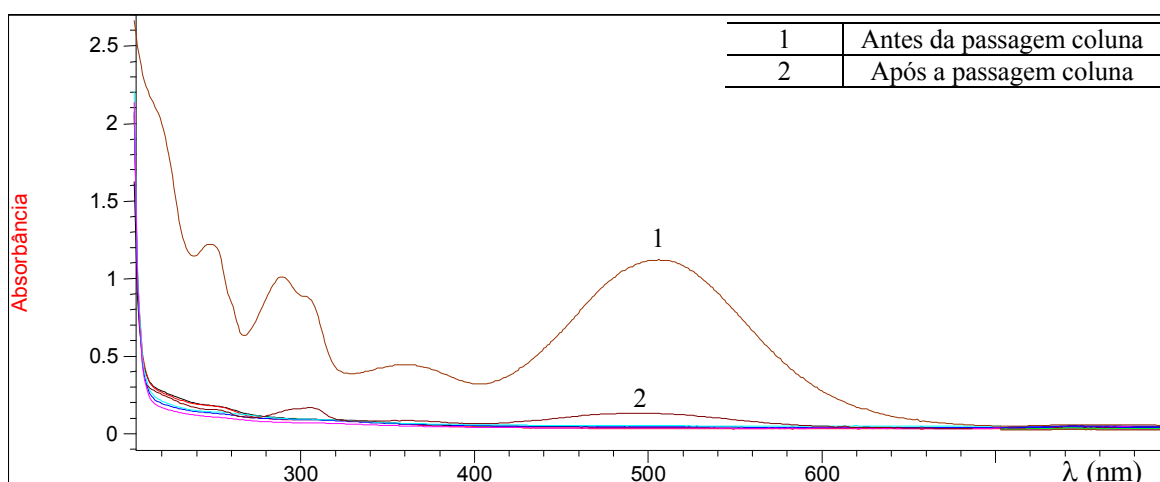


FIGURA 4. 32 – Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Ru(III)-4-acpy antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al_2O_3

Quando os compostos polinucleares foram analisados, não foi observado a formação de nenhum ponto secundário, ou seja, não foi observado o aparecimento de nenhum ponto na altura correspondente ao monômero de Crômio ou de rutênio. A evidencia desta analise em placa pode ser observada nos espectros das FIGURAS 4.25 a 4.32, onde podemos observar o aparecimento simultâneo das bandas correspondentes aos monômeros de crômio e rutênio no composto polinuclear. Esse experimento,

juntamente com a análise elementar, atestam que houve a formação dos compostos polinucleares de Ru(II)–Cr(III) e Ru(II)–Ru(III).

4. 5 – Caracterização por infravermelho

4.5.1 – Caracterização dos monômeros $trans$ -[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]²⁺ L = py, 4-pic, isn e 4-acpy

Com o intuito de se verificar, ainda, a formação dos compostos sintetizados foi feita caracterizações utilizando infravermelho, a fim de se identificar os grupos funcionais presentes nestes compostos. Os espectros foram obtidos a em um espectrômetro FT-IR Spectrum 1000 - Perkin Elmer, resolução 2,0 cm⁻¹, alocado no Instituto de Química Universidade Federal de Uberlândia, utilizando pastilhas de KBr. Como esses compostos já possuíam espectros de infravermelho, e suas características principais determinadas por Santos W.B. e Tizo D.T.¹¹³⁻¹¹⁴, essa análise teve como objetivo principal, observar a presença dos picos característicos de cada composto. Esses picos estão sumarizados na TABELAS 4.5 e 4.6 abaixo.

TABELA 4. 5: Características gerais dos compostos $trans$ -[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]²⁺ na região do Infravermelho¹¹³⁻¹¹⁴

Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo	Tipo de deformação
3500 - 3150	NH ₃	Axial
~3100	C-H anel aromático	Axial
~1650	-C=N- ou NH ₃	Axial Angular
1300 - 1500	-C=C- -C=C- C-H anel aromático	Axial Axial Angular
~800	=N- aromático	Fora do plano do anel piridínico substituído na posição 4

De maneira geral, os compostos sintetizados apresentaram bandas na mesma região das observadas na literatura¹¹³⁻¹¹⁴, confirmando assim a formação dos monômeros. A característica específica de cada um dos monômeros sintetizados é apresentado na TABELA 4.5.

TABELA 4. 6: Características específicas dos compostos $trans$ -[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]²⁺ na região do Infravermelho¹¹³⁻¹¹⁴.

L	Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo	Tipo de deformação
4pic	~ 2900	C-H	Axial
isn	~1670	C=O	Axial
4-acpy	~1680	C=O	Axial

4.5.2 – Caracterização dos compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III) para ligantes L = py, 4-pic, isn e 4-acpy.

Para os compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III), foi observado uma intensificação das bandas, principalmente na região de 1650 correspondente ao grupo CO. Contudo, assim como foi observado por Santos W.B.¹¹³ e Costa DT¹¹⁴, a identificação dos picos característicos das tetraaminas de rutênio(II), visíveis nos monômeros isolados, não puderam ser visualizadas, devido a presença do grupo -OH do ácido carboxílico, do monômero de cromo, presentes nos compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III).

4.5.3 – Caracterização dos monômeros cis -[Ru(dipy)(dcbH₂)Cl₂]

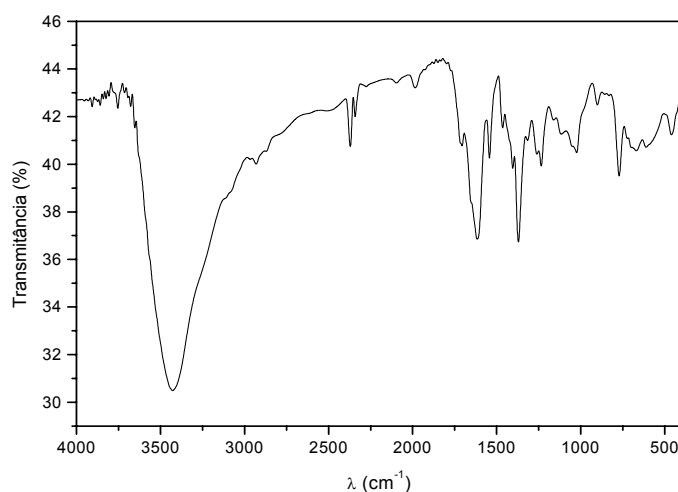


FIGURA 4. 33 – Espectro de infravermelho do composto cis -[Ru(dipy)(dcbH₂)Cl₂]

Baseado no espectro da FIGURA 4.39, e utilizando a literatura^{113-114, 126-128}, identificamos os seguintes picos no espectro de infravermelho, que são mostrados na TABELA 4.7.

TABELA 4. 7: Características gerais dos compostos *cis*-[Ru(dipy)(dcbH₂)Cl₂] na região do Infravermelho

Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo	Tipo de deformação
3600 - 3150	-OH	Axial
~2750	C-H aromático	Axial
~2000	-C=C- anel aromático	Axial
~1650	C=O	Axial
1300 - 1500	-C=C-	Axial
	-C=C-	Axial
	C-H anel aromático	Angular
~800	=N- aromático	Fora do plano do anel piridínico substituído na posição 4

As FIGURAS 4.34 a 4.37 apresentam os espectros de infravermelho para os compostos polinucleares de Ru(II)-Ru(III).

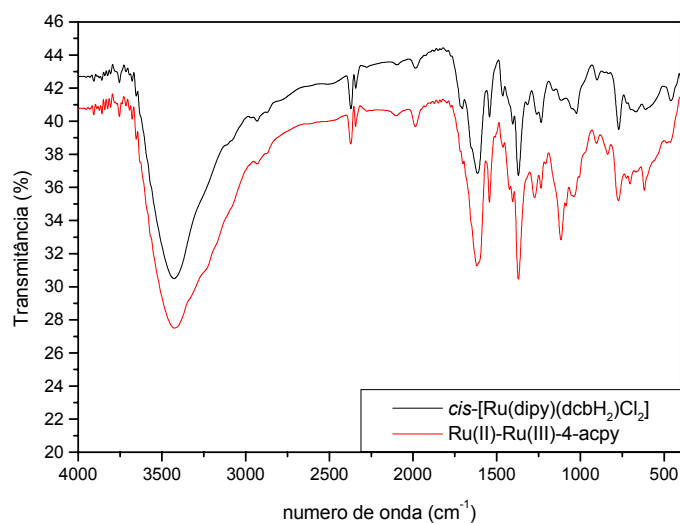


FIGURA 4.34 – Espectro de infravermelho do composto Ru(II)-Ru(III)-4-acpy

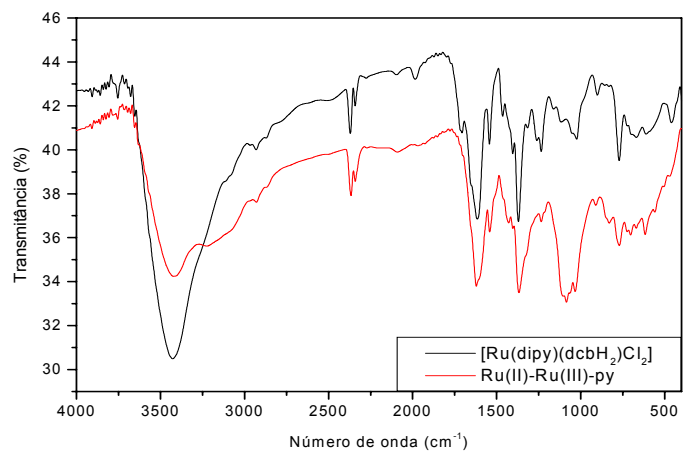


FIGURA 4. 35 – Espectro de infravermelho do composto Ru(II)-Ru(III)-py

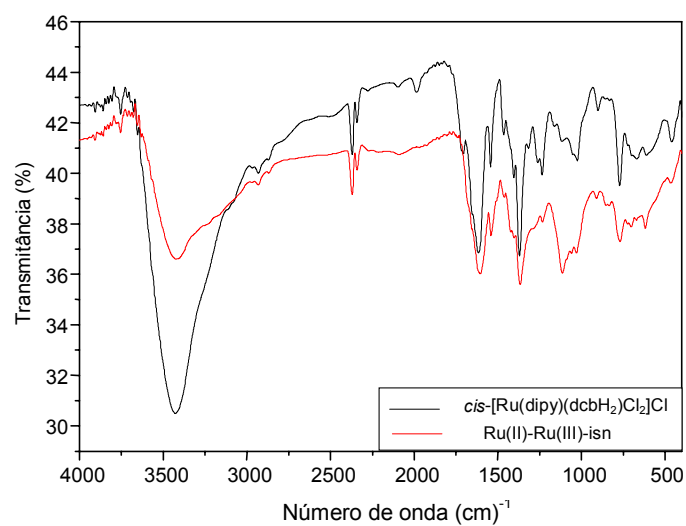


FIGURA 4. 36 – Espectro de infravermelho do composto Ru(II)-Ru(III)-isn

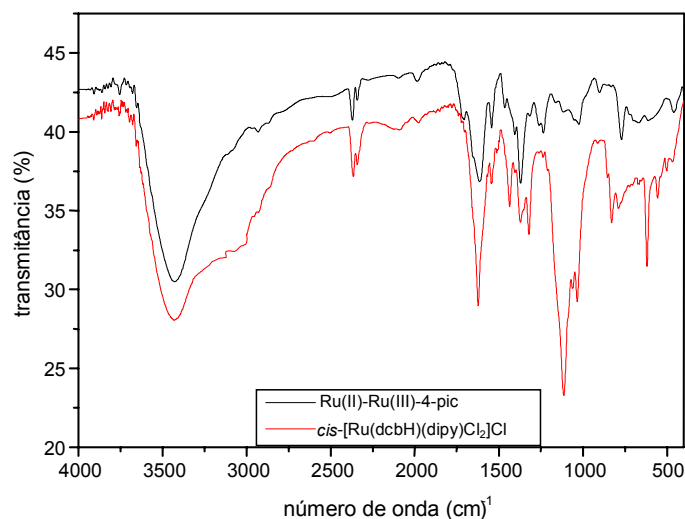


FIGURA 4. 37 – Espectro de infravermelho do composto Ru(II)-Ru(III)-4-pic

De maneira geral os picos encontrados para o composto *cis*-[Ru(dipy)(dcbH₂)Cl₂]Cl, também foram encontrados para os compostos polinucleares Ru(II)-Ru(III), mais intensos. Para o ligante 4-pic observamos uma intensa banda na região de 3000-2840 cm⁻¹ o que ilustra a presença de -CH₃ e ou -CH₂. As harmônicas na região de 2250-2000, assim como as bandas em 1500-1300 cm⁻¹ indicam o acoplamento de bandas de deformação do anel piridínico (-C=C-; -C=N-) sendo que a primeira região possui característica de deformação axial e a segunda região com bandas de deformação angular de -CH₂, e estando presentes em todos os compostos polinucleares. Uma absorção larga na região de 1170-1290 do espectro é resultante da deformação angular simétrica fora do plano do grupamento -N-H, e também está presente em todos os espectros. As demais características encontradas para os monômeros isolados não foram encontradas nos espectros investigados.

4. 6 - Caracterização por voltametria cíclica

Foram realizados ensaios preliminares nos compostos de rutênio para a verificação de:

- Formação de aquacomplexos, que produzem pico redox em regiões diferentes das normalmente observadas para esses monômeros.
- Verificação da reversibilidade do processo redox do par Ru(II) / Ru(III).

4.6. 1 - Voltametria dos monômeros de rutênio

De maneira geral os monômeros de rutênio apresentaram apenas um par redox o que sugere a existência de uma única espécie eletroativa de rutênio no intervalo de potencial de 0 a 0,6 V, e estão em acordo com os dados encontrados na literatura¹¹³⁻¹¹⁴. A TABELA 4.8 mostra os valores de potencial formal em mV encontrados para os monômeros sintetizados.

TABELA 4. 8: Potenciais formais para os monômeros de rutênio.

