

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

CLAYTON MALHEIROS DE SOUZA

**Complexos Heterobimetálicos de Metais de
Transição e Terras Raras como Candidatos
Promissores em Células Solares Sensibilizadas por
Corantes e OLEDs.**

**BELO HORIZONTE
2020**

UFMG/ICEx/DQ. 1418

T. 649

Clayton Malheiros de Souza

**Complexos Heterobimetálicos de Metais de Transição e
Terras Raras como Candidatos Promissores em
Células Solares Sensibilizadas por Corantes e OLEDs.**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências - Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Helena de Araujo

Coorientador: Prof. Dr. Claudio Luis Donnici

Belo Horizonte

2020

Ficha Catalográfica

S719c Souza, Clayton Malheiros de
2020 Complexos heterobimetálicos de metais de transição e
T terras raras como candidatos promissores em células
solares sensibilizadas por corantes e OLEDs.
[manuscrito] / Clayton Malheiros de Souza. 2020.
[xvii], 186 f. : il.

Orientadora: Maria Helena Araujo.
Coorientador: Claudio Luis Donnici.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Células solares - Teses. 3. Diodos emissores de luz - Teses. 4. Complexos metálicos de transição - Teses. 5. Terras raras - Teses. 6. Cristalografia de raio X - Teses. 7. Fluorescência - Teses. 8. Quelantes - Teses. 9. Fotoquímica - Teses. I. Araujo, Maria Helena, Orientadora. II. Donnici, Claudio Luis, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

"Complexos Heterobimetálicos de Metais de Transição e Terras Raras como candidatos promissores em células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) e OLEDs"

Clayton Malheiros de Souza

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG

Prof. Claudio Luis Donnici - Coorientador
UFMG

Prof. Hermi Felinto de Brito
USP

Prof. Márcio Perez de Araújo
UFPR

Prof. Gilson de Freitas Silva

UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima

UFMG

Belo Horizonte, 27 de outubro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Membro de comissão**, em 04/11/2020, às 15:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Membro de comissão**, em 04/11/2020, às 16:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudio Luis Donnici, Professor do Magistério Superior**, em 04/11/2020, às 17:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Márcio Peres de Araujo, Usuário Externo**, em 04/11/2020, às 17:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gilson de Freitas Silva, Membro de comissão**, em 04/11/2020, às 17:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hermi Felinto de Brito, Usuário Externo**, em 04/11/2020, às 21:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0346804** e o código CRC **44B5D8DF**.

Aos meus pais Osmar Marcelino de Souza e Dalila Malheiros, minhas irmãs Sônia, Dayla e Nathália, aos meus sobrinhos Karyna, Keyner, Keyla, Klaryssa, Arthur, Davi, Manuela, Pedro e Sara pelo amor, incentivo e dedicação durante toda a minha caminhada.

Ao meu companheiro Luciano de Petribu Faria por todo auxílio, incentivo e apoio incondicionais.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos professores Maria Helena de Araujo e Claudio Luis Donnici pela amizade, orientação e paciência.

Aos amigos do grupo Grutam pela imprescindível ajuda nesta caminhada experimental e pela amizade que tornou tudo mais prazeroso.

Aos demais colegas de trabalho do Laboratório de Química Sintética e Heterocíclica, pela ajuda prestada na composição deste trabalho.

Ao amigo Hélio Ribeiro pelo incentivo, apoio e ajuda incondicional, durante toda a minha jornada nesta instituição, sem o qual este momento em minha vida não seria concretizado.

Ao professor Adolfo Henrique de Moraes Silva, pelo auxílio e ensinamentos prestados na utilização dos espectrômetros de UV-vis e Fluorescência.

Aos professores Jarbas Magalhães, José Dias e técnicos do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR) pelo auxílio na aquisição e interpretação dos espectros.

A todos os ótimos professores com quem tive contato no departamento de Química da UFMG. A colaboração de todos foi essencial para o meu desenvolvimento acadêmico.

À Central Analítica e a todos os funcionários do departamento de Química da UFMG que possibilitam o bom funcionamento do DQ.

À Banca Examinadora por aceitar o convite.

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e PRPq-UFMG pela bolsa concedida e financiamento à pesquisa.

O que destrói o ser humano? Política sem princípios, prazer sem compromisso, riqueza sem trabalho, sabedoria sem caráter, negócios sem moral, ciência sem humanidade e oração sem caridade.

Mahatma Gandhi (1869 – 1948)

RESUMO

As características inerentes para compostos químicos que sejam candidatos promissores para novos materiais fluorescentes com aplicabilidade em “*Dye-Sensitized Solar Cells*” (DSSC) e “*Organic Light Emitting Diodes*” (OLED) são as propriedades foto-físicas e fotoeletrônicas relacionadas à excitação óptica e/ou elétrica. Este trabalho apresenta a investigação da complexação entre nove ligantes quelantes nitrogenados (2,2'-bipiridina e derivados dimetil-, dicarbóxi-, dicarboxí- e diamidonafetil-4,4'-funcionalizados; 1,10-fenantrolina e 5,6-diona análoga; 2,3,7,8-tetra-aminodibenzo [1,4]dioxina e derivado 4,5,9,12,21,24-hexaaza-10,23-dioxabenz-heptaceno com conjugação estendida) com Ru(II) e Ir(III) para a obtenção e caracterização de trinta e seis complexos metálicos: 31 monometálicos, 3 homo-bimetálicos (1, Ir-Ir e 2 Ru-Ru) e 2 hetero-bimetálicos; adicionalmente 1 complexo monometálico de Eu e 1 de La foram preparados, bem como 2 complexos hetero-bimetálicos entre Ru-La e Ru-Eu. Foram obtidos resultados foto-químicos promissores, tendo-se observado a solubilidade em diversos solventes, o que facilita o processo de deposição ou formação de filme dos agentes fluorescentes na construção dos dispositivos OLED e DSSC. Adicionalmente, foi constatada a intensificação das propriedades fotofísicas, devido à modificação estrutural dos ligantes, por meio da alternância entre grupos doadores e aceptores de densidade eletrônica, -NH₂, -CO₂H e -CO₂R (R= CH₂CH₃, CH₂CH₂OH). Observou-se o aumento do rendimento quântico de fluorescência (ϕ), comparando-se os complexos de Ru carboxílico [Ru(dcbpy)₂(fend)](PF₆)₂ **15** (ϕ = 0,19) (dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e fend = 1,10-fenantrolino-5,6-diona), com o complexo carboxílico [Ru(deeb)₂(fend)](PF₆)₂, **16** (ϕ = 0,02) (deeb = 4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina), bem como o aumento do coeficiente de absorvidade molar (ϵ , 10⁴ Lmol⁻¹cm⁻¹), comparando-se os complexos carboxílicos **15** (ϵ = 1,80) e [Ru(dcbpy)₂(fenox)](PF₆)₂, **18** (ϵ = 3,84), (fenox = benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*i*]dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina-13,14-diamina) devido ao aumento do sistema π estendido neste último. Além do mais, notou-se o aumento de ϕ e de ϵ comparando-se o complexo **16** (ϵ = 1,80 e ϕ = 0,02) com o bimetalico de conjugação estendida [Ru(deeb)₂(μ -fenazin)(deeb)₂Ru](PF₆)₄, **33** (ϵ = 4,91 e ϕ = 0,08), (fenazin = 4,5,9,12,21,24-Hexaaza-10,23-dioxabenz[*a,c,p,r*]heptaceno). O aumento do ϕ também foi observado quando se analisaram os resultados foto-químicos de [Ru(dcbpy)₂(CONH-2-Nft)](PF₆)₂, **8** (ϕ = 0,05) (CONH-2-Nft = N⁴,N^{4'}-di(naftaleno-2-il)-4,4'-dicarboxamida-2,2'-bipiridina), e [Ru(CONH-2-Nft)₃](PF₆)₂, **14** (ϕ = 0,16), respectivamente bis- e hexa-amidonafetil substituídos, ressaltando-se que a estrutura molecular de **8** foi identificada por cristalografia de raios-X. Finalmente, pode-se concluir que os complexos estudados mostram possível aplicabilidade em dispositivos OLED ou DSSC.

Palavras-chaves: Ligantes quelantes nitrogenados, complexos de Ru (II) e de Ir (III), fluorescência.

ABSTRACT

The intrinsic characteristics of good fluorophore to develop new materials to be used as Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) and Organic Light Emitting Diodes (OLED) are the photophysical and photoelectronic properties related to the optical and/or electric excitation. This work presents the investigation of the complexation reaction of nine nitrogen-chelating ligands (2,2'-bipyridine and the corresponding dimethyl-, dicarboxy-, dicarboethoxy- and diamionaphthyl- 4,4'-functionalized derivatives, 1,10-phenanthroline and the analogous 5,6-dione, 2,3,7,8-tetra-aminodibenzo[1,4]dioxin and its 4,5,9,12,21,24-hexaaza-10,23-dioxabenzheptacene derivative with extended π system) with transition metals such as Ru(II) and Ir(III). In total, thirty-six metallic complexes were synthesized and characterized: 31 monometallic, 3 homobimetallic (1 Ir-Ir and 2 Ru-Ru) and 2 heterobimetallic. Additionally, one monometallic complex with Eu and another one with La were prepared, as well two heterobimetallic complexes between Ru-La and Ru-Eu. Promising results were obtained, such as solubility in several solvents, which facilitates the process of deposition or formation of fluorophore film in the construction of DSSC and OLED devices. Besides, the intensification of photophysical properties was also observed, due to the structural modification of the ligands, through the alternation between donor groups and acceptors of electronic density, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$ and $-\text{CO}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). There was an increase in the quantum fluorescence yield (ϕ) when comparing the Ru carboxylic complex $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{fend})](\text{PF}_6)_2$ **15** ($\phi = 0.19$) (4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine and fend = 1,10-phenanthroline-5,6-dione) with the carboethoxylic analogue $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\text{fend})](\text{PF}_6)_2$, **16** ($\phi = 0.02$) (deeb = 4,4'-diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridine). An increase in the molar absorptivity coefficient (ϵ , $10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) was obtained comparing the carboxylic complexes **15** ($\epsilon = 1.80$) and complex $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{fenox})](\text{PF}_6)_2$, **18** ($\epsilon = 3.84$) (fenox = benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine-13,14-diamine), due to the increase in the extended π system in the latter. Furthermore, an increase in the value of the same parameters, ϕ and ϵ , was also observed when comparing monometallic Ru complex **16** ($\epsilon = 1.80$ and $\phi = 0.02$) with $[\text{Ru}(\text{deeb})_2(\mu\text{-fenazin})(\text{deeb})_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_4$, **33** ($\epsilon = 4.91$ and $\phi = 0.08$) (fenazin = 4,5,9,12,21,24-Hexaaza-10,23-dioxabenzheptacene), The increase in ϕ value was also noticed when the obtained photochemical results from the bis-naphthylamide complex $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{CONH-2-Nft})](\text{PF}_6)_2$ **8** ($\phi = 0.05$) (CONH-2-Nft = N4,N4'-di(naphthalene-2-yl)-4,4'-dicarboxamide-2,2'-bipyridine) were compared to those obtained from $[\text{Ru}(\text{CONH-2-Nft})_3](\text{PF}_6)_2$, **14** ($\phi = 0.16$). It is important to mention that the molecular structure of **8** was determined by X-ray crystallography. Finally, the obtained results showed that these complexes may be promising fluorophores on photoelectronic devices, such as DSSC and OLED.

Keywords: Nitrogen-chelating ligands, Ru (II) and Ir (III) complexes, fluorescence.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.1. Síntese do complexo [Ir(dfppy) ₂ (cbphen)] e dos complexos bimetálicos de Ir(III) e Eu(III). ¹¹⁰	23
Esquema 2.1. Preparação dos ligantes orgânicos que serão coordenados aos metais de transição /ou terras raras	25
Esquema 4.1. Síntese de N ⁴ ,N ^{4'} -di(naftaleno-2-il)-4,4-dicarboxamida-2,2'-bipiridina (1e) a partir de 1c	45
Esquema 4.2. Obtenção do complexo inédito [RuCl ₂ (1e) ₂] (5e)	48
Esquema 4.3. Obtenção de complexos [Ru(bipy) ₂ (L)](PF ₆) ₂ (L = 1c, 1d ou 1e), (6, 7, 8)	50
Esquema 4.4. Preparação dos complexos [Ru(1c) ₂ (1e)](PF ₆) ₂ (9) e [Ru(1d) ₂ (1e)](PF ₆) ₂ (10)	56
Esquema 4.5. Esquema da reação para obtenção de [Ru(1e) ₂ (1a) ou (1c) ou (1d)](PF ₆) ₂ .(11-13)	58
Esquema 4.6. Síntese do complexo tris-amidonaftil [Ru(1e) ₃](PF ₆) ₂ (14).....	61
Esquema 4.7. Preparação dos complexos [Ru(fend)(1c) ₂ (1d) ₂ ou(1e) ₂](PF ₆) ₂ (15, 16 e 17)	64
Esquema 4.8. Obtenção dos complexos [Ru(1c) ₂ ou (1d) ₂ (fenox)](PF ₆) ₂ (18 e 19).....	65
Esquema 4.9. Representação da reação de condensação com 2a para obter[Ru(1c) ₂ ou (1d) ₂ (fenazin)](PF ₆) ₂ (20 e 21)	68
Esquema 4.10. Síntese dos complexos [Ru(1c) ₂ (μ-fenazin)(1c) ₂ Ru](PF ₆) ₄ (32) e [Ru(1d) ₂ (μ-fenazin)(1d) ₂ Ru](PF ₆) ₄ (33)	70
Esquema 4.11. Preparação do complexo [Ir(ppy) ₂ (2a)](PF ₆) (26)	72
Esquema 4.12. Síntese dos complexos [Ru(1c) ₂ (μ-fenazin)(ppy) ₂ Ir](PF ₆) ₃ (35) e [Ru(1d) ₂ (μ-fenazin)(ppy) ₂ Ir](PF ₆) ₃ (36).	72
Esquema 4.13. Preparação do complexo inédito [Ir(ppy) ₂ (1e)](PF ₆) (25)	74
Esquema 4.14. Obtenção do complexo [Ir(ppy) ₂ (fenox)](PF ₆) (27)	76
Esquema 4.15. Síntese do complexo [Ir(ppy) ₂ (fenazin)](PF ₆) (28)	78
Esquema 4.16. Obtenção do complexo inédito [Ir(ppy) ₂ (μ-fenazin)(ppy) ₂ Ir](PF ₆) ₂ (34)	79
Esquema 4.17. Síntese do complexo [Ru(bipy) ₂ (μ- 1c)(2a) ₂ Cl ₂ La] (37).....	81
Esquema 4.18. Obtenção do complexo [Eu(fen) ₃ (fend)]Cl ₃ (31)	83
Esquema 4.19. Síntese do complexo [Ru(1c) ₂ (μ-fenazin)(2a) ₃ Eu] (38)	84
Esquema 4.20. Síntese do complexo [Ir(1d) ₃](PF ₆) ₃ (29b)	86
Esquema 4.21. Preparação do complexo [LaCl ₃ (1d) ₂] (30)	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Geração de energia elétrica mundial por fonte (%)	2
Figura 1.2. Esquema simplificado de uma célula fotovoltaica.....	3
Figura 1.3. Complexos arquetípicos de polipiridina-rutênio para DSSC. TBA = tetrabutilamônio	4
Figura 1.4. Aumento na demanda por tecnologia fotovoltaica de energia solar de 2007 a 2017	5
Figura 1.5. Dispositivos LED, esquema e ilustração.....	6
Figura 1.6. Telas OLED, de exibição e iluminação	7
Figura 1.7. Estrutura dos dispositivos OLED.....	8
Figura 1.8. Estrutura esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC) TiO ₂ (FTO – óxido de estanho dopado com flúor – F:SnO ₂)	9
Figura 1.9. Relação entre OLED e DSSC, e aplicações de complexos luminescentes	10
Figura 1.10. Estruturas de complexos de Ru(II) com destaque.....	11
Figura 1.11. Propriedades fotofísicas e eletroquímicas fundamentais: a) tópico 2, corante ideal deve apresentar ampla faixa de absorção; b) tópico 3, métodos de ancoragem do corante na superfície do semicondutor	12
Figura 1.12. Diagrama de Jablonski simplificado	13
Figura 1.13. Representação esquemática de algumas subunidades de complexos metálicos	14
Figura 1.14. Diferentes estruturas de complexos de Ru com 2,2'-bipiridina (bipy) e com derivados da 1,10-fenantrolina (fen)	15
Figura 1.15. Diferentes funções dos substituintes, e uma analogia ao efeito antena, um substituinte intensificando a absorção de luz pelo complexo de Ru(II)	16
Figura 1.16. Estruturas do ligante NPD-PC e do complexo RNPDA e comparação de energia entre os orbitais moleculares do sensibilizador, do TiO ₂ e do eletrólito	16
Figura 1.17. Complexos de Ir(III) apresentando emissão em cores variadas.....	17
Figura 1.18. Influência da estrutura do ligante no valor do comprimento de onda de emissão do fluoróforo (complexos de Ir candidatos a OLED).....	18
Figura 1.19. Espectro de emissão dos complexos heterobimetálicos: a) [Ru-Ir(CO) ₂ Cl], b) [Ru-Rh(CO) ₂ Cl], c) [Ru-Rh(COD)Cl], d) [Ru-Ir(COD)Cl]. Em CH ₃ CN, t = 23°C, 1,0 x 10 ⁻⁵ M	19
Figura 1.20. Espectro de emissão de complexos binucleares.....	20
Figura 1.21. Estrutura dos complexos Ru(II)-Ln(III) e espectro de emissão do cromóforo Ru(II) mediante adição do Er(tta) ₃ (tta = tenoiltrifluoroacetato) (0-2,0 x 10 ⁻⁵ M).....	21
Figura 1.22. Complexos de Ru(II) e Ln(III).....	21

Figura 1.23. a) Espectros de emissão dos complexos de Ru(II) e complexos heterobimetálicos de Ru(II)-Ln(III); b) Espectros de emissão inicialmente do complexo de Ru(II) com sucessivas adições do complexo de Nd(III).....	22
Figura 1.24. Fotografia das soluções dos complexos de Ir(III) e Eu(III) sob excitação de lâmpada UV de 365 nm.....	23
Figura 4.1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) da bis-amida-bipiridina 1e	46
Figura 4.2. Espectro na região do infravermelho (ATR) da bis-amida-bipiridina 1e	47
Figura 4.3. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo 5e	49
Figura 4.4. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo 5e	49
Figura 4.5. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo inédito 8	51
Figura 4.6. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo inédito 8	51
Figura 4.7. Representação Ortep do complexo com PF_6^- . Código de simetria i ($-x, y, \frac{1}{2} -z$).....	53
Figura 4.8. Célula unitária do cristal, visão ao longo do: a) eixo a , b) eixo b e c) eixo c ..	54
Figura 4.9. Ligação de hidrogênio do tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$, visão ao longo do eixo a	54
Figura 4.10. Ligação de hidrogênio do tipo $\text{CH}\cdots\text{F}$, visão ao longo do: a) eixo a ; b) eixo c	55
Figura 4.11. Estrutura esperada para 10 e o produto obtido de trans-esterificação 10a	57
Figura 4.12. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) de $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1a})](\text{PF}_6)_2$ (11) ..	59
Figura 4.13. Espectro na região do infravermelho (ATR) de $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1a})](\text{PF}_6)_2$ (11) ...	59
Figura 4.14. Estrutura esperada para 13 e o produto de trans-esterificação obtido 13a	61
Figura 4.15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo tris-amidonaftilbipy 14	62
Figura 4.16. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo tris-amidonaftilbipy 14	63
Figura 4.17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo 17	64
Figura 4.18. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo 17	65
Figura 4.19. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) do complexo de Ru(II) fenoxazínico 18	66
Figura 4.20. Espectro no infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) fenoxazínico 18 .	66
Figura 4.21. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo fenoxazínico 19 .	67
Figura 4.22. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo fenoxazínico 19	68
Figura 4.23. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo dioxafenazínico 21 .	69
Figura 4.24. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo 2	69
Figura 4.25. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) do complexo 33	71
Figura 4.26. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo bimetálico (33) .	71

Figura 4.27. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo Ru(II)-Ir(III) 35 ..73	35..73
Figura 4.28. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo Ru(II)-Ir(III) 35 ..74	35..74
Figura 4.29. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) do complexo de Ir(III) inédito 25	75
Figura 4.30. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) inédito 25	75
Figura 4.31. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo de Ir(III) 27 ..77	27..77
Figura 4.32. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) 2777	27.....77
Figura 4.33. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo de Ir(III) 28 ..78	28..78
Figura 4.34. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) 2879	28.....79
Figura 4.35. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo Ir(III)-Ir(III) 34 80	34 80
Figura 4.36. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo Ir(III)-Ir(III) 34 ..80	34..80
Figura 4.37. Espectro RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) do complexo heterobimetálico Ru-La 37	82
Figura 4.38. Espectro no infravermelho (ATR) do complexo heterobimetálico Ru-La 37	82
Figura 4.39. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Eu(III) 31	84
Figura 4.40. Espectro no infravermelho (ATR) do complexo heterobimetálico Ru-Eu 38	85
Figura 4.41. Espectros de absorção dos complexos 18 , 31 e 38 , em DMSO.....	86
Figura 4.42. Espectros de emissão dos complexos 18 , 31 e 38 , em DMSO	86
Figura 4.43. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ir(III) 29b	87
Figura 4.44. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ir(III) 29b	88
Figura 4.45. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ir(III) 29b	88
Figura 4.46. Espectro no infravermelho (pastilha de KBr) do complexo de Ir(III) 29b	89
Figura 4.47. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo $[\text{LaCl}_3(\mathbf{1d})_2]$ (30)	90
Figura 4.48. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo $[\text{LaCl}_3(\mathbf{1d})_2]$ (30) .	90
Figura 4.49. Espectros de absorção dos complexos luminescentes de Ru(II) com concentração $4,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em diversos solventes.....	93
Figura 4.50. Espectros de emissão dos complexos luminescentes de Ru(II) com concentração $4,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em diversos solventes.....	94
Figura 4.51. Curva analítica da absorvância em função da Concentração / μM para determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) dos complexos 11 e 14	95

Figura 4.52. Curvas analíticas para determinação do rendimento quântico de fluorescência (Φ) dos complexos 11 e 14	96
Figura 4.53. Curva analítica do padrão para determinação do rendimento quântico de fluorescência (Φ) dos complexos.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Dados de Espectroscopia de absorção e emissão dos complexos mono e bimetálicos de Ru, Ir e Rh	19
Tabela 1.2. Comprimento de onda máximo de absorção e emissão para os complexos de Ru(II) e Ln(III). ⁹³	22
Tabela 4.1. Dados cristalográficos do cristal do complexo 8	52
Tabela 4.2 Distâncias e ângulos de ligação da esfera de coordenação do íon Ru ²⁺ no composto.....	53
Tabela 4.3. Geometria da ligação de hidrogênio no composto 8	55
Tabela 4.4. Dados referentes à análise elementar (CHN) para os produtos 11 a 13^a	60
Tabela 4.5. Dados referentes à análise elementar (CHN) para o complexo 14	62
Tabela 4.6. Valores de máximos de absorção e emissão e deslocamento de Stokes para os complexos 18 , 31 e 38	85
Tabela 4.7. Dados referentes à análise elementar (CHN) para o complexo 14	92
.....	100
Tabela 4.8. Dados de fotofísica: valores de máximos de absorção e emissão e deslocamento de Stokes para os complexos luminescentes analisados	97
Tabela 4.9. Valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ , 10 ⁴ L mol ⁻¹ cm ⁻¹) e do rendimento quântico de fluorescência (Φ) para os complexos de Ru(II) 8 , 15 , 16 , 28 e o complexo bimetálico 32	98

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

λ_{max}^{abs}	Comprimento de Onda Máximo de Absorção
λ_{max}^{em}	Comprimento de Onda Máximo de Emissão
ϕ	Rendimento Quântico de Fluorescência
λ	Comprimento de Onda
δ	Deslocamento Químico
$\nu_{máx.}$	Frequência de Absorção Máxima
AcOH	Ácido Acético
AcONa	Acetato de Sódio
bipy	2,2'-Bipiridina
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
COD	Cicloocta-1,5-dieno
CONH-2-Nft	N ⁴ ,N ^{4'} -di(naftaleno-2-il)-4,4'-dicarboxamida-2,2'-bipiridina
d	Dupleto
danbpy	N ⁴ ,N ^{4'} -Di(Naftaleno-2-il)-4,4'-Dicarboxamida-2,2'-Bipiridina
dcbpy	4,4'-Dicarbonil-2,2'-Bipiridina
dd	Duplo Dupleto
deeb	4,4'-Dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina
DEPT	“ <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> ” (Aumento sem Distorção pela Transferência de Polarização)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido Deuterado
DSSC	“Dye-Sensitized Solar Cells” (Células Solares Sensibilizadas por Corante)
dteeb	1,1'-([2,2'-Bipiridina]-4,4'-diil)bis(3-hidroxiopropan-1-ona)
E.M.	Espectrometria de Massas
EI/HRMS	“Electrospray Ionization / High Resolution Mass Spectrometry” (espectrometria de massas de alta resolução / ionização por eletrospray)
EtOH	Etanol
fen	1,10-Fenantrolina

fenazin	4,5,9,12,21,24-Hexaaza-10,23-dioxabenzo[<i>a,c,p,r</i>]heptaceno
fend	1,10-Fenantolino-5,6-diona
fenox	benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3- <i>i</i>]dipirido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]fenazina-13,14-diamina
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
IV	Espectroscopia no Infravermelho
<i>J</i>	Constante de Acoplamento Luz)
m	Multiplete
MeOH	Metanol
MLCT	“ <i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i> ” (Transferência de Carga Metal-Ligante
NIR	“ <i>Near-Infrared</i> ” (Região do Infravermelho Próximo)
OLED	“ <i>Organic Light Emitting Diodes</i> ” (Diodos Orgânicos Emissores de
ppm	Parte por Milhão
ppy	2-Fenilpiridina
PVD	Deposição física em fase de vapor
q	Quarteto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Simpleto
t	Triplete
ta	Temperatura Ambiente
teeb	1-(4'-(3-Hidroxipropanoil)-[2,2'-bipiridina]-4-il)butan-1-ona
TF	Temperatura de Fusão
TG	Termogravimetria
TG/DTA	“Thermogravimetric analysis / Differential Thermal Analysis” (termogravimetria / análise térmica diferencial)
TG/DTG	“Thermogravimetric analysis / Differential Thermogravimetry” (termogravimetria / termogravimetria diferencial)
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Esquemas	vi
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xii
1. Introdução.....	1
1.1. Crise Mundial de Energia e Iluminação: a Contribuição da Química para a Solução deste Problema.....	1
1.2. Dispositivos Eletrônicos.....	8
1.3. Complexos luminescentes: corantes.....	11
1.4. Complexos de metais de transição com aplicações fotoeletrônicas	14
1.5. Complexos heterobimetálicos de metais de transição com terras raras.....	18
2. Objetivo.....	25
2.1. Objetivo geral	25
2.2. Objetivos específicos	25
3. Parte experimental.....	27
3.1. Materiais e métodos.....	27
3.2. Preparação dos ligantes bipyridínicos e heteroacenos descritos na literatura ..	28
3.2.1. Preparação de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (1c) ¹¹³	28
3.2.2. Preparação de 4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina (1d) ¹¹⁴	28
3.2.3. Preparação de 1,10-fenantrolino-5,6-diona (2a) ¹¹⁷	28
3.2.4. Preparação de 2,3,7,8-tetranitrodibenzo[1,4]dioxina (3a) ¹¹⁵	29
3.2.5. Preparação de Tetrahydrocloro de 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina (3b) ¹¹⁶	29
3.2.6. Preparação de 4,5,9,12,21,24-Hexaaza-10,23-dioxabenz[a,c,p,r]heptaceno (4) ^{118, 119}	29
3.3. Preparação dos complexos de Ru(II) e Ir(III) descritos na literatura.....	30
3.3.1. [Ru(μ-Cl) ₂ (COD)] _n - di-μ-cloro-(η ⁴ -cicloocta-1,5-dieno)rutênio(II).....	30
3.3.2. [Ir(μ-Cl)(COD)] ₂ - di-μ-cloro-(η ⁴ -cicloocta-1,5-dieno)diirídio(I).....	30
3.3.3. Preparação dos complexos [RuCl ₂ (L) ₂] L = (1a, R=H), (1c, R=CO ₂ H), (1d, R=CO ₂ Et).....	30

3.3.4. Preparação dos complexos [Ru(1a) ₂ (1c)](PF ₆) ₂ (6) e [Ru(1a) ₂ (1d)](PF ₆) ₂ (7)	31
3.3.5. Preparação dos complexos [Ru(1c) ₂ (2a)](PF ₆) ₂ (15) e [Ru(1d) ₂ (2a)](PF ₆) ₂ (16).....	32
3.3.6. Preparação do complexo [Ir(μ-Cl)(2-fenilpiridina) ₂] ₂ (22) ¹²⁴	32
3.3.7. Preparação dos complexos [Ir(1c)(2-fenilpiridina) ₂] (23) e [Ir(1d)(2-fenilpiridina) ₂] (24) ¹²⁴⁻¹²⁶	33
3.3.8. Preparação do complexo [Ir(2a)(2-fenilpiridina) ₂] (26).....	33
3.4. Obtenção de ligantes e complexos inéditos na literatura	34
3.4.1. Preparação de <i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ^{4'} -di(naftaleno-2-il)-4,4'-dicarboxamida-2,2'-bipiridina (1e)	34
3.4.2. Preparação do complexo [RuCl ₂ (1e) ₂] (5e).....	34
3.4.3. Preparação dos complexos [RuL ₂ (1e)](PF ₆) ₂ L = (1a), (1c) ou (1d)	35
3.4.4. Preparação dos complexos [Ru(1e) ₂ (L)](PF ₆) ₂ (L = (1a), (1c) e (1d))	35
3.4.5. Preparação do complexo [Ru(1e) ₃](PF ₆) ₂ (14)	36
3.4.6. Preparação do complexo [Ru(1e) ₂ (2a)](PF ₆) ₂ (17)	36
3.4.7. Preparação dos complexos [RuL ₂ (fenox)](PF ₆) ₂ L = 1c (18), 1d (19)	37
3.4.8. Preparação dos complexos [RuL ₂ (4)](PF ₆) ₂ ; L = 1c (20), 1d (21).....	37
3.4.9. Preparação do complexo [Ir(ppy) ₂ (1e)](PF ₆) (25)	38
3.4.10. Preparação do complexo [Ir(ppy) ₂ (3b)](PF ₆) (27)	38
3.4.11. Preparação do complexo [Ir(ppy) ₂ (4)](PF ₆) (28)	39
3.4.12. Preparação do complexo [Ir(1d) ₃](PF ₆) (29)	39
3.4.13. Preparação do complexo [LaCl ₃ (1d) ₂] (30)	40
3.4.14. Preparação do complexo [Eu(2) ₃ (2a)]Cl ₃ (31)	40
3.5. Obtenção de Complexos Dinucleados Homo e Heterobimetálicos	41
3.5.1. Preparação dos complexos [RuL ₂ (μ-4)L ₂ Ru](PF ₆) ₄ ; L = 1c (32), 1d (33)	41
3.5.2. Preparação do complexo [Ir(2-fenilpiridina) ₂ (μ-4)(2-fenilpiridina) ₂ Ir] (34)	41
3.5.3. Preparação dos complexos [Ru(L) ₂ (μ-4)(2-fenilpiridina) ₂ Ir](PF ₆) ₃ L = 1c (35), 1d (36)	42
3.5.4. Preparação do complexo [Ru(1a) ₂ (μ-1c)La(Cl) ₂ (2a) ₂] (37)	42
3.5.5. Preparação do complexo [Ru(1c) ₂ (μ-4)Eu(2) ₃] (38)	43
3.6. Procedimentos para obtenção das medidas fotofísicas	43
3.6.1. Solvatocromismo	43
3.6.2. Obtenção dos coeficientes de absorção	43
3.6.3. Rendimento quântico de fluorescência	44

4. Resultados e discussão	45
4.1. Preparação e caracterização dos ligantes bipyridínicos (1c-1e), fenantrolínicos (2b) e heteroacenos (3a, 3b)	45
4.2 Preparação e caracterização dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$, (L = 1a, 1c, 1d ou 1e), (5a), (5c), (5d), (5e) e dos complexos tris-bipyridínicos mistos de Ru(II) $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ (L = 1c, 1d ou 1e), (6, 7, 8)	47
4.2.1. Preparação de $[\text{RuCl}_2(1a, 1c, 1d \text{ ou } 1e)](\text{PF}_6)_2$ (5a), (5c), (5d), (5e) intermediários	47
4.2.2. Obtenção e caracterização de complexos mistos de Ru(II) $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ (L = 1c, 1d ou 1e), (6, 7, 8)	50
4.2.3. Preparação e caracterização de complexos mistos de Ru(II) bis-car(et)óxibipy-mono-amidonaftilbipy $[\text{Ru}(1c)_2 \text{ ou } (1d)_2(1e)](\text{PF}_6)_2$ (9, 10).....	56
4.2.4. Síntese e caracterização dos complexos inéditos de Ru(II) mistos bis-amidonaftilbipyridina $[\text{Ru}(1e)_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ (L = 1a, 1c, 1d) (11-13) e tris-amidonaftilbipyridina $[\text{Ru}(1e)_3](\text{PF}_6)_2$ (14)	57
4.3. Preparação e caracterização de novos complexos mono-fenantro linodiona-bisbipyridínicos-4,4'-disubstituídos $[\text{Ru}(\text{fendo})((1c)_2 \text{ ou } (1d)_2 \text{ ou } (1e)_2)](\text{PF}_6)_2$ (15, 16, 17)	63
4.4. Síntese e caracterização de complexos bimetálicos de Ru(II) inéditos	70
4.4.1. Síntese e caracterização de complexos homobimetálicos de Ru(II)	70
4.4.2. Síntese e caracterização de complexos heterobimetálicos Ru(II)-Ir(III) inéditos	72
4.5. Preparação e caracterização de complexos carb(et)oxílico-bipyridínicos mistos de Ir(III) $[\text{Ir}(\text{bipy})_2(1c) \text{ ou } (1d)](\text{PF}_6)_2$ (28 e 29) e do complexo inédito $[\text{Ir}(\text{bipy})_2(1e)](\text{PF}_6)_2$ com dicarboxiamida bipy (30)	74
4.6 Síntese e caracterização de complexo de Ir(III) precursor para obtenção de complexo de Ir(III) e de complexo bimetálico inédito Ir(III)-Ir(III) com formação de ligantes de alta conjugação	76
4.7. Preparação e caracterização de complexos heterobimetálicos inéditos com metais do bloco <i>d-f</i>	81
4.7.1. Complexo $\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mu-1c)(\text{fend})_2\text{Cl}_2\text{La}$ (37)	81
4.7.2. Complexo $[\text{Ru}(1c)_2(\mu\text{-fenazin},4)(2)_3\text{Eu}]$ (38) e $[\text{Eu}(2)_3(2a)]\text{Cl}_3$ (31)	83
4.8. Síntese e caracterização de complexos inéditos extras	86
4.9. Solvatocromismo e rendimento quântico	91
5. Conclusão	100
6. Perspectivas futuras.....	102
7. Referências	104

7. Referências

- 1 – Morais, W.G.; Lima, G.; Gomes, W.J.A.S.; Huguenin, F.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2018**, 29, 5, 934-947.
- 2 - Ahmed, U.; Mahdi Alizadeh, M.; Rahim, N.A.; Shahabuddin, S.; Ahmed, M.S.; Pandey, A.K.; *Sol. Energy*, **2018**, 174, 1097-1125.
- 3 – Gallo, A.B.; J.R. Simões-Moreira, J.R.; Costa, H.K.M.; Santos, M.M.; Moutinho dos Santos, E.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2018**, 65, 800-822.
- 4 – Schultz, E. L.; de Souza, D.T.; Damaso, M.C.T.; *Chem. Biol. Technol. Agric*, **2014**, 7, 1-9.
- 5 - International Energy Outlook 2010, Energy Information Administration, **2010**. Disponível em: <http://www.eia.gov/oiaf/ieo/index.html>.
- 6 –Hoffert, M.I.; Caldeira, K.; Jain, A.K.; Haites, E.F.; Harvey, L.D.D.; Potter, S.D.; Schlesinger, M.E.; Schneider, S.H.; Watts, R.G.; Wigley, T.M.L.; Wuebbles, D.J.; *Nature*, **1998**, 395, 881.
- 7 – Yin, J.-F.; Velayudhama, M.; Bhattacharyaa, D.; Linb, H.-C.; Lua, K.-L.; *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 3008–3035.
- 8 – Polo, A.S.; Itokazu, M.K.; Iha, N.Y.M.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1343–1361.
- 9 – Iha, N.M.; Garcia, C.G.; Bignozzi, C.A.; Nalwa, H.S.; (Ed.), *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, vol 1, American Scientific Publishers, Los Angeles, **2003**, p. 49.
- 10 – Rees, T. W.; Baranoff, E.; *Polyhedron*, **2014**, 82, 37–49.
- 11 –Vougioukalakis, G.C.; Philippopoulos, A.I.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P.; *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 2602-2621.
- 12 – Blankenship, R.E.; (Ed.), *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Blackwell Science, Oxford, **2002**.
- 13 – Eisenberg, R.; Nocera, D.G.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6799-6801.
- 14 – European Commissioner for Energy; “Energy roadmap 2050”, **2012**, Disponível em:https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/2012_energy_roadmap_2050_en_0.pdf
- 15 – B. Bozic-Weber, B.; Constable, E.C.; Catherine E. Housecroft, C.E.; *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 3089–3106.
- 16 – O’Regan, B.; Grätzel, M.; *Nature*, **1991**, 353, 737-740.
- 17 – Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49-68.
- 18 – Grätzel, M.; *Nature*, **2001**, 414, 338-344.
- 19 – Gonçalves, L.M.; de Zea Bermudez, V.; Ribeiro, H.A.; Mendes, A.M.; *Energy Environ. Sci.*, **2008**, 1, 655-667.
- 20 – Nazeeruddin, M. K.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1161-1164.