L'	L	E _f x NHE (mV) sintetizados	E _f x NHE (mV) referencia
4-pic	bpa	413	413
py	bpa	450	449
4-acpy	bpa	474	470
isn	bpa	591	594

*referencia 113 - 114

A caracterização via voltametria cíclica para o composto de cromo não foi possível devida à pouca solubilidade do composto. Este complexo só é solúvel em meio básico, porém neste meio ocorre uma antecipação do pico de oxidação gerando O₂, impedindo uma boa definição do pico.

4.6. 2 – Voltametria cíclica dos compostos polinucleares.

A FIGURA 4.38 mostra um exemplo dos voltamogramas cíclicos obtidos para a série de compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III), obtidos para esse trabalho.

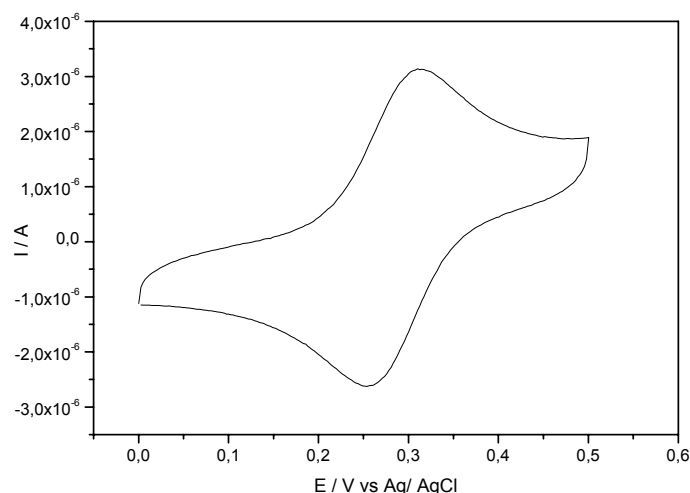


FIGURA 4. 38 - Voltamograma cíclico da solução de *cis*-{*trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂ [Ru(dcbH₂)(dipy)](BF₄)₄Cl₂, 1,0 x10⁴ mol.L⁻¹ em KCl 0,1 mol.L⁻¹

De maneira geral observamos que os compostos apresentam os seguintes potenciais formais que estão sumarizados na TABELA 4.9

TABELA 4. 9: Potencial formal dos compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III)

Composto polinuclear \ ligante	Ru(II) –Cr(III)		Ru(II)-Ru(III)	
	E _f (mV)	λ (nm)	E _f (mV)	λ (nm)
py	450,0	241 (IL) 295 (IL) 427 (MLCT)	479	245 (IL) 292 (IL) 427 (MLCT-1)
isn	480,3	240 (IL) 295 (IL) 335 (MLCT-2) 470 (MLCT-1)	555	248 (IL) 291 (IL) 363 (MLCT-2) 471 (MLCT-1)
4-acpy	581	246 (IL) 320 (IL) 366 (MLCT-2) 513 (MLCT-1)	558	246 (IL) 290 (IL) 361 (MLCT-2) 506 (MLCT-1)
4-pic	449	243 (IL) 315 (IL) 423 (MLCT-1)	480	245 (IL) 291 (IL) 424 (MLCT-1)

A TABELA 4.9 mostra os valores de E_f em mV, referentes ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), pela adição de 0,222 V ao potencial obtido, e as bandas de MLCT dos compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III) sintetizados neste trabalho. Estudos realizados por Lim e Col.¹²⁹ e por Matsubara e Col.¹³⁰, com aminas de rutênio, mostraram que a mudança de

uma amônia no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3,+2}$ ou da água no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}]^{+3,+2}$, por um ligante insaturado L, como as piridinas provocava um aumento no valor do E_f . Esse aumento foi atribuído às interações σ e π do ligante L com o rutênio II. Então ligantes insaturados devem estabilizar o estado de oxidação II do rutênio, assim, quanto maior a capacidade de recepção π e menor a capacidade σ do ligante L, maior o E_f .

Os grupos 4-acetilpiridina (4-acpy) e isonicotinamida (isn) são receptores de elétrons e, conforme podemos constatar pela TABELA, os potenciais observados para os compostos obtidos com esses ligantes foi alto. Esse fato pode ser atribuído a carbonila deste substituinte, que ocasiona um efeito receptor sobre o anel aromático. O grupo amida, do ligante isn, é também receptor de elétrons, porém o efeito global no complexo, evidenciado pelo potencial, é menor do que o observado no complexo com o ligante 4-acpy. Nas FIGURAS 4.39 a 4.41, representamos o efeito receptor e doador dos grupos substituintes no anel piridínico. A espessura das setas indica a contribuição de cada grupo.

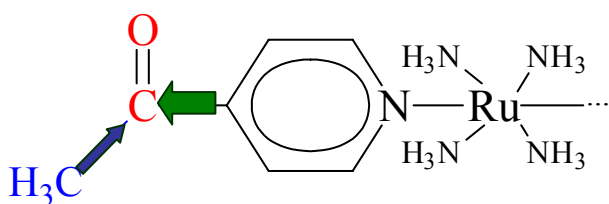


FIGURA 4. 39: Efeito receptor da carbonila muito alto, Potencial formal alto.

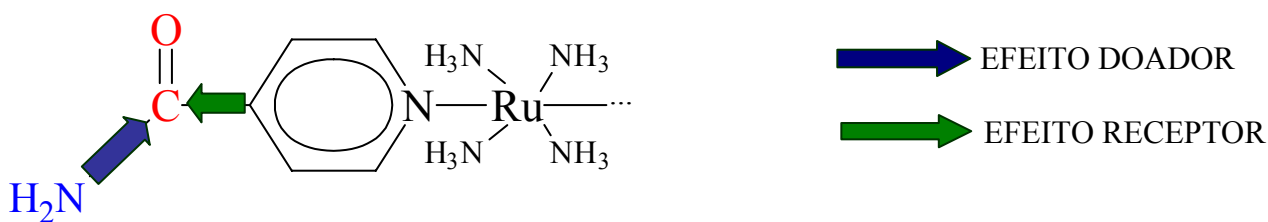


FIGURA 4. 40: Efeito receptor da carbonila médio, Potencial formal alto

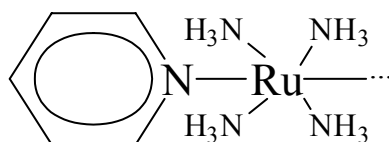


FIGURA 4. 41: Ausência de grupos substituintes, sem efeito doador ou receptor, potencial formal baixo.

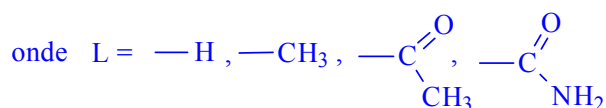
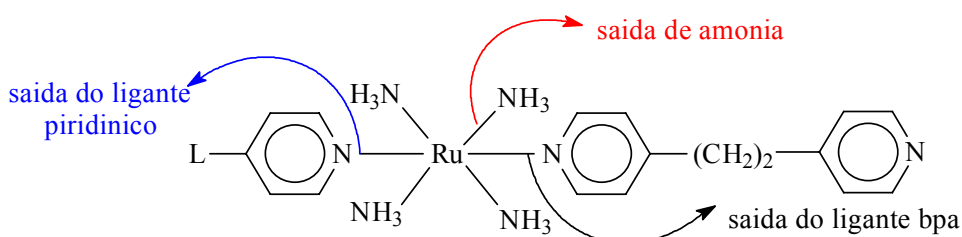
4. 7 - Resultados das reações fotoquímicas

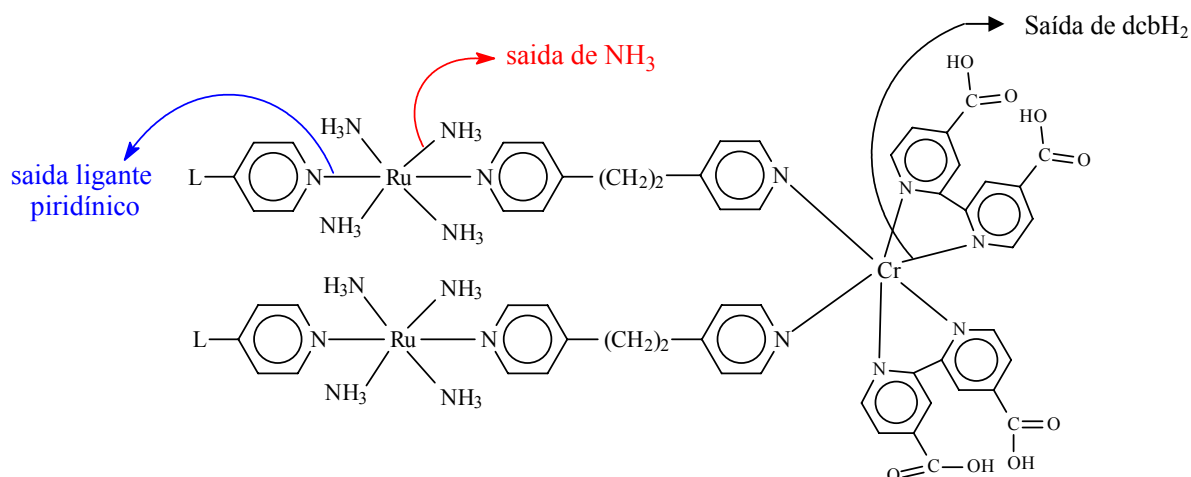
4.7. 1 - Reações de fotossustituição em solução aquosa

Os processos fotoquímicos, para compostos de coordenação podem ser agrupados da seguinte forma:

- Fotorreação de substituição ou relacionada à substituição;
- Fotorreação de oxi-redução;
- Fotorreação do ligante;
- Fotorreação de isomerização

Nesses estudos, estamos interessados nos processos que ocorrem nas reações do tipo a, uma vez que as condições em que são feitas as fotólises (atmosfera inerte) diminuem as chances do processo b ocorrer e os processos c e d fornecem informações que, no momento, não são alvo de nossos estudos. Abaixo, apresentamos esquematicamente uma das possíveis reações de fotossustituição que podem acontecer, nos monômeros *trans*-tetraaminas de rutênio (II) e para os compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III) para os ligantes 4-pic e 4-acpy:





As características apresentadas pelos possíveis produtos das fotólises, a análise espectrofotométrica da solução fotolisada fica bastante difícil. Assim, o valor da análise espectrofotométrica para esse sistema tem valor qualitativo. A análise quantitativa dos fotoprodutos se restringiu apenas a quantidades dos ligantes L (isn, 4-pic, 4acpy e py) ou NH_3 liberada. A quantidade do ligante L “trocado” durante a fotólise, foi determinada por cromatografia de troca iônica e identificado por espectroscopia, e amônia por potenciometria.

4.7. 2 - Resultado da actinometria

Os actinômetros usados durante os experimentos de fotólise foram:

- As médias das intensidades de luz da lâmpada (I_0^i), para o actinômetro ferrioxalato de potássio, em cada filtro são: 9,69; 3,14 e 3,58 $\times 10^{-9}$ einstein.mol⁻¹ respectivamente. Os cálculos para a determinação do rendimento quântico do ligante L, foram feitos usando as intensidades de luz da lâmpada (I_0^i) obtidas.

As médias das intensidades de luz da lâmpada (I_0^i), para o actinômetro Sal de Reinecke, em cada filtro são 3,65; 3,50 e 3,96 $\times 10^{-8}$ einstein.mol⁻¹.

4.7. 3 - Fotólises com acompanhamento espectrofotométrico.

As FIGURAS 4.42 a 4.47, mostram o acompanhamento das fotólises, através das variações observadas nos espectros de absorção em função do tempo de irradiação. A faixa de tempo em que as amostras podiam ser irradiadas foram obtidas a partir destes espectros. A partir destas FIGURAS podemos verificar a faixa de tempo que podemos irradiar as amostras com concentrações maiores, programadas para análises de produtos por meio de cromatografia de troca iônica.

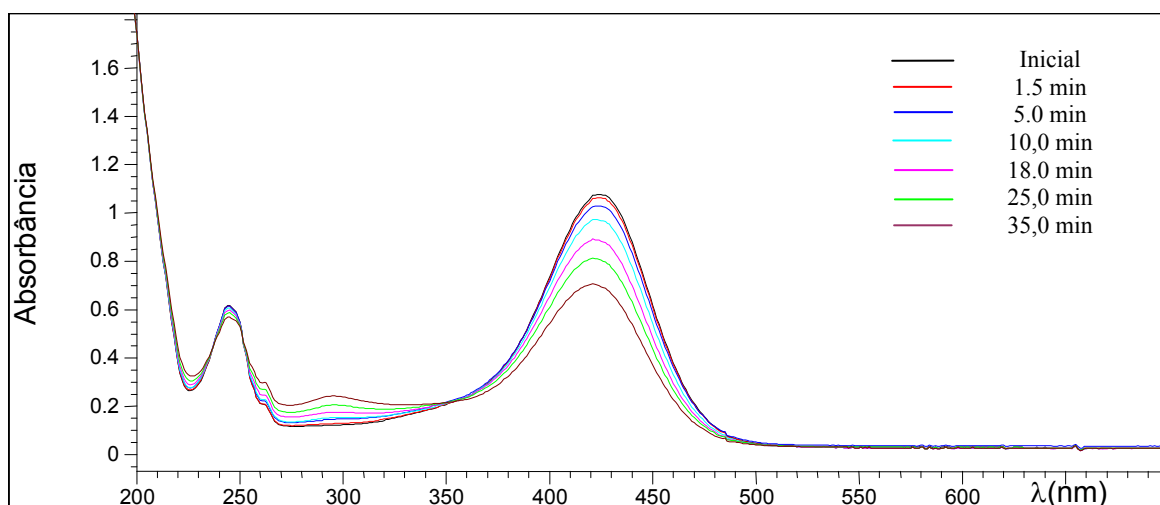


FIGURA 4. 42 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)](BF₄)₂

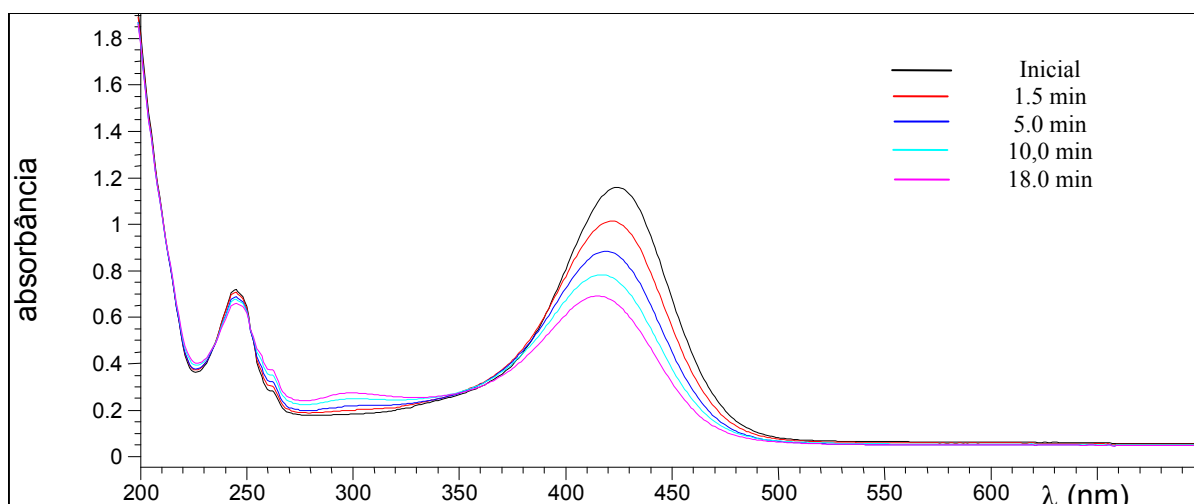


FIGURA 4. 43 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 436 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)](BF₄)₂

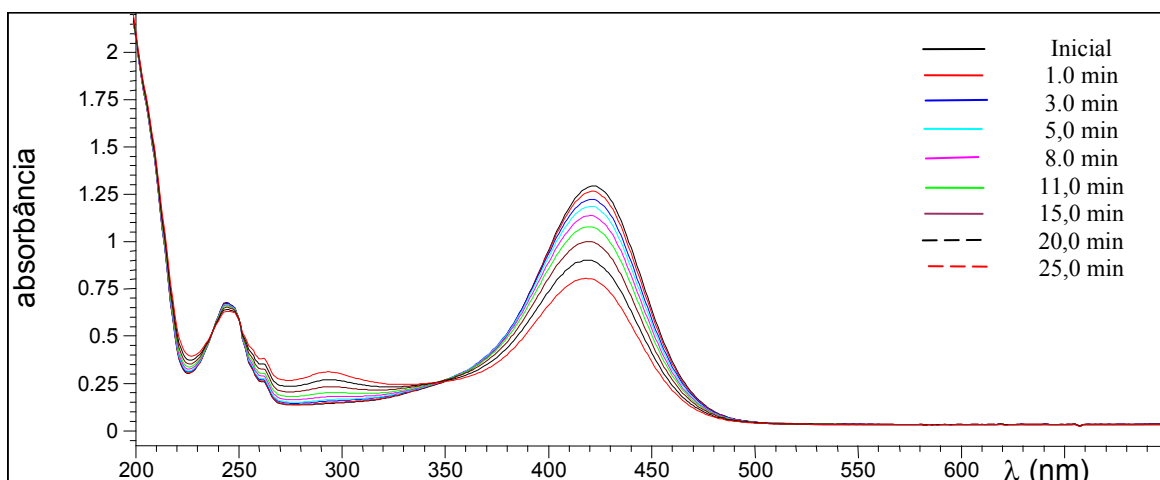


FIGURA 4. 44 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *trans*- $[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)](BF_4)_2$

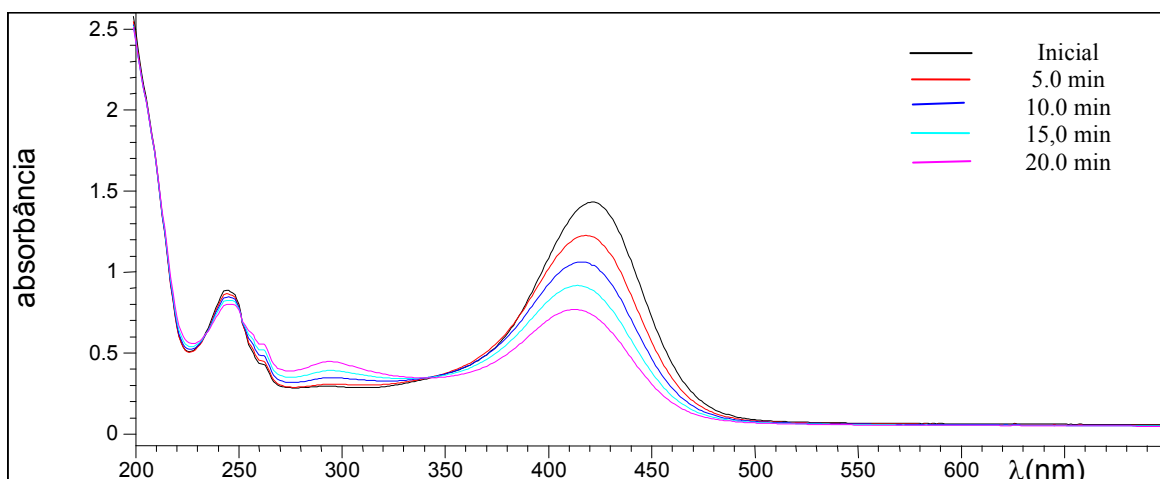


FIGURA 4. 45 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 436 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *trans*- $[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)](BF_4)_2$

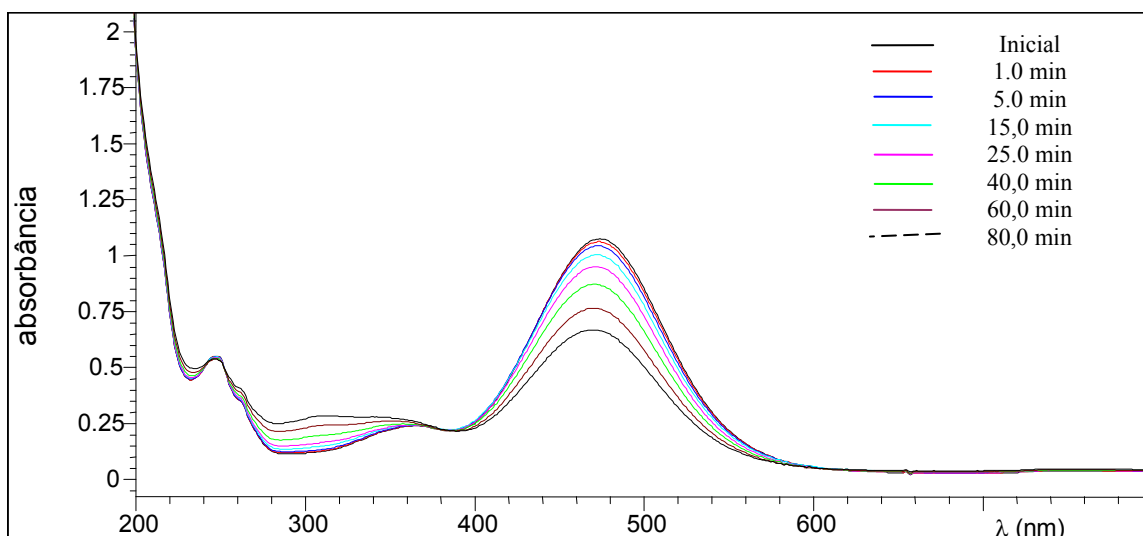


FIGURA 4. 46 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto $trans-[Ru(NH_3)_4(isn)(bpa)](BF_4)_2$

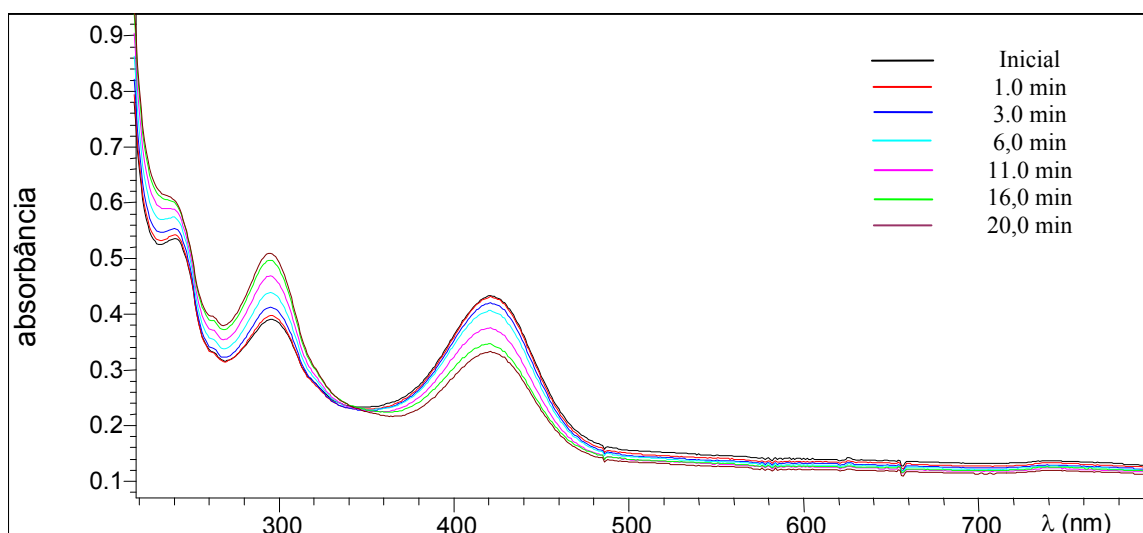


FIGURA 4. 47 - Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto $cis-[[trans-[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)]]_2Cr(dcbH_2)_2]^{7+}$

O aumento observado na região entre 290 e 300 nm, se deve à fotoaquação dos ligantes piridínicos, que para os monômeros de rutênio, pode-se obter duas espécies: $trans-[Ru(NH_3)_4(L)(H_2O)]^{2+}$ para $L = bpa$ ou $py - X$. Para o sistema polinuclear o aumento nesta região pode ocorrer devido a fotoaquação do ligante $py-X$.

4.7.4 – Resultados das fotólises

4.7.4. 1 – Monômeros

Foram registrados espectros e medido o pH dessas amostras no início e ao final do tempo de irradiação da amostra fotolisada (FIGURAS 4.48 a 4.52) sendo que a contribuição das reações térmicas ao processo total é muito pequena, estando dentro do erro experimental.

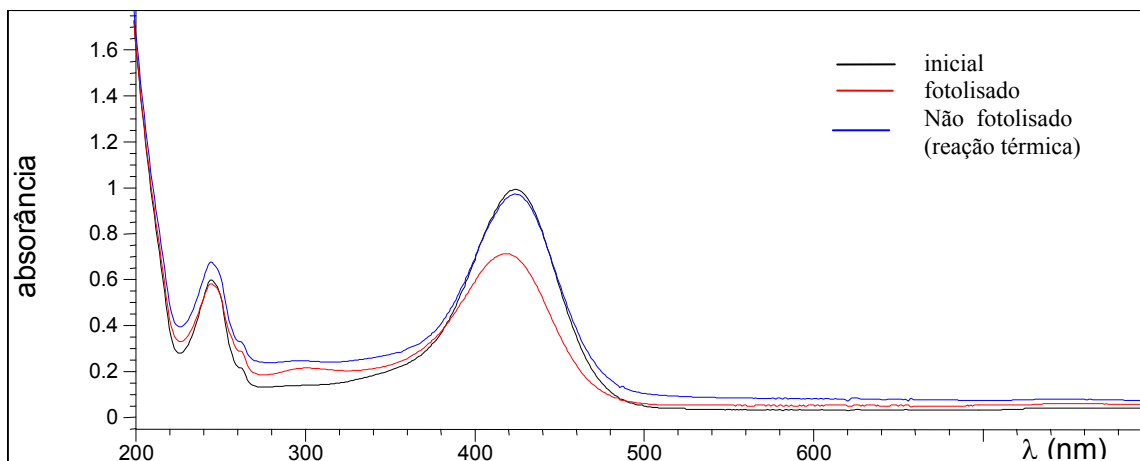


FIGURA 4. 48 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo $trans-[Ru(NH_3)_4(py)(bpa)]^{2+}$, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 365 nm em solução aquosa de $1,97 \times 10^{-3}$ mol/L

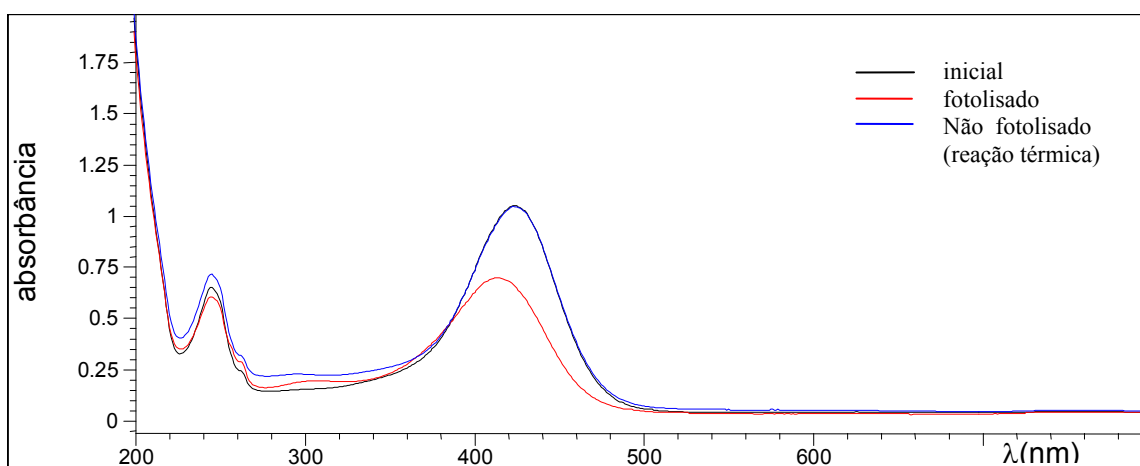


FIGURA 4. 49 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo $trans-[Ru(NH_3)_4(py)(bpa)]^{2+}$, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 436 nm em solução aquosa de 1.57×10^{-3} mol/L