- 21 – Nazeeruddin, M.K.; Zakeeruddin, S.M.; Lagref, J.J.; Liska, P.; Comte, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Schenk, K.; Grätzel, M.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1317-1328.
- 22 – Grätzel, M.; *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1788-1798.
- 23 – Nazeeruddin, M.K.; Baranoff, E.; Graetzel, M.; *Sol. Energ.*, **2011**, 85, 1172-1178.
- 24 – Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 347.
- 25 – Ivamoto, G.; *Soltício Energia Blog*; Campina, SP; 17 ago. **2017**. Disponível em: <https://www.solsticioenergia.com/2017/08/17/como-funciona-celula-fotovoltaica/>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- 26 - Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595.
- 27 – Nazeeruddin, M.K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Gratzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16835-16847.
- 28 – Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; E. Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382-6390.
- 29 – Nazeeruddin, M.K.; Zakeeruddin, S.M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos N.; Shklover, V.; Fischer, C.H.; Gratzel, M.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6298-6305.
- 30 – Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V.; *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 117.
- 31 – Nazeeruddin, M.K.; Pechy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S.M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G.B.; Bignozzi, C.A.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1613.
- 32 – Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M.D.; *Nat. Photonics*, **2012**, 6, 3, 162-169.
- 33 – Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 269-277.
- 34 – Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2017, **2017**, págs. 36 e 37. <http://www.epe.gov.br>.
- 35 - El-Moniem, M.S.A.; Azazi, H.Z.; Mahmoud, S.A.; *Alex. Eng. J.*, (**2014**) 53, 69–79.
- 36 - Qiao, J.; Zhao, J.; Liu, Q.; Xia, Z.; *J. Rare Earth.*, **2019**, 37, 565-572.
- 37 – Gayral, B.; *C. R. Physique*, **2017**, 18, 453–461.
- 38 - Velichko, V.K.; Nessemon, K.D.; Belyaev, V.V.; Mikhaleva, E.S.; Belyaev, A.A.; Besprozvanniy, E.D.; Muzalevsky, I.V.; Morozova, O.A.; Yatsenko, A.N.; Gorbunov, A.A.; Zhachkin, V.A.; *Procedia Comput. Sci.*, **2019**, 150, 586–590.
- 39 - Bourass, M.; Alamy, A.E.; Bouachrine, M.; *C. R. Chim.*, **2019**, 22, 373-385.
- 40 - Xu, T.; Zhou, J.-G.; Fung, M.-K.; Meng, H.; *Org. Electron.*, **2018**, 63, 369–375.
- 41 - Jou, J.-H.; Kumar, S.; Agrawal, A.; Li, T.-H.; Sahoo, S.; *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 2974—3002.

- 42 – Felipe, C.; *Mundo Conectado*; mundoconectado.com.br; 29 jun. **2018**. Disponível em: <https://mundoconectado.com.br/noticias/v/6096/producao-de-tela-oled-dobavel-da-samsung-deve-ser-iniciada-em-breve/pagina/11>. Acessado em: 20 mar. 2020.
- 43 – Cinex Blog; *Iluminação OLED em passos promissores*; 29 nov. **2011**. Disponível em: <http://www.grupocinex.com.br/blog/iluminacao-oled-em-passos-promissores/>. Acessado em: 20 mar. 2020.
- 44 - Chen, W.-C.; Lee, C.-S.; Tong, Q.-X.; *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 10957—10963.
- 45 - Sharma, C.P.; Gupta, N.M.; Singh, J.; Yadav, R.A.K.; Dubey, D.K.; Rawat, K.S.; Jha, A.K.; Jou, J.-H.; Goel, A.; *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 7674–7684.
- 46 - Tagare, J.; Vaidyanathan, S.; *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 10138—10173.
- 47 - Im, Y.; Kim, M.; Cho, Y.J.; Seo, J.-A.; Yook, K.S.; Lee, J.Y.; *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 1946–1963.
- 48 - Zou, Y.; Gong, S.; Xie, G.; Yang, C.; *Adv. Optical Mater.*, **2018**, 6, 1800568, 1-25.
- 49 - a) Goldemberg, J.; Lucon, O.; *Estud. Av. [online]*, **2007**, 21 (59), 7–20. b) Service, R. F.; *Science*, **2005**, 309, 548. c) Potocnik, J.; *Science*, **2007**, 315, 810.
- 50 - Annual energy Outlook, **2015**, U.S. Energy Information Administration, Washington DC, EUA.
- 51 - a) Gong, X.; Moses, D.; Heeger, A. J.; In *Organic Light-Emitting Devices: Synthesis, Properties, and Applications*, Mullen, K., Scherf, U., eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**, chap. 4. b) Marteleto, D. C. Avaliação do diodo emissor de luz (LED) para iluminação de interiores. Rio de Janeiro, **2011**. 96p. Monografia – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 52 - Pereira, I.A.; Nogueira, V.C.; da Silva, M.O.; Hamanaka, M.H.M.O.; Peressinotto, V.S.T.; Zuben, E.F.Z.A.V.; Santos, T.E.A.; *Quim. Nova*, **2014**, 37, 1, 134-137.
- 53 - Bisquert, J.; Vikhrenko, V.S.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 2313-2322.
- 54 - Minaev, B.; Li, X.; Ning, Z.; Tian, H.; Agren, H.; Organic Light Emitting Diode – Material, Process and Devices, Cap. 3, Seung Hwan Ko, InTech, Rijeka, **2011**.
- 55 - Baldo, M.A.; O’Brien, D.F.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **1999**, 60, 14422-14428.
- 56 - Diacon, A.; Polymers functionalized with chromophores for applications in photovoltaics photonics and medicine. Paris, **2011**, 209 p. Tese, Université d’Angers, France.
- 57 - Bessho, T.; Yoneda, E.; Yum, J.-H.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Imai, H.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 5930–5934.
- 58 - Al-Alwani, M.A.M.; Mohamad, A.B.; Ludin, N.A.; Kadhum, A.A.H.; Sopian, K.; *Renew. Sus. Energ. Rev.*, **2016**, 65, 183–213.
- 59 - Argazzi, R.; Iha, N.Y.M.; Zabri, H.; Odobel, F.; Bignozzi, C.A.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1299-1316.

- 60 - Hamann, T.W.; Jensen, R.A.; Martinson, A.B.F.; van Ryswyk, H.; Hupp, J.T.; *Energy Environ. Sci.*, **2008**, 1, 66.
- 61 - Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. PhotoVoltaics* 85-94. **2009**, 17, 85–94.
- 62 - Freys, J.C.; Gardner, J.M.; D’Amario, L.; Brown, A.M.; Hammarström, L.; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13105.
- 63 - Nazeeruddin, M.K.; Bessho, T.; Cevey, L.; Ito, S.; Klein, C.; Angelis, F.D.; Fantacci, S.; Comte, P.; Liska, P.; Imai, H.; Grätzel, M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, 185, 331.
- 64 - Yum, J.H.; Jung, I.; Baik, C.; Ko, J.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M.; *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 100.
- 65 - Jang, S.R.; Lee, C.; Choi, H.; *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 23, 5604–5608.
- 66 - K. J. Jiang, K.J.; N. Masaki, N.; J. B. Xia, J.B.; S. Noda, S.; and S. Yanagida, S.; *Chem. Commun.*, **2006**, 23, 2460–2462.
- 67 - Adeloye, A.O.; Ajibade, P.A.; *Molecules*, **2014**, 19, 12421-12460.
- 68 - Qin, Y.; Peng, Q.; *Int. J. Photoenergy*, **2012**, 291579, 1-21.
- 69 - Hankache, J.; Wenger, O.S.; *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 10145-10147.
- 70 - Ezhilarasu, T.; Sathiyseelan, A.; Kalaichelvan, P.T.; Balasubramanian, S.; *J. Mol. Struct.*, **2017**, 1134, 265-277.
- 71 - Zadvornyy, O.A.; Lucon, J.E.; Gerlach, R.; Zorin, N.A.; Douglas, T.; Elgren, T.E.; Peters, J.W.; *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, 106, 151-155.
- 72 - Abdellah, I.M.; Koraiem, A.I.; El-Shafei, A.; *Sol. Energy*, **2019**, 177, 642–651.
- 73 - Sizova, O.V.; Ivanova, N.V.; Ershov, A.Y.; Shashko, A.D.; *Russ. J. Gen. Chem.*, **2003**, 73, 12, 1846-1856.
- 74 - Su, R.; Ashraf, S.; El-Shafei, A.; *Sol. Energy*, **2019**, 177, 724–736.
- 75 - a) Nazeeruddin, M.K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, M.; Humpbry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G.B.; Bignozzi, C.A.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8, 1613–1624. b) Karthikeyan, C.S.; Wietasch, H.; Thelakkat, M.; *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1091–1095.
- 76 - Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S.S.; *Nanoscale Res. Lett.*, **2018**, 13, 381, 1-46.
- 77 - Pashaei, B.; Shahroosvand, H.; Abbasi, P.; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 94814–94848.
- 78 – Krishna, N.V.; Krishna, J.V.S.; Mrinalini, M.; Prasanthkumar, S.; Giribabu, L.; *Chem. Sus. Chem.*, **2017**, 10, 4668-4689.
- 79 – Pazini, A.; Maqueira, L.; Avila, H.C.; Valente, F.M.; Aderne, R.E.; Back, D.; Aucélio, R.Q.; Cremona, M.; Limberger, J.; *Tetrahedron Letters*, **2018**, 59, 2994–2999.
- 80 - Zhang, L.; Yan, Z.-P.; Tu, Z.-L.; Wu, Z.-G.; Zheng, Y.-X.; *J. Mater. Chem. C.*, **2019**, 7, 11606-11611.
- 81 - Li, X.; Minaev, B.; Ågren, H.; Tian, H.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2517–2524.

- 82 - Martins, V.; Ronconi, C. M.; *Rev. Virtual Quim.*, **2017**, 9, 3, 1318-1341.
- 83 - a) Lehn, J.M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89–112. b) Cram, C.J.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1009–1020. c) Pedersen, C.J.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1021–1027.
- 84 - a) Schubert, U.S. and Eschbaumer, C.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2893-2926. b) Holfmeier, H. and Schubert, U.S.; *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 373–399. c) Eisenbach, C.D. and Schubert, U.S.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 7372–7374. d) Glasson, C.R.K.; Lindoy, L.F.; Meehan, G.V.; *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 940–963.
- 85 - Happ, B.; Winter, A.; Hager, M.D.; Schubert, U.S.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 2222-2255.
- 86 - a) Juris, A.; Balzani, V.; Barigellsti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A.; *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85-277. b) Kalyanasundaram, K.; *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 159-244. c) Rabeck, J.F.; *Prog. Polym. Sci.*, **1988**, 13, 83-188.
- 87 - a) Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 59-83. b) Heller, A. and Feldman, B.; *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2482-2505. c) Marin, V.; Holder, E.; Hoogenboom, R.; Schubert, U.S.; *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 618-635. d) Chan, W.K.; Hui, C.S.; Man, K.Y.K.; Cheng, K.W.; Wong, H.L.; Zhu, N.; Djurisic, A.B.; *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1351-1359.
- 88 - a) Zhu, Y.; Fei, T.; Ma, Y.; *ChemPlusChem*, **2016**, 81, 73-79. b) Dreyse, P.; Loeb, B.; Soto-Arriaza, M.; Tordera, D.; Ortí, E.; Serrano-Pérez, J.J.; Bolink, H.J.; *Dalton Trans.* **2013**, 42, 15502–15513.
- 89 - a) Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382. b) Bignozzi, C.A.; Argazzi R.; Kleverlaan, C.; *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 87. c) Geary, E.A.M.; Yellowlees, L.J.; Jack, L.A.; Oswald, I.D.H.; Parsons, S.; Hirata, N.; Durrant, J.R.; Robertson, N.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 242.
- 90 - a) Rubinstein, I.; Bard, A.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 512. b) Shahroosvand, H.; Abbasi, P.; Mohajerani, E.; Janghour, M.; *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 9202-9215. c) Kanoufi, F.; Bard, A.J.; *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 10469.
- 91 - Pashaei, B.; Shahroosvand, H.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M.K.; *Chem. Rev.* **2016**, 116, 9485-9564.
- 92 - a) Donnici, C.L.; Oliveira, M.F.; Temba, E.S.C.; de Castro, M.C.R.; *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 4, 668-675, 2002 b) Kaes, C.; Kats, A.; Hossein, M.W.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100(10):3553-3590. c) Teply, F.; *Chem. Photocatal.*, **2013**, 111-113 d) Adeloye, A.O.; Ajibade, P.A.; *Molecules*, **2014**, 19, 12421-12460.
- 93 – Kamalesu, S.; Babu, A.A.; Swarnalatha, K.; *Inorg. Chem. Commun.*, **2019**, 104, 88–92.
- 94 - Martin, B.; Waind, G. M.; *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4284–4288.

- 95 - a) Flynn, C. M. Jr.; Demas, J. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1959–1960. b) Demas, N.; Harris, E. W.; Flynn, C. M. Jr.; Diemente, D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3838–3839.
- 96 - Li, Z.; Cui, P.;daram Wang, C.; Kilina, S.; Sun J., W.; *Phys. Chem. C.*, **2014**, 118, 28764–28775.
- 97 – a) Tsai, H-R.; Lu, K-Y.; Lai, S-H.; Fan, C-H.; Cheng, C-H.; Chen, I-C.; *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 17163-17174. b) Han, F-Q.; Han, C-M.; Xu, H.; *Chin. Chem. Lett.*, **2016**, 27, 1193-1200.
- 98 – Reddy, M.L.P.; Bejoymohandas, K.S.; *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, **2016**, 29, 29-47.
- 99 - Kumar, S.; Hisamatsu, Y.; Tamaki, Y.; Ishitani, O.; Aoki, S.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 3829–3843.
- 100 - a) Welter, S.; Salluce, N.; Belser, P.; Groeneveld, M.; De Cola, L.; *Coor. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1360. b) Toma, H.E.; Araki, K.; *Coor. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 307. c) Barigelletti, F.; Flamigni, L.; *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 1-12. d) Serroni, S.; Juris, A.; Campagna, S.; Venturi, M.; Denti, G.; Balzani, V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,116, 9086-9091.
- 101 - Fealy, R.J.; Goldsmith, J.I.; Abstracts of Papers, 244th ACS National Meeting & Exposition, Philadelphia, PA, United States, **2012**, 19-23.
- 102 - a) Coronado, E.; Gavina, P.; Tatay, S.; Groarke, R.; Vos, J.G.; *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 6897. b) Ardo, S.; Meyer, G.J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 115. c) Park, H-J.; Chung, Y.K.; *Inorg. Chem. Acta*, **2012**, 391, 105-113. d) Mertens, R.; The OLED Handbook: A Guide to OLED Technology, Industry & Market. OLED-Info, **2014** .
- 103 - Damas, A.; Ventura, B.; Moussa, J.; Esposti, A.D.; Amouri, H.; *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1739-1750.
- 104 - Jiang, W.; Hong, C.; Wei, H.; Wu, Z.; Bian, Z.; Huang, C.; *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 459, 124-130.
- 105 - Fang-Fang, C.; Chen, Z-Q.; Bian, Z-Q, Huang, C-H.; *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 991-1010
- 106 - a) Singaravadivel, S.; Velayudham, M.; Babu, E.; Mareeswaran, P.M.; Lu, K-L.; Rajagopal, S.; *J. Fluoresc.*, **2013**, 23, 1167–1172. b) Singaradiel, S.; Babu, E.; Velayudham, M.; Lu, K-L.; Rajagopal, S.; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 738, 49-54.
- 107 - Zhang, L-Y.; Li, K.; Pan, M.; Fan, Y-N.; Wang, H-P.; Su, C-Y.; *New J. Chem.*, **2016**, 40, 5379-5386.

108 - a) dos Santos, C.M.G.; Harte, A.J.; Quinn, S.J.; Gunnlaugsson, T.; *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2512-2527. b) Klink, S.I.; Keizer, H.; van Veggel, F.C.J.M.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 39, 4319-4321. c) Bergman, S.D.; Gut, D.; Kol, M.; Sabatini, C.; Barbieri, A.; Barigalietti, F.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7943-7950. d) Perry, W.S.; Pope, S.J.A.; Allain, C.; Coe, B.J.; Kenwright, A.M.; Faulkner, S.; *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 10974-10983.

109 – a) Ali, N.M.; MacLeod, V.L.; Jennison, P.; Sazanovich, I.V.; Hunter, C.A.; Weinstein, J.A.; Ward, M.D.; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 2408-2419. b) Sykes, D.; Tidmarsh, I.S.; Barbieri, A.; Sazanovich, I.V.; Weinstein, J.A.; Ward, M.D.; *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 11323-11339. c) Chen, F-F.; Bian, Z-Q.; Lou, B.; Ma, E.; Liu, Z-W.; Nie, D-B.; Chen, Z-Q.; Bian, J.; Chen, Z-N.; Huang, C-H.; *Dalton Trans.*, **2008**, 5577-5583.

110 – Jiang, W.; Hong, C.; Wei, H.; Wu, Z.; Bian, Z.; Huang, C.; *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 459, 124-130.

111 - Omae, I.; *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 310, 154-169.

112 - a) Singaravadiel, S.; Babu, E.; Velayudham, M.; Lu, K-L.; Rajagopal, S.; *J. Org. Chem.*, **2013**, 738, 49-54. b) Singaravadiel, S.; Babu, E.; Velayudham, M.; Lu, K-L.; Rajagopal, S.; *Polyhedron*, **2013**, 60, 54-58.

113 - a) Donnici, C.L.; Máximo Filho, D.H.; Moreira, L.L.C.; Reis, G.T.; Cordeiro, E.S.; Oliveira, I.M.F.; Carvalho, S.; Paniago, E.B.; **1998**, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 5, 455-460. b) Freys, J.C.; Gardner, J.M.; D'Amario, L.; Brown, A.M.; Hammarstrom, L.; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13105-13111.

114 - a) Norris, M.R.; Conception, J.J.; Glasson, C.R.K.; Fang, Z.; Lapedes, A.M.; Ashford, D.L.; Templeton, J.L.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12492-12501. b) Donnici, C.L.; Oliveira, I.M.F.; Temba, E.S.C.; de Castro, C.R.; *Quim. Nova*, **2002**, 25 (4), 668-675.

115 - Denysenko, D.; Grzywa, M.; Tonigold, M.; Streppel, B.; Krkljus, I.; Hirscher, M.; Mugnaioli, E.; Kolb, U.; Hanss, J.; Volkmer, D.; *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 1837-1848.

116 - Chichak, K.; Jacquemard, U.; Branda, N.R.; *Eur.J. Inorg. Chem.* **2002**, 357-368.

117 - Li, X.; Zhang, Y.; Chen, H.; Sun, J.; Feng, F.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 22756.

118 - Li, G.; Long, G.; Chen, W.; Hu, F.; Chen, Y.; Zhang, Q.; *Asian J. Org. Chem.*, **2013**, 2, 852-856.

119 – Karami, B.; Khodabakhshi, S.; *J. Serb. Chem. Soc.*, **2011**, 76 (9) 1191–1198.

- 120 – a) Sullivan, B.P.; Salmon, D.J.; Meyer, T.J.; *Inorg. Chem.* **1978**, 17(12), 3334. b) - Wang, S.; Wu, X.H.; Jiang, Z.H.; *Asian J. Chem.*, **2008**, 20 (5), 3438-3446.
- 121 - a) Kent, C.A.; Liu, D.; Meyer, T.J.; Lin, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3991-3994. b) , C.A.; Liu, D.; Ma, L.; Papanikolas, J.M.; Meyer, T.J.; Lin, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (33), 12940-12943.
- 122 - Albers, M.O.; Singleton, E.; Yates, J.E.; *Inorg. Syn.*; **1989**, 26, 253.
- 123 - Wachter, E.; Moyá, D.; Parkin, S.; Glazer, E.C.; *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 550-559.
- 124 – a) Jiang, W.; Gao, Y.; Sun, Y.; Ding, F.; Xu, Y.; Bian, Z.; Li, F.; Bian, J.; Huang, C.; *Inorg. Chem.*, **2010**, 49 (7), 3252-3260. b) Ciana, L.D.; Hamachi, I.; Meyer, T.J.; *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 1731.
- 125 - Ning, Z.; Zhang, Q.; Wu, W.; Tian, H.; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2705-2711.
- 126 - Chirdon, D.N.; McCusker, C.E.; Castellano, F.N.; Stefan Bernhard, S.; *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 8795–8804.
- 127 - Mays, M.J.; Prater, B.E.; *Inorg. Syn.*, **1974**, 15, 19.
- 128 - Erten-Ela, S.; Ocakoglu, K.; *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2014**, 27, 532-540.
- 129 - Sinopoli, A.; Wood, C.J.; Gibson, E.A.; Elliott, P.I.P.; *Dyes Pigm.*, **2017**, 140, 269-277.
- 130 - Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed.; Wiley-Interscience: New York, **1997**.
- 131 – Valeur, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), **2001**.
- 132 – Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; *Química Inorgânica*, 3. ed.; Bookman Companhia Editora, São Paulo, **2033**.
- 133 - J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 5th ed.; Kluwer Academic/Plenum Press, New York, **1999**.
- 134 - Oki, A. R.; Morgan, R.; *J. Synth. Commun.*, **1995**, 25, 4093-4097.
- 135 - Chen, X.; Gao, F.; Yang, W-Y.; Zhou, Z-X.; Lin, J-Q.; Ji, L-N.; *Chem. Biodivers.*, **2013**, 10, 367-384.
- 136 - Seth, S.K.; Mandal, S.; Purkayastha, P.; Grupta, P.; *Polyhedron*, **2015**, 95, 14-23.

- 137 - a) Bolder, J.; Gourdon, A.; Ishow, E.; Launay, J-P.; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2937-2944. b) Camren, H.; Chang, M-Y.; Zhang, L.; McGuire, M.E.; *Synth. Commun.*, **1996**, 26, 1247-1252.
- 138 - Hooker, S.C.; *J. Chem. Soc. Trans.* **1893**, 63, 1376-1387.
- 139 - Li, G.; Long, G.; Chen, W.; Hu, F.; Chen, Y.; Zhang, Q.; *Asian J. Org. Chem.*, **2013**, 2, 852-856.
- 140 - Zhang, W-Z.; Du, Z-B.; Song, B.; Ye, Z-Q.; Yuan, J-L.; *Chin. Chem. Lett.*, **2015**, 26, 1465-1469.
- 141 - Sun, Y.; Machala, M.L.; Castellano, F.N.; *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 283-287.
- 142 - Beauvilliers, E.E.; Meyer, G.J.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 7517-7526.
- 143 - Badaeva, E.; Albert, V.V.; Kilina, S.; Kuposov, A.; Sykora, M.; Tretiak, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 8902-8913.
- 144 - Meyer, G.J.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, (20), 6852-6864.
- 145 - Son, J.I.; Kim, A.; Noh, H-B.; Lee, H.J.; Shim, Y-B.; Park, K.H.; *Buul. Korean Chem. Soc.*, **2012**, 33, 319-321.
- 146 - Kowacs, T.; O'Reilly, L.; Pan, Q.; Huijser, A.; Lang, P.; Rau, S.; Browne, W.R.; Pryce, M.T.; Vos, J.G.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 2685-2690.
- 147 - Wolfbauer, G.; Bond, A.M.; MacFarlane, D.R.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3836-3846.
- 148 - Herrero, C.; Quaranta, A.; Fallahpour, R-A.; Leibl, W.; Aukauloo, A.; *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 9605-9612.
- 149 - Li, L.; Zhang, S.; Xu, L.; Chen, Z-N.; Luo, J.; *J. Mater. Chem.*, **2014**, 2, 1698-1703.
- 150 - Chao, H.; Liu, J-G.; Jiang, C-W.; Ji, L-N.; Li, X-Y.; Feng, C-L.; *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 4, 45-48.
- 151 - Herrero, C.; Quaranta, A.; Protti, S.; Leibl, W.; Rutherford, A.W.; Fallahpour, D.R.; Charlot, M-F.; Aukauloo, A.; *Chem. Asian J.*, **2011**, 6, 1335-1339.
- 152 - a) Zhao, N.; Wu, Y-H.; Shi, L-X.; Lin, Q-P.; Chen, Z-N.; *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 8288-8295. b) Tang, H.; Meng, G.; Chen, Z.; Liu, Y.; Wei, L.; Wang, Z.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2015**, 26, 2824-2829.

153 - a) Peng, T.; Li, G.; Ye, K.; Wang, C.; Zhao, S.; Liu, Y., Hou, Z.; Wang, Y.; *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 2920. b) Kumar, S.; Hisamatsu, Y.; Tamaki, Y.; Ishitani, O.; Aoki, S.; *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3829–3843.

154 - Nonoyama, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1974**, 15, 19.

155 - Fihri, A.; Artero, V.; Pereirab, A.; Marc Fontecavea, *Dalton Trans.*, **2008**, 5567–5569.

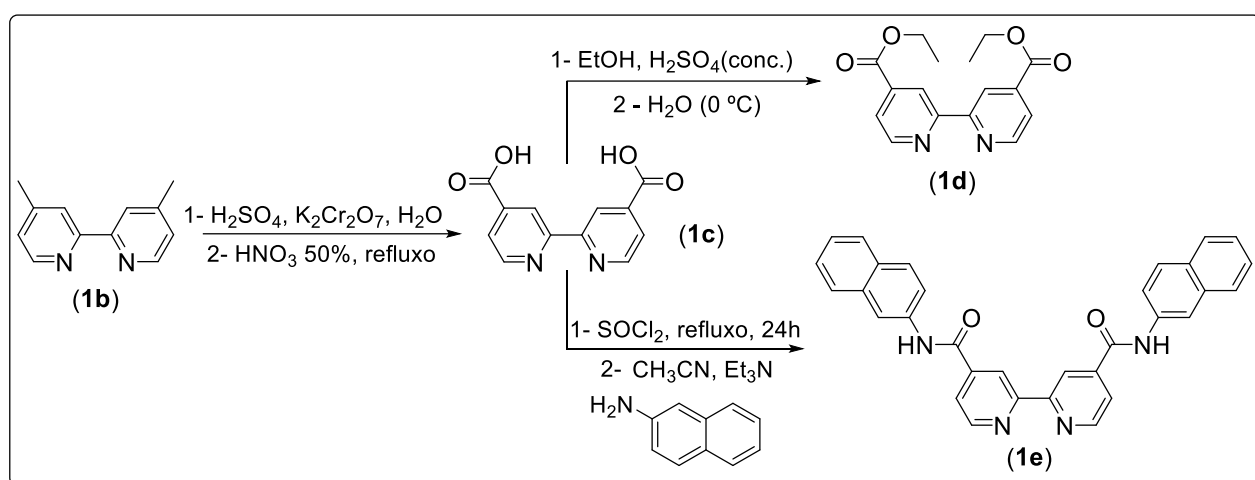
156 - Chen, Y.-M.; Zhang, A.-G.; Liu, Y.-J.; Wang, K.-Z.; *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1716-1722.

157 - Shamsipur, M.; Roushani, M.; Mansouri, G.; *J. Chin. Chem. Soc.*, **2013**, 60, 171-178.

Apêndice 1 (A1)

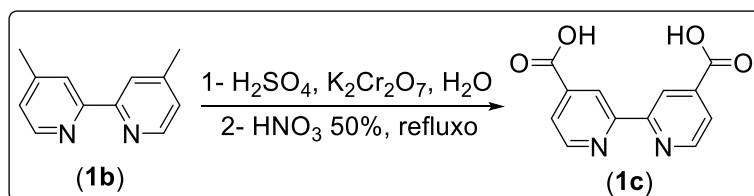
Síntese e caracterização dos ligantes descritos na literatura

Inicialmente foram sintetizados derivados carboxílicos da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (**1a**) modificando-se os substituintes das posições 4 e 4' dos anéis piridínicos. Por meio da reação destes derivados bipiridínicos com 2-aminonaftaleno, ou outras aminas aromáticas, procurou-se a obtenção de ligantes híbridos moleculares de alta conjugação e fluorescência que ao serem complexados puderam acentuar ainda mais as propriedades luminescentes dos complexos a serem investigados (**Esquema 1-A1**). É importante salientar a influência que os substituintes das bipiridinas exercem nas propriedades fotofísicas e fotoeletroquímicas dos complexos, devido a variação da densidade eletrônica no sistema π dos ligantes.⁹⁵



Esquema 1-A1. Obtenção das de 2,2'-bipiridindias 4,4'-substituídas **1c-1e**

A síntese da 4,4'-dicarbóxi-2,2'-bipiridina (**1c**, **dcbipy**) foi realizada a partir da oxidação da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina **1b** em ácido sulfúrico com adição de dicromato de potássio, acrescentando posteriormente uma solução aquosa de HNO₃ 50% para precipitação de **1c**, como um sólido branco, obtido com rendimento de 85% (**Esquema 2-A1**).¹¹³



Esquema 2-A1. Síntese da 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina **1c**.

A dcbpy **1c** foi caracterizada por RMN de ¹H (**Figura 1-A1**), no qual foram observados todos os sinais esperados com o perfil padrão do sistema 2,2'-bipiridinas-4,4'-dissubstituídas (Tabela 1-A2, Apêndice 2). Observa-se um duplo duplete em δ 7,91 com $J = 1,32$ e $1,28$ Hz relativo aos hidrogênios (H5 e H5'), um simpleto em δ 8,84 relativo aos hidrogênios (H3 e H3') e um duplete em δ 8,91 com $J = 4,96$ Hz relativo aos hidrogênios (H6 e H6'). A espectroscopia na

região do infravermelho (Figura 1-A3, Apêndice 3; Tabela 4-A2, Apêndice 2) também foi utilizada para caracterização da substância **1c**, sendo observadas as bandas esperadas em regiões características : vibração de deformação axial O-H com ligação de hidrogênio intramolecular de ácidos carboxílicos, 3113 cm^{-1} , vibração de deformação axial C=O de ácido carboxílico, 1697 cm^{-1} , estiramentos simétricos C=N, 1556 cm^{-1} e C=C, 1453 cm^{-1} , deformação axial C-O, 1231 cm^{-1} , bem como deformação angular de 2H aromáticos adjacentes de anel piridínico, 759 cm^{-1} . As análises efetuadas estão de acordo com os dados descritos na literatura.¹¹⁴

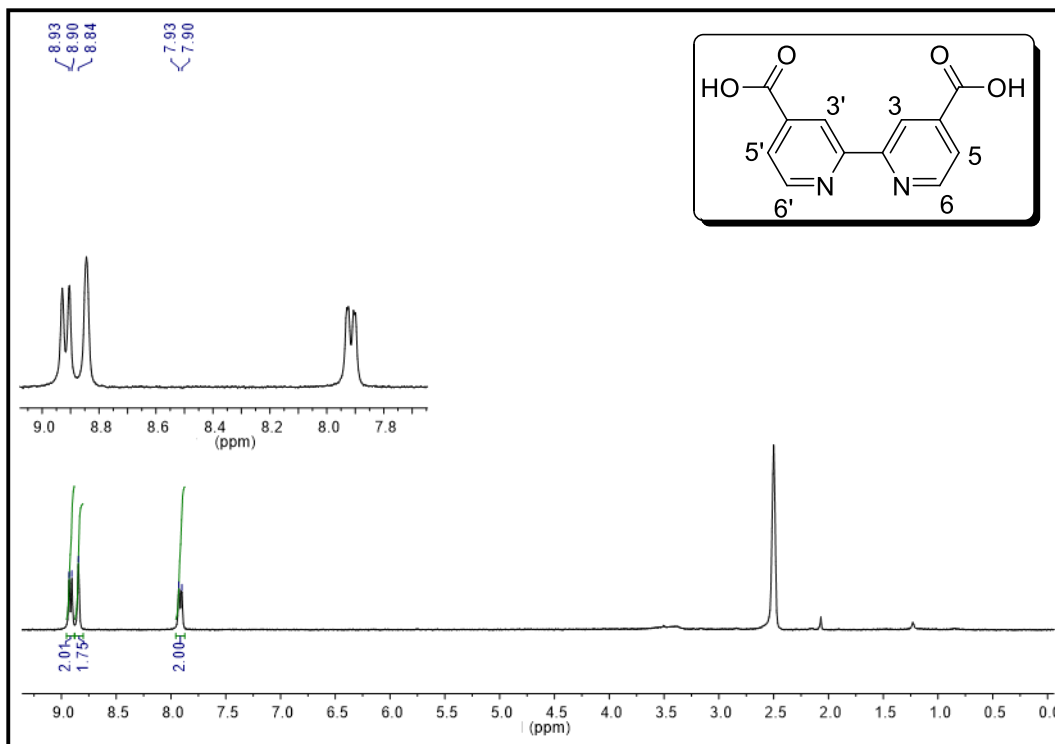
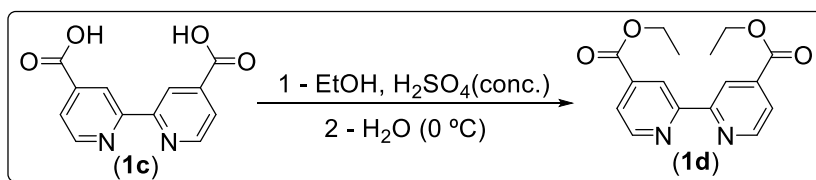


Figura 1-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) de dcbpy **1c**.

A obtenção da 4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina (**1d**, **deeb**) foi realizada pela reação de esterificação da substância **1c**, primeiramente dissolvida em etanol com posterior adição de ácido sulfúrico concentrado. O meio de reação foi então vertido em água gelada e após filtração e secagem o produto foi obtido em rendimento de 90% (Esquema 3-A1).¹¹⁵



Esquema 3-A1. Preparação da 4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina **1d**.

A caracterização do derivado dicarboxílico-bipiridínico **1d** foi realizada por RMN de ^1H (**Figura 2-A1**), no qual foram observados todos os sinais esperados (Tabela 1-A2, Apêndice 2): um tripleto em δ 1,45 com $J = 7,92\text{ Hz}$ relativo aos hidrogênios (10 e 10'), e um quarteto em δ 4,47 com $J = 7,14; 7,14$ e $7,10\text{ Hz}$ relativo aos hidrogênios (9 e 9'). Foram também observados os

sinais relativos aos seis hidrogênios dos anéis aromáticos, um duplo duplete em δ 7,91 com $J = 1,56$ e $3,42$ Hz relativo aos hidrogênios (H5 e H5'), um duplete em δ 8,87 com $J = 4,96$ Hz relativo aos hidrogênios (H3 e H3'), e um simpleto em δ 8,95 relativo aos hidrogênios (H6 e H6'). A espectroscopia na região do infravermelho (Figura 3-A3, Apêndice 3; Tabela 4-A2, Apêndice 2), foi usada para caracterização de **1d**, sendo observadas as bandas características de éster piridínico. Também foi obtido o espectro de massas do produto **1d** (Figura 2-A3, Apêndice 3): EI/HRMS: (m/z) $[M^+]$: 323,0883; valor calculado para o íon fragmento $[M-Na]^+$: 323,1008. As análises estão de acordo com os dados descritos na literatura.¹³⁴

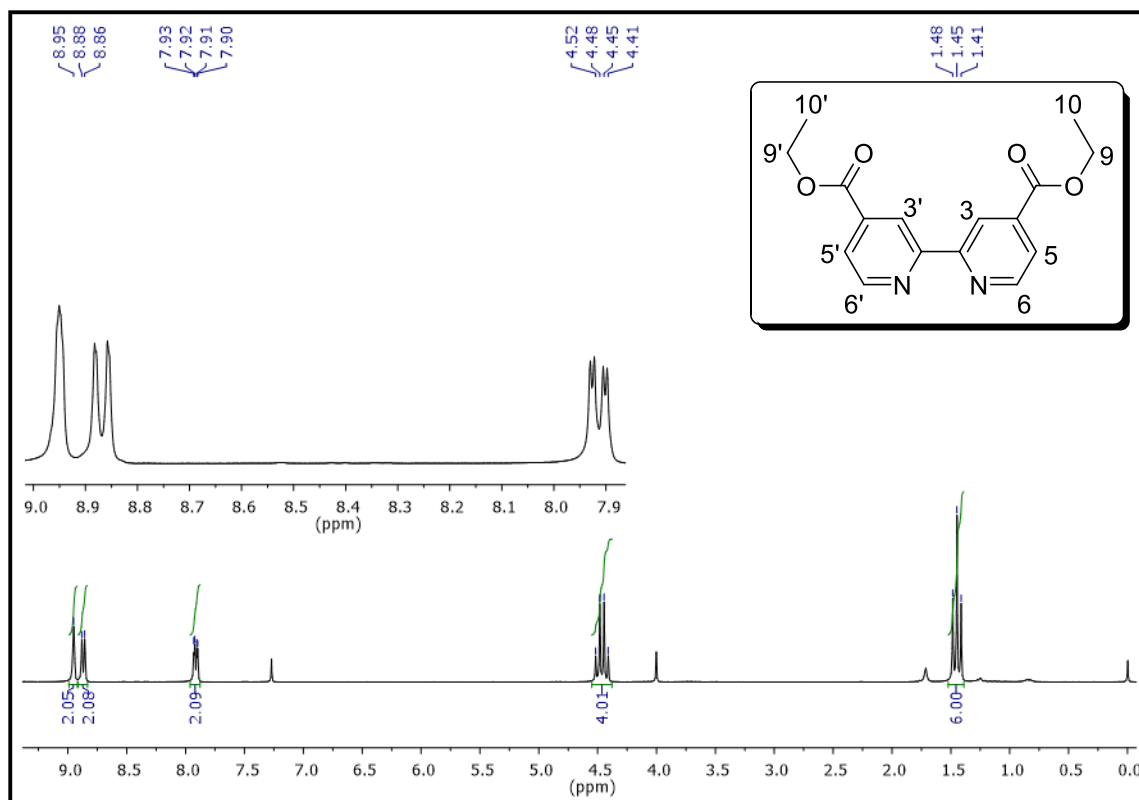
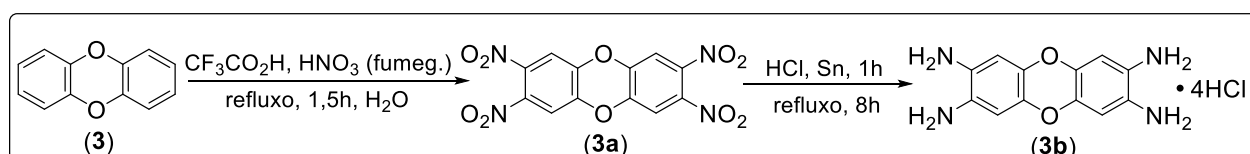


Figura 2-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CD_3OD) de **1d**.