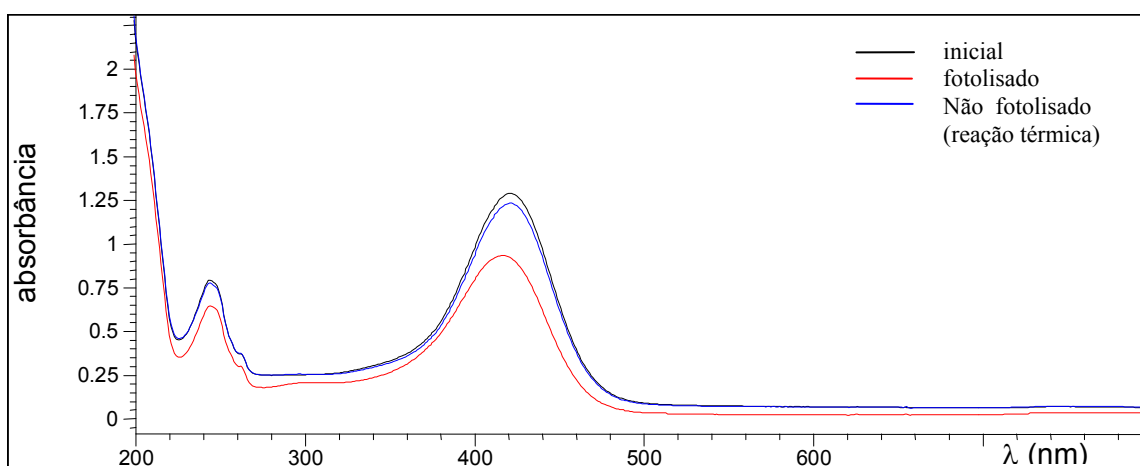


FIGURA 4. 50 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo $trans-[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)]^{2+}$, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 365 nm em solução aquosa de 1.64×10^{-3} mol/L

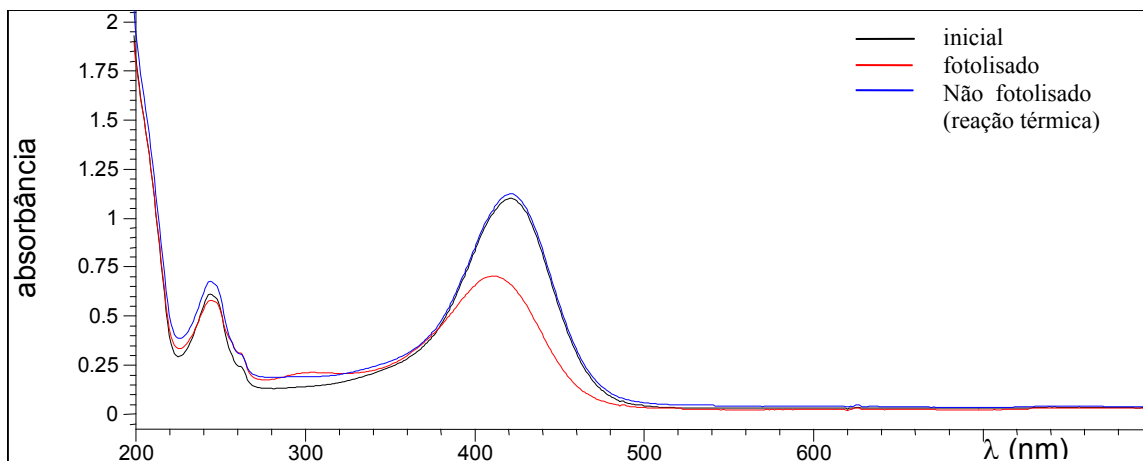


FIGURA 4. 51 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo $trans-[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)]^{2+}$, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 436 nm em solução aquosa de 1.50×10^{-3} mol/L

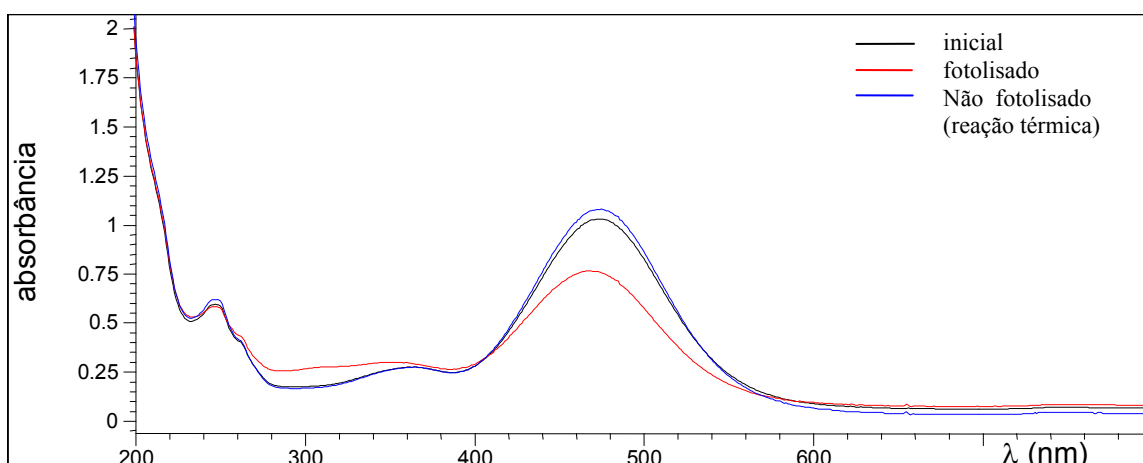


FIGURA 4. 52 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo $trans-[Ru(NH_3)_4(isn)(bpa)]^{2+}$, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 436 nm em solução aquosa de 1.80×10^{-3} mol/L

As fotólises para esses compostos na região do visível, resultam numa diminuição na intensidade das bandas de transferência de carga e um pequeno deslocamento na posição destas bandas, sendo o efeito mais acentuado na banda de transferência de carga metal ligante mais intensa, denominada TCML-1. Essa diminuição ocorre principalmente devido a fotoaquação dos ligantes piridínicos (4-picolina, piridina, isonicotinamida, 4-acetilpiridina e 1,2-bis(4-piridil)etano, ou a saída de amônia. Os resultados

mostraram também que, no caso dos monômeros de rutênio, as fotoreações são dependentes dos comprimentos de onda não ocorrendo para todos os filtros utilizados.

As fotólises realizadas nos filtros para os seguintes comprimentos de onda: 480, 516 e 519 nm, não apresentaram qualquer alteração significativa no período a que foi submetido a fotólise (2 horas).

O composto, produto das fotólises foram separados por resina Amberlite IR-120-AR, e os seus valores puderam ser quantificados. A TABELA 4.10 a 4.13, mostra os rendimentos quânticos obtidos para o processo de fotossustituição do ligante piridínicos (py, 4-pic, isn e 4-acpy), NH₃ e bpa, onde ϕ_L = rendimento quântico do ligante piridínico; ϕ_{bpa} = rendimento quântico do ligante bpa; ϕ_{NH_3} = rendimento quântico da amônia e ϕ_L = rendimento quântico total para os compostos *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]²⁺ onde L = py, 4-pic, isn e 4-acpy

TABELA 4. 10: Rendimento quântico em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação para o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]²⁺.

λ_{irr} (nm)	$\phi_L \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{bpa} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{NH_3} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{tot} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹
365	40,3	17,5	17,0	75,0
436	18,4	3,8	8,9	31,0
481,2	N.O	N.O	N.O	N.O
519	N.O	N.O	N.O	N.O

N.O. = não observado

TABELA 4. 11: Rendimento quântico em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação para o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]²⁺.

λ_{irr} (nm)	$\phi_L \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{bpa} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{NH_3} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{tot} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹
365	18,3	22,7	23,1	64,1
436	8,2	6,9	1,2	16,4
481,2	N.O	N.O	N.O	N.O
519	N.O	N.O	N.O	N.O

N.O. = não observado

TABELA 4.12: Rendimento quântico em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação para o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]²⁺.

$\lambda_{\text{irr}} \text{ (nm)}$	$\phi_L \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{\text{bpa}} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{\text{NH}_3} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{\text{tot}} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹
365	7,40	3,20	4,15	14,75
436	N.O	N.O	N.O	N.O
481,2	N.O	N.O	N.O	N.O
519	N.O	N.O	N.O	N.O

N.O. = não observado

Discussão sobre a fotoreatividade das *trans*-tetraaminas de rutênio (II) estudadas neste trabalho

Os resultados revelaram que as reações fotoquímicas, quando ocorrem, se dão preferencialmente para os ligantes piridínicos py, 4-pic, isn, não sendo observado processo para o ligante 4-acpy. Experimentos de fotoquímica podem ser esquematizados da seguinte forma:

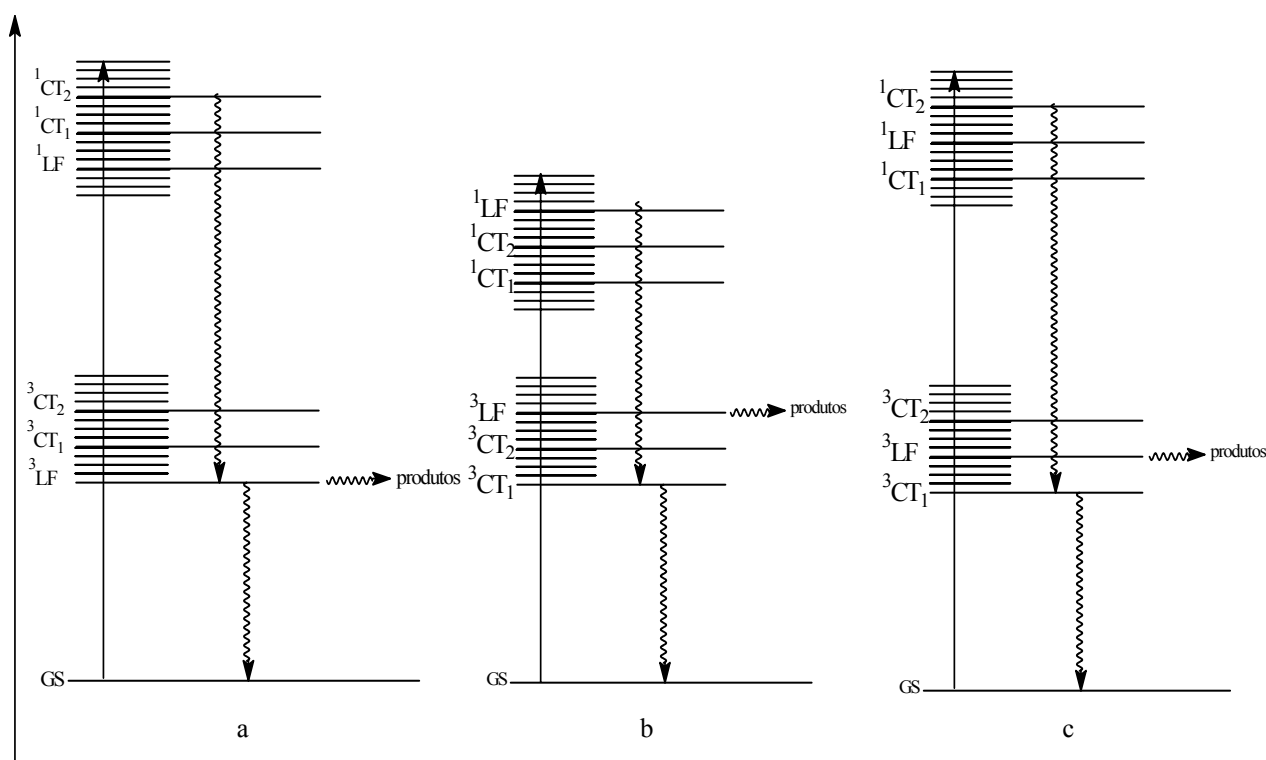


FIGURA 4. 53 - Diagrama esquemático para processos reativos (a) complexos reativos (b e c) complexos não reativos.

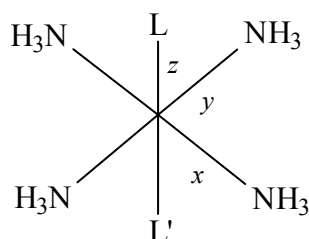
Com base no diagrama acima podemos observar o processo de fotossustituição dos ligantes por moléculas de solvente podem ocorrer especificamente em apenas um caso, ou seja, quando o mais baixo estado de energia e o de LF (campo ligante), que dá origem as bandas de transição internas do ligante. Esses processos, representado no esquema a da FIGURA 4.53, são denominados “reativos” a excitação inicial para os estados TCML é seguida de desativações “não radiativas” (ic e isc) relativamente eficientes que levam ao estado LF de energia mais baixa de onde se obtém os produtos de aquação, ou ao complexo de partida. Já o processo observado para os esquemas b e c da FIGURA 4.53, mostram o processo “não reativo”, onde o estado de mais baixa energia e o TCML, que não é lábil, competindo com a desativação para o estado CL. Assim observa-se para, compostos que possuem esse tipo de transição, menores rendimentos quânticos do que os observados para complexos “reativos”

Segundo Tfouni e Ford¹²⁵, os diagrams de Jablonsky representados nas FIGURA 4.53, podem ser utilizados para explicar a fotoreatividade das *trans*-tetraaminas com ligantes piridínicos homodissubstituídas, ou ainda para as *trans*-tetraaminas heterossubstituídas com baixa reatividade.

Este modelo proposto por Ford e cols¹³¹, foi corroborado por estudos feitos por Winkler e cols¹³², sobre os estados de transferência de carga metal ligante de pentaaminas de rutênio(II) com ligantes piridínicos. As pentaaminas de rutênio (II) com o ligante py o estado CL de menor energia, tem certamente energia menor que qualquer dos estados excitados TCML. Esta atribuição é consistente com a alta reatividade observada para o composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$, e o curto tempo de vida do(s) estado(s) MLC ($\ll 20$ ps): singlete e triplete TCML, fortemente acoplado com o estado excitado CL de menor energia. Quando comparados com as pentaaminas obtidas com a pzH^+ (pirazina) a situação é oposta, o estado excitado TCML de menor energia possui energia muito menor que a energia do mais baixo estado excitado CL. Isso é consistente com a baixa reatividade do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH}^+)]^{3+}$, e o curto tempo de vida do estado excitado (< 30 ps). Além disso, o estado excitado $^3\text{TCML}$ e o fundamental parecem estar fortemente acoplados, sendo esta transição facilmente feita.