Para obtenção da tetraamino-dibenzo-dioxina **3b**, em uma primeira etapa foi realizada a reação de nitração da dibenzo[1,4]dioxina **3**, com anidrido trifluoracético e ácido nítrico fumegante produzindo-se a 2,3,7,8-tetranitrodibenzo[1,4]dioxina **3a** em 81% de rendimento.¹¹² Logo após, o produto **3a** foi reduzido por meio da reação em ácido clorídrico com estanho metálico, formando-se o tetracloridrato de 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina **3b** em 72% de rendimento (**Esquema 4-A1**).¹¹⁶



Esquema 4-A1. Obtenção do tetracloridrato de 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina **3b** partindo da dibenzo[1,4]dioxina **3a**.

A obtenção da 2,3,7,8-tetranitrodibenzo[1,4]dioxina **3a** foi confirmada por meio dos espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT. No espectro de RMN de ^1H (**Figura 3-A1**), foi observado o único sinal na região aromática δ 8,00 (Tabela 1-A2, Apêndice 2), de acordo com a estrutura simétrica da molécula. O espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4-A3, Apêndice 3), apresentou os três sinais dos carbonos em ambientes químicos distintos, em δ 113,88 (C-H), em δ 141,10 (C-N) e em δ 143,69 (C-O). O sub-espectro de RMN-DEPT (Figura 5-A3, Apêndice 3) apresentou um único sinal relativo ao carbono dos grupos C-H aromáticos, em δ 113,88. Os dados obtidos estão de acordo com a literatura.^{115,116}

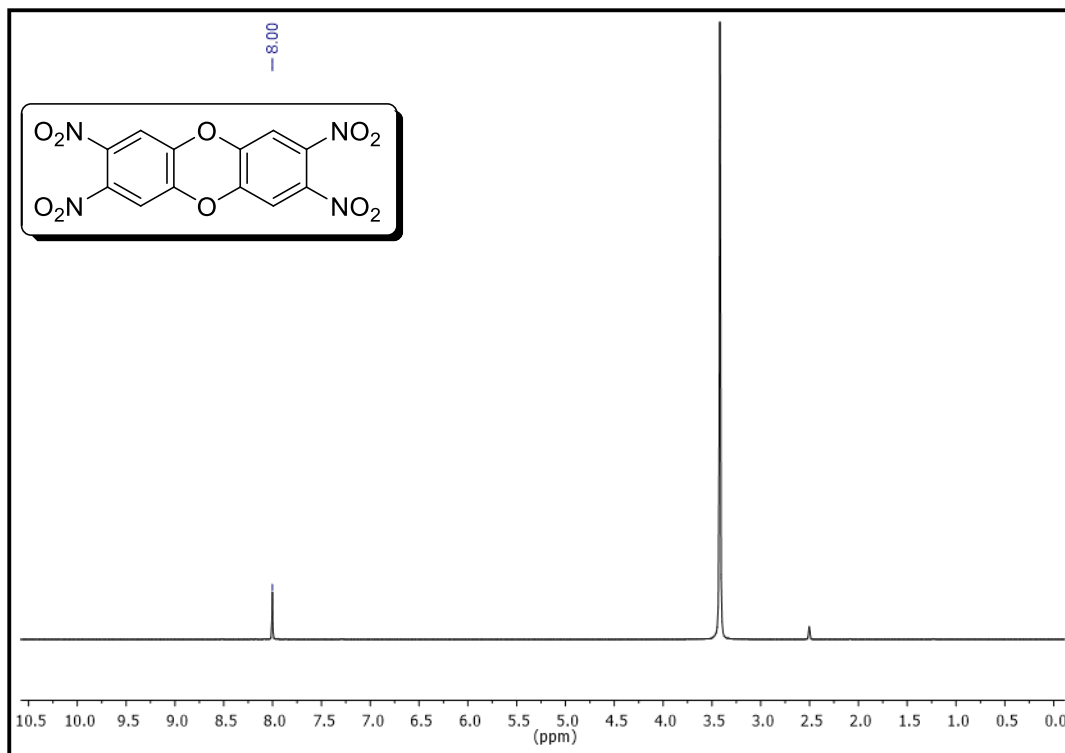


Figura 3-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do tetraamino derivado **3a**.

A tetraaminodioxina **3b** foi caracterizada por RMN de ^1H (**Figura 4-A1**), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 6-A3, Apêndice 3) e DEPT (Figura 7-A3, Apêndice 3). No espectro de RMN de ^1H foram observados os sinais esperados considerando a alta simetria molecular (Tabela 1-A2, Apêndice 2). Há um simpleto em δ 5,18, relativo aos hidrogênios das aminas protonadas (NH_3^+) com valor de integração igual a doze e para os hidrogênios aromáticos, um simpleto em δ 6,71. Também foi utilizado a espectroscopia na região do infravermelho (Figura 8-A3, Apêndice 3; Tabela 4-A2, Apêndice 2) para a caracterização da tetraaminodioxina **3b**, sendo observadas as bandas características. A comparação entre o valor obtido no espectro de massas de **3b** (Figura 9-A3, Apêndice 3) EI/HRMS: (m/z) $[\text{M}^+]$: 245,0964; e o valor calculado para $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}]^+$: 245,1039 confirma a fórmula molecular esperada, bem como a comparação dos dados obtidos com os dados da literatura.^{115,116}

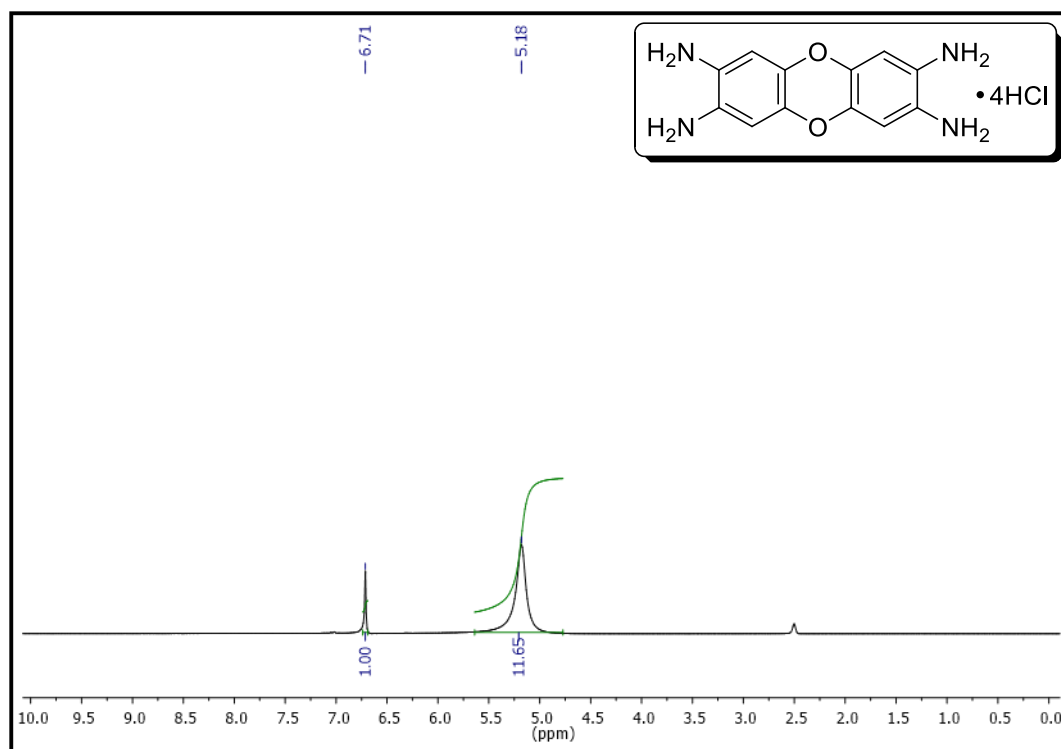
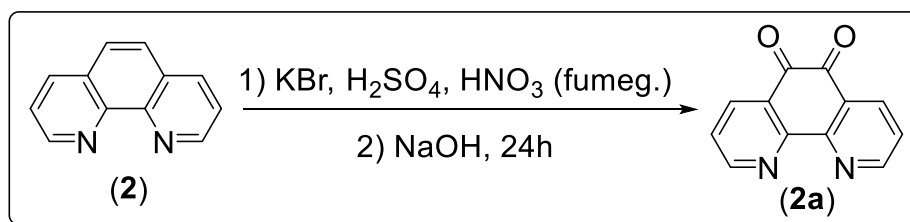


Figura 4-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CD_3OD) da tetraamina **3b**.

A 1,10-fenantrolino-5,6-diona **2a** foi obtida pela reação da mistura entre a 1,10-fenantrolina **2** com KBr, com posterior adição lenta, da mistura entre ácido sulfúrico e ácido nítrico fumegante. Em etapa subsequente o pH do meio de reação foi neutralizado ocorrendo a precipitação do produto (Esquema 5-A1).¹¹⁷ O composto **2a** é uma das substâncias fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, pois se coordena facilmente aos metais de transição Ru(II) e Ir(III) e, também, pode interagir com os lantanídeos.¹³⁵ Da mesma forma, é um bloco construtor importante, pois sofre reação de condensação com diaminas produzindo as fenazinas correspondentes,¹²³ o que pode proporcionar a formação de inúmeros complexos, inclusive os complexos bimetálicos.¹³⁶



Esquema 5-A1. Oxidação da 1,10-fenantrolina **2** para obtenção da 5,6-diona análoga **2a**.

Foram obtidos espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT (Figura 10-A3, Apêndice 3) para o produto **2a**. O espectro de RMN de ^1H (**Figura 5-A1**) apresentou os sinais esperados (Tabela 1-A2, Apêndice 2): em δ 7,57 um multipletto relativo aos hidrogênios (H3 e H3'), em δ 8,48 um duplo dupletto relativo aos hidrogênios (H4 e H4') com $J = 12,32$ e $3,44$ Hz e em δ 9,08 um duplo dupletto relativo aos hidrogênios (H2 e H2') com $J = 5,92$ e $3,40$ Hz. A integração dos sinais corresponde à proporção dos hidrogênios esperada para o composto. O espectro de RMN de

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 11-A3, Apêndice 3), apresentou seis sinais com deslocamentos químicos diferentes, cinco relativos aos carbonos aromáticos em δ 125,76, 128,25, 137,44, 153,07 e 156,54 e um relativo ao carbono do grupo carbonílico em δ 178,82. Também foi obtido o espectro na região do infravermelho (Figura 12-A3, Apêndice 3; Tabela 4-A2, Apêndice 2) sendo observadas as bandas características. A comparação com os dados da literatura confirma obtenção de **2a**.^{136,137}

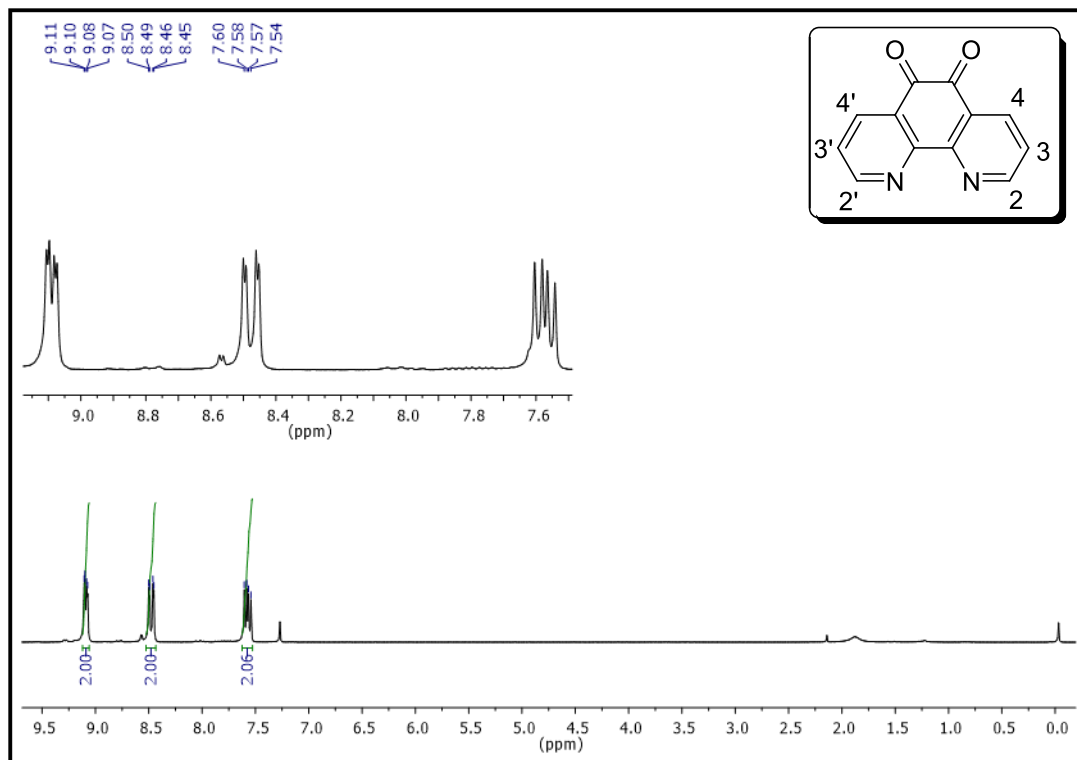
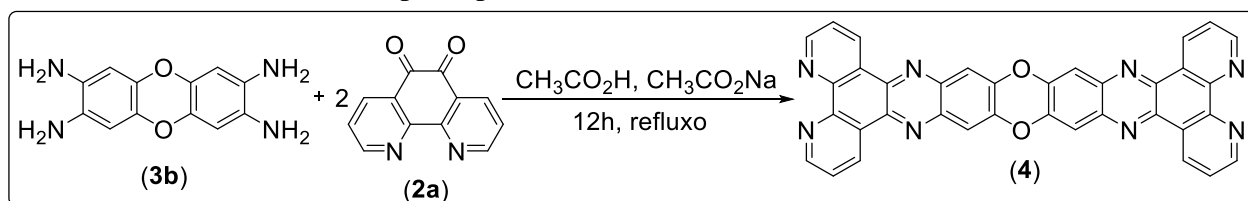


Figura 5-A1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da fenantrolinodiona **2a**.

A 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina **3b** foi submetida à reação de condensação com 1,10-fenantrolino-5,6-diona **2a** em ácido acético e acetato de sódio (Esquema 6-A1), seguindo-se a metodologia proposta por Hooker, em 1883.¹³⁴ Assim, obteve-se a dioxa-fenazina 4,5,9,12,21,24-hexaaza-10,23-dioxabenz[a,c,p]heptaceno **4**, com rendimento de 48%.^{118, 139}



Esquema 6-A1. Obtenção da dioxa-fenazina estendida **4**

O heteroceno **4** foi caracterizado por espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT (Figura 14-A3, Apêndice 3). O espectro de RMN de ^1H (Figura 6-A1) apresenta os sinais esperados (Tabela 1-A2, Apêndice 2): na região de alto deslocamento químico, em δ 7,22 um simpleto relativo aos hidrogênios (H_2 , H_2' , H_3 e H_3'), um duplete em δ 7,83 com $J = 7,56$ Hz relativo aos hidrogênios (H_4 e H_4') e em δ 8,33 um simpleto relativo aos hidrogênios (H_1 e H_1') mais desblindados devido à proximidade ao átomo de oxigênio. O espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

(Figura 13-A3, Apêndice 3) apresentou os nove sinais com deslocamentos químicos diferentes na região aromática, o que está de acordo com a sua estrutura, a análise dos dados obtidos no espectro na região do infravermelho (Figura 15-A3, Apêndice 3; Tabela 4-A2, Apêndice 2) também mostra as bandas características esperadas e em análise global confirmam-se os dados descritos na literatura.¹³⁹

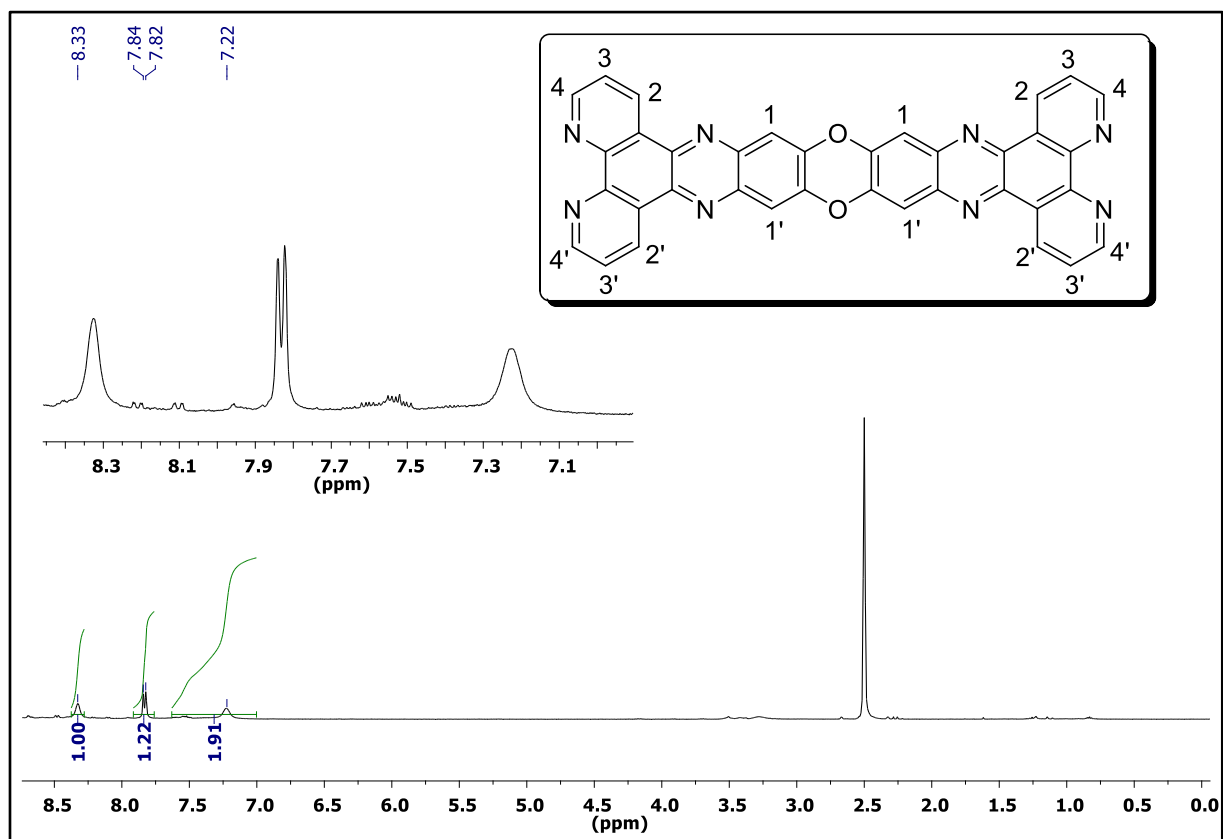
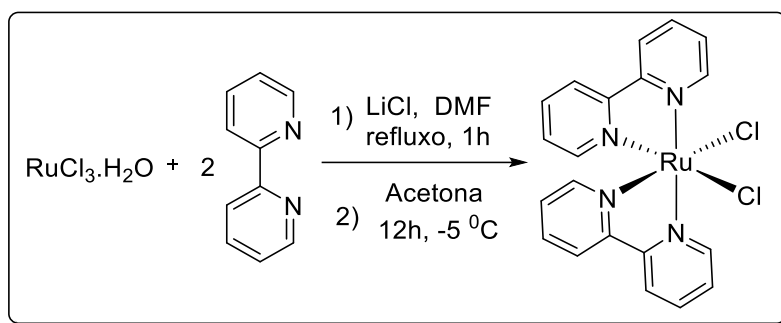


Figura 6-A1. Espectro de RMN de ¹H (200 MHz, DMSO) do dioxafenazina 4.

Síntese e caracterização dos complexos precursores de Ru(II) descritos na literatura

Foram sintetizados complexos precursores de Ru(II) visando a obtenção dos complexos heterobimetálicos propostos. Um dos complexos precursores de Ru(II) foi sintetizado através da reação do RuCl₃.nH₂O com 2,2'-bipiridina e LiCl em DMF, com rendimento de 72% (**Esquema 7-A1**).^{120,121}



Esquema 7-A1. Obtenção de $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ (**5a**)

Por ser muito pouco solúvel o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ (**5a**) não foi caracterizado por espectroscopia de RMN. O complexo **5a** foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (**Figura 7-A1**; Tabela 5-A2, Apêndice 2) apresentando bandas características, 3062 cm^{-1} relativa a vibração de deformação axial C-H aromático; em 1607 e 1453 cm^{-1} associadas à deformação axial de C=N e C=C nos anéis piridínicos. Outra banda referente à deformação angular fora do plano de 4H aromáticos vizinhos, 764 cm^{-1} .^{120,121}

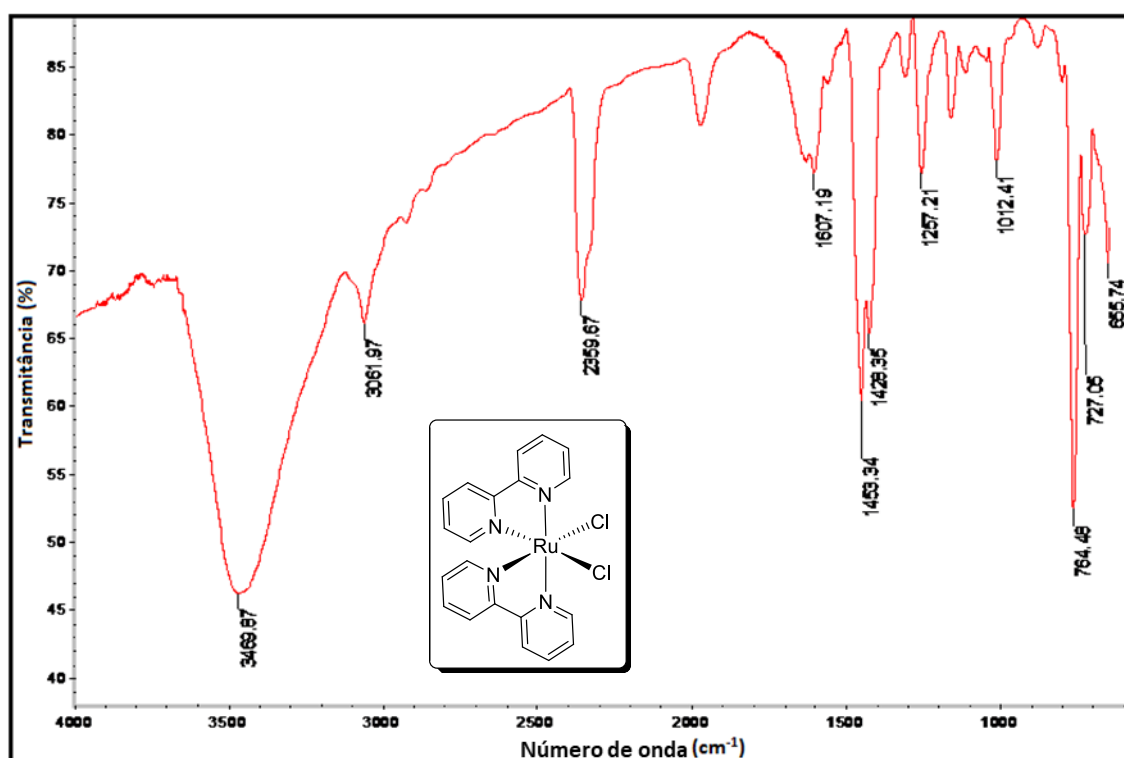
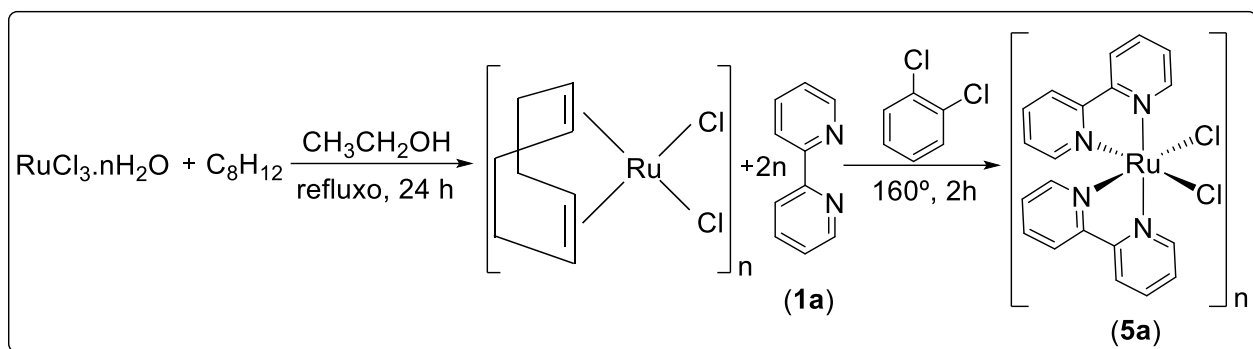


Figura 7-A1. Espectro na região do infravermelho (pastilha de KBr) de $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ **5a**.

O mesmo complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ (**5a**) foi também sintetizado por uma metodologia realizada em duas etapas, formando-se primeiramente o dímero $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$, o di- μ -cloro-(η^4 -cicloocta-1,5-dieno)rutênio(II) que foi obtido pela reação do $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com cicloocta-1,5-dieno (COD) em etanol.¹¹⁸ Logo após, este intermediário foi submetido a reação com 2,2'-bipiridina em *orto*-diclorobenzeno, levando-se à produção do $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ (**5a**) com rendimento total de 76% (**Esquema 8-A1**).¹²²



Esquema 8-A1. Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ (**5a**).

Por ser muito pouco solúvel o precursor $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ não foi caracterizado por espectroscopia de RMN. O espectro na região do infravermelho (**Figura 8-A1**; Tabela 5-A2, Apêndice 2), apresenta as bandas características do ligante como vibração de deformação axial de C-H em 3048 cm^{-1} e de C-H no grupo CH_2 em 2949 e 2883 cm^{-1} , deslocamento da banda de vibração de deformação axial C=C de alkenos de $1645\text{-}1675$ para 1625 cm^{-1} , vibração de deformação angular de CH_2 em 1471 cm^{-1} bem a como deformação angular de C-H metilênica em $784 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$.

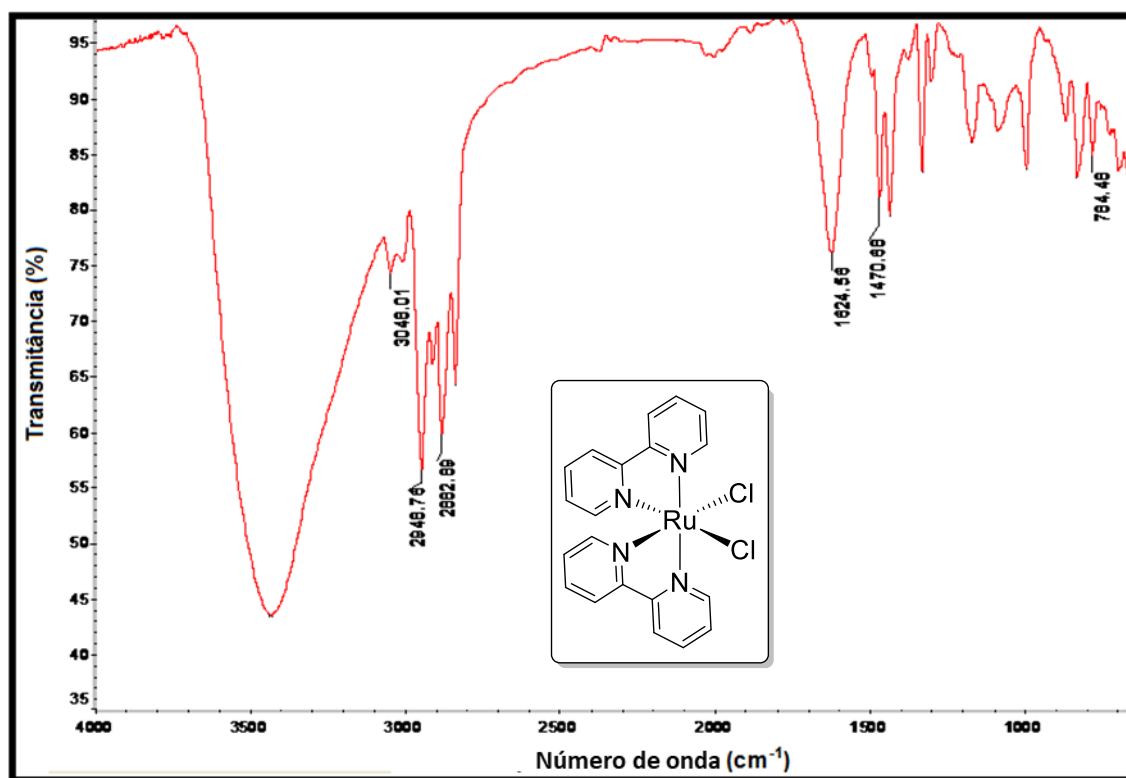
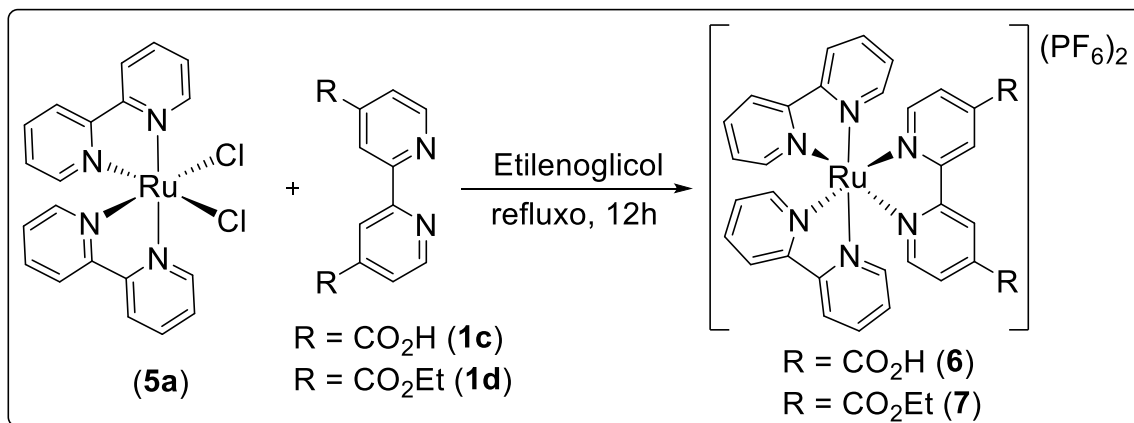


Figura 8-A1. Espectro na região do infravermelho (pastilha de KBr) de $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ (**5a**).

Alguns complexos precursores foram sintetizados com o objetivo de realizar uma modificação no substituinte do ligante complexado, uma metodologia diferente da tradicional, conforme proposto por Yuan e colaboradores.¹³⁶ Classicamente, o ligante é obtido em uma etapa precursora e posteriormente é complexado ao metal de transição. De modo diferenciado, visando uma metodologia distinta da tradicional, foram sintetizados os complexos precursores

[Ru(bipy)₂L](PF₆)₂ onde L= dcbpy (**1c**) ou deeb (**1d**). Através da reação do [RuCl₂(bpy)₂] com o ligante L em etilenoglicol, produzindo os produtos hexafluorofosfato de 2,2'-bipiridinabis(2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxi de rutênio(II) **6**, obtido com rendimento de 81%, e o hexafluorofosfato de -2,2'-bipiridinabis(2,2'-bipiridina)-4,4'-dietoxicarbonil de rutênio(II) **7**, com rendimento de 79% (Esquema 9-A1).



Esquema 9-A1. Obtenção de complexos precursores de Ru(II) **6** e **7** com ligantes derivados oxidados **1c** e **1d** da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (**1b**).

O complexo precursor [Ru(**1a**)₂(**1c**)](PF₆)₂ (**6**) foi caracterizado por espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} (Figura 16-A3, Apêndice 3) e sub-espectro DEPT (Figura 17-A3, Apêndice 3). O espectro de RMN de ¹H (Figura 9-A1; Tabela 2-A2, Apêndice 2) apresentou cinco multipletos: em δ 7,46-7,58 (bipy H5, H5'), em δ 7,70-7,73 (bipy H3, H3'), em δ 7,89-7,97 (dcbpy H5, H3), em δ 8,17-8,19 (bipy H4, H4') e em δ 9,21-9,28 (dcbpy 6H) mais desblindados; além de um duplete em δ 8,83 com *J* = 7,72 Hz relativo aos quatro hidrogênios (bipy H6, H6'), evidenciando a ocorrência da complexação. O complexo **6** também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 18-A3, Apêndice 3; Tabela 5-A2, Apêndice 2), sendo observadas as bandas características esperadas. Os dados obtidos nas análises estão de acordo com os dados descritos na literatura.¹⁴⁰ O complexo **7** também foi caracterizado por espectro de RMN de ¹H (Figura 19-A3, Apêndice 3; Tabela 2-A2, Apêndice 2), DEPT (Figura 20-A3, Apêndice 3) e por espectro na região do infravermelho (Figura 21-A3, Apêndice 3; Tabela 5-A2, Apêndice 2), fornecendo resultados também em conformidade com a literatura.¹²³

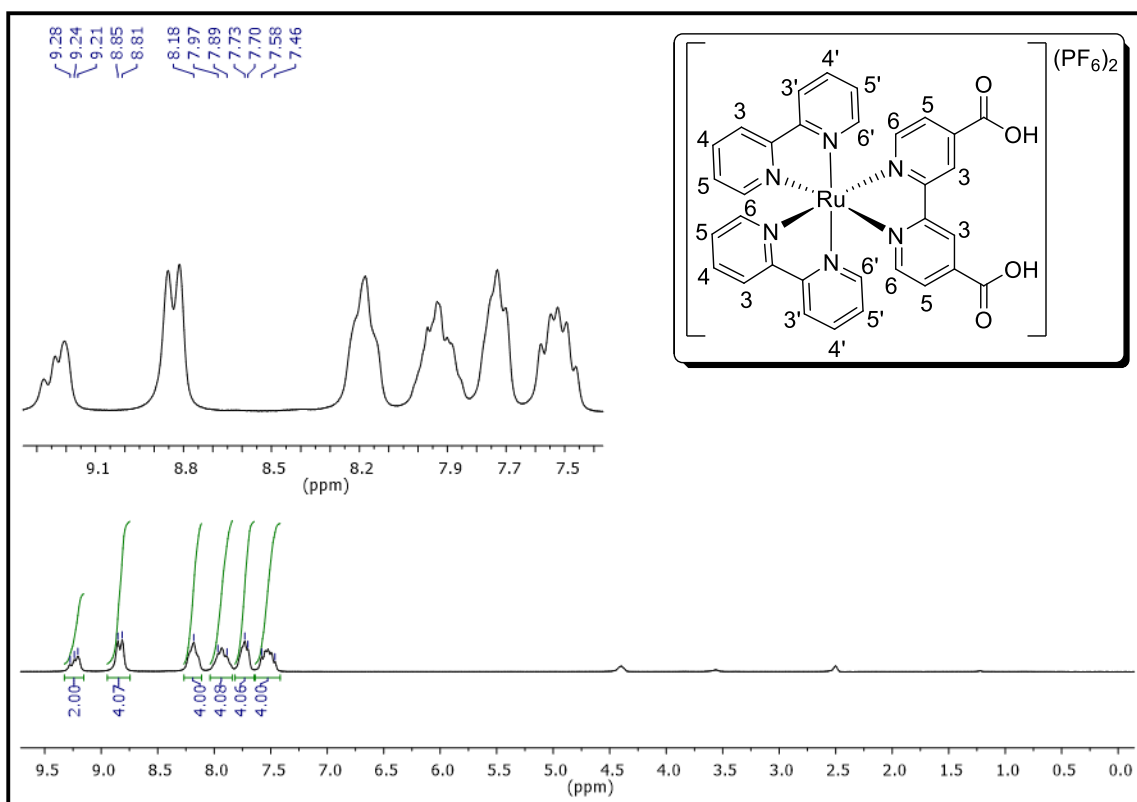
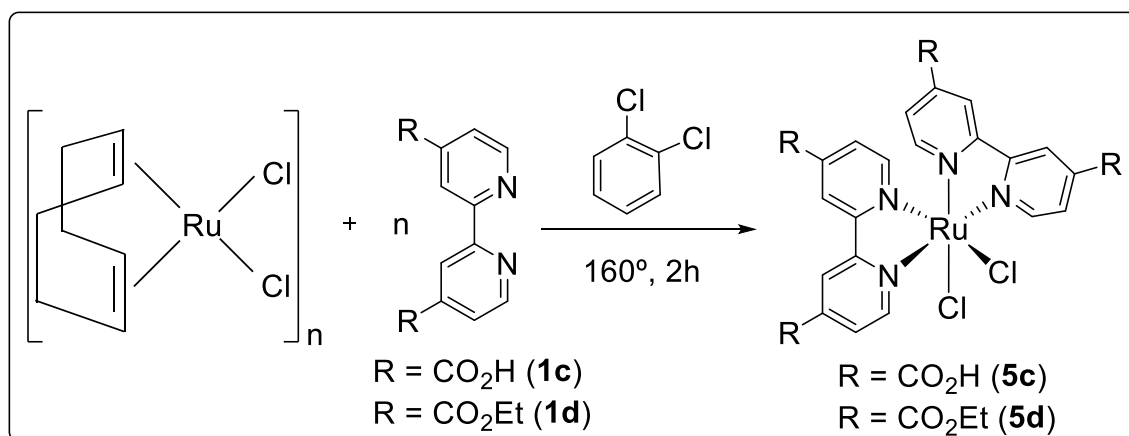


Figura 9-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, DMSO) do complexo **6**.

Com os ligantes bipyridínicos **1b** e **1c** sintetizados, os complexos precursores do tipo $[\text{RuCl}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$ onde $\text{L} = \mathbf{1b}$ ou **1c**, **5c** e **5d**, foram produzidos pela mistura do di- μ -cloro-(η^4 -cicloocta-1,5-dieno)rutênio(II) e os ligantes **1c** ou **1d** em 1,2-diclorobenzeno degaseificado. Foram obtidos os complexos $[\text{RuCl}_2(\mathbf{1c})_2]$ (**5c**) e $[\text{RuCl}_2(\mathbf{1d})_2]$ (**5d**), respectivamente com 76 e 79% de rendimento (**Esquema 10-A1**).^{121b}



Esquema 10-A1. Preparação de complexos precursores de Ru(II) com derivados oxidados carbe(et)óxi **5c** e **5d** da 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina (**1b**).

A estrutura do precursor $[\text{RuCl}_2(\mathbf{1c})_2]$ (**5c**) foi identificada por meio do espectro de RMN de ^1H (Figura 10-A1; Tabela 2-A2, Apêndice 2), que apresentou os sinais em δ 7,28 (d, H5', $J =$

5,62 Hz), em δ 7,75 (d, H6', com $J = 5,76$ Hz), em δ 8,21 (d, HH5, com $J = 5,54$ Hz), em δ 8,87 (s, H3'), em δ 9,05 (s H3), e em δ 10,08 (d, H6, com $J = 5,76$ Hz), mais desblindado, sugerindo a complexação com o rutênio. Conforme discutido anteriormente os sinais dos hidrogênios carboxílicos tendem a ser largos e uma intensidade muito pequena e portanto não foram identificados no espectro. O complexo **5c** também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 22-A3, Apêndice 3; Tabela 5-A2, Apêndice 2), sendo que os espectros obtidos mostraram todas as bandas características esperadas. O complexo tetra-carboxílico **5c** apresentou resultados de análises condizentes com a literatura, e assim como os outros complexos precursores ele é ponto de partida para obtenção de novos complexos metálicos.¹⁴⁵ O derivado carboetoxílico **5d** foi caracterizado por RMN de ^1H (Figura 23-A3, Apêndice 3; Tabela 2-A2, Apêndice 2) no qual foram observados os sinais: em δ 1,33-1,53 (m, éster CH_3), em δ 4,41 (q, éster CH_2 , com $J = 7,12$ Hz), em δ 4,57 (q, éster CH_2 , com $J = 7,08$ Hz), em δ 7,50 (m, H5'), em δ 7,70 (d, H6', com $J = 5,92$ Hz), em δ 8,81 (dd, H5, com $J = 1,32$ e $1,34$ Hz), em δ 8,72 (s, H3'), em δ 8,89 (s, 3H) e em δ 10,31 (d, 6H, com $J = 5,86$ Hz). O espectro de infravermelho para o complexo **5d** apresenta bandas características (Figura 24-A3, Apêndice 3; Tabela 5-A2, Apêndice 2) e está de acordo com os dados descritos na literatura.¹⁴⁶

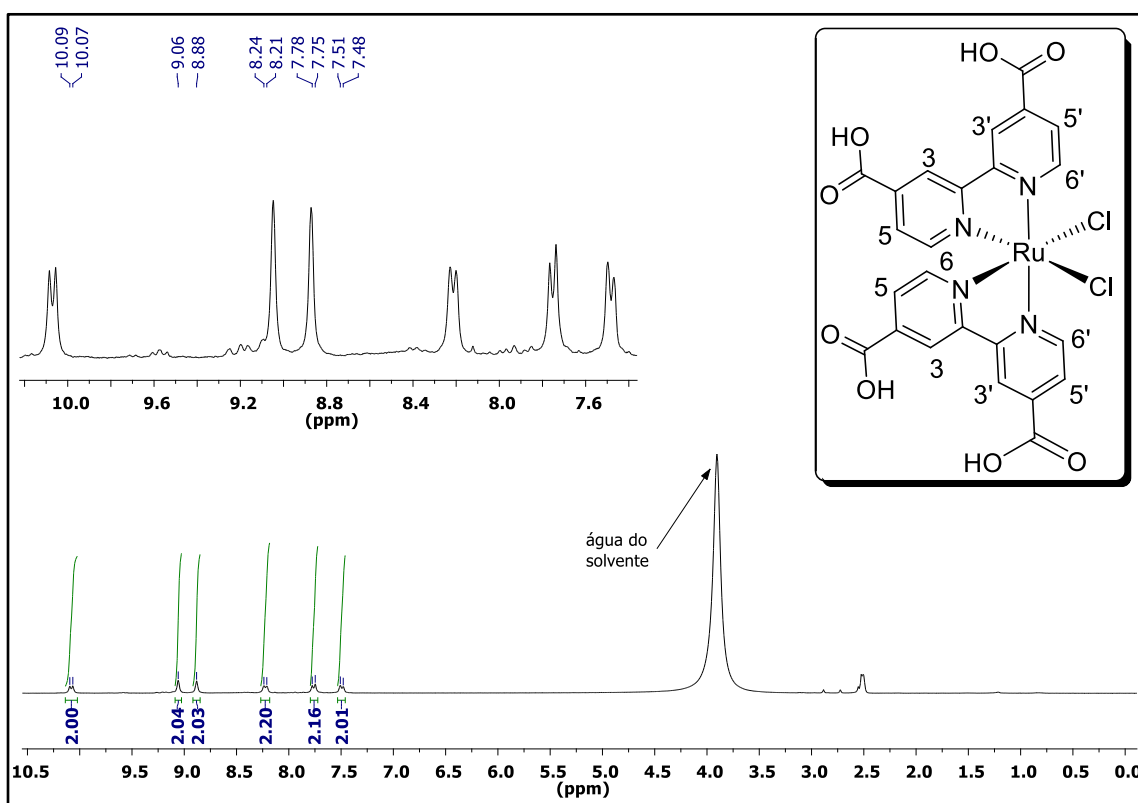
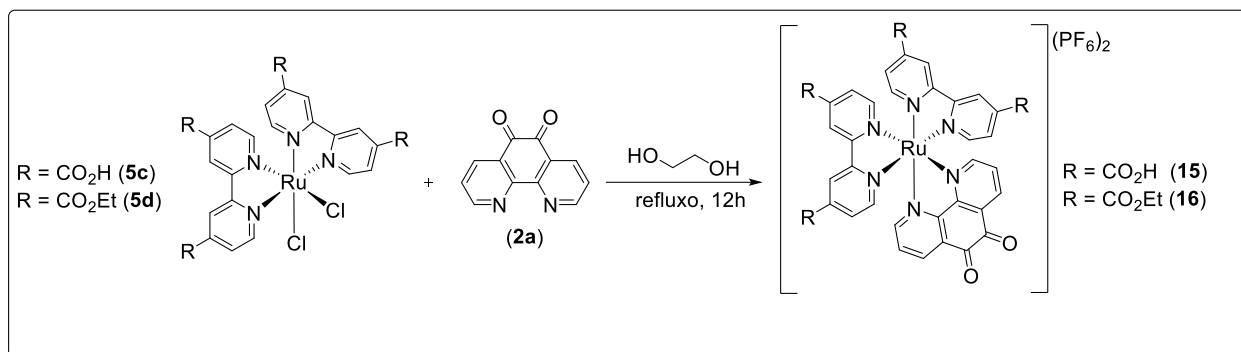


Figura 10-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, DMSO) $[\text{RuCl}_2(\mathbf{1c})_2](\text{PF}_6)_2$ (**5c**).

Os complexos do tipo $[\text{RuL}_2(\text{fend})](\text{PF}_6)_2$ (**15**) e (**16**) foram obtidos a partir da reação de $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ ($\text{L} =$ dicarbóxi-bipy **5c**, dietiléster-bipy **5d**) com 1,10-fenantrolina-5,6-diona (fend, **2a**) em etilenoglicol. O complexo hexafluorofosfato de bis(4,4'-dicarbóxi-2,2'-bipiridina)(1,10-fenantrolina-5,6-diona)rutênio(II) **15**, foi obtido com rendimento de 86%. E o complexo hexafluorofosfato de bis(4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina)(1,10-fenantrolina-5,6-diona)rutênio(II) **16** foi obtido em rendimento de 89% (Esquema 11-A1).^{121,123}



Esquema 11-A1. Reação utilizada para a obtenção dos complexos **15** e **16**.

O complexo $[\text{Ru}(\mathbf{1d})_2(\text{fend})](\text{PF}_6)_2$ (**16**) foi caracterizado pela análise do espectro de RMN de ^1H (**Figura 11-A1**; Tabela 2-A2, Apêndice 2) que apresentou os sinais esperados: em δ 1,37-1,54 um multipletto relativo aos doze hidrogênios metílicos e em δ 4,38-4,53 um multipletto relativo aos oito hidrogênios dos grupos CH_2 dos grupos carboxílicos; na região de alto deslocamento químico, a integração dos multipletos fornece o número de hidrogênios aromáticos esperado de acordo com a estrutura proposta para o complexo. A caracterização do complexo **16** também foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 27-A3**, Apêndice 3; Tabela 5-A2, Apêndice 2), apresentando as bandas características dos grupos funcionais principais de fenantrolinodiona e da diéster-bipiridina. O complexo **16** apresentou resultados espectrométricos de análise em acordo com a literatura,¹⁴⁸ bem como o complexo **15** também foi caracterizado pela análise dos espectros de RMN de ^1H (**Figura 25-A3**, Apêndice 3; Tabela 2-A2, Apêndice 2) e dos espectros na região do infravermelho (**Figura 26-A3**, Apêndice 3; Tabela 5-A2, Apêndice 2), fornecendo resultados em conformidade com a literatura.¹²¹

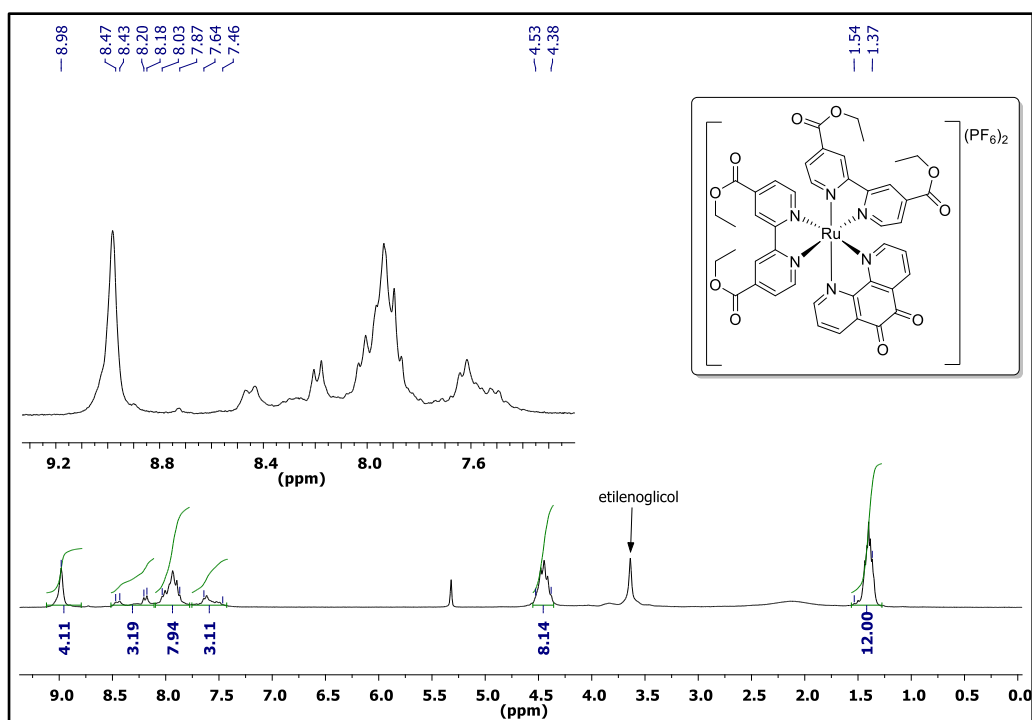
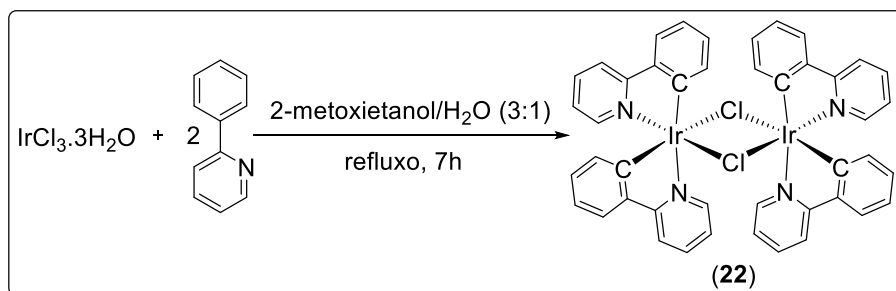


Figura 11-A1. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ru(II) diéster-fend (**16**).

Síntese e caracterização dos complexos precursores de Ir(III) já descritas na literatura

Alguns complexos de Ir(III) também foram sintetizados e utilizados como bloco construtor de novos complexos. O complexo di- μ -cloro-tetrakis[k^2 (C2,N)-2-fenilpiridina]-diirídio(III) [Ir(μ -Cl)(ppy)₂]₂ (**22**) foi obtido, com rendimento de 84%, pela reação do IrCl₃.nH₂O com 2-fenilpiridina (ppy) em uma mistura de 2-metoxietanol e H₂O (**Esquema 12-A1**).¹²⁴



Esquema 12-A1. Preparação do complexo precursor [Ir(ppy)₂(μ -Cl)₂(ppy)₂Ir] (**22**).

O complexo intermediário **22** teve sua estrutura confirmada pela análise do espectro de RMN de ¹H (Figura 12-A1; Tabela 2-A2, Apêndice 2), que apresentou os sinais esperados: em δ 7,94 (d, H4 e H4' fenilazínicos, com $J = 7,22$ Hz) em δ 6,53-6,61 (m, H5 e H5' fenazínicos), em δ 6,71-6,81 (m, H6 e H6' fenilazínicos), em δ 7,50 (d, H4 e H4' piridínicos, com $J = 7,68$ Hz), em δ 7,70-7,78 (m, H3 e H3' fenilazínicos e piridínicos, respectivamente), em δ 7,86-7,90 (m, H5 e H5' piridínicos) e em δ 9,24 (d, H6 e H6' piridínicos, com $J = 5,36$ Hz) mais desblindados devido a proximidade ao átomo de nitrogênio. O complexo **22** também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 28-A3, Apêndice 3; Tabela 5-A2, Apêndice 2), sendo observadas as bandas características. Todos os dados que foram obtidos condizentes com os dados descritos na literatura.¹⁵⁴

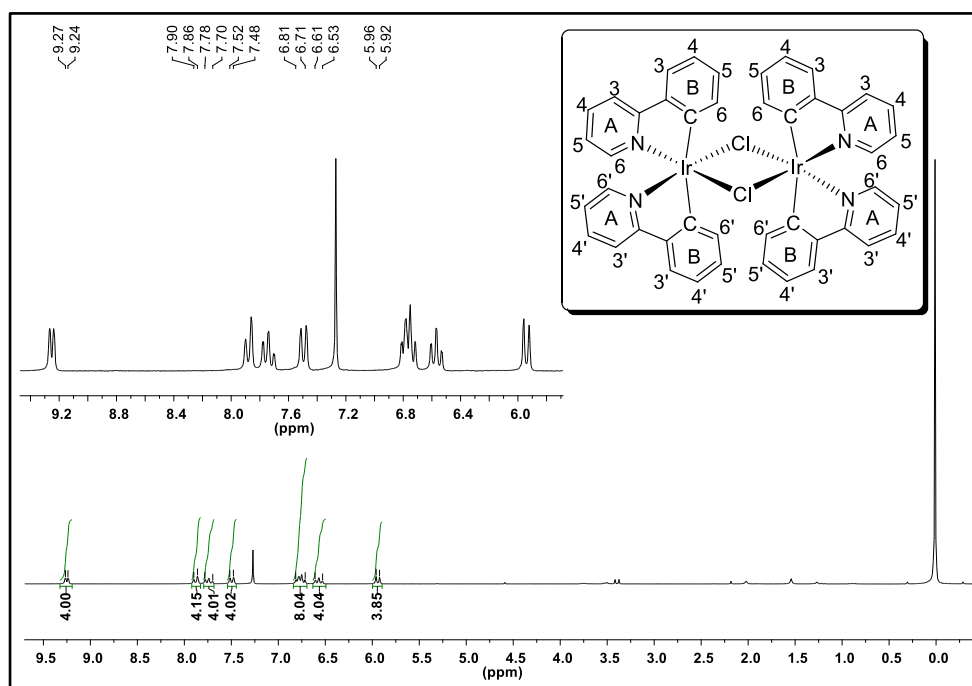
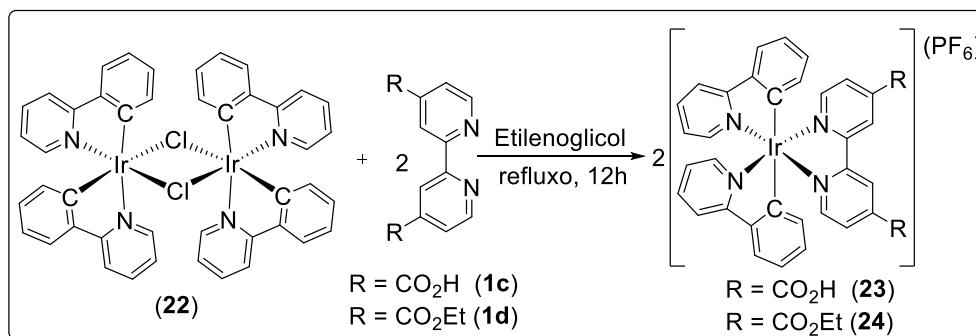


Figura 12-A1. Espectro de RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) [Ir(ppy)₂(μ -Cl)₂(ppy)₂Ir] (**22**).

Como um dos objetivos de nosso trabalho foi a síntese de complexos de Ir(III) dissustituídos, mas não simétricos, pois uma das 2,2'-bipiridinas é 4,4'-bis-funcionalizada, desenvolveu-se uma metodologia diferenciada para a preparação dos complexos precursores $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}](\text{PF}_6)$ onde L= carbóxibipy (**1c**) ou dietiléster (**1e**). Por meio da reação do complexo **22** com os ligantes citados, em etilenoglicol, foram produzidos os complexos hexafluorofosfato de 4,4'-dicarbóxi- e 4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina-bis(2,2'-bipiridina)irídio(III) **23** e **24**, obtido com rendimentos de 75% e 78% (**Esquema 13-A1**).¹²⁴⁻¹²⁶



Esquema 13-A1. Síntese de complexos precursores de Ir(III) com derivados oxidados da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina **1d** e **1e** gerando os complexos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1c/1d})](\text{PF}_6)$ **23** e **24**.

A caracterização do complexo precursor $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1d})](\text{PF}_6)$ (**24**) mostrou resultados condizentes com as análises reportadas na literatura.¹²⁴⁻¹²⁶ Cabe destacar a análise que foi realizada por espectros de RMN de ¹H (Figura 13-A1; Tabela 2-A2, Apêndice 2) e sub-espectro DEPT (Figura 29-A3, Apêndice 3) que mostraram sinais em δ 8,81-9,40 (m, H6 dcbpy) mais desblindados, confirmando a ocorrência da complexação e evidenciaram integração dos sinais na região aromática correspondente à proporção dos hidrogênios observada na estrutura proposta. O complexo dicarboxílico **23** também foi caracterizado por espectro na região do infravermelho (Figura 30-A3, Apêndice 3; Tabela 5-A2, Apêndice 2), e todas as bandas características esperadas foram identificadas. O complexo derivado dietiléster **24** também foi caracterizado por espectro de RMN de ¹H (Figura 31-A3, Apêndice 3; Tabela 2-A2, Apêndice 2) e por espectro na região do infravermelho (Figura 32-A3, Apêndice 3; Tabela 5-A2, Apêndice 2), fornecendo resultados em conformidade com a literatura.¹²⁴⁻¹²⁶

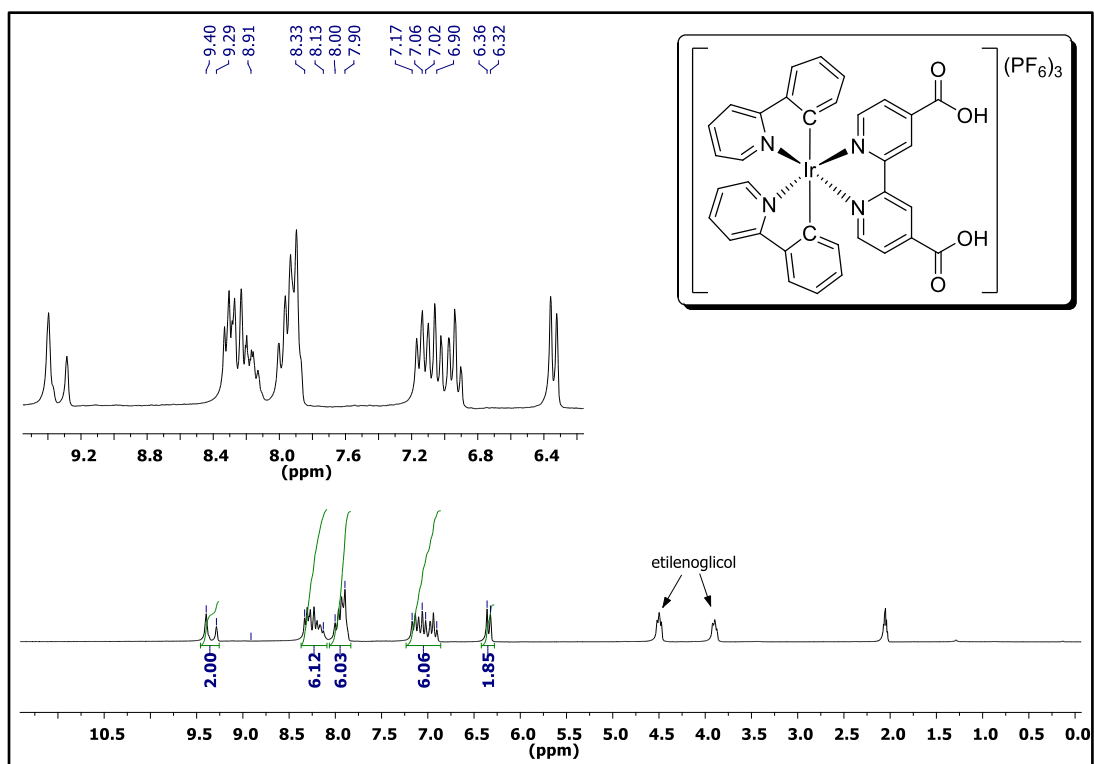
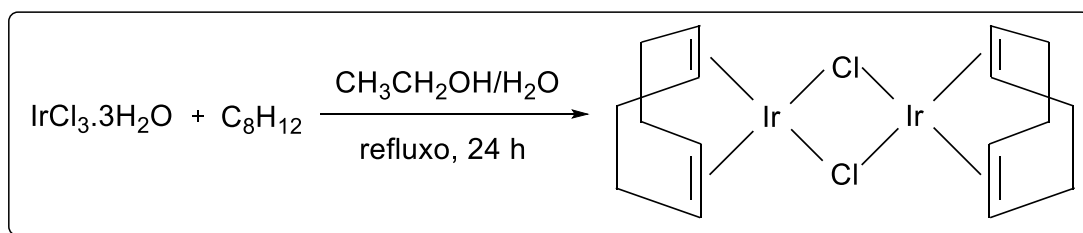


Figura 13-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, Acetona) do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1d})](\text{PF}_6)$ **23**.

O dímero precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ di- μ -cloreto-(η^4 -cicloocta-1,5-dieno)diirídio(I) foi obtido, com 52% de rendimento, pela reação do $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com COD cicloocta-1,5-dieno em uma mistura de etanol e H_2O , fornecendo este importante e útil precursor que é comercial, mas não estava disponível (**Esquema 14-A1**).¹²⁷



Esquema 14-A1. Preparação do precursor de Ir(III) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

O complexo di- μ -cloreto-(η^4 -cicloocta-1,5-dieno)diirídio(I) se decompõe em temperaturas maiores do que $200\text{ }^\circ\text{C}$, e foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 14-A1; Tabela 5-A2, Apêndice 2). Observa-se no espectro bandas de vibração de deformação axial C-H do grupo CH_2 alifático, 2930 cm^{-1} , vibração de deformação C-H alifático 2822 cm^{-1} , deformação angular fora do plano do grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ em 1423 e 969 cm^{-1} .

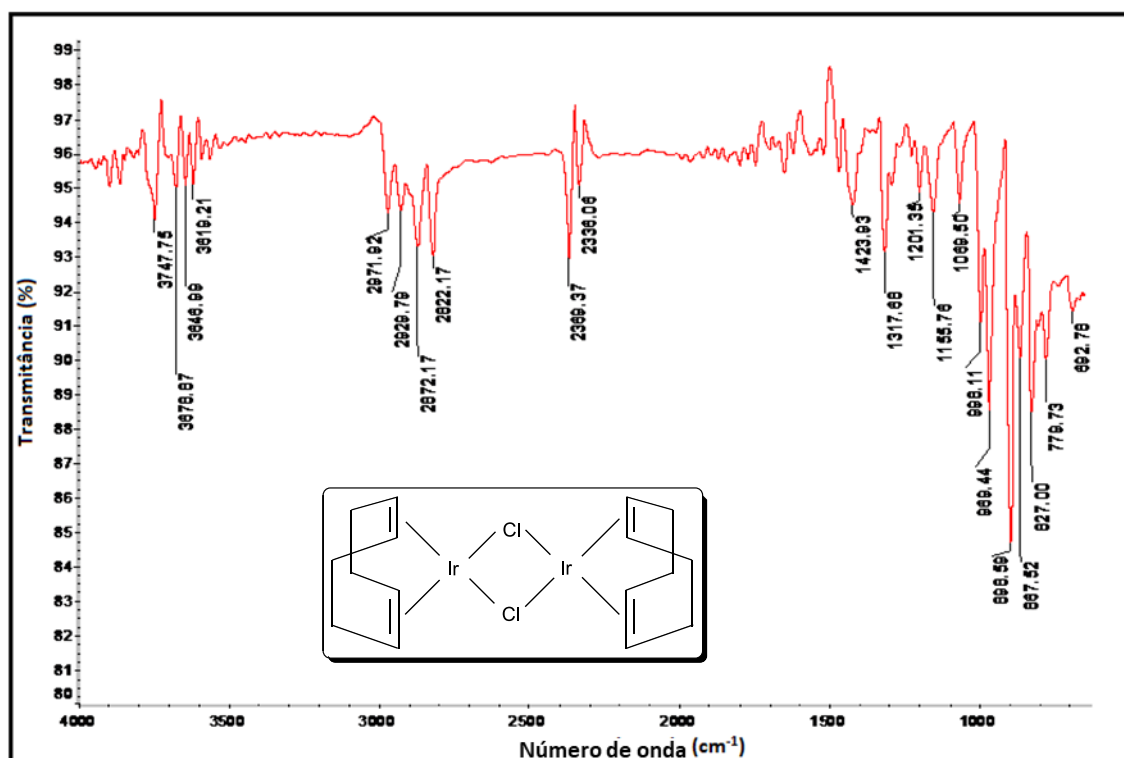
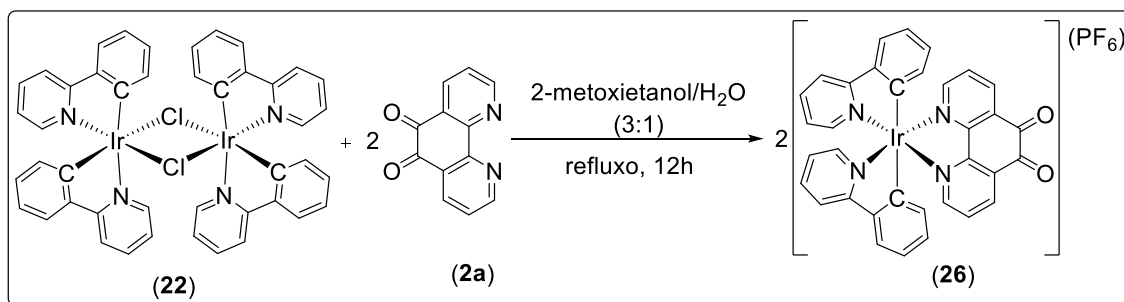


Figura 14-A1. Espectro na região do infravermelho (ATR) de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Para preparar o complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fend}, \mathbf{2a})]_2(\text{PF}_6)$ (**26**) reagiu-se o $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]_2$ com 1,10-fenantrolino-5,6-diona (**2a**) em uma mistura de 2-etoxietanol e H_2O (3:1). O meio de reação permaneceu sob refluxo e agitação por 12 horas, em atmosfera inerte, e após adição de H_2O e refrigeração por 12 horas obteve-se o produto **26** com rendimento de 86% (Esquema 15-A1).¹²⁶⁻¹²⁹



Esquema 15-A1. Preparação do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2a})]_2(\text{PF}_6)$ (**26**).

O complexo **26** foi caracterizado por espectro de RMN de ^1H (Figura 15-A1; Tabela 2-A2, Apêndice 2), no qual se observam a quantidade e a integração relativa de sinais conforme o esperado e de acordo com os dados da literatura¹⁵⁵⁻¹⁵⁸: em δ 6,20 (d, $J = 7,44$ Hz, 2H); δ 6,94 (t, $J = 7,32$ Hz, 2H); δ 7,05 (t, $J = 7,36$ Hz, 2H); δ 7,21 (t, $J = 6,56$ Hz, 2H); δ 7,64 (d, $J = 5,56$ Hz, 2H); δ 7,88-8,04 (m, 8H); δ 8,30 (d, $J = 8,12$ Hz, 2H) e δ 8,68 (d, $J = 7,68$ Hz, 2H).

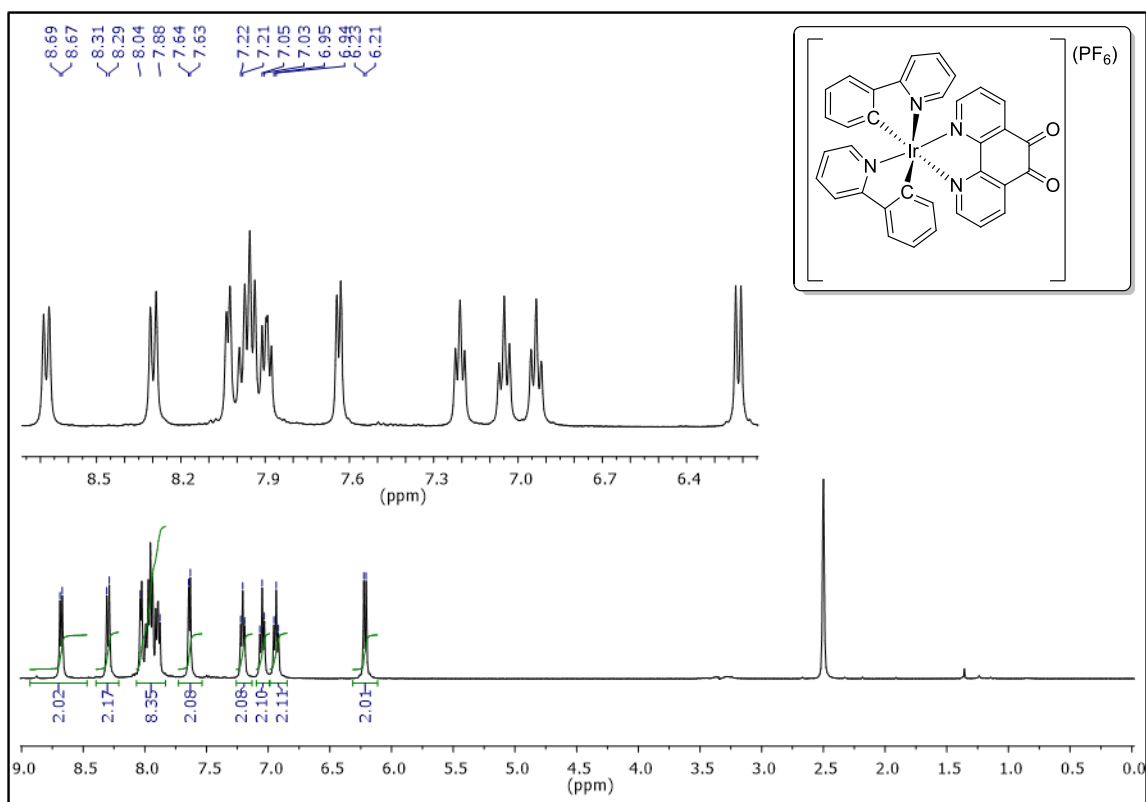
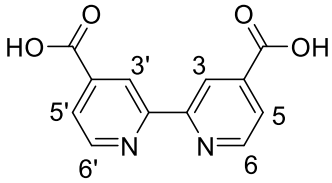
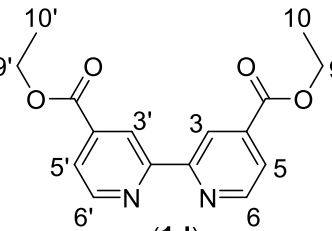
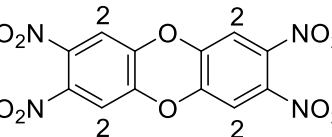


Figura 15-A1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2a})]_2(\text{PF}_6)$ ($\mathbf{26}$).

Apêndice 2 (A2)

Tabela 1-A2. Espectros de RMN de ^1H e suas atribuições para os ligantes orgânicos descritos na literatura.