De maneira geral as pentaammines e trans-tetraaminas, tem a aquação da amônia como a fotoaeração principal. Nas pentaaminas, a aquação de amônia ocorre a partir da labilização de qualquer um dos três eixos x, y, ou z. Mas nos complexos *trans*-Ru(NH₃)₄(L)(L') em que o L e L' são ligantes e estão no eixo de z, de forma que aquação da amônia têm que acontecer por labilização no eixo x e y, só pode ocorrer labilização destes ligantes quando a configuração eletrônica do mais baixo estado excitado seja o CL, que nos complexos trans deveriam ter uma contribuição do orbital $d_{x^2-y^2}$. Por outro lado, o ligante py é considerado como um doador σ mais fraco do que o NH₃ e quanto maior a população de d_z^2 maior a população $d_{x^2-y^2}$, sendo, então esperado o CL como o mais baixo estado excitado, resultando em uma grande labilização do L e L'

Assumindo os eixos de orientação nos complexos de cis podem ser:



A aquação da amônia nos complexos de trans-tetraaminas podem ser explicados no mesmo modo que nos complexos pentaamina. Nos complexos de trans, a fotoaeração de L e L' ocorre por labilização do eixo z (como descrito anteriormente), enquanto a aquação da amônia podem acontecer por labilização do eixos x e y. Se os orbitais $d_{x^2-y^2}$ situam-se abaixo da energia do que o orbital de d_z^2 , a fotoaeração da amônia, L e L' de poderão ocorrer pela configuração eletrônica $(t_{2g})^5(d_{x^2-y^2})^1(d_z^2)^0$ do estado excitado LF. Contudo o efeito sinérgico da retrodoação é considerado alto para colocar orbital d_z^2 abaixo em nível de energia.

Transições LF de mais baixa energia, de acordo com o raciocínio acima, envolvem elétrons d_π e t_{2g} , originados inicialmente de orbitais de origem e_g , afetando assim, principalmente a doação σ (σ - bonding). Para um complexo específico, a mais fraca habilidade π -aceptor do eixo, deve-se a maior população eletrônica neste eixo. Dentro de um eixo, o ligante com menor habilidade de π -retrodoação seria preferencialmente liberado. Em todos os

casos dos complexos de *trans*, o eixo z é o mais fraco eixo de π -acceptor, conduzindo a maior aquação dos ligantes L e L'. Contudo, no caso complexos bis hetero-substituídos *trans*-Ru(NH₃)₄(L)(L'), todos os três eixos têm diferentes habilidades de π -acceptor. Novamente, eixos com baixa habilidade de π -acceptor apresentará labilização preferencial, e dentro de um eixo o ligante mais fraco que apresenta π -retrodoação e preferencialmente labilizado. Assumindo que a habilidade π -acceptor dos ligantes não saturados segue a ordem 4-pic <py <isn \simeq pz <4-acpy, como indicado pelo decréscimo da energia de transição da banda MLCT esta é a ordem dos eixos habilidade de π -acceptor, e podemos observar que em um complexo específico quanto mais alto for o rendimento quântico de aquação de um ligante, ou preferencialmente, menor é a sua habilidade de retrodoação. Desta forma concluímos que para a série de *trans*-tetraaminas aqui estudadas, o baixo rendimento quântico observado se deve principalmente ao efetivo processo de retrodoação que essa série de compostos exhibe.

4.7.4. 2 - Fotólise do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃ onde L = 4-acpy e 4-pic

Foram realizados testes de fotólise nos comprimentos de onda de 365; 436; 480; 516 e 519 nm. Para o composto polinuclear com o ligante 4-pic, pode-se observar um processo de fotossustituição somente para os filtros de 365 e 436 nm. Para os demais filtros, não se observou mudança no espectro de absorção após as fotólises (2 horas). Já o composto polinuclear com o ligante 4-acpy, não foi observado processo de fotossustituição para nenhum dos filtros testados. As FIGURAS 4.56 e 4.57 mostram espectros eletrônicos do composto antes e depois da fotólise e o espectro da contribuição das reações térmicas no composto.

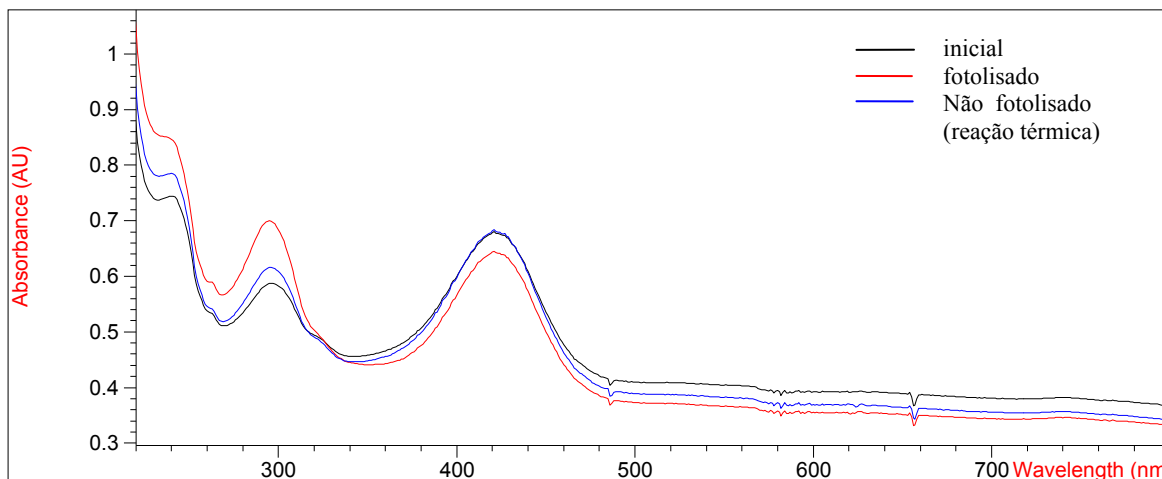


FIGURA 4. 54 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃ antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 365 nm em solução aquosa de 1.80 x 10⁻³ mol/L

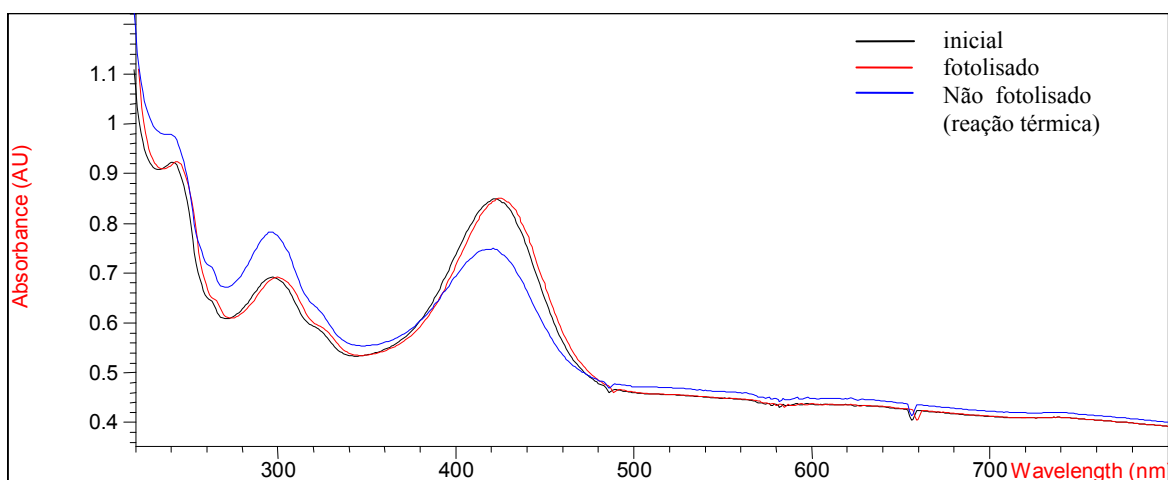


FIGURA 4. 55 - Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃ antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica), para o filtro de 465 nm em solução aquosa de 1.80 x 10⁻³ mol/L

Da mesma forma do que foi observado para os monômeros, observamos que a reação de fotorreação ocorreu preferencialmente para os ligantes piridínicos, ocorrendo, neste caso, somente para os ligantes py, 4-pic e

isn. As TABELAS 4.14 mostra os rendimentos quânticos obtidos para os composto polinuclear $cis\text{-}\{trans\text{-}[Ru(NH_3)_4(4\text{-pic})(bpa)]\}_2 [Cr(dcbH_2)_2]^{7+}$

TABELA 4. 13: Rendimento quântico em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação para o complexo $cis\text{-}\{trans\text{-}[Ru(NH_3)_4(4\text{-pic})(bpa)]\}_2 [Cr(dcbH_2)_2]^{7+}$

λ_{irr} (nm)	$\phi_L \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{NH_3} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹	$\phi_{tot} \times 10^{-3}$ mol.einsten.s ⁻¹
365	14,30	9,67	24,25
436	6,60	1,78	8,38
481,2	N.O	N.O	N.O
519	N.O	N.O	N.O

N.O. = não observado

Em relação a estudos anteriormente realizado com compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III) com ligantes isn e py¹¹³, observamos que os ligantes 4-acpy e isn exibem resultados semelhantes, isto é, baixa fotoreatividade frente a ação luminosa. Já os compostos que tem os ligantes py e 4-pic, apresentam maior reatividade perante a ação da luz. Comparando os resultados das fotólises dos monômeros com os compostos polinucleares observamos que as características de substituição do ligante sob a ação luminosa permaneceu constante, isto é, os compostos com o comprimento de onda maiores (isn e 4-acpy) apresentaram ser mais estáveis a reações de fotossustituição do que os compostos com comprimentos de onda menores (py e 4-pic).

4. 8 - Medidas elétricas

A determinação da afinidade eletrônica (E_a) e do potencial de ionização (I_p), bem como da energia de *gap* dos corantes é de extrema importância para verificação da possibilidade de conversão de energia em células solares. O *gap* óptico (E_g^{opt}) pode ser determinado utilizando-se o espectro de absorção do corante. O valor da absorção encontrado pela análise do espectro de absorção é substituído na equação: $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{abs}$. Já através dos voltamogramas cíclicos obtidos a partir do corante, fornece informações sobre o comportamento redox dos compostos polinucleares, onde os potenciais

de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) podem, ser empregado utilizando as equações propostas por Brédas e cols¹³³: $I_p \approx HOMO = (E_{ox} + 4,4) eV$ e $E_a \approx LUMO = (E_{red} + 4,4) eV$ pode-se obter o HOMO e o LUMO dos compostos polinucleares.

A TABELA 4.16 mostra o *gap* óptico (E_g^{opt}) e o Homo e Lumo para os compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III).

TABELA 4. 14: *gap* óptico (E_g^{opt}) e o Homo e Lumo dos compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III)

Ligante	Ru(II)-Cr(III)			Ru(II)-Ru(III)		
	E_g^{opt} (eV)	Homo (eV)	Lumo (eV)	E_g^{opt} (eV)	Homo (eV)	Lumo (eV)
py	2,90	4,693	4,656	2,90	4,69	4,66
isn	2,63	4,662	4,631	2,63	4,766	4,733
4-acpy	2,41	4,756	4,725	2,45	4,78	7,746
4-pic	2,93	4,793	4,76	2,92	4,7	4,663

Foram preparadas células solares para os compostos polinucleares de *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ e *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]₂[Ru(dcbH₂)(dipy)](BF₄)₄Cl₃; onde L = 4-acpy, 4-pic, py e isn, anteriormente sintetizados, pelo método proposto por Grätzel¹²⁴, para se verificar a potencialidade destes compostos no processo de conversão de energia. As medidas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato ALTOLAB-30, e a FIGURA 4.56 abaixo traz um exemplo do tipo de gráfico que obtivemos após o experimento.

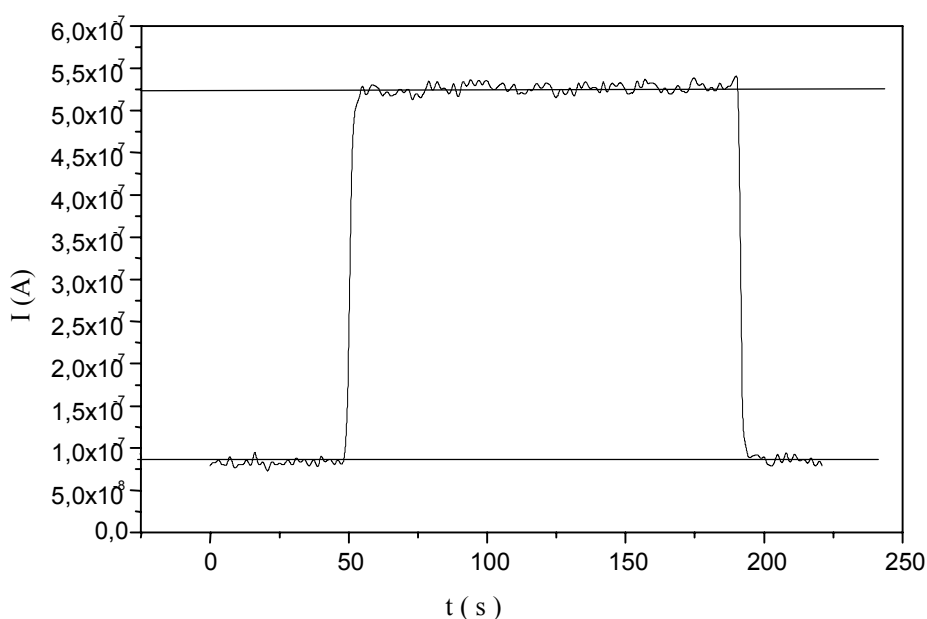


FIGURA 4. 56 – Medida de fotocromoamperometria obtida com o filme de *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-acpy)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃}.
[Ru](NH3)4(4-acpy)(bpa)]2[Cr](dcbH2)2(BF4)4Cl3

O comportamento da curva acima mostra a variação de corrente que ocorre quando se incide luz na célula montada. Quando o sistema é mantido na ausência de luz, a corrente observada é baixa, porém quando se retira o anteparo, expondo o sistema à luz, observa-se um aumento de corrente, voltando a ter a corrente inicial quando o sistema é colocado novamente no escuro. A FIGURA 4.57, mostra um exemplo de curva de potencial vs corrente para um dos compostos polinucleares.