Estrutura Molecular do Ligante	Deslocamento químico (δ ppm)	Padrão de desdobramento	Constante de acoplamento (J em Hz)	Razão de integração	Atribuições	Ref.
 <p>(1e)</p>	7,91 8,84 8,91	dd s d	1,32, 1,28 4,96	2 2 2	C-5H,5'H C-3H,3'H C-6H,6'H	111
 <p>(1d)</p>	1,37 4,42 7,91 8,87 8,95	t q dd d s	7,92 7,14 ; 7,14 ; 7,10 1,56 ; 3,42 4,96	6 4 2 2 2	Éster CH_3 Éster CH_2 C-5H,5'H C-3H,3'H C-6H,6'H	130
 <p>(3a)</p>	8,00	s		1	CH	112-113

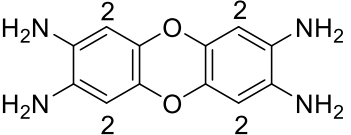
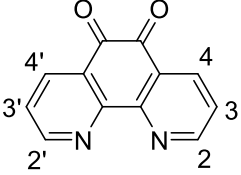
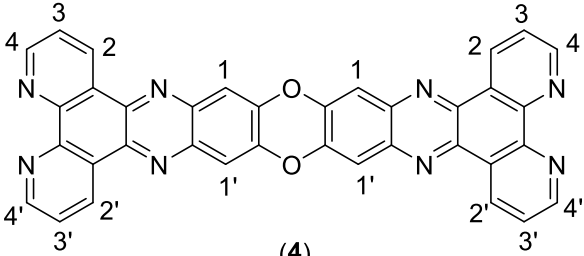
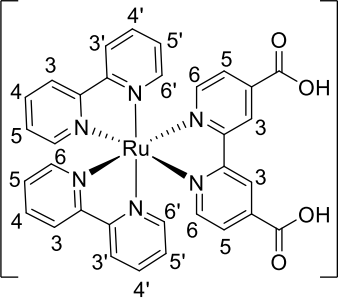
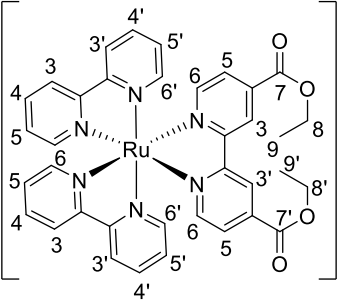
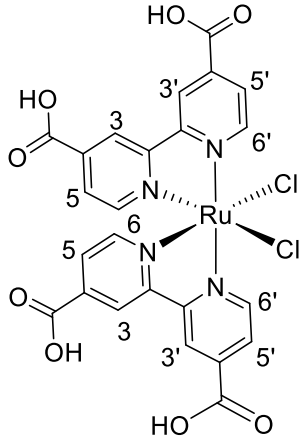
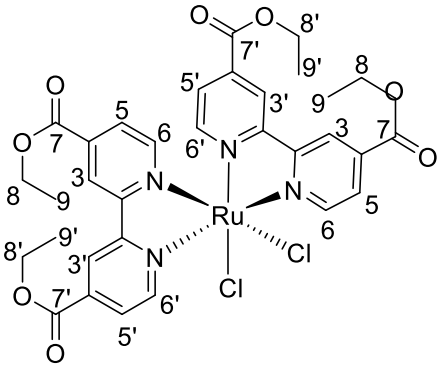
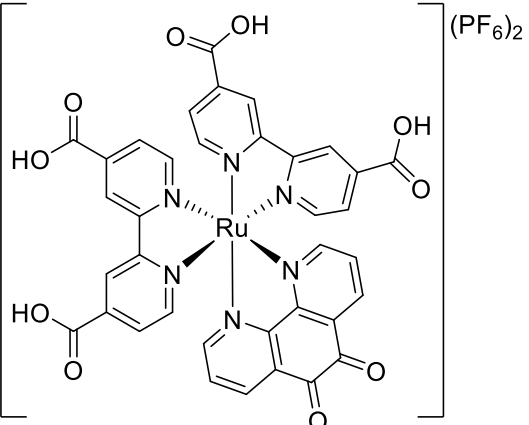
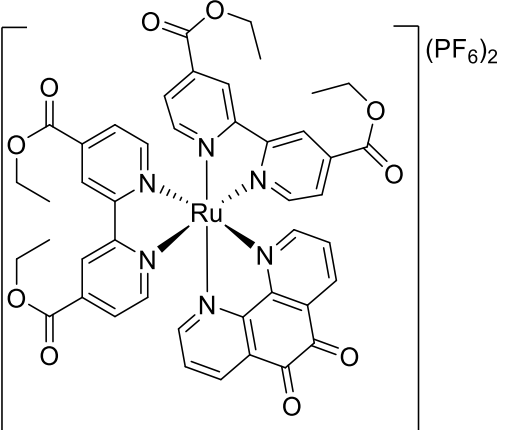
 <p>(3b)</p>	6,71	s		1	C-2H	112-11
 <p>(2a)</p>	7,57 8,48 9,08	m dd dd	3,44 ; 12,32 3,40 ; 5,92	2 2 2	C-3H, 3'H C-4H, 4'H C-2H, 2'H	132-13
 <p>(4)</p>	7,42 – 7,67 8,25 – 8,39 8,97	m m s		2 1 1	C-2,2'H, 3,3'H C-4H, 4'H C-1H, 1'H	135

Tabela 2-A2. Espectros de RMN de ^1H e suas atribuições para os complexos metálicos descritos na literatura.

Estrutura Molecular do Complexo	Deslocamento químico (δ ppm)	Padrão de desdobramento	Constante de acoplamento (J em Hz)	Razão de integração	Atribuições	Ref.
 <p>(6)</p>	<p>7,46 – 7,58 7,70 – 7,73 7,89 – 7,97 8,17 – 8,19 8,83 9,21 – 9,28</p>	<p>m m m m d m</p>	<p>7,72</p>	<p>4 4 4 4 4 2</p>	<p>bipy 5H, 5'H bipy 3H, 3'H dcbpy 5H, 3H bipy 4H, 4'H bipy 6H, 6'H dcbpy 6H</p>	<p>137</p>
 <p>(7)</p>	<p>2,22 3,83-3,87 4,43-4,47 7,34-7,46 7,66-7,72 7,84-7,88 7,95-7,98 8,03-8,13 8,49-8,53 9,10-9,11</p>	<p>m m m m m m m m m m</p>		<p>12 4 4 3 3 2 2 3 3 2</p>		<p>120</p>

 <p>(5c)</p>	<p>7,49 7,75 8,22 8,88 9,06 10,0</p>	<p>d d d s s d</p>	<p>5,62 5,76 5,54 5,76</p>	<p>2 2 2 2 2 2</p>	<p>C-3'H C-3H C-5'H C-5H C-6'H C-6H</p>	<p>141</p>
 <p>(5d)</p>	<p>1,33-1,53 4,41 4,57 7,50 7,70 8,81 8,72 8,89 10,31</p>	<p>m q q m d dd s s d</p>	<p>7,12 7,08 5,92 1,32 ; 1,34 5,86</p>	<p>12 4 4 2 2 2 2 2 2</p>	<p>Éster CH₃ Éster CH₂ Éster CH₂ 5'H 6'H 5H 3'H 3H 6H</p>	<p>142</p>

 <p>(15)</p>	<p>7,55 – 8,20 8,73 – 8,88 9,08 – 9,33 9,52 – 9,65</p>	<p>m m m m</p>		<p>12 1 5 2</p>		<p>118</p>
 <p>(16)</p>	<p>1,37 – 1,54 4,38 – 4,53 7,46 – 7,64 7,87 – 8,03 8,18 – 8,47 8,98</p>	<p>s s m m m s</p>		<p>12 4 3 8 3 4</p>	<p>CH₃ CH₂</p>	<p>144</p>

<p style="text-align: center;">(22)</p>	<p style="text-align: center;">7,94 6,53 – 6,61 6,71 – 6,81 7,50 7,70 – 7,78 7,86 – 7,90 9,24</p>	<p style="text-align: center;">d m m d m m d</p>	<p style="text-align: center;">7,22 7,68 5,36</p>	<p style="text-align: center;">4 4 4 4 8 4 4</p>	<p style="text-align: center;">CB-4,4'H CB-5,5'H CB-6,61H CA-4,4'H CA,B-3,3'H CA-5,5'H CA-6,6'H</p>	<p style="text-align: center;">150</p>
<p style="text-align: center;">(23)</p>	<p style="text-align: center;">6,34 6,90 – 7,17 7,90 – 8,00 8,13 – 8,33 8,81 – 9,40</p>	<p style="text-align: center;">d m m m m</p>	<p style="text-align: center;">7,32</p>	<p style="text-align: center;">2 6 6 6 2</p>		<p style="text-align: center;">121-123</p>

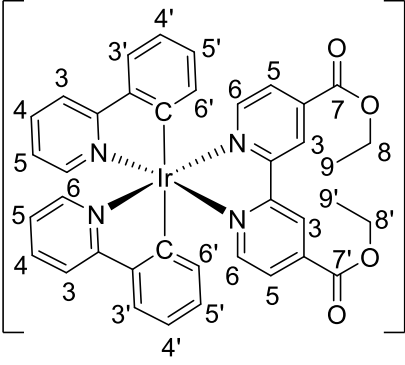
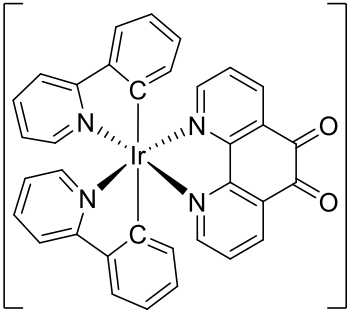
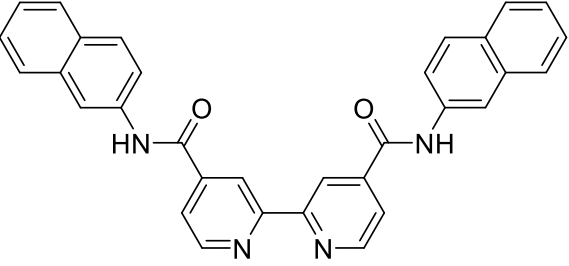
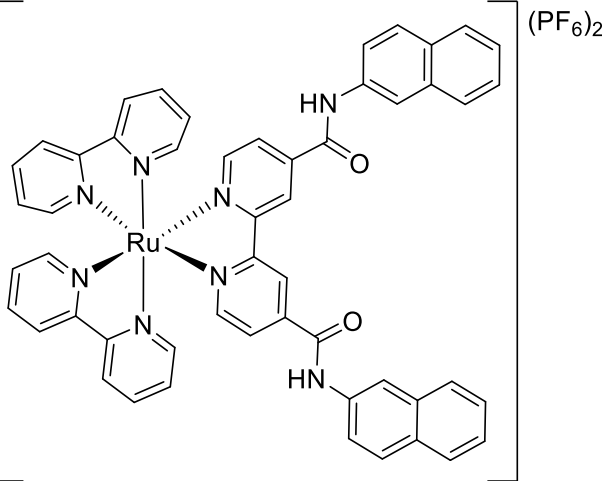
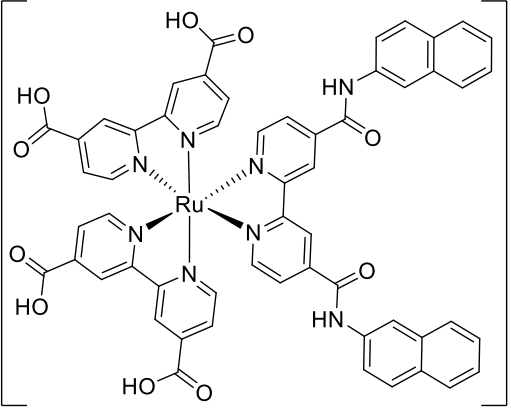
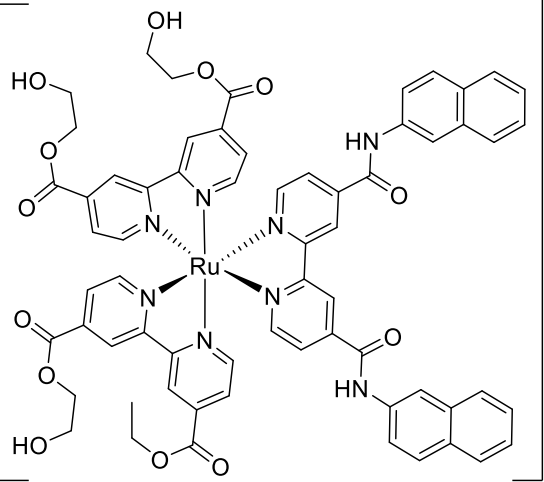
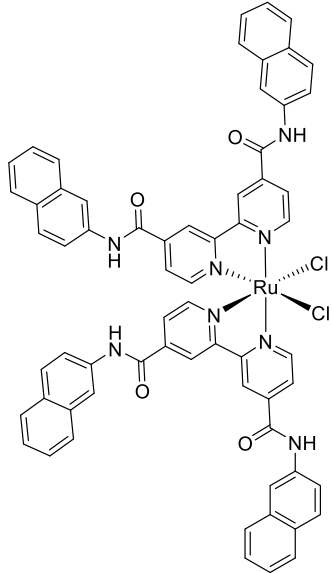
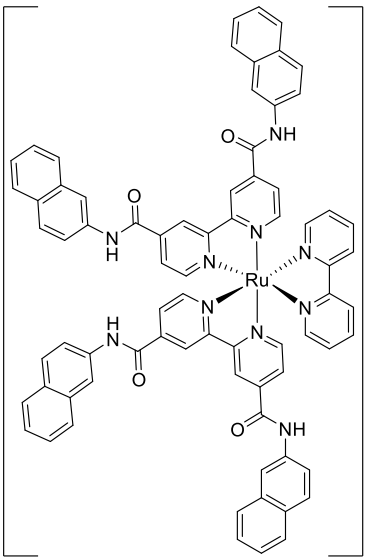
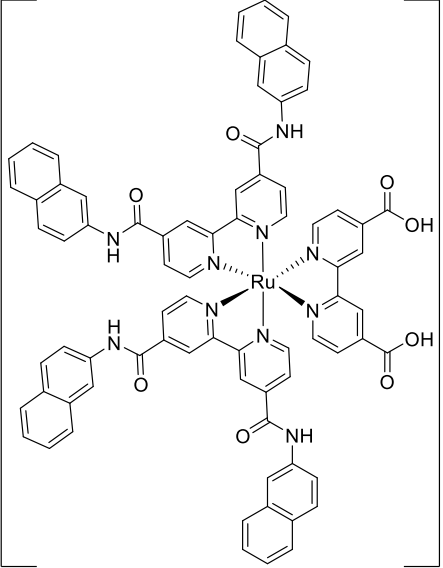
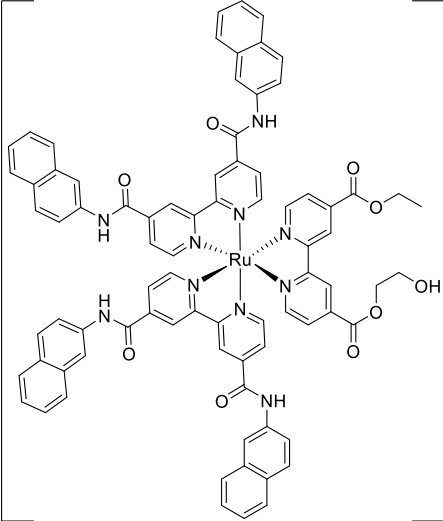
 <p>(24)</p>	<p>1,36 – 1,52 4,43 – 4,52 6,32 – 6,35 6,94 – 7,16 7,90 – 8,01 8,18 – 8,33 9,33</p>	<p>m m m m m m s</p>		<p>6 4 2 6 6 6 2</p>		<p>121-123</p>
 <p>(26)</p>	<p>6,02 6,94 7,05 7,21 7,64 7,88-8,04 8,30 8,68</p>	<p>d d t t d m d d</p>	<p>7,44 7,32 7,36 6,56 5,56 8,12 7,68</p>	<p>2 2 2 2 2 8 2 2</p>		<p>151-153</p>

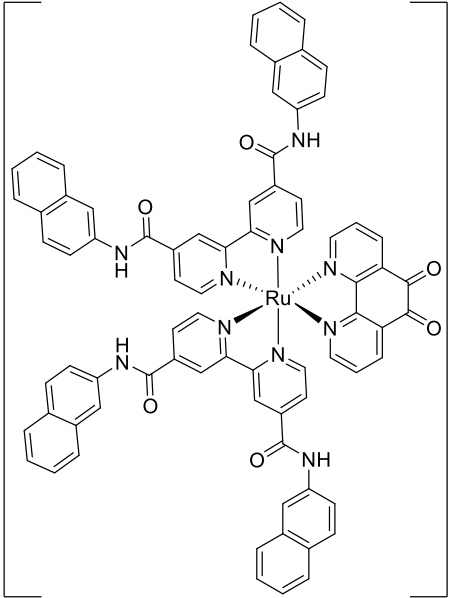
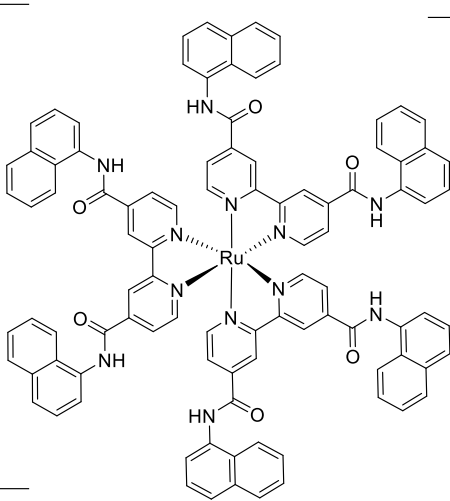
Tabela 3-A2. Espectros de RMN de ^1H e suas atribuições para ligantes e complexos inéditos na literatura.

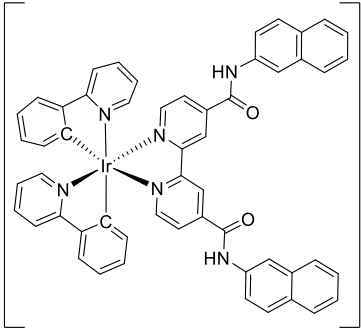
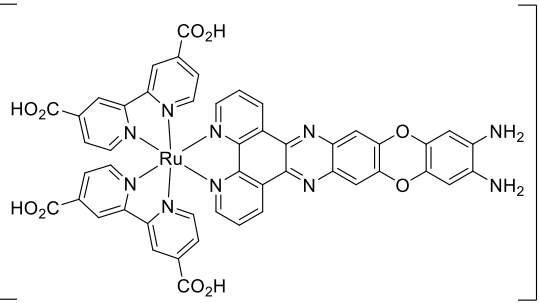
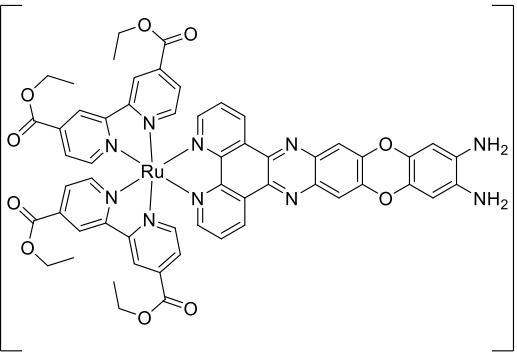
Estruturas Moleculares de Ligantes ou Complexos	Deslocamento químico (δ ppm)	Padrão de desdobramento	Constante de acoplamento (J em Hz)	Razão de integração	Atribuições
 <p>(1e)</p>	<p>7,45-7,54 7,89-7,97 8,05-8,06 8,49 8,89-9,00 10,94</p>	<p>m m m s m s</p>		<p>4 8 2 2 4 2</p>	
 <p>(8)</p>	<p>7,46-7,61 7,78-8,03 8,21-8,25 8,45 8,89 9,47 10,97</p>	<p>m m m s d s m</p>	<p>8,08</p>	<p>8 17 4 2 4 2 2</p>	<p>NH</p>

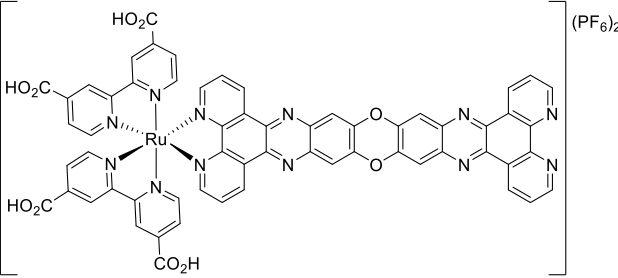
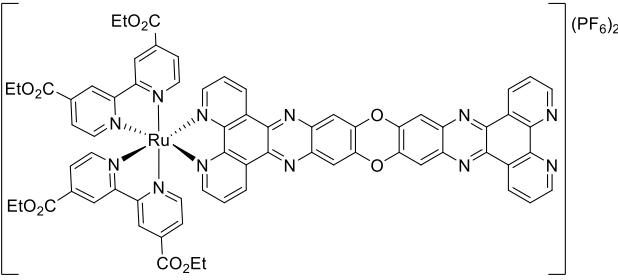
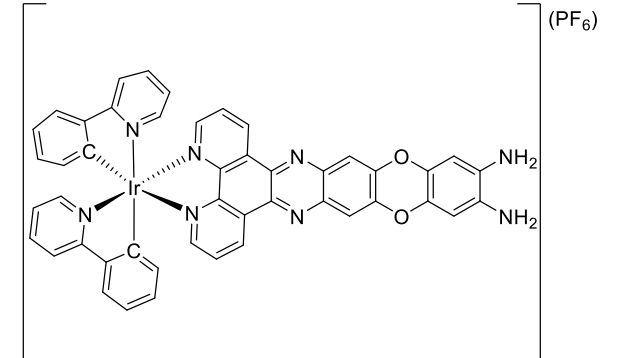
 <p>(9)</p>	<p>7,46-7,54 7,78-8,11 8,45-8,55 8,88-9,05 9,31-9,40 9,61-10,01 10,96-11,41</p>	<p>m m m m m m m</p>		<p>4 19 2 3 2 2 2</p>	<p>NH</p>
 <p>(10a)</p>	<p>1,32-1,42 3,75-3,76 4,35-4,51 5,02-5,04 7,45-7,54 7,81-8,08 8,45 8,94-9,55 11,08</p>	<p>m m m m m m s m s</p>		<p>3 5 9 1 4 20 2 6 2</p>	<p>CH₃ NH</p>

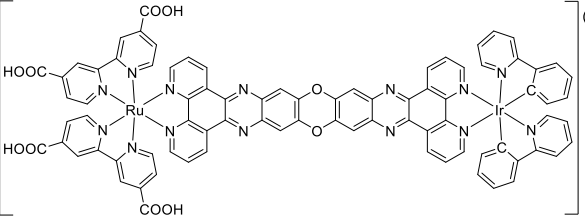
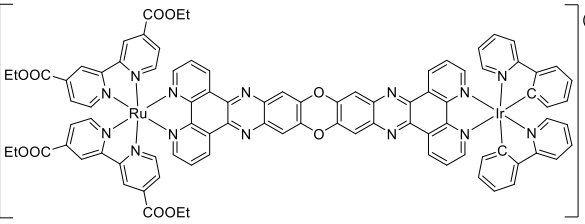
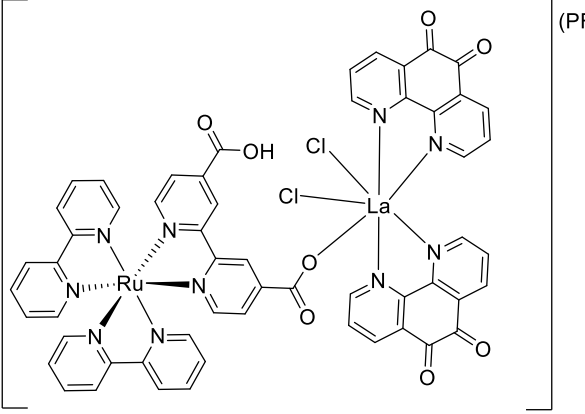
 <p>(5e)</p>	<p>7,49-7,54 7,67 7,95-8,01 8,26-8,58 9,31-9,54 10,21 10,89 11,06-11,10</p>	<p>m s m m m s s m</p>		<p>8 2 20 6 4 1 1 2</p>	<p>NH</p>
 <p>(11)</p>	<p>7,48-7,64 7,85-8,29 8,48-9,61 11,07</p>	<p>m m m s</p>		<p>10 28 10 3</p>	<p>NH</p>

 <p>(12)</p>	<p>(PF₆)₂</p> <p>6,58-6,87 7,46-7,48 7,88-8,14 8,41-8,53 8,84-9,66 11,04-11,25</p>	<p>m m m m m m</p>		<p>4 8 24 4 6 2</p>	<p>NH</p>
 <p>(13a)</p>	<p>(PF₆)₂</p> <p>1,35-2,07 3,83 4,44-4,51 7,48-7,53 7,82-8,15 8,33-8,60 8,84-8,96 9,29-9,68 10,98-11,18</p>	<p>m s m m m m m m</p>		<p>3 2 4 6 25 4 5 6 3</p>	<p>NH</p>

 <p>(17)</p>	<p>7,46-7,50 7,84-8,46 8,84-8,99 9,34-9,61 10,95-11,11</p>	<p>m m m m m</p>		<p>8 33 2 3 2</p>	<p>NH</p>
 <p>(14)</p>	<p>7,60-7,67 7,94-8,31 9,01-9,69 10,94-11,13</p>	<p>m m m m</p>		<p>24 30 6 5</p>	<p>NH</p>

 <p>(25)</p>	<p>6,20-6,31 6,76-7,47 7,59-8,23 9,87 10,75</p>	<p>m m m s s</p>		<p>2 14 20 1 1</p>	<p>NH NH</p>
 <p>(18)</p>	<p>7,72-8,25 8,79-8,95 9,18-9,22</p>	<p>m m m</p>		<p>14 4 4</p>	
 <p>(19)</p>	<p>1,29-1,36 4,37-4,52 7,31-8,32 8,80-9,33</p>	<p>m m m m</p>		<p>12 8 16 6</p>	<p>CH₃ CH₂</p>

 <p>(20)</p>	<p>4.85 7,58 – 9,59</p>	<p>s m</p>		<p>4 22</p>	<p>NH₂</p>
 <p>(21)</p>	<p>1.29 – 1,36 4,37 – 4,52 7,31 – 8,68 8,80 – 9,57</p>	<p>m m m m</p>		<p>12 8 18 8</p>	<p>CH₃ CH₂</p>
 <p>(27)</p>	<p>6,15-6,28 6,85-8,25</p>	<p>m m</p>		<p>2 24</p>	

 <p>(35)</p>	<p>6,11-6,19 6,83-7,16 7,65-7,66 7,82-7,94 7,99-8,00 8,19-8,22 8,61-8,63</p>	<p>m m m m m m m</p>		<p>4 13 3 15 2 5 2</p>	
 <p>(36)</p>	<p>1,11 2,97 3,11-3,62 6,09-6,18 6,64-7,05 7,23-8,30 8,57-8,78 9,35-9,58</p>	<p>t q m m m m m m</p>	<p>7,20 14,40</p>	<p>12 4 4 1 5 30 6 2</p>	<p>CH₃ CH₂ CH₂</p>
 <p>(37)</p>	<p>7,55 – 8,37 8,47 – 8,87 9,04 – 9,37</p>	<p>m m m</p>		<p>27 6 1</p>	

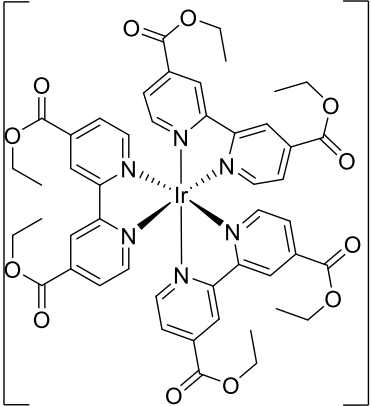
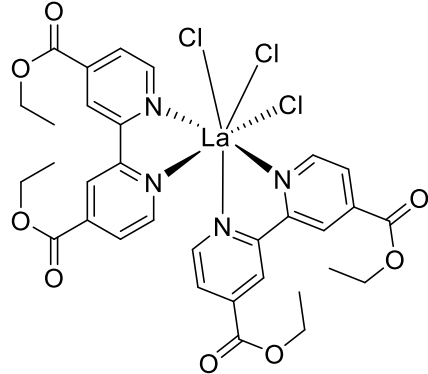
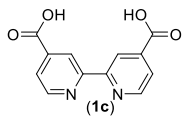
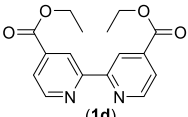
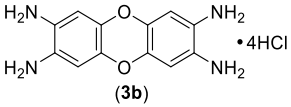
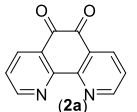
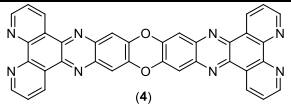
 <p>(29b)</p>	<p>1,43 4,44 7,90 8,85-8,93</p>	<p>t q dd m</p>	<p>7,12 7,16 ; 7,12 ; 1,42 ; 4,92</p>	<p>18 12 6 12</p>	<p>CH₃ CH₂</p>
 <p>(30)</p>	<p>1,37 4,41 7,94 8,61-8,69 8,76-8,83 8,89 – 8,96</p>	<p>t q dd m m m</p>	<p>7,08 7,08 1,58 ; 3,38</p>	<p>12 7 4 1 5 4</p>	<p>CH₃ CH₂</p>

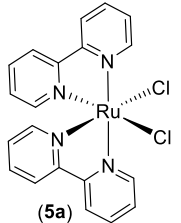
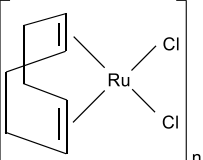
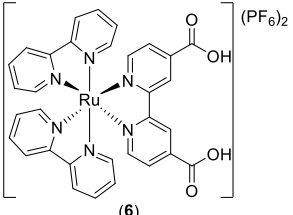
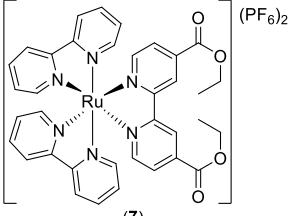
Tabela 4-A2. Atribuição de bandas (λ em cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho para os ligantes orgânicos preparados não-inéditos.

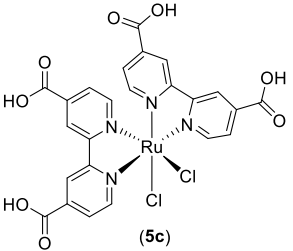
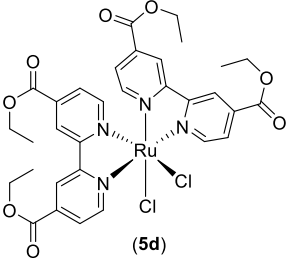
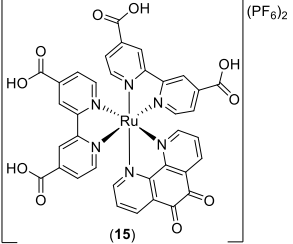
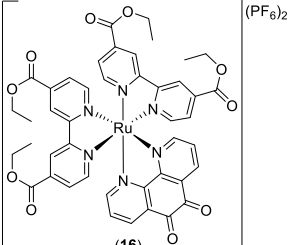
Ligante	ν (O-H)	ν (N-H)	δ (C-H) ¹	ν (C=O)	ν (C=N)	ν (C=C) ²	ν (NH ₂)	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (H) ³
 (1c)	3113			1697	1556	1453			1231	759 ^b
 (1d)				1726	1555				1254 1140	759 ^b
 (3b) • 4HCl		3061				1508	1553		1199 1109	812 ^a 862 ^a
 (2a)			3060	1679	1565	1457		1288		734 ^c
 (4)					1581	1465		1352	1262 1066	864 ^a 812 ^a 739 ^c

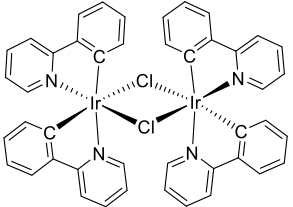
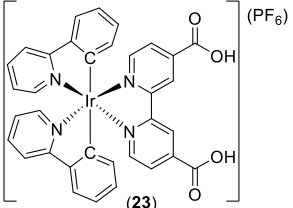
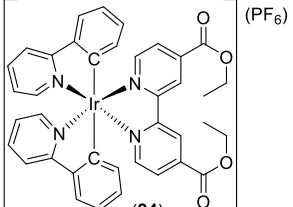
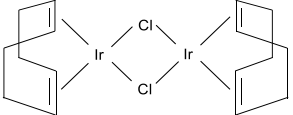
1 – C-H aromático; 2 – C=C de anel aromático; 3 – H de anel aromático.

a – (1H aromáticos adjacentes) b - (2H aromáticos adjacentes) c - (3H aromáticos adjacentes)

Tabela 5-A2. Atribuição de bandas (λ em cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos metálicos conhecidos.

Complexo	ν (O-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=N) ¹	ν (C=C) ¹	ν (NH ₂)	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
 <p>(5a)</p>		3062 ^a		1607	1453					764 ^b
 <p>[]_n</p>		3048 ^c 2949 ^d 2883 ^d 1471 ^d			1625 ^e					734 ^f
 <p>(6) (PF₆)₂</p>			1730	1605	1441		1311		833	760 ^b
 <p>(7) (PF₆)₂</p>			1730		1441		1314	1254	833	762 ^f

Complexo	ν (O-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=N) ¹	ν (C=C) ¹	ν (NH ₂)	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
 <p>(5c)</p>	3430	3056 ^a	1717	1608	1544			1231		770 ^h
 <p>(5d)</p>	3431		1720	1607	1464		1261		712 ^h 766 ^f	
 <p>(15)</p>			1718					1235	838	765 ⁱ 680 ⁱ
 <p>(16)</p>	3317		1720		1405			1132 1256	830	759 ⁱ

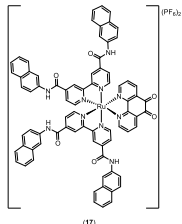
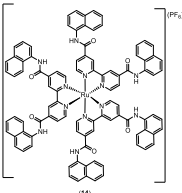
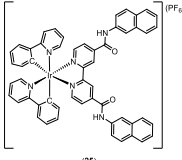
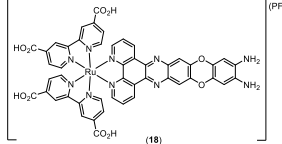
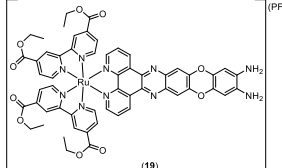
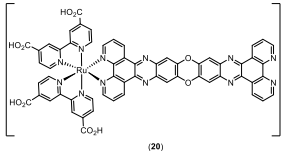
Complexo	ν (O-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=N) ¹	ν (C=C) ¹	ν (NH ₂)	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
 (22)		3035 ^a		1576	1474		1305			753 ^b
 (23)	3333		1721	1475	1411		1260		836	760 ^b
 (24)			1723	1608	1478		1314	1131 1263	838	760 ^b
		2930 ^d 2822 ^j								1423 ^m 969 ^m

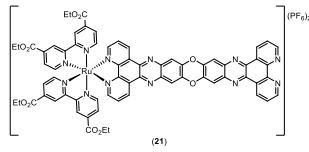
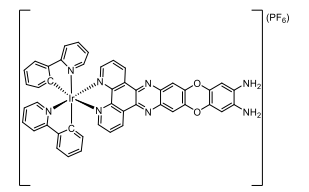
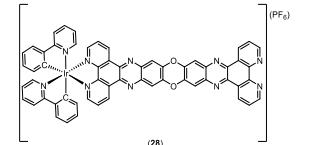
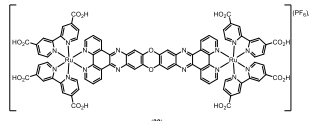
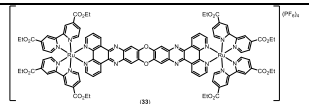
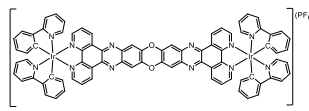
1 – (vibrações do anel aromático) a – (C-H aromático) b – (4H aromáticos adjacentes) c – (C-H de alcenos) d – (C-H de CH₂) e – (C=C de alcenos)
f – (grupo etila) h – (2H aromáticos adjacentes) i – (3H aromáticos adjacentes) j – (C-H alifático) m – (-CH=CH-)

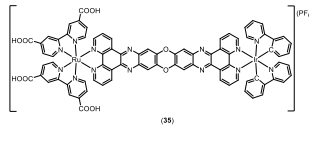
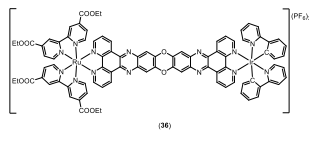
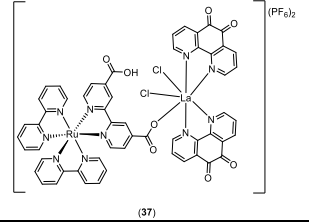
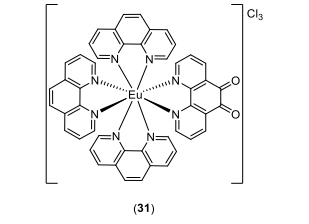
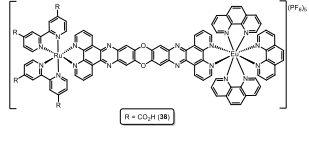
Tabela 6-A2. Atribuição de bandas (λ em cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho para os ligantes e complexos inéditos.

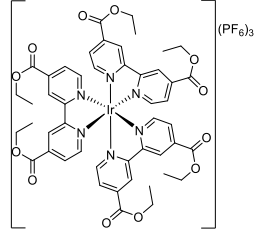
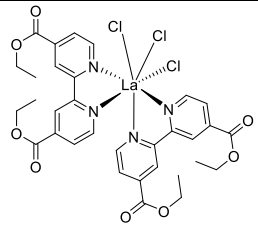
Estrutura Lig/Compl	ν (O-H)	ν (N-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=C) ¹	ν (C=N) ¹	ν (N-H) ¹	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
(1e)		3283		1649		1538		1358			741 ^a 690 ^b
(8) (PF ₆) ₂				1680	1602		1544	1278		838	760 ^a 730 696 670
(9) (PF ₆) ₂				1724 1668			1547	1260		838	759 ^a 710 ^g
(10) (PF ₆) ₂				1721 ^c 1626 ^d		1550		1252	1013	834	763 ^a 718 ^b

Estrutura Lig/Compl	ν (O-H)	ν (N-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=C) ¹	ν (C=N) ¹	ν (N-H) ¹	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
<p>(5a)</p>				1713	1602	1465	1537	1316 1260		855	763 ^a 711 ^g
<p>(11)</p>				1662	1502	1602	1534 1399	1270 1232		839	765 ^a 795 ^b 695 ^b
<p>(12)</p>				1665 1538 ^h 1400 ^h	1503		1538	1280 1233		842	767 ^a 794 ⁱ
<p>(13)</p>				1723 1671			1548	1251 1287 1012		838	755 ^a 716 ^g

Estrutura Lig/Compl	ν (O-H)	ν (N-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=C) ¹	ν (C=N) ¹	ν (N-H) ¹	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
 (17)				1725 1670	1585 1502	1470	1546	1260		839	756 ^a 718 ^g
 (14)				1657	1530	1500		1346 1269		839	767 ^a 796 ^b 692 ^b
 (25)				1668	1613	1479	1533	1267		841	758 ^a
 (18)		3194		1603 ^h 1366 ^h		1470	1541	1271	1230	844	782 ^b 698 ^b
 (19)		3398	2974 ^e	1722	1612	1469	1549	1313	1260 1122 1015	834	763 ^g
 (20)				1605 ^h 1375 ^h	1545				1251 1073	837	

Estrutura Lig/Compl	ν (O-H)	ν (N-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=C) ¹	ν (C=N) ¹	ν (N-H) ¹	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
 (21)				1722	1611				1231 1121 1012	840	773 ^b 690 ^b 733 ^g
 (27)					1606	1460		1316 1272	1229	840	758 ^a 733 ^g
 (28)					1605	1476		1269	1031 1218	840	758 ^a 732 ^g
 (32)	3430			1728	1557			1320	1270 1233 1083	845	747 ^g
 (33)				1718	1612	1461			1230	837	768 ^b
 (34)					1581	1477			1268 1066	832	756 730

Estrutura Lig/Compl	ν (O-H)	ν (N-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=C) ¹	ν (C=N) ¹	ν (N-H) ¹	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
 (35)				1733	1652	1436				833	742 ^a
 (36)				1597	1542	1475			1259 1230 1018	842	792 ^b 700 ^b 756 ^a
 (37)				1700		1573			1424 1265	837	762 ^b
 (31)				1680	1569	1460		1247			843 ^f 812 ^b 723 ^b
 R = CO ₂ H (38)				1708	1581				1421 1304	828	

Estrutura Lig/Compl	ν (O-H)	ν (N-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=C) ¹	ν (C=N) ¹	ν (N-H) ¹	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
 <p>(29b)</p>			2983	1727	1645	1557		1254	1292 1138	863	762
 <p>(30)</p>				1721	1595	1545		1247	1288 1132		757 ^f

1 - (vibração do anel aromático) a – (4H aromáticos adjacentes) b – (3H aromáticos adjacentes) c – (C=O de éster) d – (C=O de amida) e - (C-H alifático)
 f – (2H aromáticos adjacentes) g – deformação angular do anel piridínico h – íon carboxilato i – vibração de C-H de anel piridínico

Apêndice 3 (A3)

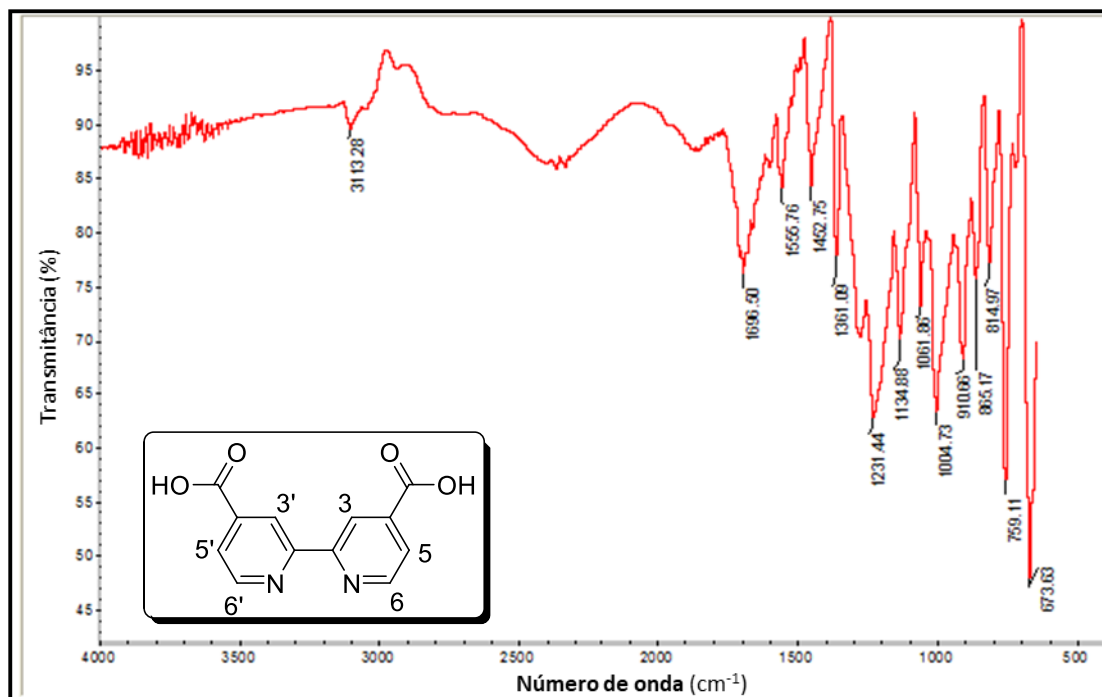


Figura 1-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do ligante **1c**.

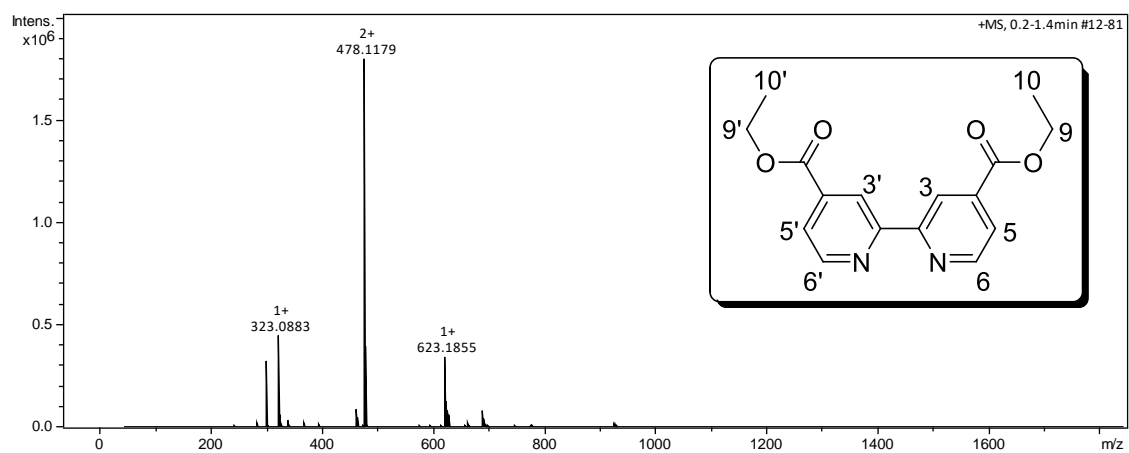


Figura 2-A3. Espectro de massas do ligante **1d**.

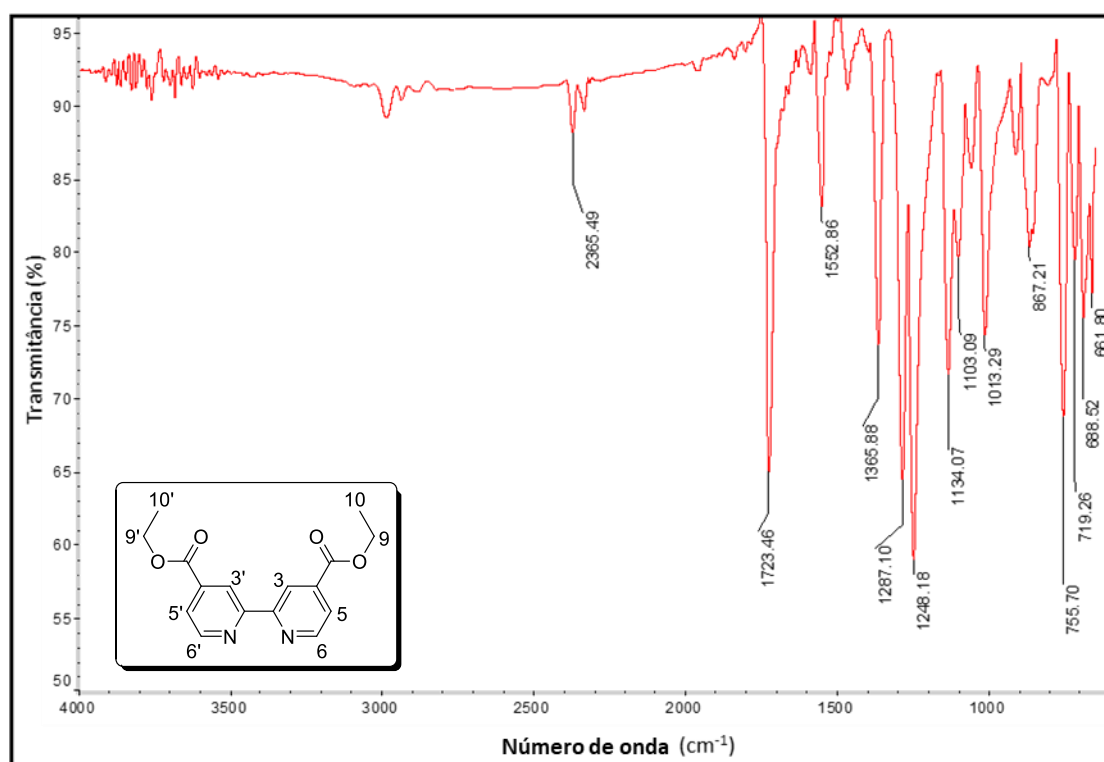


Figura 3-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do ligante **1d**.

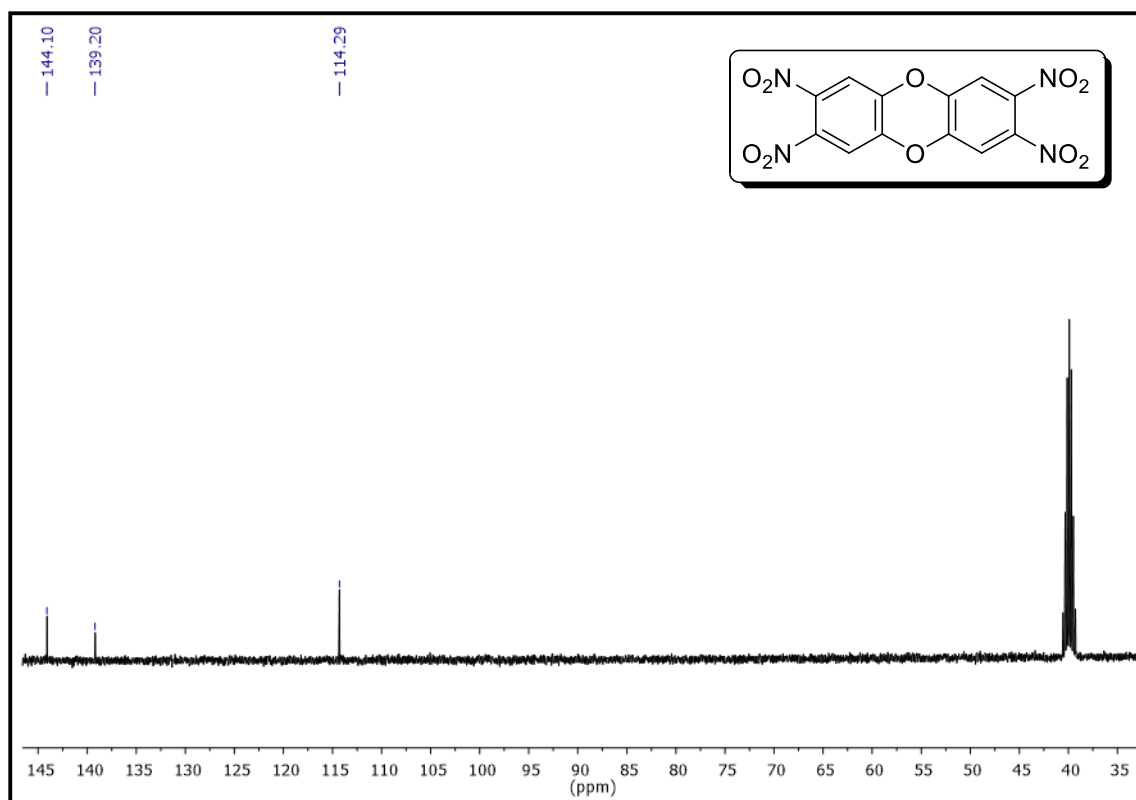


Figura 4-A3. Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante (**3a**).

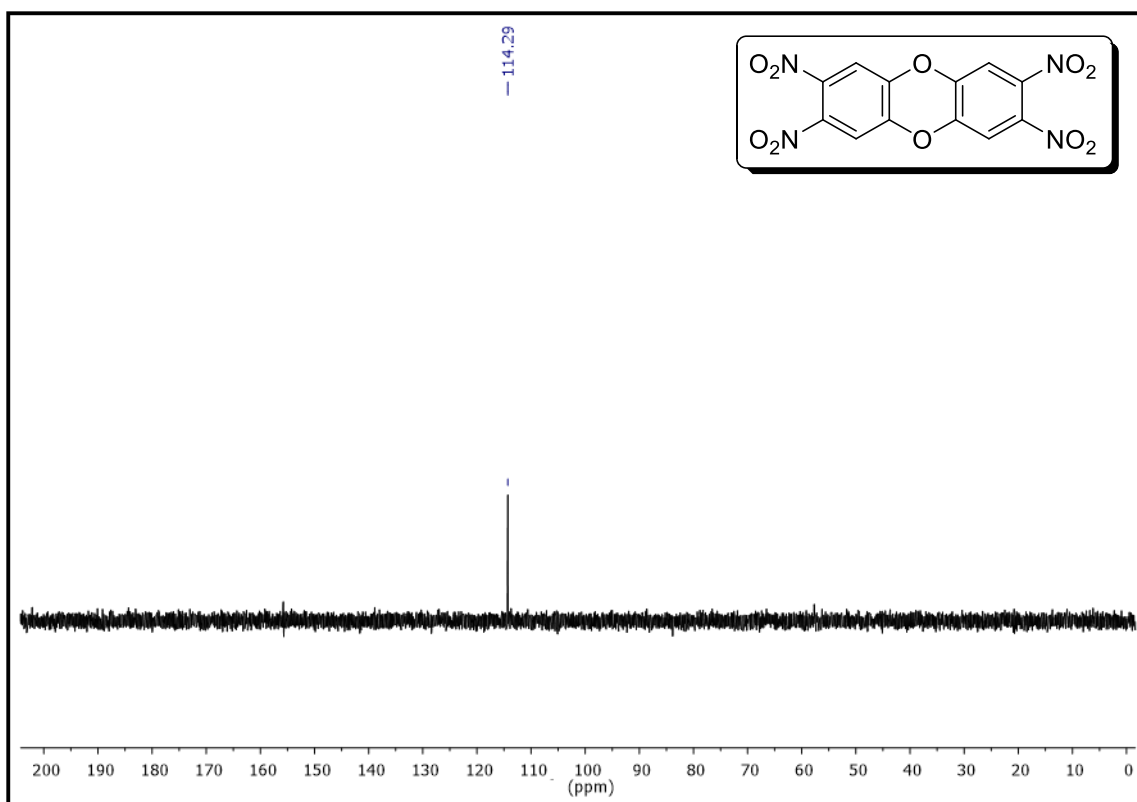


Figura 5-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante (**3a**).

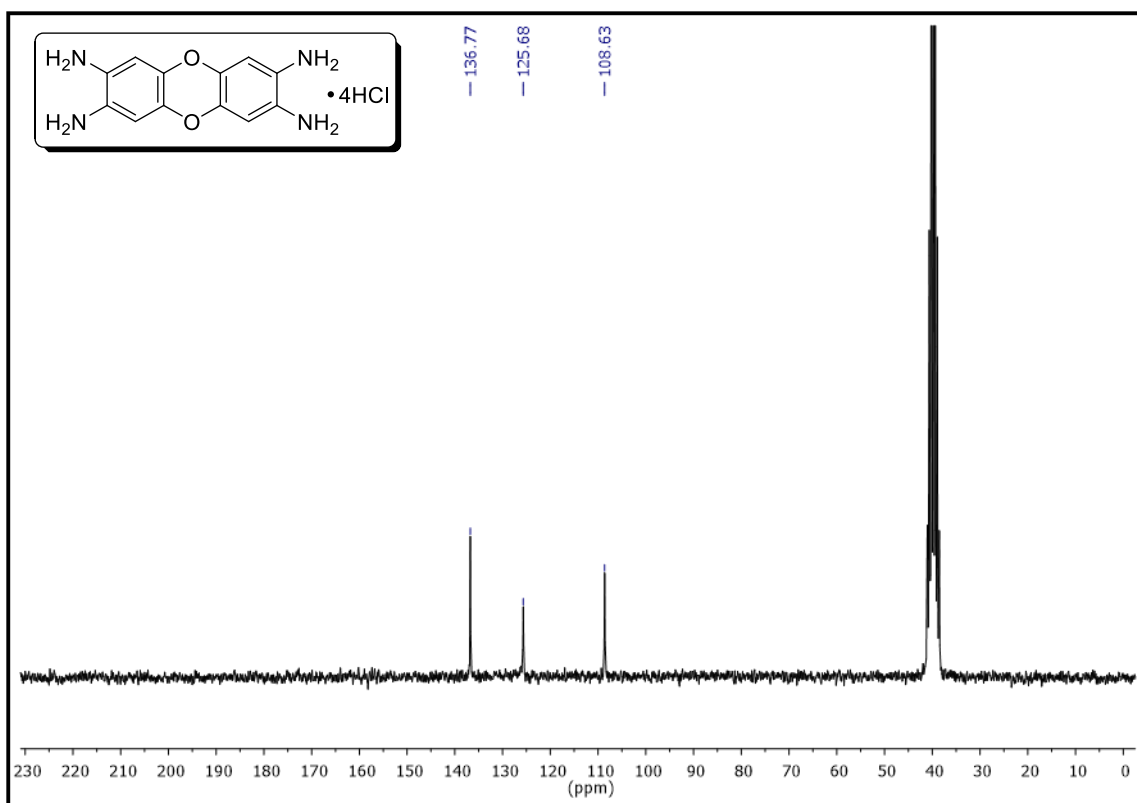


Figura 6-A3. Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante (**3b**).

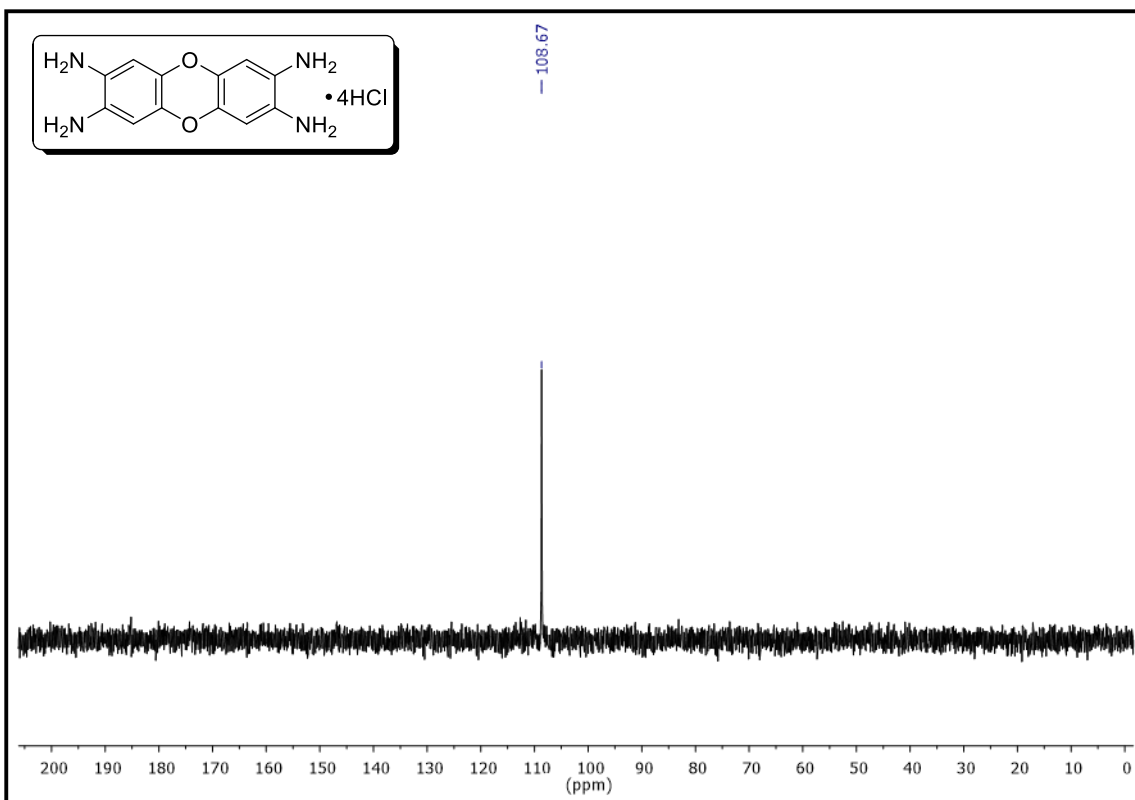


Figura 7-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, (CD₃)₂SO) do ligante (3b).

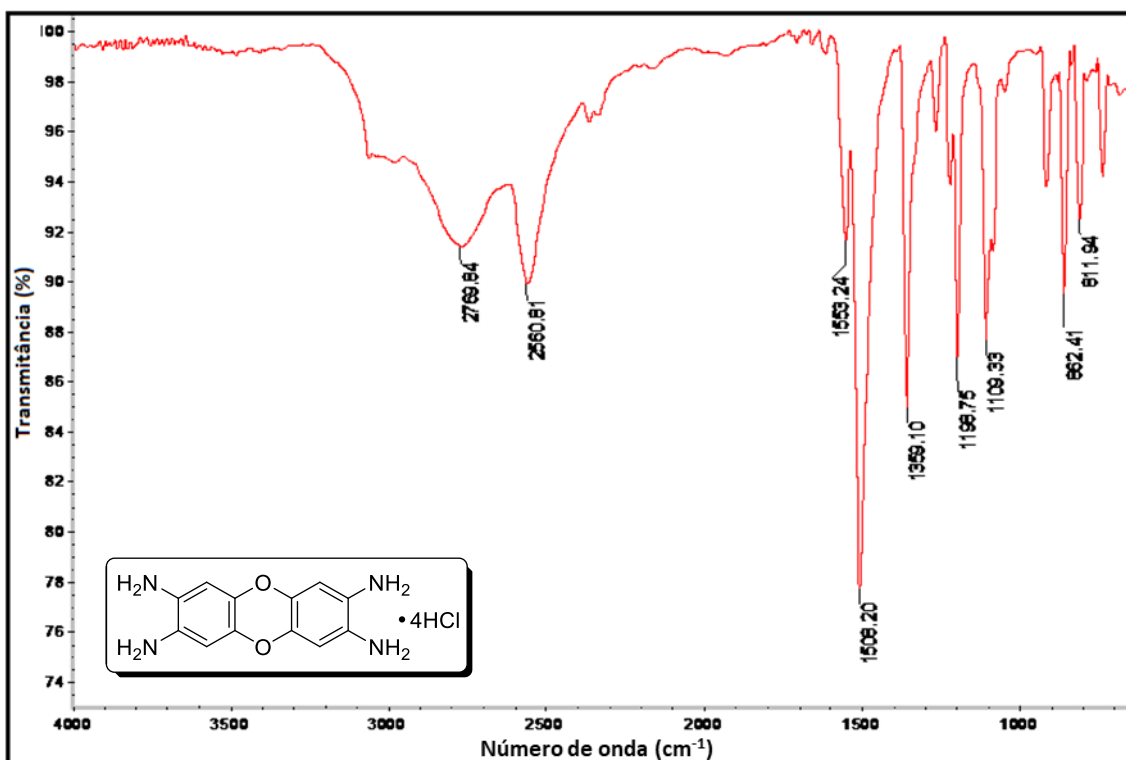


Figura 8-A3. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do ligante (3b).

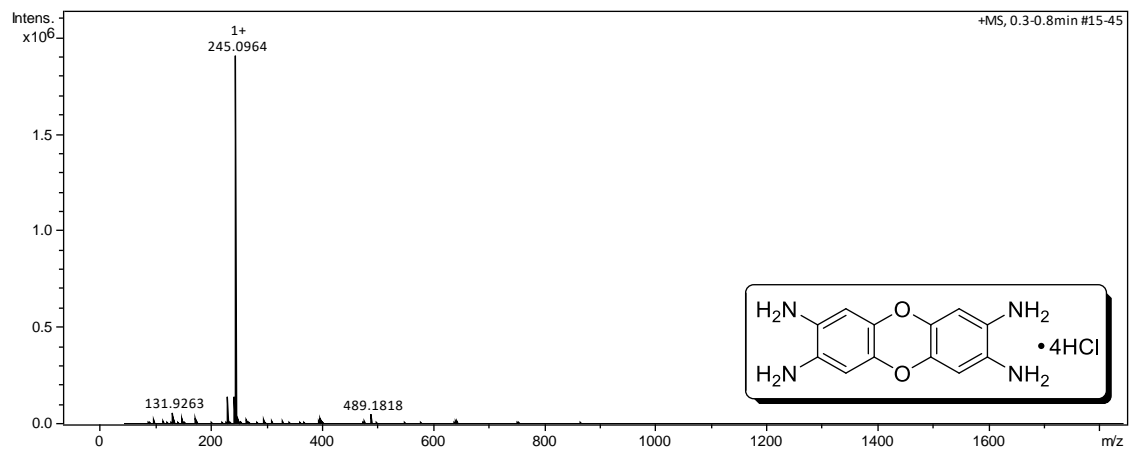


Figura 9-A3. Espectro de massas do ligante (3b).

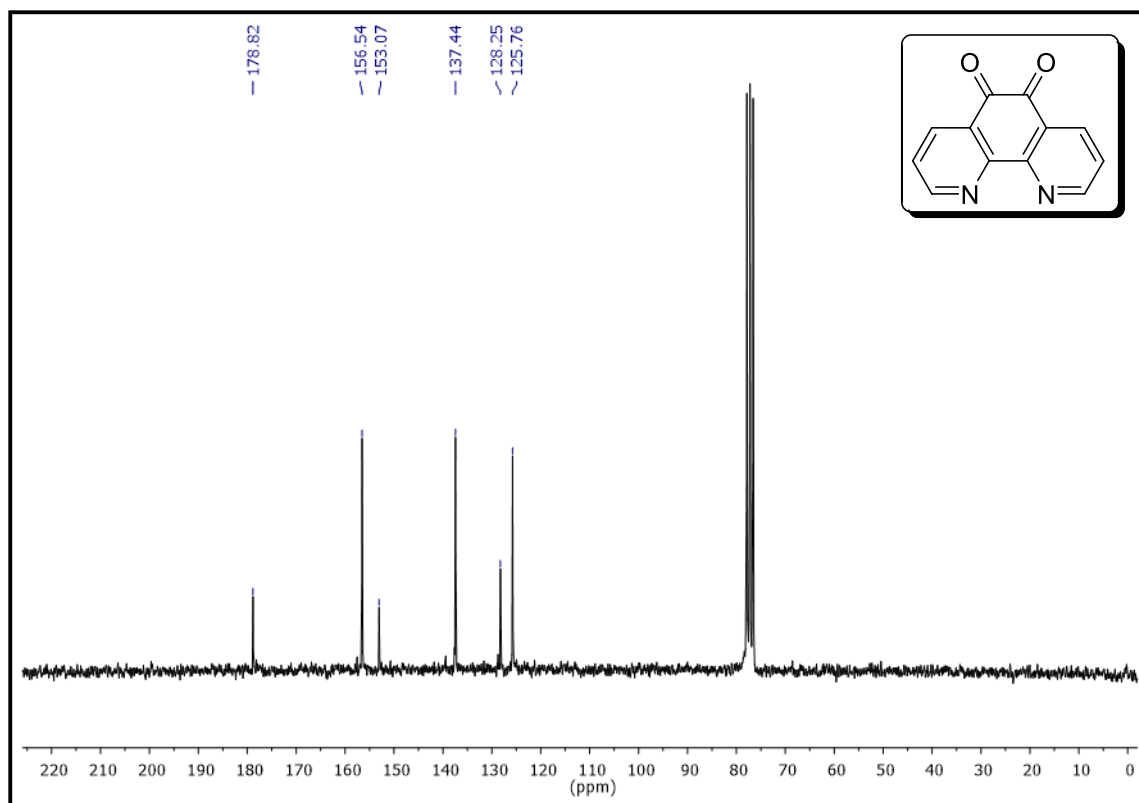


Figura 10-A3. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} (50 MHz, (CDCl₃) do ligante 2a.

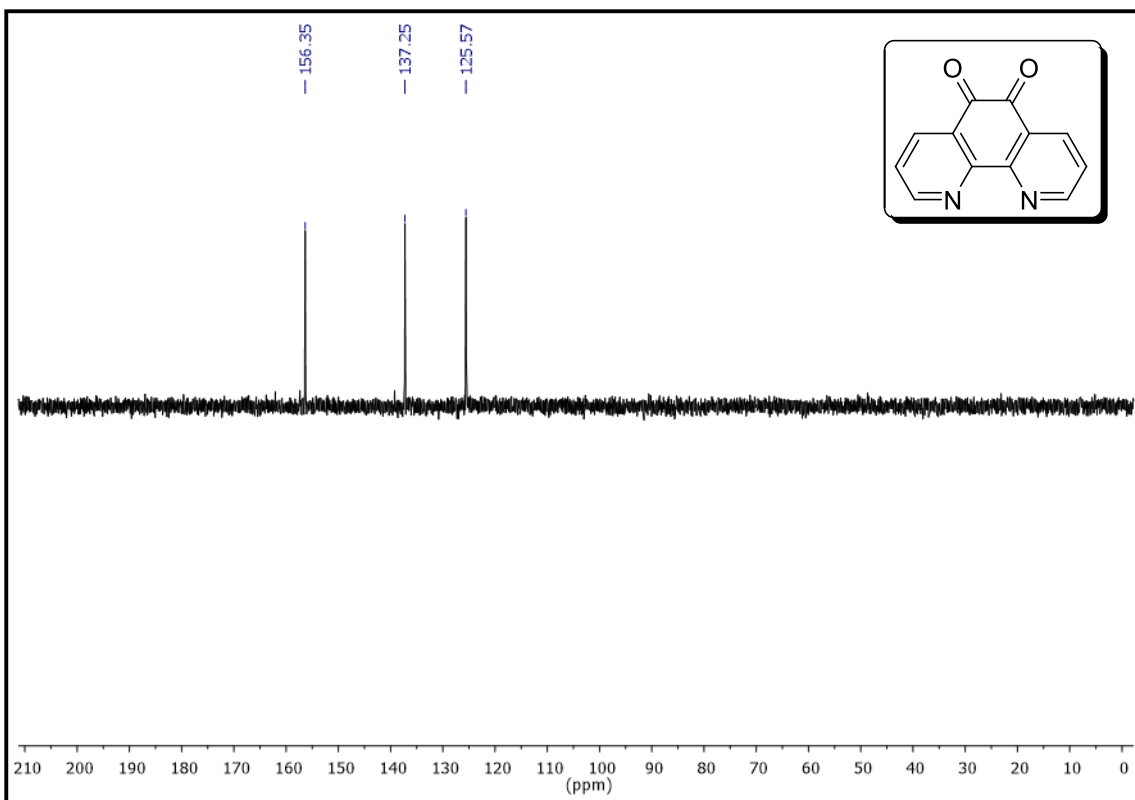


Figura 11-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, CDCl_3) do ligante 2a.

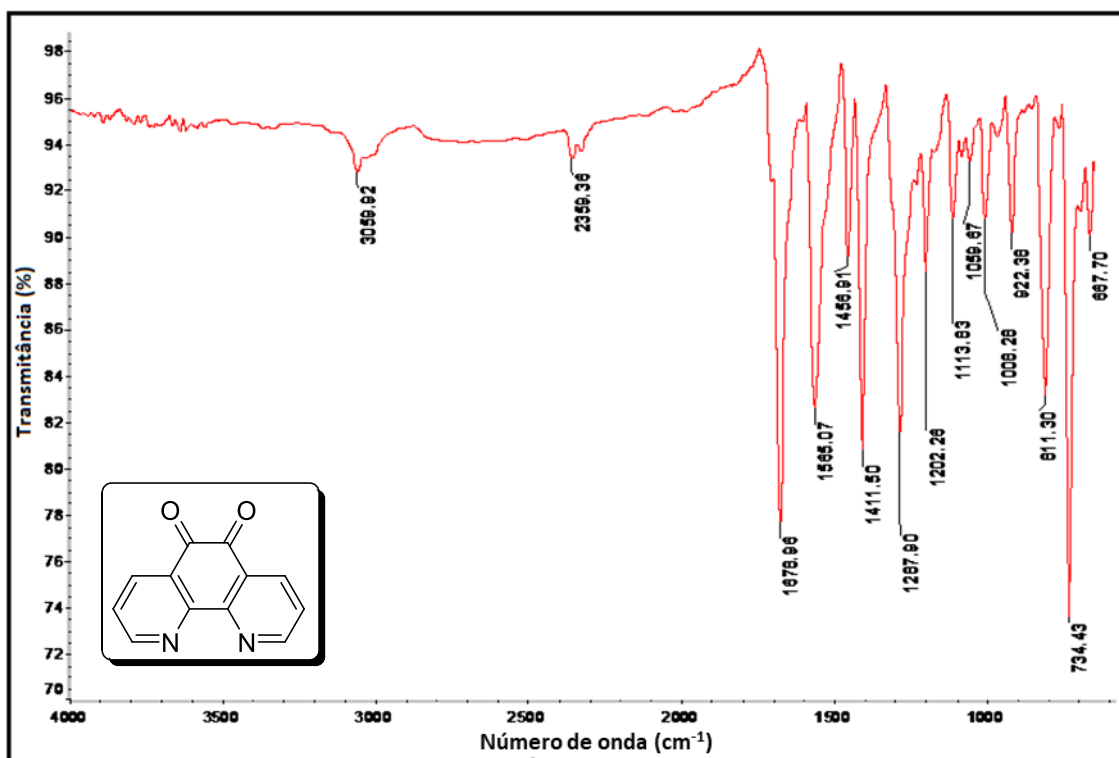


Figura 12-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do ligante 2a.

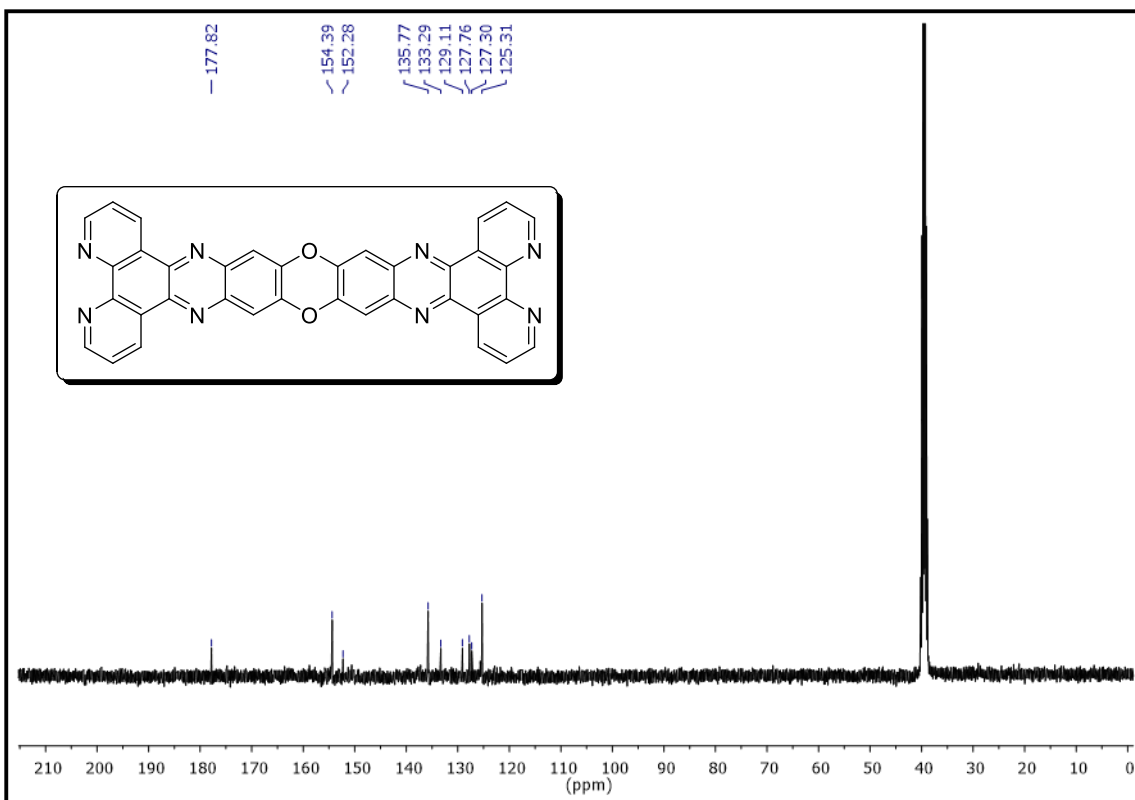


Figura 13-A3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante 4.