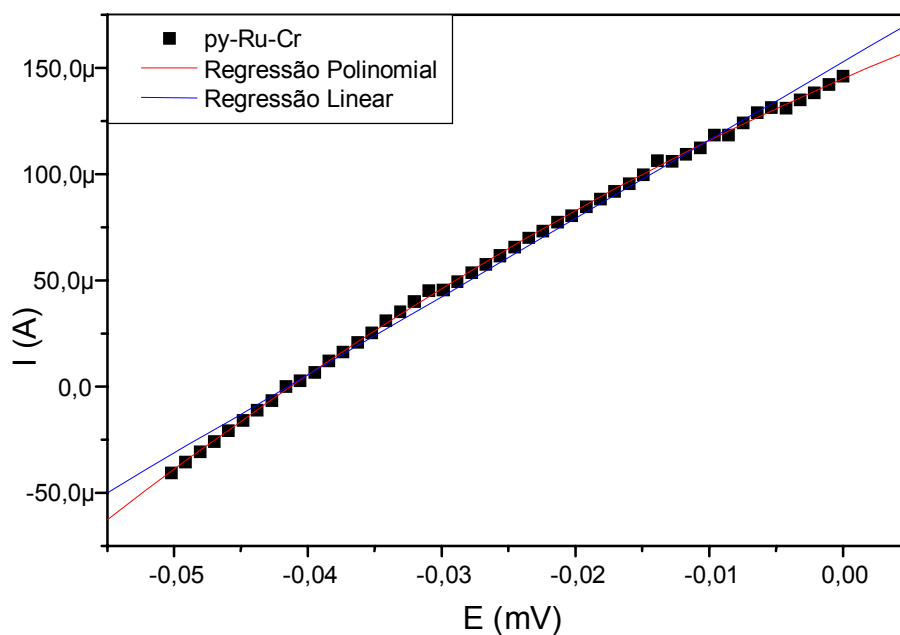


FIGURA 4. 57 - Curva de corrente-potencial (I-V) no claro para o compostos Ru(II)-Cr(III)-py

Importantes informações podem ser obtidas a partir dessa curva. Para a corrente máxima temos potencial é zero, e neste caso a corrente é denominada de corrente de curto-circuito, I_{SC} . Quando a corrente é zero e o potencial é máximo, o potencial é denominado de potencial de circuito aberto, V_{OC} . O produto $I_{SC} \times V_{OC}$ é chamado de potência teórica do dispositivo. Os valores de I_{SC} e V_{OC} para os compostos polinucleares estão mostrados na TABELA 4.17.

TABELA 4. 15: valores dos potenciais e da corrente obtidos para os compostos polinucleares

Composto	Potencial (mV)	Corrente (μ A)
py-Ru(II)-Cr(III)	30	140
4-pic-Ru(II)-Cr(III)	77	164
isn-Ru(II)-Cr(III)	76	124
4-acpy- R(II)-Cr(III)	46	62
Py- R(II)-Ru(III)	56	77
4-pic- R(II)-Ru(III)	77	130
isn- R(II)-Ru(III)	63	96
4-acpy- R(II)-Ru(III)	47	87

Os resultados obtidos são bastante próximos entre si, entretanto os valores de I_{SC} e V_{OC} são muito baixos, podendo, neste caso ser atribuídos a própria variação no TiO_2 . Uma vez que praticamente não houve injeção eletrônica na banda de condução do TiO_2 nas duas séries de compostos polinucleares Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III) aqui estudados, vamos com o auxílio da FIGURA 4.58, fazer algumas considerações sobre o sistema.

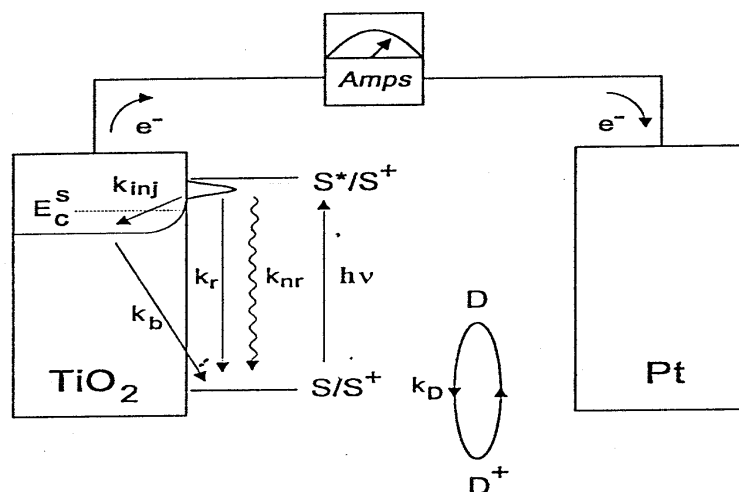


FIGURA 4. 58 – Funcionamento de uma célula fotoeletroquímica regenerativa.

A FIGURA 4.58 mostra o funcionamento de uma cela fotoeletroquímica, onde observamos a excitação do corante, que passa de um estado fundamental para o estado excitado injetando elétrons na banda de condução do corante. A partir da excitação do corante poderíamos ter vários fatores que impediriam o funcionamento do dispositivo, porém alguns estudos foram realizados para se verificar a contribuição de cada um destes fatores.

1. - Os compostos estudados apresentaram bandas de transferencia de carga bastante intensas na região do visível nas duas séries de compostos estudados, não sendo influenciada pelos compostos que fariam a ancoragem no superfície do TiO_2 , isto é os monômeros de crômio e rutênio (III);
2. Foram realizados estudos de fluorescência a baixas temperaturas, não sendo observados processos para esses compostos.

3. Os estudos fotoquímicos realizados para os compostos de Ru(II)-Cr(III), e para os monômeros de rutênio (II), mostraram que o processo de fotossustituição não é efetivo, e apesar de não termos realizados esses estudos para os compostos polinucleares de Ru(II)-Ru(III), acreditamos que essa característica não iria mudar de maneira significativa, uma vez que a característica da banda de transferência de carga TCML é dada pelo monômero de rutênio (II) e não pelo monômero de rutênio (III);
4. Observamos que a energia obtida para os compostos polinucleares, dados pelo cálculo do HOMO e LUMO, são maiores que as energia observada para o TiO₂, que é de 3,2 eV, então, esperávamos um efetivo processo de injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor, porém, os resultados mostraram o contrário.

Com base nessas considerações podemos apontar algumas possíveis explicações para a baixa eficiência de conversão:

- O tempo de vida dos compostos é bastante grande, o que implicaria na desativação do através do próprio elétron injetado no semiconductor, isto é, através da do mecanismo ilustrado na FIGURA 4.58, pela constante k_d ;
- Nos compostos, o processo de conversão poderia esta sendo impedido durante a injeção do elétron na banda de condução, ou seja, o elétron é gerado, porém a passagem deste elétron pelo interior da molecular bpa pode ser impedida.

Então, apesar da possibilidade de haver a passagem eletrônica, que no caso dos compostos aqui sintetizados, é potencializada pela diferença de potencial entre os metais de cerca de 0,5V, a distancia entre as unidades aqui determinadas pela ponte $-CH_2 - CH_2-$, pode ter sido o fator determinante para a baixa eficiência no processo de conversão de energia.

5 - CONCLUSÕES

5.1 - Conclusões

As, caracterizações empregando técnicas espectroscópicas de UV-vis (onde foi observada as bandas TCML com o mesmo valor de ϵ para todos os compostos sintetizados), microanálises e IV (que apresentou picos característicos de cada um dos grupos substituintes nos monômeros), caracterizações por voltametria cíclica (onde observamos a reversibilidade do sistema) nos leva a concluir que houve sucesso nas sínteses dos monômeros de rutênio (II) (*trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄ LL'] (BF₄)₂ onde L = bpa e L' = py, 4-pic, isn e 4-acpy), com rendimentos satisfatórios, nas várias sínteses realizadas.

As caracterizações realizadas para os monômeros de rutênio (III) (*cis*-[Ru(dcbH₂)(dipy)Cl₂]) e para o monômero de crômio (III) (*cis*-[Cr(dcbH₂)₂(Cl₂)]Cl) também revelaram que obtivemos sucesso na sínteses

O estudo fotoquímico realizado com os monômeros, revelaram que os monômeros que possuem os ligantes com grupos carbonila, (4-acpy e isn) são menos lábeis, quanto a substituição de ligantes frente à ação da luz.

As sínteses realizadas para obtenção dos compostos polinucleares mostraram ser reprodutíveis e com rendimentos parecidos entre elas. As análises de C, N, H mostraram que os compostos estão puros. A caracterização por espectroscopia UV-vis, revelou que a característica de cada um dos monômeros Ru(II), Ru(III) e Cr(III), no composto polinuclear final permaneceu praticamente inalterada, apresentando bandas de TCML, na mesma região do espectro, com deslocamentos inferiores a 10nm. A análise cromatográfica revelou que houve apenas a formação dos compostos polinucleares, pois como os monômeros apresentam eluições diferentes, o tempo de passagem pela coluna também seria diferente, porem o aparecimento simultâneo das bandas referentes a cada monômero no espectro de absorção, evidencia a formação de apenas uma espécie.

O estudo de voltametria cíclica revelou que o sistema Ru(II)-Cr(III) e Ru(II)-Ru(III), também possuem o par redox, observado nos monômeros. As análises de IV revelaram que os grupos-COOH, mascararam os picos característicos dos monômeros, e que, em geral, houve uma intensificação dos picos anteriormente observados.

O estudo fotoquímico realizado para os compostos polinucleares de Ru (II)-Cr(III), revelaram uma tendência observada nos monômeros e em estudos realizados por Santos¹⁴³, onde foi observado que os compostos que possuem grupos carbonila em sua estrutura são mais estáveis frente a ação, luminosa, o que pode ser atribuído ao efeito aceptor de elétrons deste grupo.

O estudo de conversão de energia revelou que os compostos polinucleares aqui estudados não apresentaram processo de conversão significativo, e conforme análises dos resultados podem atribuir a essa baixa conversão a não passagem de elétrons através da ponte $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-$, que faz a ligação entre os monômeros de rutênio (II) e os monômeros âncora de rutênio (III) e cromo (III).

6 – Referências Bibliográficas

1. TIBA,C.; FRAIDENRAICH, N.; GROSSI, H.; GALLEGOS; F.J.M. LYRA – Solar energy resource assessment - Brazil. *Renewable Energy* 27, 383–400, **2002**.
2. GRÄTZEL, M. - Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2): 145-153, **2003**.
3. NOGUEIRA A. F. – Células Solares de “Grätzel” com Eletrolito Polimérico. *Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química – UNICAMP*, **2001**. Tese de Doutorado. p 17
4. LEE J.D. – (a) *Química Inorganica não Tão Concisa*; tradução da 5ª edição inglesa, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. **1999**.
(b) HUHEEY, J. E. – *Principles of Structure and Reactivity*: London: Harper e Row Pub. 1975.
(c) COTTON, F. A.; WILKINSON, G. – *Advanced Inorganic Chemistry*. 4ª ed. New York. **1980**.
5. ALLEN, A.D. SENOFF Nitrogenopentaminepyridineruthenium(2) complexes. *Chemical Communications*. (24); 621-&, **1965**.
6. FORD, P.C.; KUEMPEL, J.R.; TAUBE, H. – Acid-catalyzed Aquation of Hexammineruthenium (2) and pentaminepyridineruthenium(2) Complex ions. *Inorganic Chemistry*. 7 (10): 1967-&, 1968.
7. FORD, P. C. – Properties and reactions of ruthenium (II) Amine Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 5(1): 75 - &, 1970.
8. ENDICOTT, J. F.; TAUBE, H. – Oxidation-reduction reactions of complex amines of ruthenium (II)-(III). *Journal of the American Chemical Society*. 84 (24): 4984-&, **1962**.
9. ENDICOTT, J. F.; TAUBE, H. – Studies on oxidation-reduction reactions of ruthenium amines. *Inorganic Chemistry*. 4 (4): 437-&, **1965**.
10. CLARKE, R. E.; FORD, P. C. – Benzonitrile and acetonitrile complexes of ruthenium amines. *Inorganic Chemistry*. 9 (2): 227-&, **1970**.
11. GAUNDER, R.G.; TAUBE, H. – Reduction of complexes of pentaminepyridineruthenium (III) with pyridine derivatives. *Inorganic Chemistry* 9 (12): 2627 - &, **1970**.
12. HOLMLIN, R.E.; STEMP, E.D.A.; BARTON, J.K. – Ru(phen)₂dppz⁽²⁺⁾ luminescence: dependence on DNA sequences and groove-binding agents. *Inorganic Chemistry*. 37(1): 29-34, **1998**.

13. LACERDA, E.P.S. – Avaliação da Atividade Antitumoral dos *cis*-[RuCl₂(NH₃)₄]Cl Sobre A Linhagens Tumoriais Humanas e de Camundongos. Uberlândia, Programa de Pós Graduação em Genética e Bioquímica. *Tese de Doutorado*. **2003**.
14. LEMES G.D.F – Utilização de Compostos de Coordenação de Rutênio (II) e (III) como Bactericidas. Uberlândia, Programa de Pós-Graduação Química. *Dissertação de Mestrado*. **2004**.
15. NAZEERUDDIN, M.K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N. and GRÄTZEL, M. Conversion of light to electricity by *cis*-X₂bis(2,2' – bipyridyl – 4,4' – dicarboxylate)ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes. *Journal of the American Chemical Society* 115: 6382-6390, **1993**.
16. HEIMER, T.A.; BIGNOZZI, C.A. and MEYER, G. J. - Molecular-level photovoltaics – the electrooptical properties of metal cyanide complexes anchored to titanium dioxide. *Journal Physical Chemistry*. 97 (46): 11987-11994, **1993**.
17. BABA, A.I.; SHAW, J.R.; SIMON, J.A.; THUMMEL, R.P.; SCHMEHL, R.H. – The photophysical behavior of d(6) complexes having nearly isoenergetic MLCT and ligand localized excited states. *Coordination Chemistry Reviews* 171: 43-59, **1998**.
18. NASR, C.; HOTCHANDANI, S; KAMAT, P. V. – Role of iodide in photoelectrochemical solar cell. electron transfer between iodide ions and ruthenium polypyridyl complex anchored on nanocrystalline SiO₂ and SnO₂ films. *Journal of Physical Chemistry B*. 102 (25): 4944-4951, **1998**.
19. BAUMANN, F.; KAIM, W; POSSE, M.G.; KATZ, N.E. – Spectroelectrochemistry of the multistep redox system {*um*-bpym}[Ru(NH₃)₄]₂}⁽ⁿ⁺⁾, n = 2-6, in nonaqueous medium. *Inorganic Chemistry* 37 (4): 658-660, **1998**.
20. BEZERRA, C.W.B.; SILVA, S.C.; GAMBARDELLA, M.T.P.; SANTOS, R.H.A.; PLICAS L.M.A.; TFOUNI, E. and FRANCO, D.W. Water π -donation in *trans*-tetraammineruthenium(II): effect on coordinated-water properties induced by *trans* NO ligands. *Inorganic Chemistry*. 38 (25): 5660-5667, **1999**.

21. CARLOS, R.M.; FERRO, A.A.; SILVA H. A.S.; GOMES, M.G. BORGES, S.S.S.; FORD, P. C.; TFOUNI, E.; FRANCO, D.W.- Photochemical reactions of *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ complexes. *Inorganica Chimica Acta* 357 (5): 1381-1388, **2004**.
22. TFOUNI, E.; KRIEGER, M.; MACGARVEY, B. R.; FRANCO, D. W. – Structure chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. *Coordination Chemical Reviews* 236 (1-2): 57-69, **2003**.
23. AMADELLI, R.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C.A. and SCANDOLA, F. - Design of antenna-sensitizer polynuclear complexes. Sensitization of titanium dioxide with [Ru(bpy)₂(CN)₂]₂Ru(bpy(COO)₂)₂²⁻. *Journal of the American Chemical Society*. 112 (20): 7099-7103, **1990**.
24. BALZANI, V.; CAMPAGNA, S.; DENTI, G.; JURIS, A.; SERRONI, S. and VENTURI, M. - Designing Dendrimers based on transition-metal complexes. Light-Harvesting properties and predetermined redox patterns. *Accounting Chemical Reviews*. 31 (1): 26-34, **1998**.
25. a) PRATHAPAN, S.; JOHNSON, T.E. and LINDSEY, J.S. - Building-Block synthesis of porphyrin light-harvesting arrays. *Journal of the American Chemical Society*. 115 (16): 7519-7520, **1993**.
- b) HSIAO, J.S.; KREUGER, B.P.; WAGNER, R.W.; JOHNSON, T.E.; DELANEY, J.K.; MAUZERALL. D.C.; FLEMING, G.R.; LINDSEY, J.S.; BOCIAN, D.F. and DONOHOE, R.J. - Soluble synthetic multiporphyrin arrays. 2. photodynamics of energy-transfer processes. *Journal of the American Chemical*. 118: (45) 11181-11193, **1996**.
26. ROGERS, C. W.; ZHANG, Y.; PATRICK, B. O.; JONES, W. E. and WOLF, M.O. - Photophysical effect of the coordination of water by ruthenium(II) bipyridyl complexes containing hemilabile phosphine-ether ligands. *Inorganic chemistry*, 41 (5), p.1162-1169, **2002**
27. CURTIS, J. C.; BERNSTEIN, J. S. MEYER, T. J. – Directed, intramolecular electron-transfer in mixed-valence dimers. *Inorganic Chemistry* 24 (3): 385-397, **1985**.

28. FRIESEN, D. A.; LEE, S.H.; NASHIEM, R. E. MEZYK, S.P. WALTZ, N. – Cis-and trans-Diisothiocyanato(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) chromium(III) Perchlorate. *Inorganic Chemistry* 34: 4026, **1995**.
29. KONIG, E. and HERZOG, J. – Co(III) and Ni(II) Complexes containing bioactive ligands: synthesis, dna binding, and photocleavage studies. *Journal Inorganic Nuclear Chemistry* 32: 585, **1970**.
30. SERPONE, N.; JAMIESON, J.; HENRY, M.S.; HOFFMAN, N.Z.; BOLLETA, F.; MAESTRI M. J. – Effect of pressure on electron transfer reactions in inorganic and bioinorganic chemistry. *Journal Chemical Education* 60: 853, **1983**.
31. RYU, C.K. and ENDICOTT, J.F. - dinuclear ruthenium(ii) bipyridine complexes having non-symmetric α,α' -diimine based neutral bridging ligands. Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties. *Inorganic Chemistry* 27: 2203, **1988**.
32. BALZANI, V. AND CARASSITI V. Photochemistry of Coordination Compounds. *Academic*. **1970**.
33. ZINATO, E.; ADAMSON, A. W. and FLEISCHAUER, P.D. – Concepts of inorganic photochemistry. *Wiley*, p 143, **1975**.
34. FORSTER, L.S. – Photophysics of ruthenium(II) complexes with 2-(2'-pyridyl) pyrimidine and 2,2'-bipyridine ligands in fluid solution. *Chemical Reviews*. 90, 331, **1990**.
35. AZZELLINI G. C. – Supramolecular assemblies of globular main group cage species. *Coordination Chemistry Reviews* 189: 169-198, **1999**.
36. BALZANI, V.; SCANDOLA, F. – Supramolecular photochemistry; *Ellis Horwood*, Chichester; UK. **1991**. Cap 3
37. BALZANI, V.; DECOLA. L.; PRODI. L. and SCANDOLA, F. - Photochemistry of supramolecular species. *Pure And Applied Chemistry* 62 (8): 1457-1466, **1990**.
38. CREUTZ, C. and TAUBE, H. – Direct approach to measuring the franck-condon barrier to electron transfer between metal ions. *Journal of the American Chemical Society*, 91(14): 3988-3989, **1969**.
39. SCANDOLA, F.; BIGNOZZI, C.A.; CHIORBOLI, C., INDELLI, M.T.; RAMPI, M.A. - Intramolecular energy-transfer In Ru(II)-Ru(II) And Ru(II)-Cr(III)

- polynuclear complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 97: 299-312, **1990**.
40. CHANG, C.H.; TIEDE, D.; TANG, J.; SMITH, U.; NORRIS, J. and SCHIFFER, M.- Structure of Rhodopseudomonas-Sphaeroides R-26 reaction center -*FEBS Letters*, 205: (1) 82-86, **1986**.
41. ALLEN, J.P.; FEHER, G.; YEATES, T.O.; KOMIYA, H. and REES, D.C - Structure of the reaction center in *Rhodobacter Sphaeroides* R-26 - The Cofactors¹. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 84: (16) 5730-5734, **1987**.
42. DEISENHOFER, J. and MICHEL, H. - The photosynthetic reaction center from the purple bacterium *Rhodopseudomonas-Viridis*. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 28: (7) 829-847, **1989**.
43. HUBER, R. - A Structural basis of light energy and electron-transfer in biology. *Angewandte Chemie-International Edition in English*. 28: (7) 848-869, **1989**.
44. MCDERMOTT, G.; PRINCE, S.M.; FREER, A. A.; HAWTHORNTHWAITELAWLESS, A. M.; PAPIZ, M.Z.; COGDELL, R.J. and ISAACS, N.W. CRYSTAL-Structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature*, 374: (6522) 517-521, **1996**.
45. CUMMINS, D.; BOSCHLOO, G.; RYAN, M.; CORR, D.; RAO, S. N.; FITZMAURICE, D. – Ultrafast electrochromic windows based on redox-chromophore modified nanostructured semiconducting and conducting films. *Journal. Physical. Chemistry. B*. 104(48): 11449-11459, **2000**.
46. KALYANASUNDARAM K, GRATZEL M - Photovoltaic performance of injection solar cells and other applications of nanocrystalline oxide layers. *Proceedings of The Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences* 109 (6): 447-469 **1997**.
47. BONHOTE, P.; GOGNIAT, E.; GRATZEL. M. AND ASHRIT, P.V. - Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline TiO₂ and WO₃ thin films. *Thin Solid Films*. 350 (1-2): 269-275, **1999**.
48. CAMPUS, F.; BONHOTE, P.; GRATZEL M.; HEINEN, S. AND WALDER, L - Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO₂ thin-film electrodes. *Solar Energy Materials And Solar Cells*. 56 (3-4): 281-297, **1999**.

49. WASIELEWSKI, M.R. - Photoinduced electron-transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. *Chemical Reviews*. 92: (3) 435-461, **1992**.
50. GUST, D, MOORE, T.A. and MOORE, A.L. Molecular mimicry of photosynthetic energy and electron-transfer. *Accounts of Chemical Research* 26: (4) 198-205, **1993**.
51. LIDDELL, P.A.; KUCIAUSKAS, I.; MURPHY, J.P.; NASH, B.; NGUYEN, D.; MOORE, A.L.; MOORE, T.A. and GUST, D. - Photoinduced charge separation and charge recombination to a triplet state in a carotene-porphyrin-fullerene triad. *Journal of the American Chemical Society*. 119: (6) 1400-1405, **1997**.
52. HARRIMAN, A. and SAUVAGE, J.P. - Strategy for constructing photosynthetic models: Porphyrin-containing modules assembled around transition metals. *Chemical Society Reviews* 25: (1) 41-8, **1996**.
53. SLATE, C.A.; STRIPLIN, D.R.; MOSS, J. A.; CHEN, P.Y.; ERICKSON, B.W. and MEYER, T.J. Photochemical energy transduction in helical proline arrays. *Journal of the American Chemical Society*. 120: (19) 4885-4886, **1998**.
54. GILAT, S.L.; KAWAI, S.H. and LEHN, J.M. - Light-triggered electrical and optical switching devices. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (18): 1439-1442, **1993**.
55. CREDI, A.; BALZANI, V.; LANGFORD, S.J. and STODDART, J.F. - Logic operations at the molecular level. an xor gate based on a molecular machine. *Journal of the American Chemical Society*. 119: (11) 2679-268, **1997**.
56. HOPFIELD, J.J.; ONUCHIC, J.N. and BERATAN, D.N. - A molecular shift register based on electron-transfer. *Science*. 241: (4867) 817-820, **1988**.
57. De SILVA, A.P.; GUNARATNE, H.O.N.; GUNNLAUGSSON, T.; HUXLEY, A.J.M.; MCCOY, C.P.; RADEMACHER, J.T. and RICE, T.E. - Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chemical Reviews*. 97: (5) 1515-1566, **1997**.
58. MASILAMANI, D. and LUCAS, M.E. - Dinuclear ruthenium(II) bipyridine complexes having non-symmetric α, α' -diimine based neutral bridging ligand. *ACS Symp Ser*. 538: 162-182, 1993.

59. CZARNIK, A.W. - Chemical communication in water using fluorescent chemosensors. *According Chemical Reviews* 27: (10) 302-308, **1994**.
60. JAMES, T.D.; SANDANAYAKE, K.R.A.S. and SHINKAI, S. A glucose-selective molecular fluorescence sensor. *Angewandte Chemie-International Edition in English*. 33: (21) 2207-2209, **1994**.
61. ASHTON, P.R.; BALLARDINI, R.; BALZANI, V.; CONSTABLE, E.C.; CREDI, A.; KOCIAN, O.; LANGFORD, S.J.; PREECE, J.A.; PRODI, L.; SCHOFIELD, E.R.; SPENCER, N.; STODDART, J.F. and WENGER, S. - Ru-II polypyridine complexes covalently linked to electron acceptors as wires for light-driven pseudorotaxane-type molecular machines. *Chemistry-A European Journal* 4 (12): 2413-2422, **1998**.
62. BALZANI, V.; GOMEZ-LOPEZ, M. and STODDART, J.F. - Molecular Machines. *Accounts of Chemical Research*. 31: (7) 405-414, **1998**.
63. SAUVAGE, J.P. Transition metal-containing rotaxanes and catenanes in motion: Toward molecular machines and motors. *Accounts of Chemical Research*. 31 (10): 611-619, **1998**.
64. TOMA H. E. – Supramolecular Chemistry and Tecnology. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 72 (1): 5-25, **2000**.
65. STAFFILANI, M.; BELSER, P.; COLA, L.; HARTL, F. – Redox control of conformation and luminescence of a dinuclear ruthenium (II) complex with a bis-dipyridophenazine bridging ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2): 335-339, **2002**.
66. ROCHA, R.C.; TOMA, H. E. – Benzotriazolate-bridged ruthenium dinuclear and trinuclear complex. *Polyhedron* 21 (21): 2089-2098, **2002**.
67. SWAVEY, S. BREWER, K.J. – Visible light induced photocleavage of DNA by a mixed-metal supramolecular complex: $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$. *Inorganic Chemistry* 41 (24):6796-6198, **2002**.
68. SUN, W.F.; PATTON, T.H.; STULTZ, L.K. CLAUDE, J.P. – Resonant third-order nonlinearities of tetrakis(2,2'-dipyridyl)diruthenium Complex. *Optical Communications* 218, (1-3): 189-194, **2003**. WASGESTIAN, H. F. Photochemical chloride anation and aquation of hexammine chromium(III) in acid solution. *Journal of the physical Chemistry*. 76, 1947, **1972**.