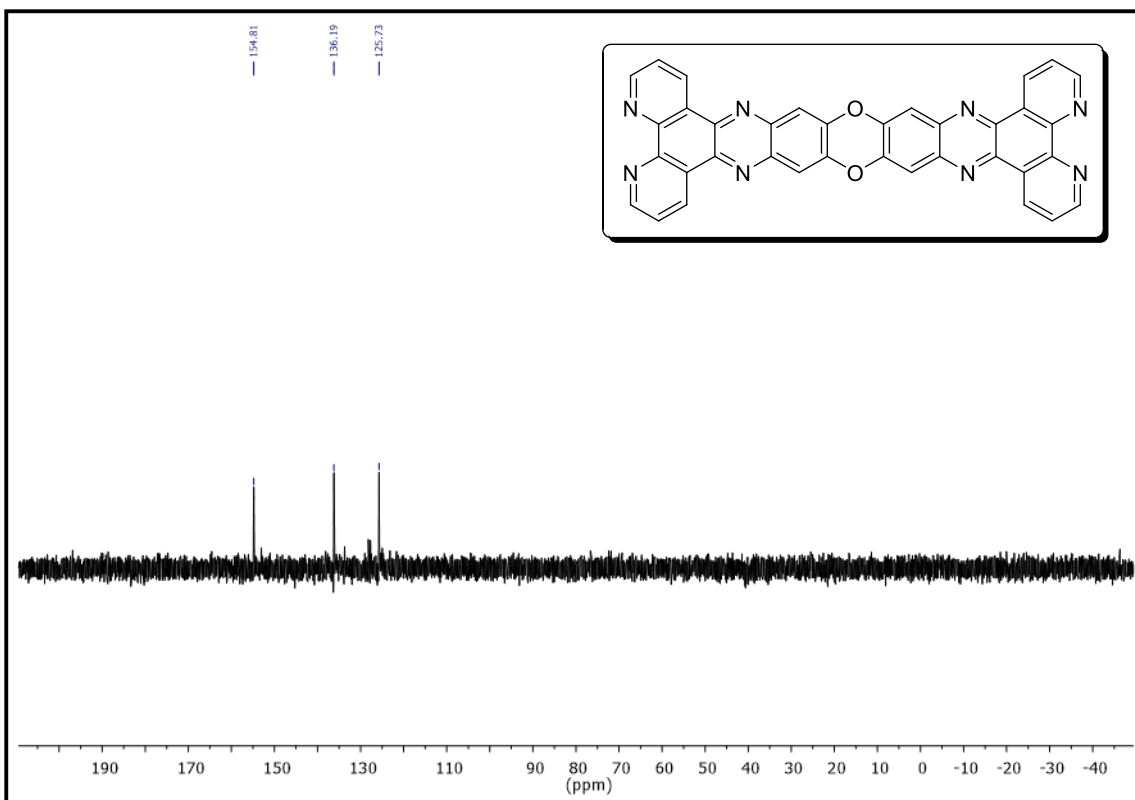


Figura 14-A3. Espectro DEPT (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante 4.

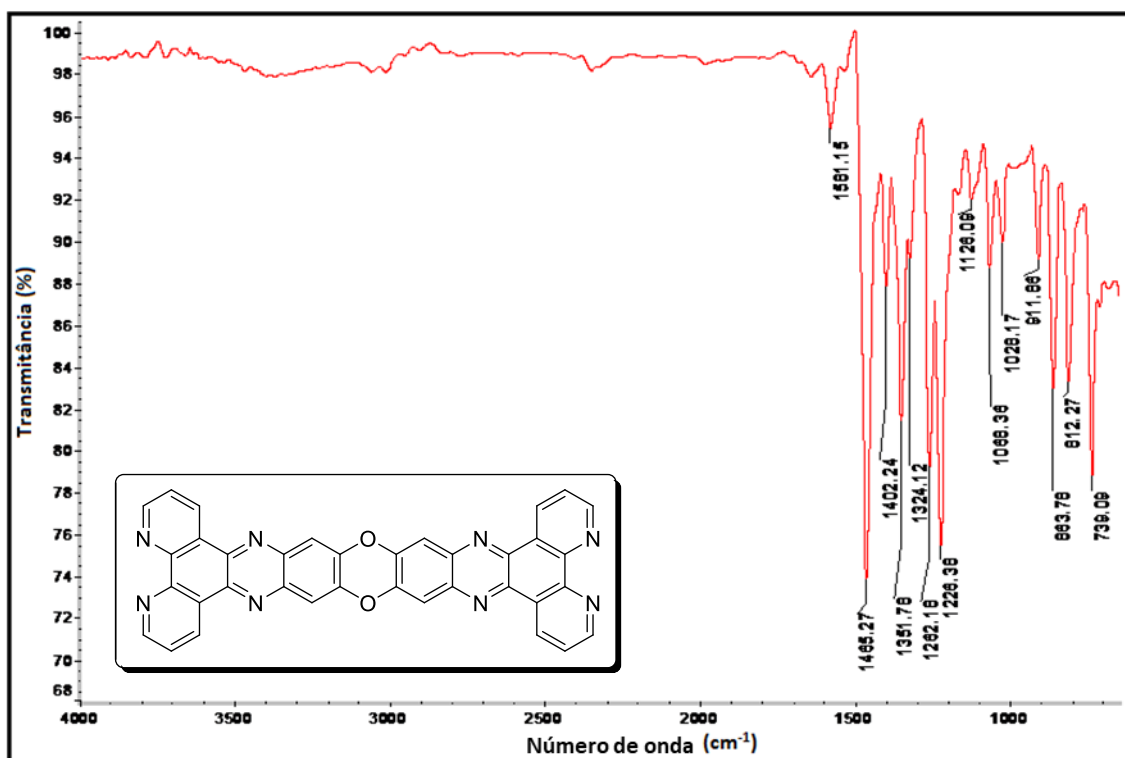


Figura 15-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do ligante 4.

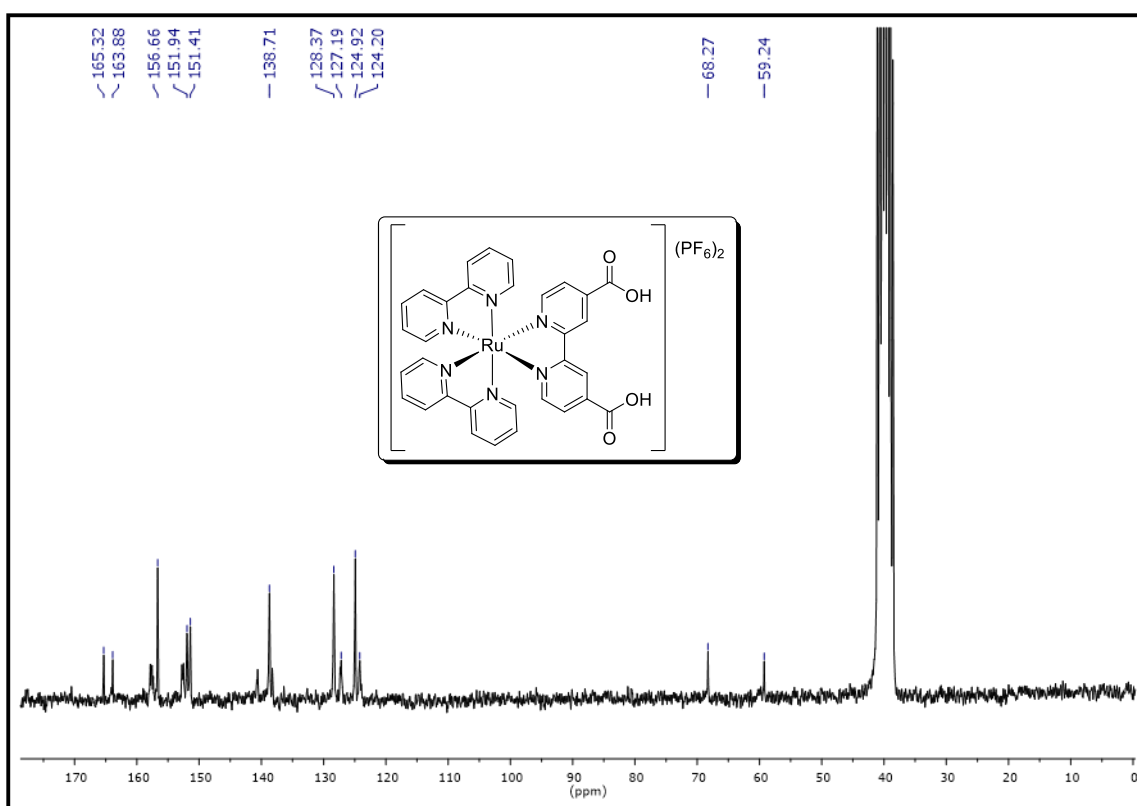


Figura 16-A3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo (6).

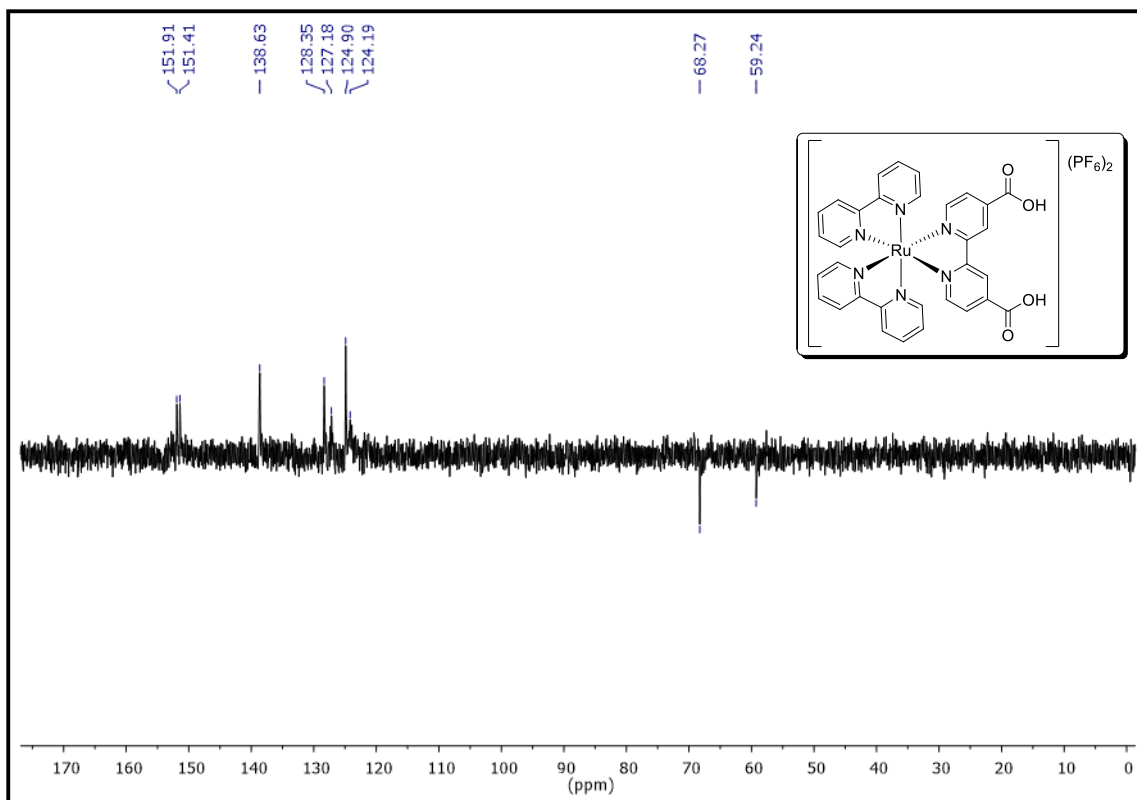


Figura 17-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo (6).

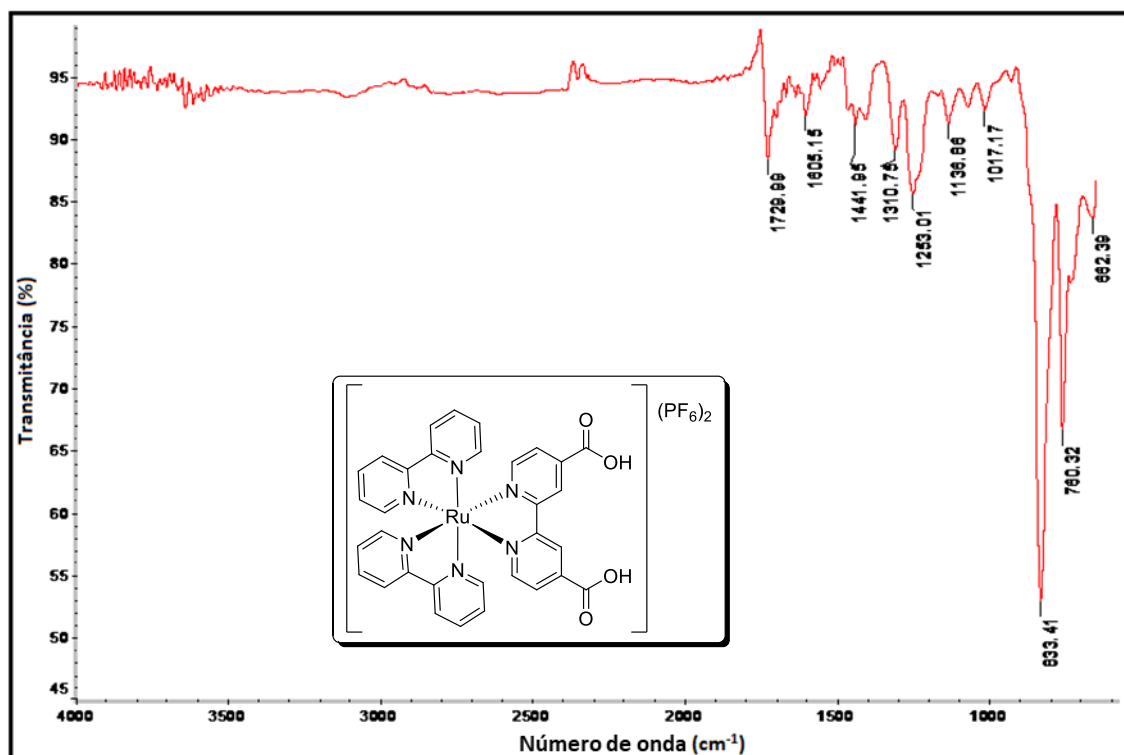


Figura 18-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (6).

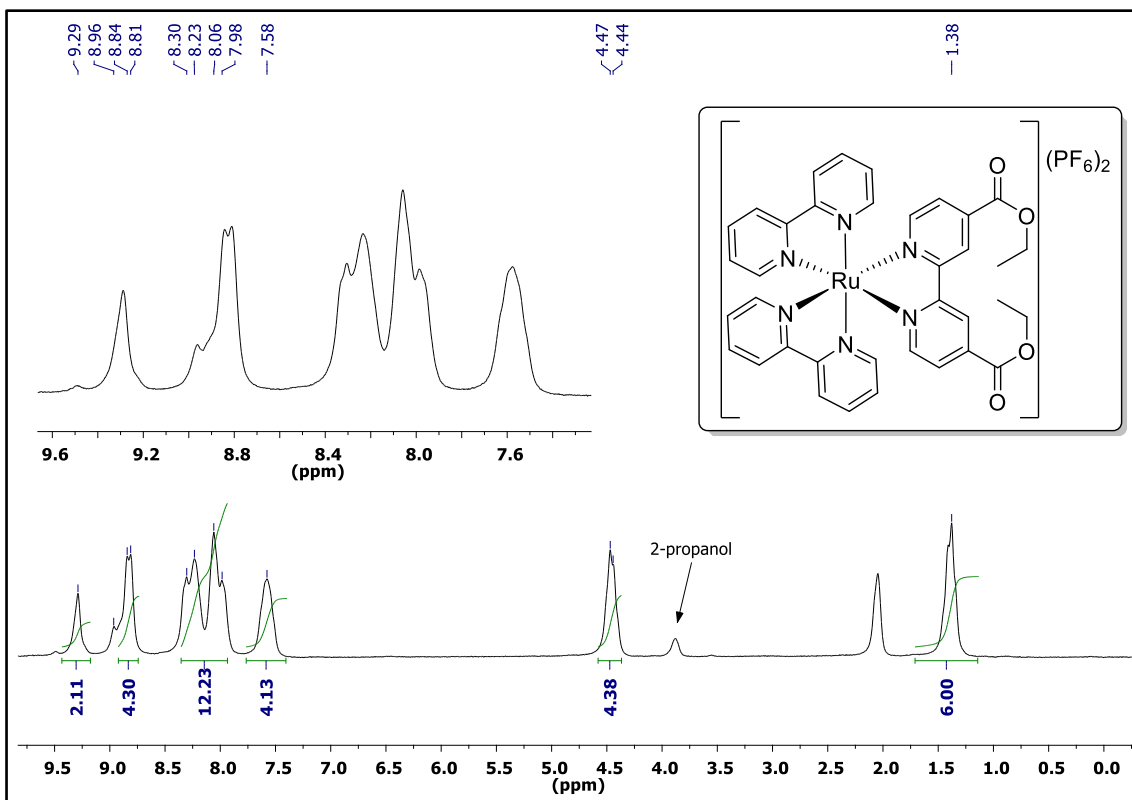


Figura 19-A3. Espectro de RMN de 1H (200 MHz, $(CD_3)_2CO$) do complexo (7).

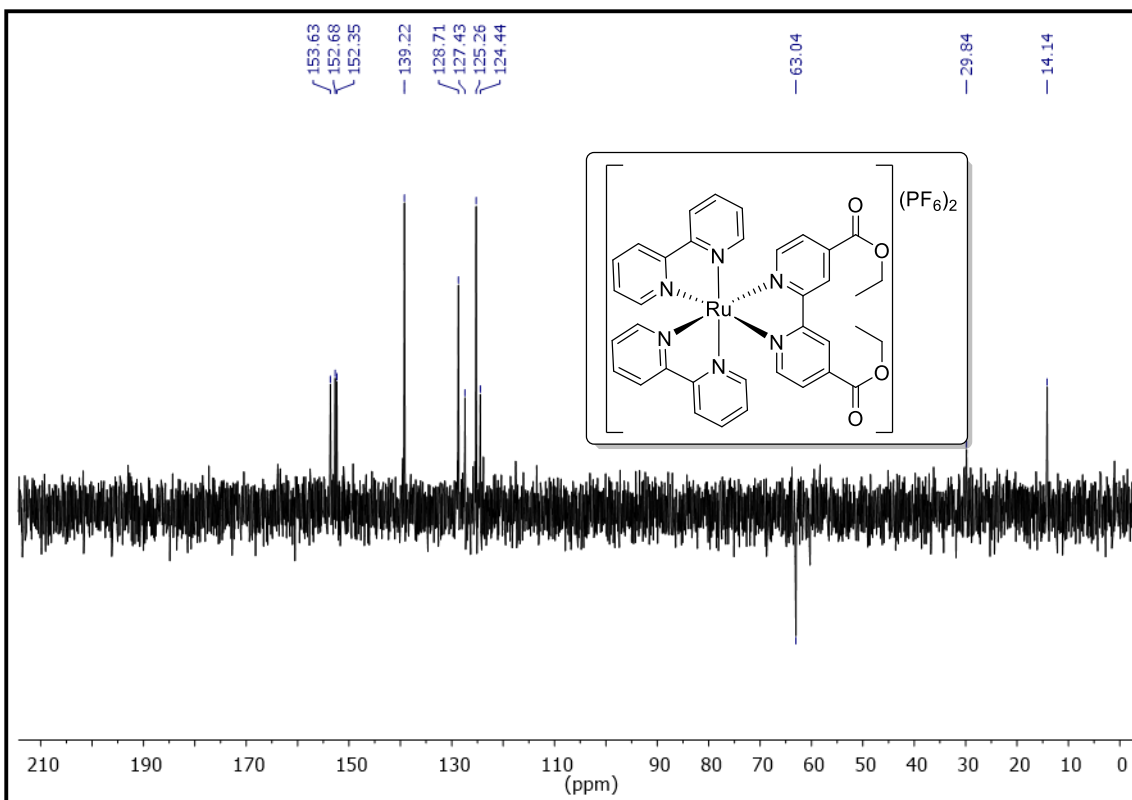


Figura 20-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, $(CD_3)_2CO$) do complexo (7).

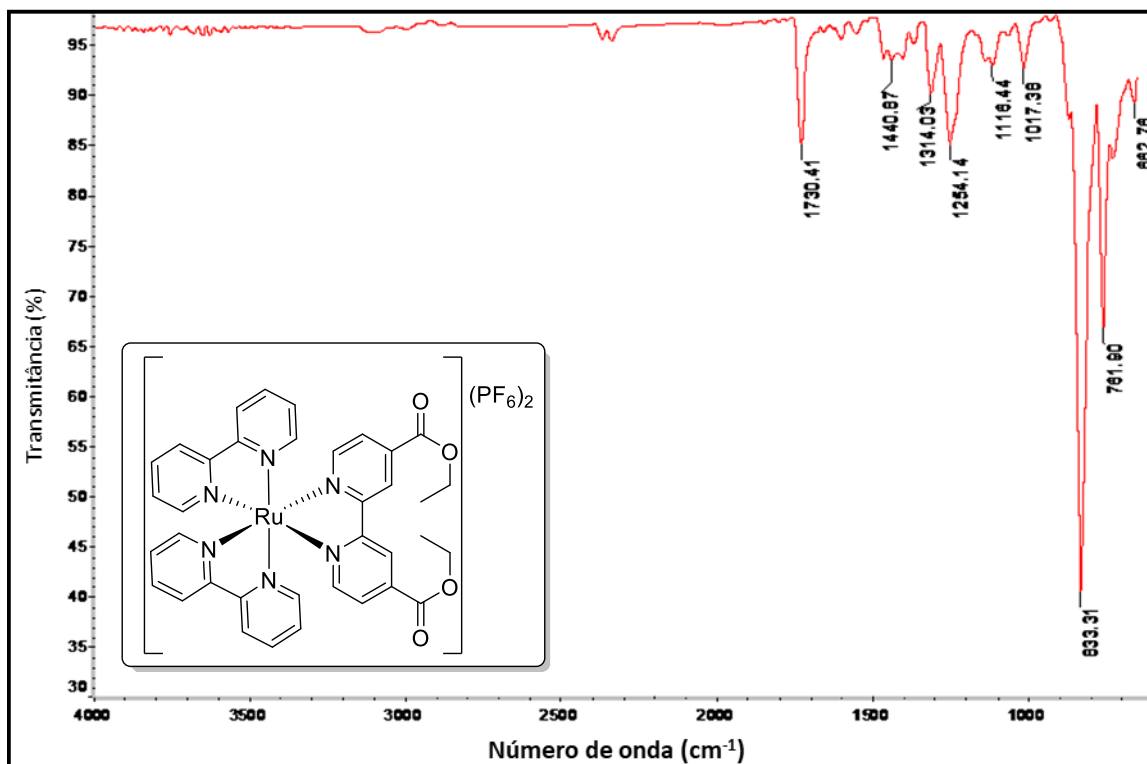


Figura 21-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (7).

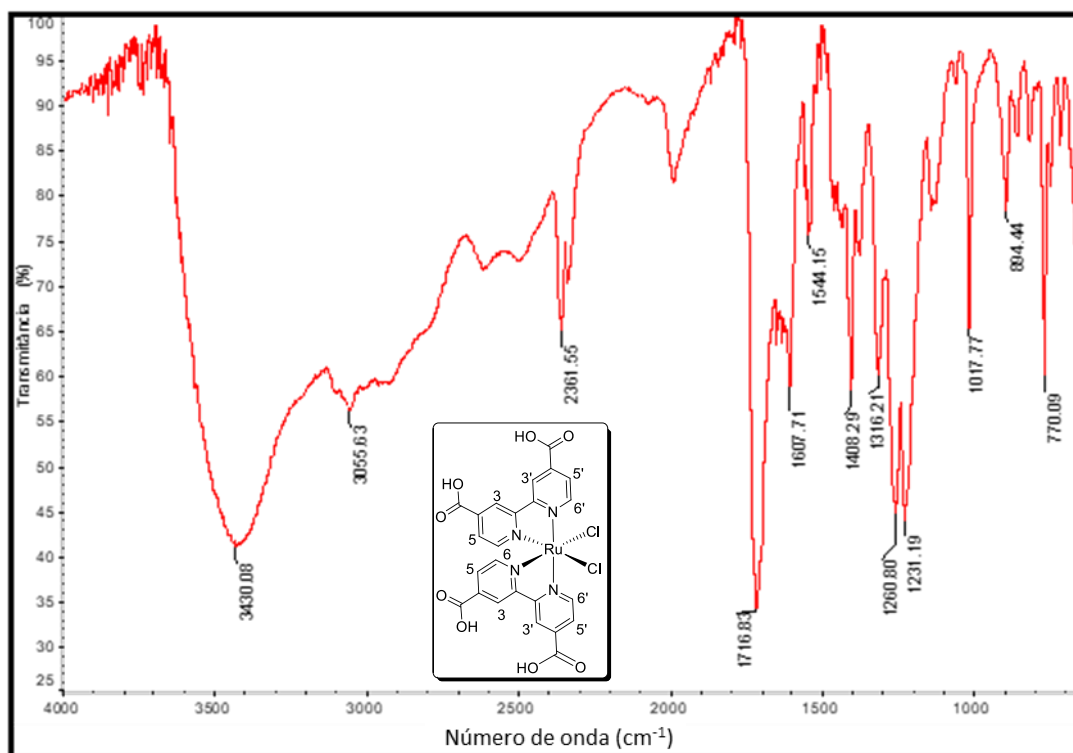


Figura 22-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) (5c).

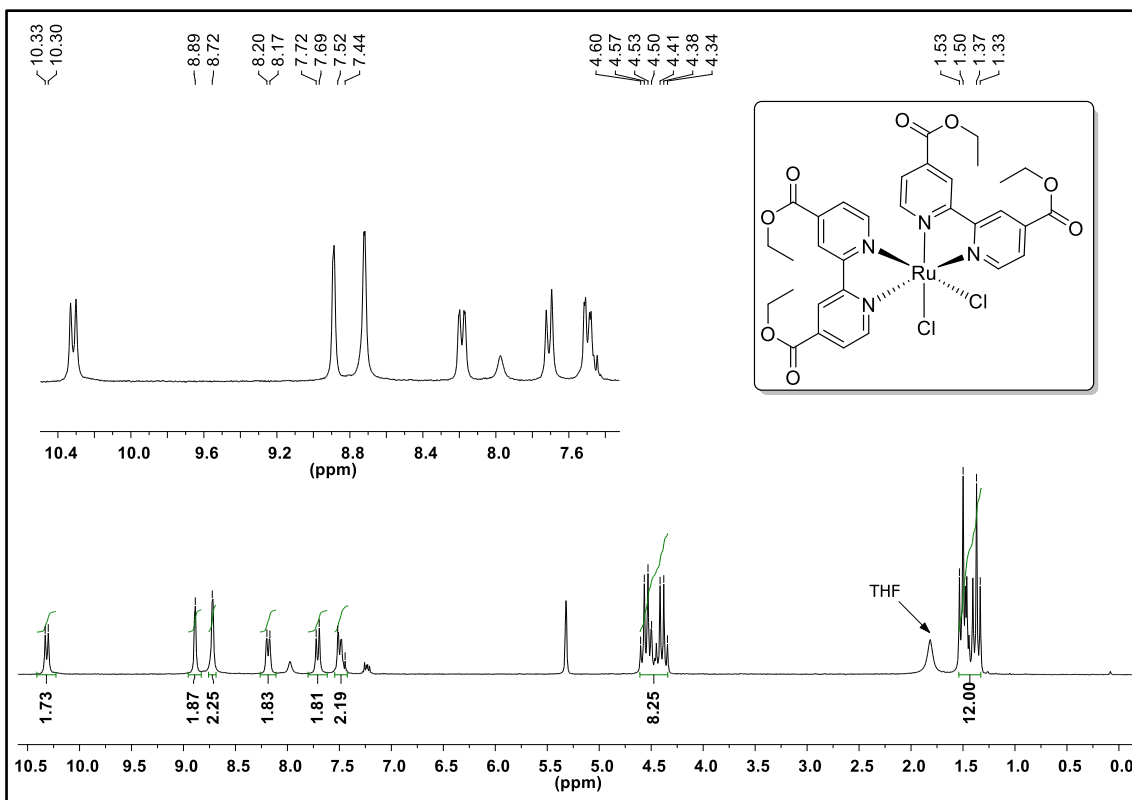


Figura 23-A3. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ru(II) (**5d**).

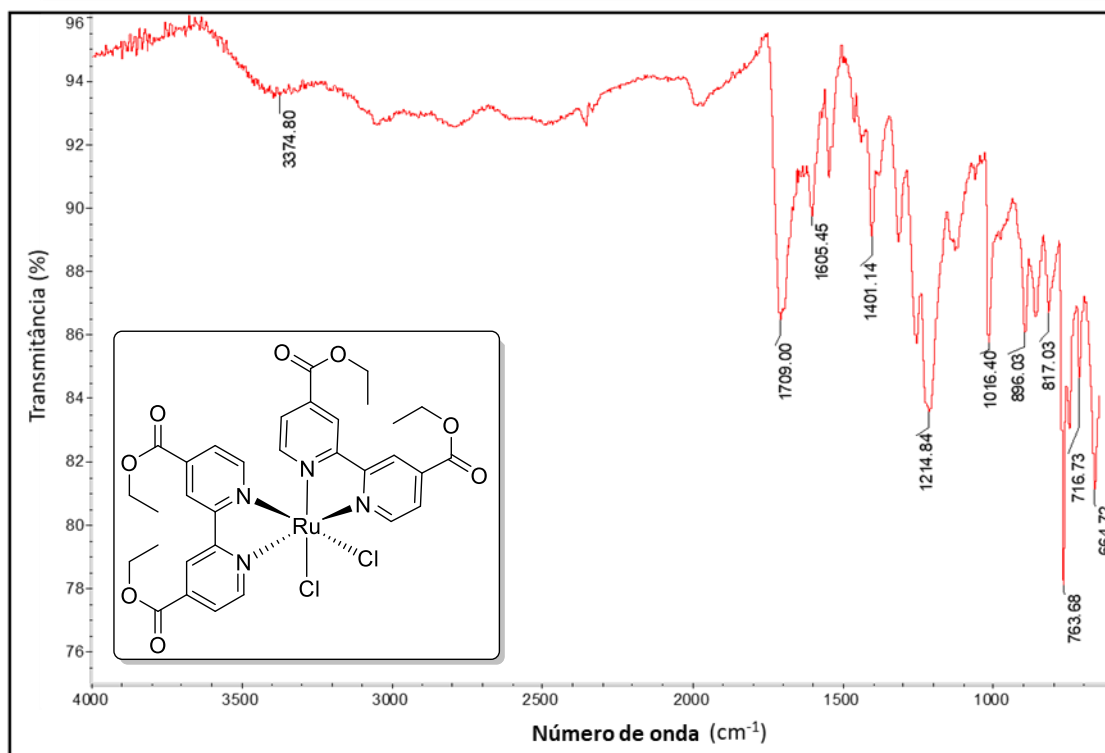


Figura 24-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) (**5d**).

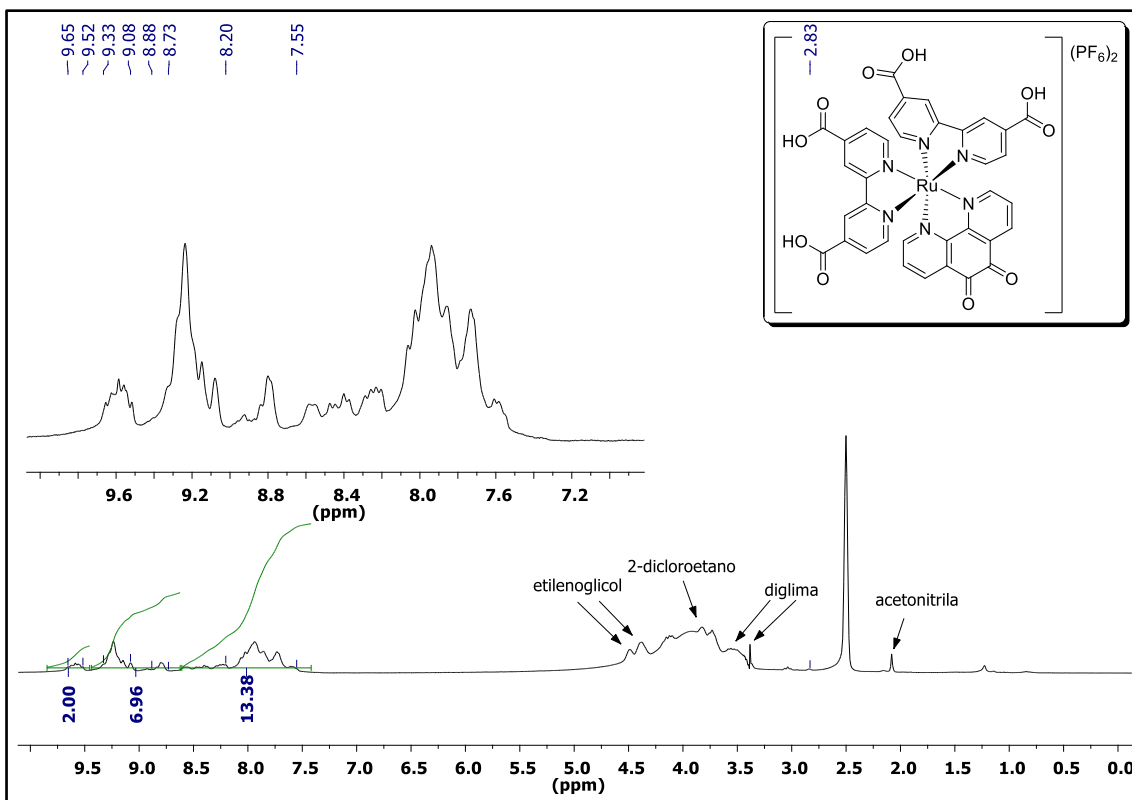


Figura 25-A3. Espectro de RMN de 1H (200 MHz, $(CD_3)_2SO$) do complexo (15).

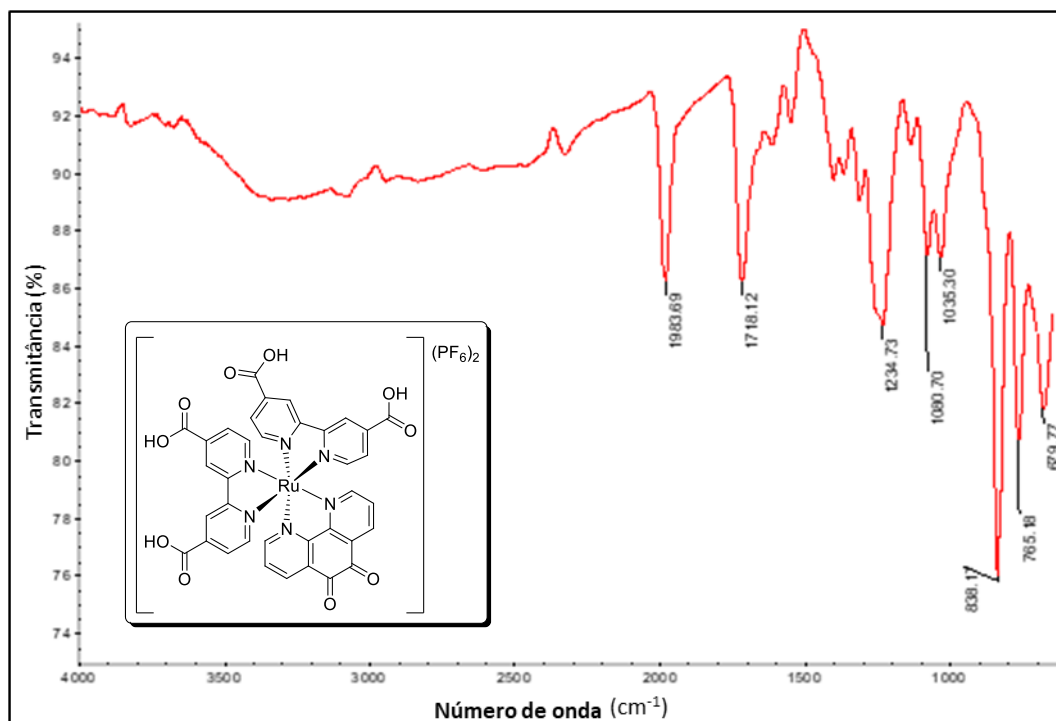


Figura 26-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (15).

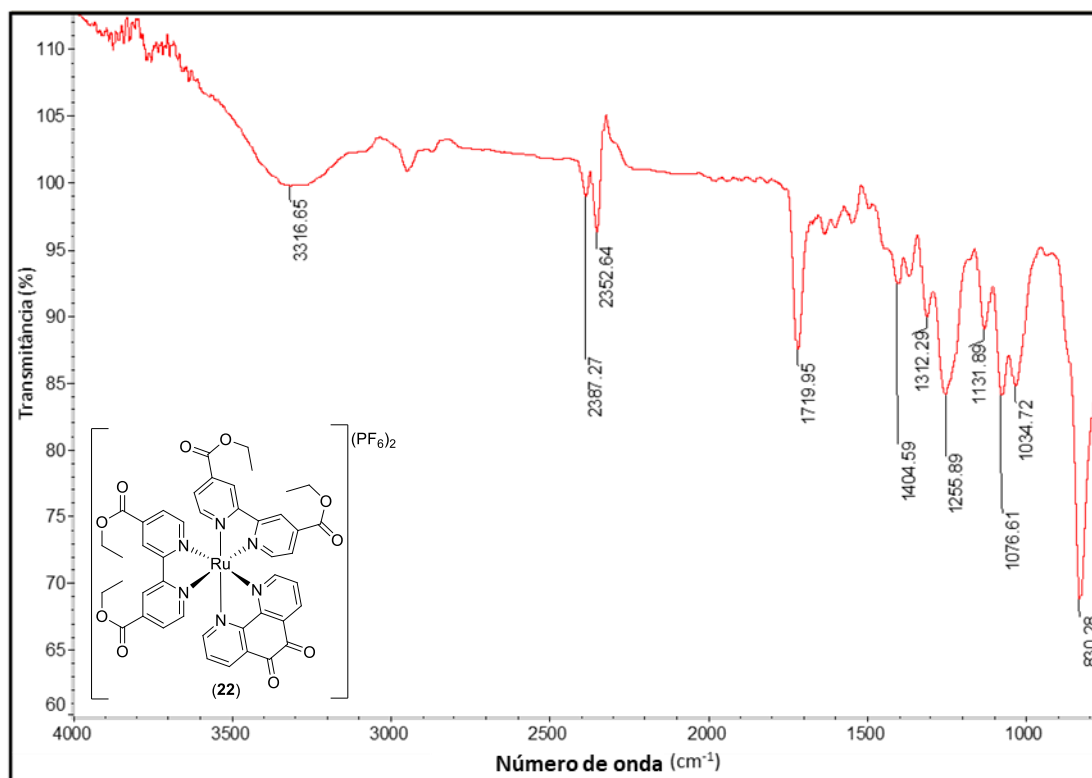


Figura 27-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (16).