69. BIGNOZZI, C. A.; INDELLI, M. T. and SCANDOLA, F. Photoinduced intramolecular energy transfer processes in polynuclear ruthenium(II) polypyridine complexes. Design of long chain cyanobridged polynuclear species featuring vectorial energy transfer. *Journal of the American Chemical Society*. 111:5192-**89**.
70. SCANDOLA, F.; BIGNOZZI, C. A.; CHIORBOLI, M.T. AND INDELLI, M. T. – Intramolecular energy transfer in Ru(II)-Ru(II) and Ru(II)-Cr(III) polynuclear complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 97, 299-312, **1990**.
71. DEISENHOFER, J; EPP, O.; MIKI, K.; HUBER, R. and MICHEL, H. “X-Ray structure-analysis of a membrane-protein complex - electron-density map at 3A resolution and a model of the chromophores of the photosynthetic reaction center from *Rhodospseudomonas-Viridis*”. *Journal. Molecular. Biology*. 180: 385-398, **1984**.
72. BOXER, S.G.; GOLDSTEIN, R.A.; LOCKART, D.J.; MIDDENDORF, T.R. and TAKKIFF, L. Excited-States, electron-transfer reactions, and intermediates in bacterial photosynthetic reaction centers. *Journal. Physical Chemistry US*. 93: 8280-8294, **1989**.
73. IHA, N. Y. M. - Supramolecular photochemistry and solar cells. *Anais. Academia. Brasileira. Ciências*. 72:(1), **2000**.
74. KRISHNAN, M. WHITE, J. R.; FOX, M. A. and BARD, A.J. selective determination of acenaphthylene by flow injection analysis with tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(ii) chemiluminescence detection. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 7002-7003, **1983**.
75. GRATZEL, M. - Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Prog. Photovolt*. 8: 171-185, **2000**.
76. DE PAOLI, M. A. AND LONGO, C. - Dye-sensitized solar cells: A successful combination of materials. *Journal Brazilian Chemical Society*, 14: 889-901, **2003**.
77. GRATZEL, M. – Dye sensitized solar cells. *Journal Photochemistry. Photobiology. C: Photochemistry Reviews*. 4: 145-153, **2003**.
78. POLO A. S., ITOKAZU M. K. AND IHA N. Y. M. – Metal complex sensitizers in dye sensitized solar cells. *Coordination. Chemical. Reviews*, 248: 1343-1361, **2004**.

79. KELLY, C. AND MEYER, G. J. – Excited state process at sensitized nanocrystalline thin film semiconductor interfaces. *Coordination. Chemical Reviews* 211: 295-315, **2001**.
80. NAZEERUDDIN, M.K.; LISKA, P.; MOSER J.; VLACHOPOULOS, N. AND GRÄTZEL M. - Conversion of light into electricity with trinuclear ruthenium complexes adsorbed on textured TiO₂ films. *Helv. Chim. Acta*, 73: 1788-1803, **1990**.
81. O'REGAN, B. AND GRÄTZEL, M. - A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 355: 737-740, 1991.
82. PARKINSON, B.A. AND SPITLER, M.T. - Recent advances in high quantum yield dye sensitization of semiconductor electrodes. *Electrochimica. Acta*, 37, 943-948, **1992**.
83. SMESTAD, G., BIGNOZZI, C. A., AND ARGAZZI, R. - Testing of dye-sensitized TiO₂ solar-cells. 1. experimental photocurrent output and conversion efficiencies *Solar. Energy Materials. Solar. Cells*, 32, 259, **1994**.
84. HAGFELDT A, LINDQUIST SE, GRÄTZEL M - Charge-carrier separation and charge-transport in nanocrystalline junctions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, 32, 245-257, **1994**.
85. TENNAKONE, K.; JAYAWEERA, P.V.V.; BANDARANAYAKE, P.K.M. - Dye-sensitized photoelectrochemical and solid-state solar cells: charge separation, transport and recombination mechanisms. *Journal Photochemistry Photobiology A-Chemistry*. 158 (2-3): 125-130, **2003**.
86. CASS, M.J.; QIU, F.L.; WALKER, A.B.; FISHER, L.M.; PETER, L.M. – Influence of grain morphology on electron transport in dye sensitized nanocrystalline solar cells. *Journal Physical Chemistry. B* 107 (1): 113-119, **2003**.
87. HAO, E.C.; ANDERSON, N.A.; ASBURY, J.B.; LIAN, T.Q. - Effect of trap states on interfacial electron transfer between molecular absorbates and semiconductor nanoparticles. *Journal. Physical. Chemistry. B*, 106 (39): 10191-10198, **2002**.
88. BARZYKIN, A.V.; TACHIYA, M. - Mechanism of charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline semiconductors: Random flight model. *Journal Physical Chemistry B*. 106 (17): 4356-4363, **2002**.

89. SOLBRAND, A.; LINDSTROM, H.; RENSMO, H.; HAGFELDT, A.; LINDQUIST, S. E.- Electron transport in the nanostructured TiO₂-electrolyte system studied with time-resolved photocurrents. *Journal Physical Chemistry B*, 101: 2514-2518, **1997**.
90. NUSBAUMER, H.; MOSER, J.E.; ZAKEERUDDIN, S.M.; NAZEERUDDIN, M.K.; GRATZEL M. - Co-II(⁺ complex rivals tri-iodide/iodide redox mediator in dye-sensitized photovoltaic cells. *Journal Physical Chemistry B* 105 (43): 10461-10464, **2001**.
91. KUSAMA, H.; KONISHI, Y.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. - Influence of alkylpyridine additives in electrolyte solution on the performance of dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials. Solar Cells*, 80 (2): 167-179, **2003**.
92. GERISCHE, H., MICHELBE, ME., REBENTRO, F., TRIBUTSC, H. - sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. *Electrochimica Acta* 13 (6): 1509-&, **1968**.
93. FAY, S. KROLL, U.,C.; BUCHER, E.; VALLAT-SAUVAIN, A. S. - Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-induced morphological changes. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 86, 385 –397, **2005**.
94. SILVA, R. F. and ZANIQUELLI, M.E.D. - Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route. *Thin Solid Films* 449 86 –93. **2004**.
95. REDDY, R.K.T.; REDDY, P.P.; DATTA, P.K. and MILES, R.W. - Formation of polycrystalline SnS layers by a two-step process. *Thin Solid Films* 403, 116 –119, **2002**
96. GLERIA, M. and MEMMING, R. - Charge-Transfer processes at large band-gap semiconductor electrodes - reactions at sic-electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 65 (1): 163-175, **1975**.
97. CLARK, W.D.K. and SUTIN, N - Spectral Sensitization of N-Type TiO₂ electrodes by polypyridineruthenium(II) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* 99 (14): 4676-4682, **1977**.
98. GARCIA, C.G.; POLO, A.S.; IHA, N.Y.M - Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in photoelectrochemical solar

- cells. *Journal Photochemistry Photobiology A-Chemistry*; 160 (1-2): 87-91, **2003**.
99. GARCIA, C.G.; DE LIMA, J.F., IHA, N.Y.M. - Energy conversion: from the ligand field photochemistry to solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* 196: 219-247, **2000**.
100. LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; NAZEERUDDIN, M.K.; COMTE, P.; GRATZEL, M. - Cis-diaquabis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-Ruthenium(II) sensitizes wide-gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible. *Journal of the American Chemical Society*. 110 (11): 3686-3687, **1988**.
101. ARGAZZI R., BIGNOZZI C.A., HEIMER T.A., MEYER G.J. - Remote interfacial electron transfer from supramolecular sensitizers. *Inorganic Chemistry*. 36 (1): 2-3, **1997**.
102. ARGAZZI R., BIGNOZZI C.A., HEIMER T.A., CASTELLANO F. N., MEYER G. J. - Enhanced Spectral Sensitivity from Ruthenium(II) Polypyridyl Based Photovoltaic Devices. *Inorganic Chemistry*. 33(25); 5741-5749, **1994**.
103. KALYANASUNDARAM K., GRÄTZEL M. - Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemical Reviews* 77,347-414, **1998**
104. LAGREF, J.J.; NAZEERUDDIN, M.K.; GRATZEL, M. - Molecular engineering on semiconductor surfaces: design, synthesis and application of new efficient amphiphilic ruthenium photo sensitizers for nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Synthetic Metals* 138 (1-2): 333-339, **2003**.
105. Yao, Q.H.; Huang, Y.Y. Song, L.Q.; Zhang, B.W.; Huang, C.H.; Wang, Z.S.; Li, F.Y.; Zhao, X.S. - Structure and photoelectrochemical properties of ruthenium(II) polypyridyl complexes as sensitizers for nanocrystalline TiO₂ electrodes. *Sol. Energy Mater Sol. Cells* 77 (3): 319-330, **2003**.
106. SANTOS, W. B.; BENTO, M. L.; PAVANIN, L. A.; Supramolecular System: Synthesis and properties of diad $[\{\text{trans}-(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})\text{Ru}(\text{II})\}_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)](\text{BF}_4)_4(\text{Cl})_3$. *X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*.; 65-66 **2000**.

107. GARCIA, C. G., NAKANO, A. K., KLEVERLAAN, C. J., IHA, N. Y. M.,
Electron injection versus charge recombination in photoelectrochemical
solar cells using Cis-[(DcbH₂)₂Ru(CNpy)(H₂O)]Cl₂ as a Nanocrystalline
TiO₂ Sensitizer. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*
151, 165–170, **2002**.
108. VOGEL, A.I. – Química Orgânica: Análise Orgânica Qualitativa. 3^a ed. Rio
de Janeiro. LTD. Vol 1, **1971**.
109. BENTO, M. L. and TFOUNI, F. – Spectra, reduction potentials and
coordinated pyrazine bases in ruthenium (II) complexes *trans*-
[Ru(NH₃)₄Lⁿ⁺¹]. *Inorganic Chemistry*. 27: 3410-3413, **1988**.
110. PAVANIN, L. A. GIESBRECHT, E. and TFOUNI, E. - Synthesis and
properties of the ruthenium (II) complexes *cis*-[Ru(NH₃)₄(isn)L^{L+2}]
spectra reduction potentials *Inorganic Chemistry* 24: 4444-4446, **1985**.
111. BOGGS, S.E.; CLARKE, R.E. and FORD, P.C. - Syntheses of *cis* – and
trans- tetraamminedichlororuthenium(III) Chloride. *Inorganica Chimica*.
Acta, 247: 129-130, **1996**
112. SANTOS W. B. - Síntese, caracterização, estudos químicos e
fotoquímicos de sistemas supramoleculares. Uberlândia, Programa de
Pós-Graduação em Química-IQ-UFU. *Dissertação de Mestrado*. **2001**.
113. TIZO D. T. Síntese e Caracterização de Monômeros de Rutênio (II) e
Crômio(III) e de Sistemas Supramoleculares de Ru(II)-Cr(III).
Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química-IQ-UFU.
Dissertação de Mestrado. **2001**.
114. ALLEN, A.D. and SENOFF, C.V. - Preparation and infrared spectra of
some ammine complexes of ruthenium (II) and (III). *Canadian Journal*
Chemistry 45: 1337, **1967**.
115. ALLEN, A.D.; BOTTOMLEY, F.; HARRIS, R.O.; REINSALAU, V.P. and
SENOFF, C.V. – Ruthenium complexes containing molecular nitrogen.
Journal of the American Chemical Society 82 (22): 5595-&, **1967**.
116. MARCHANT, J. A. - *Dissertation*, University of Califórnia, Santa Barbara,
1976.
117. ISIED, S.S.; TAUBE, H. – Rates of substitution in *cis* and *trans*
ruthenium(II) aquotetraammines. *Inorganic Chemistry* 15 (12): 3070-
3075, **1976**.

118. PAVANIN, L. A. – Projeto: Fotoquímica supramolecular: fotoindução eletrônica e transferência de energia em complexos metálicos polinucleares. *Relatório de Pós-Doutorado*. **1994**.
119. GARELLI, N.; VIERLING, P. – Synthesis of new amphiphilic perfluoroalkylated bipyridines. *Journal of Organic Chemistry* 57 (11): 3046-3051, **1992**.
120. KRAUSE R. A. – Synthesis of mixed complexes of ruthenium(II) with 2,2'-dipyridyl. *Inorganica Chimica Acta* 22: 209-213, **1977**.
121. RABEK, J. - *Exp. Meth. in Photochem. and Photophysics* 937-962, **1982**.
122. PAVANIN, L.A. - Estudo das cis-tetraaminas de Rutênio(II) com Ligantes Heterocíclicos Nitrogenados Aromáticos. São Paulo Programa de Pós-Graduação em Química. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, **1988**.
123. GRATZEL M. - Photoelectrochemical cells. *Nature* 414 (6861): 338-344 2001.
124. TFOUNI, E.; FORD, P.C. – Thermal and photo-chemical properties of some *trans*-disubstituted tetraammineruthenium(II) complexes of aromatic nitrogen-heterocycles, *trans*-Ru(NH₃)₄LLⁿ⁺. *Inorganic Chemistry* 19 (1): 72-76, **1980**.
125. SILVERSTEIN, R.M. – *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 5^a ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro. **1994**.
126. HARRIS, D.H. – *Espectrophotometry & Spectrofluorimetry: A practical*. Imprensa Oxford, IRL. **1987**.
127. POUCHERT, C.J. – *The Aldrich library of infrared spectra*. Milwaukee, library of congress. **1981**.
128. LIM, H. S.; BARCLAY, D. J. and ANSON, F. C. Photocatalytic activity of surface modified TiO₂/RuO₂/SiO₂ nanoparticles for azo-dye degradation. *Inorganic Chemistry* 11, 1460, **1972**.
129. MATSUBARA, T. and FORD, P.C.- TiO₂ films prepared by micro-plasma oxidation method for dye-sensitized solar cell. *Inorganic Chemistry* 15, 1107-1110, **1976**.
130. MALOUF, G.; FORD, P.C. – Photochemistry of ruthenium(II) ammine complexes, Ru(NH₃)₅(py-X)₂⁺ - variation of systemic parameters to

modify photochemical reactivities. *Journal of the American Chemical Society* 99 (22): 7213-7220, **1977**.

131. WINKLER, J.R.; NETZEL, T.L. CREUTZ, C. and SUTIN, N. TiO₂ films prepared by micro-plasma oxidation method for dye-sensitized solar cell. *Journal of the American Chemical Society*. 109: (x) 2381-&, **1987**.
132. BRADLEY, D. D. C.; GRELL, M. , GIEBELER, C.; JANIETZ, S.; INBASEKARAN, M. AND WOO, E. P. Electrochemical Determination Of The Ionization Potential And Electron Affinity Of Poly „ 9,9-Dioctylfluorene. *Applied Physics Letters* 73 (17): 2453-2455, **1998**.