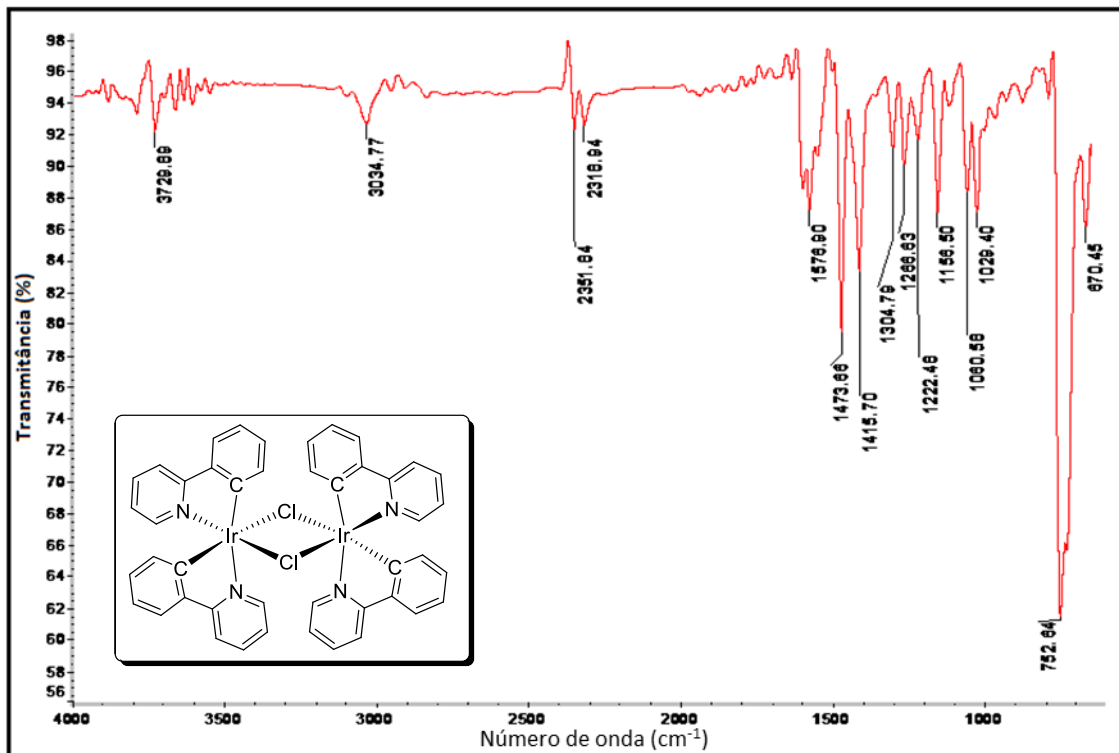


Figura 28-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (22)

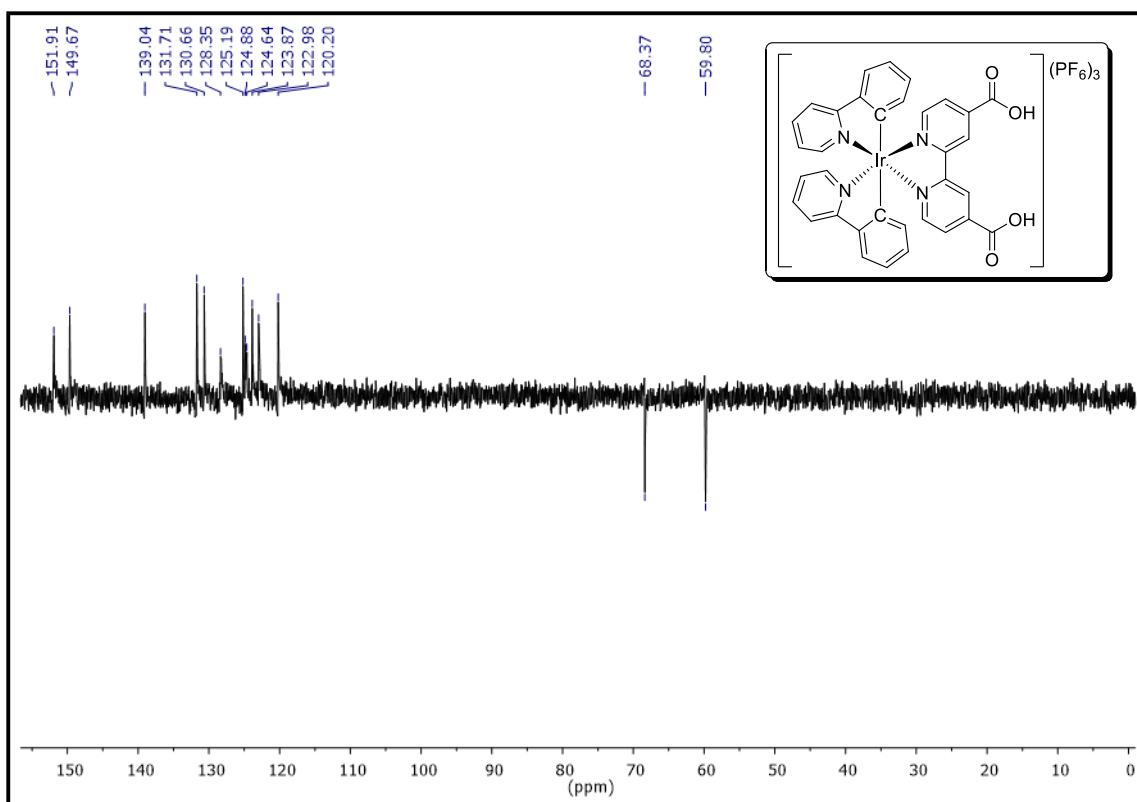


Figura 29-A3. Sub-espectro de RMN-DEPT (50 MHz, $(CD_3)_2CO$) do complexo de Ir(III) (23)

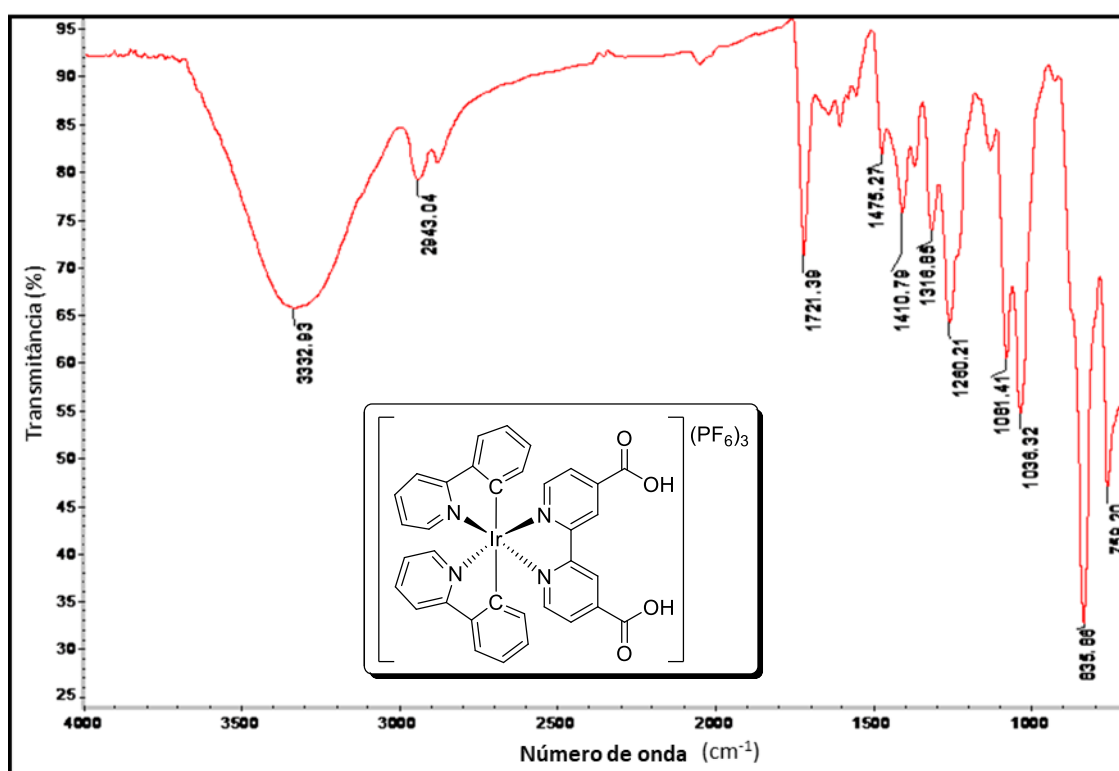


Figura 30-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) (23).

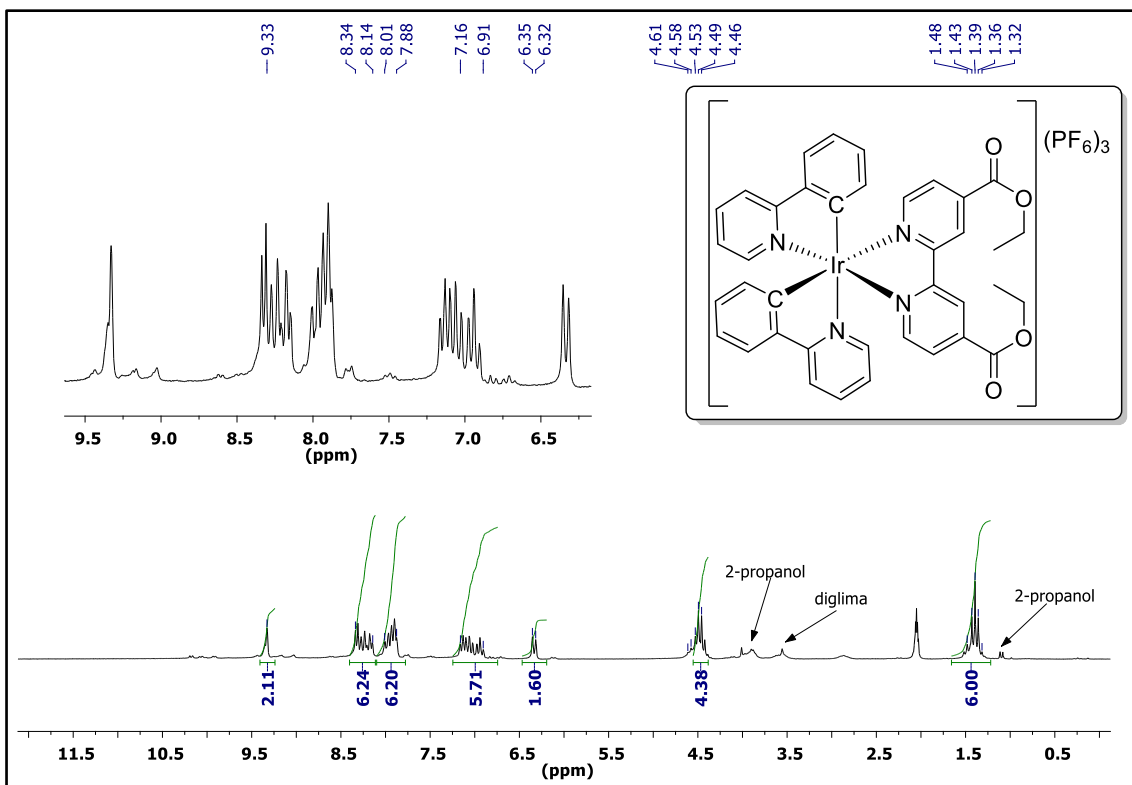


Figura 31-A3. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) do complexo de Ir(III) (24)

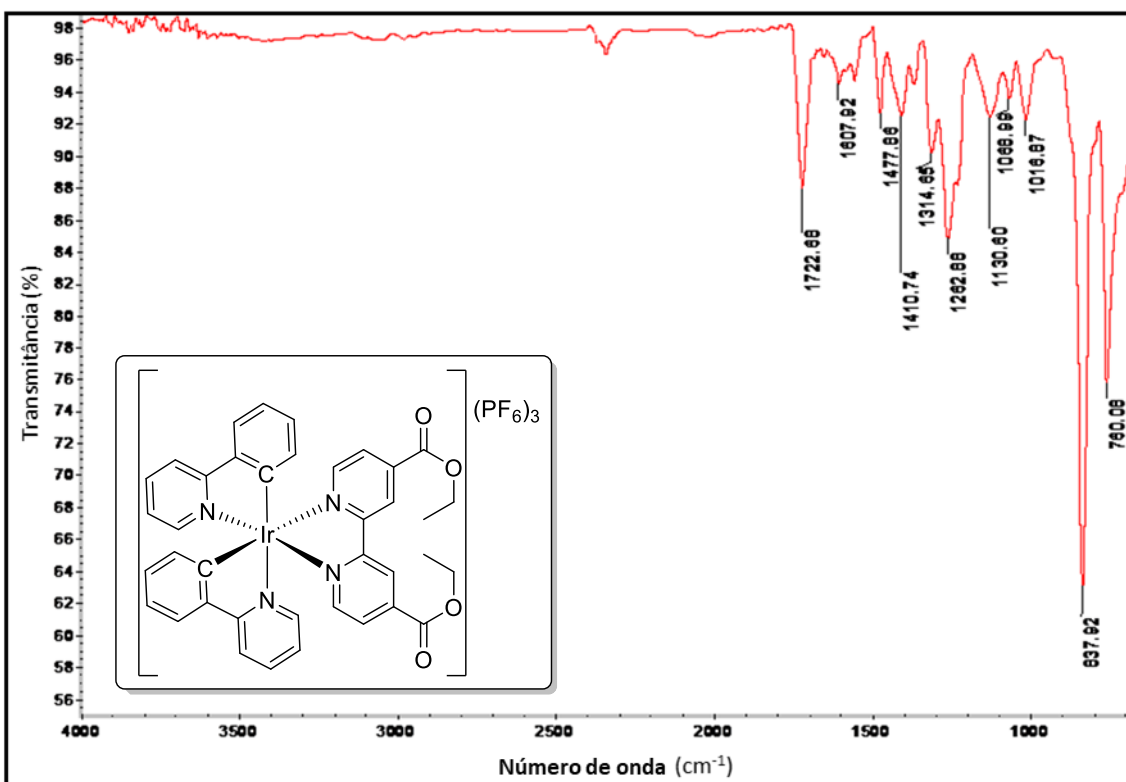


Figura 32-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) (24).

vApêndice 4 (A4)

Espectros na Região do Infravermelho, Espectros de RMN e Espectros de Massas para as Substâncias Inéditas

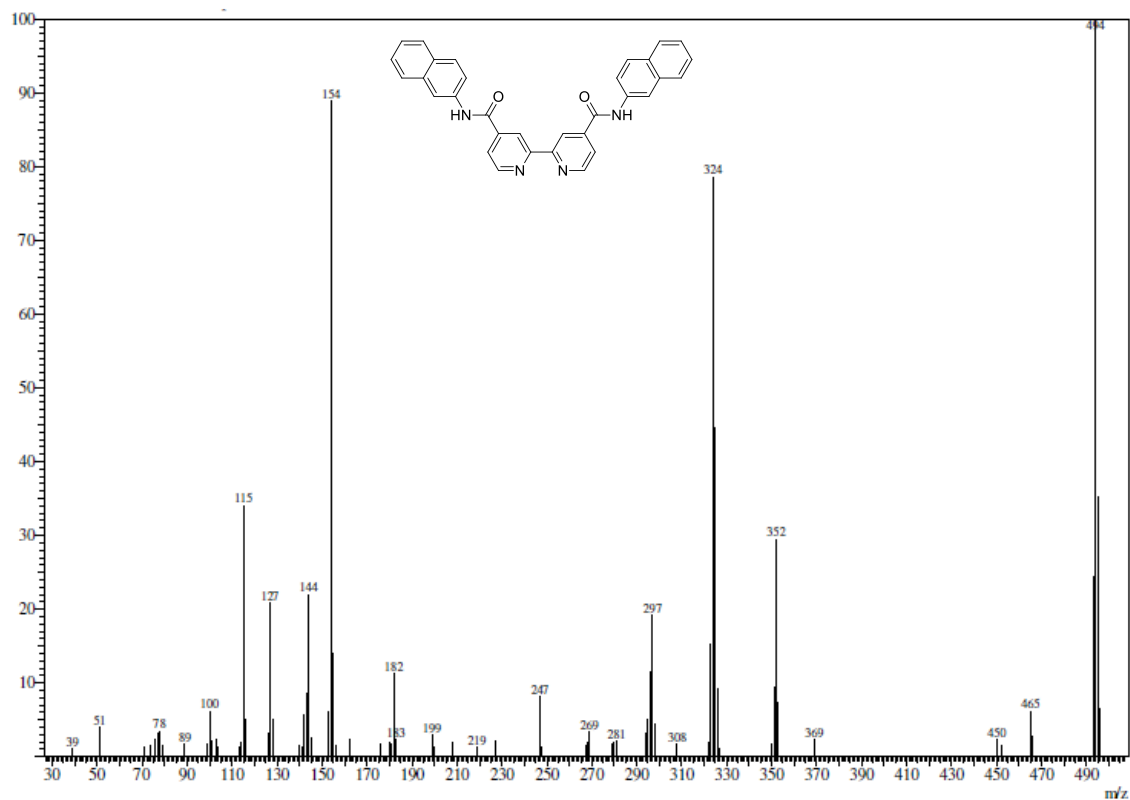


Figura 1-A4. Espectro de massas do ligante **1e**.

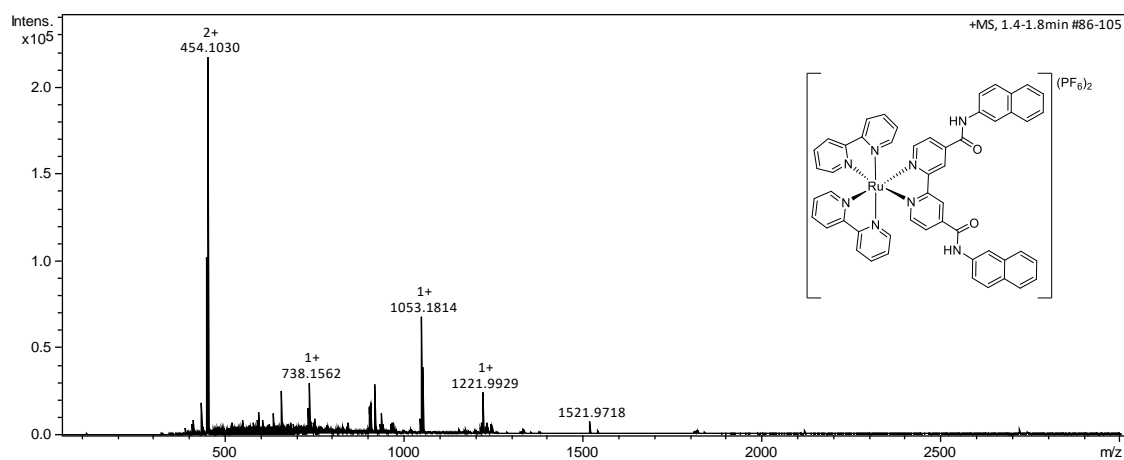


Figura 2-A4. Espectro de massas do complexo de Ru(II) **8**.

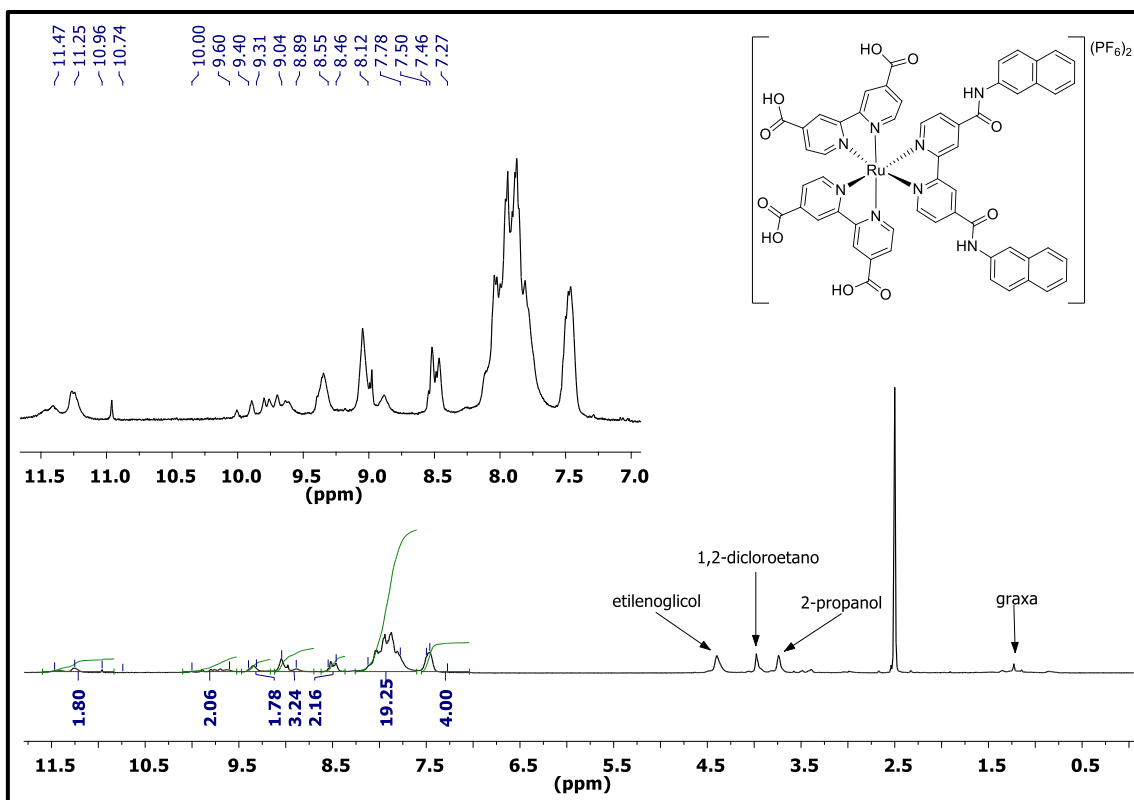


Figura 3-A4. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO) do complexo de Ru(II) **9**.

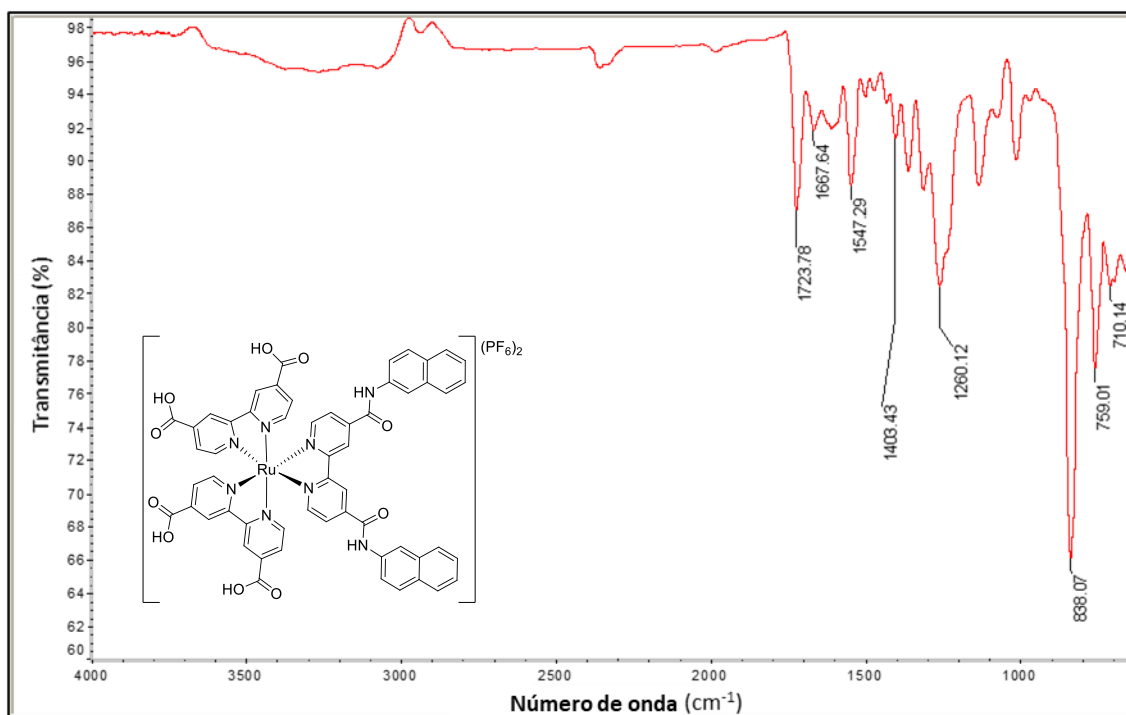


Figura 4-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) **9**.

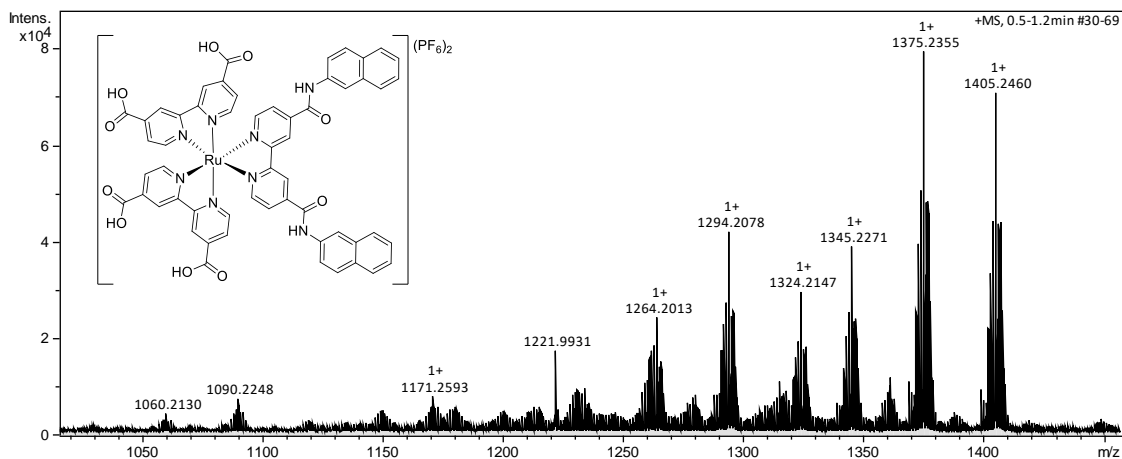


Figura 5-A4. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Ru(II) **9**.

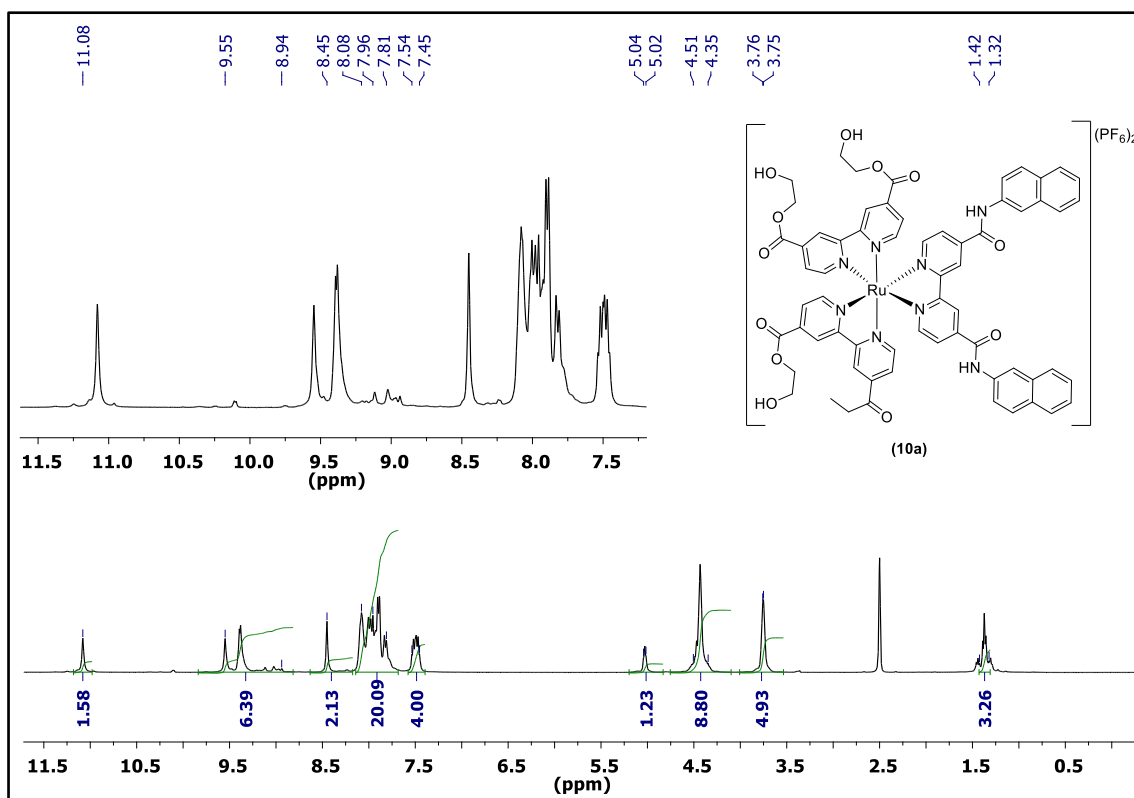


Figura 6-A4. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do produto trans-esterificado **10a**.

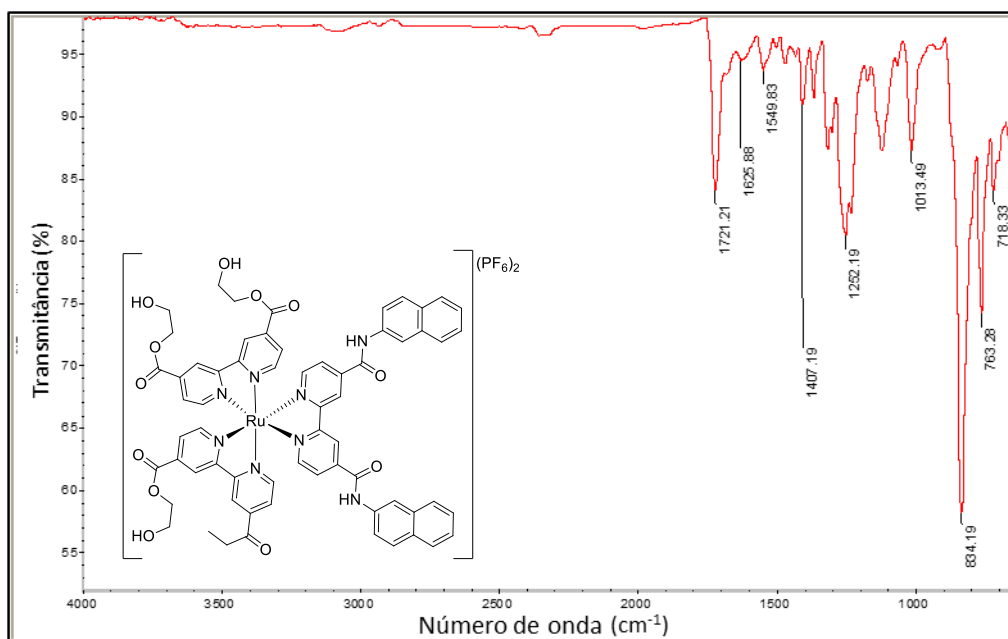


Figura 7-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) do produto trans-esterificado **10a**.

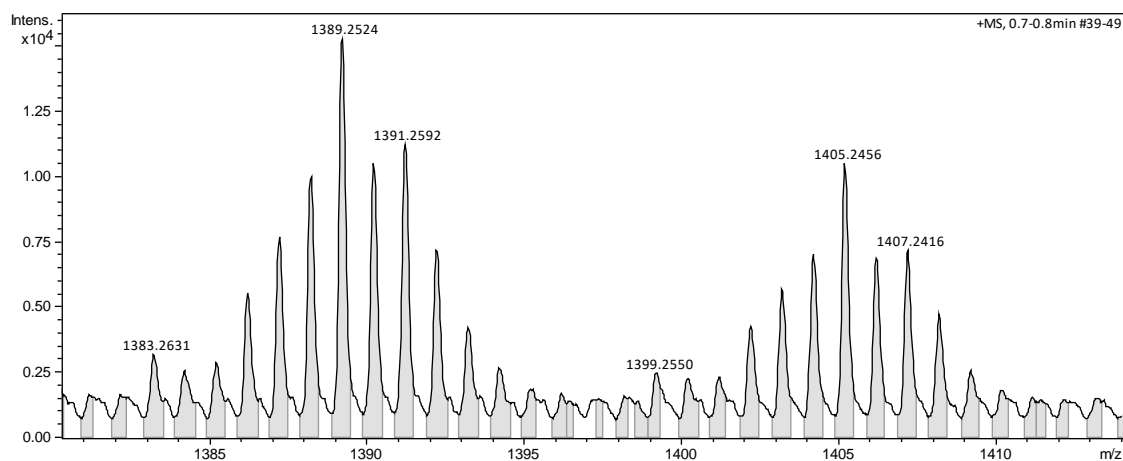


Figura 8-A4. Espectro de massas do produto trans-esterificado **10a**.

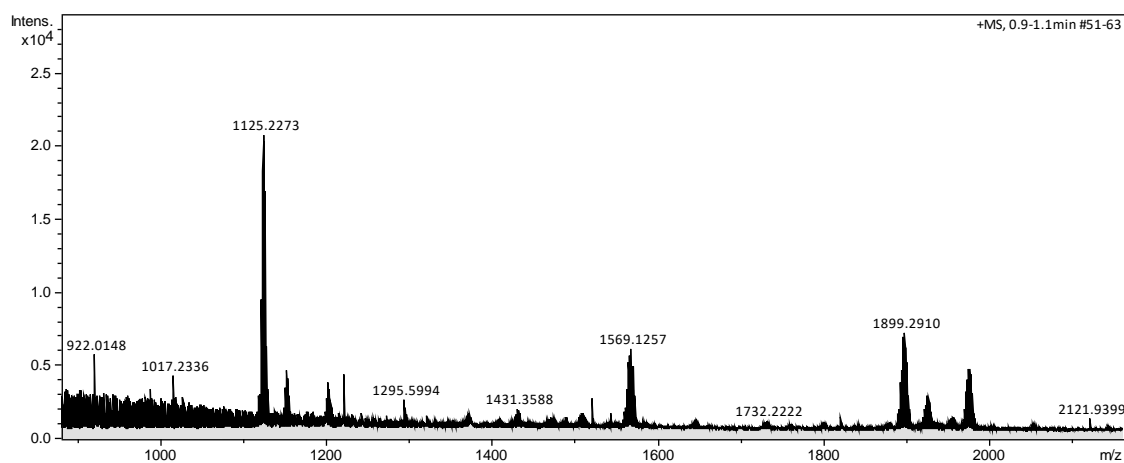


Figura 9-A4. Espectro de massas do complexo dicloreto-diamida Ru(II) **5e**.

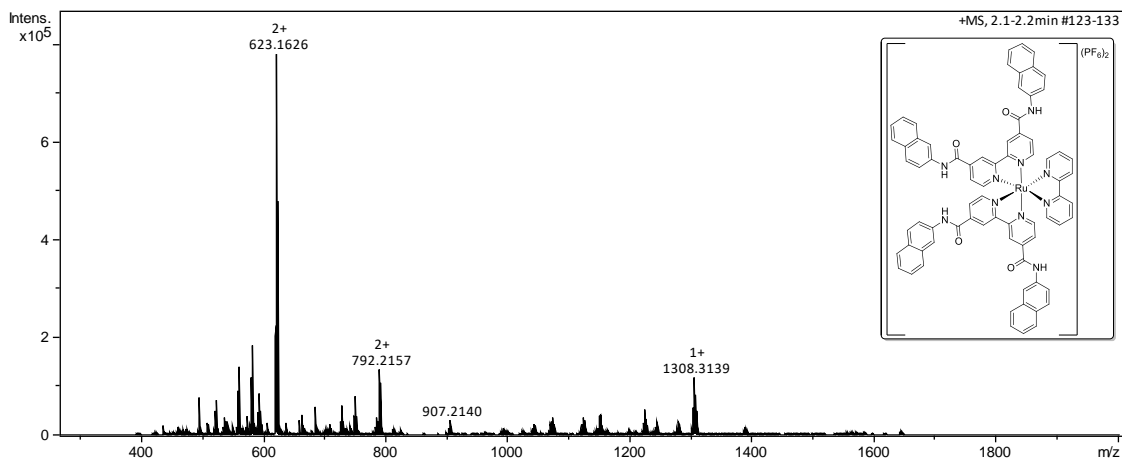


Figura 10-A4. Espectro de massas do complexo 11.

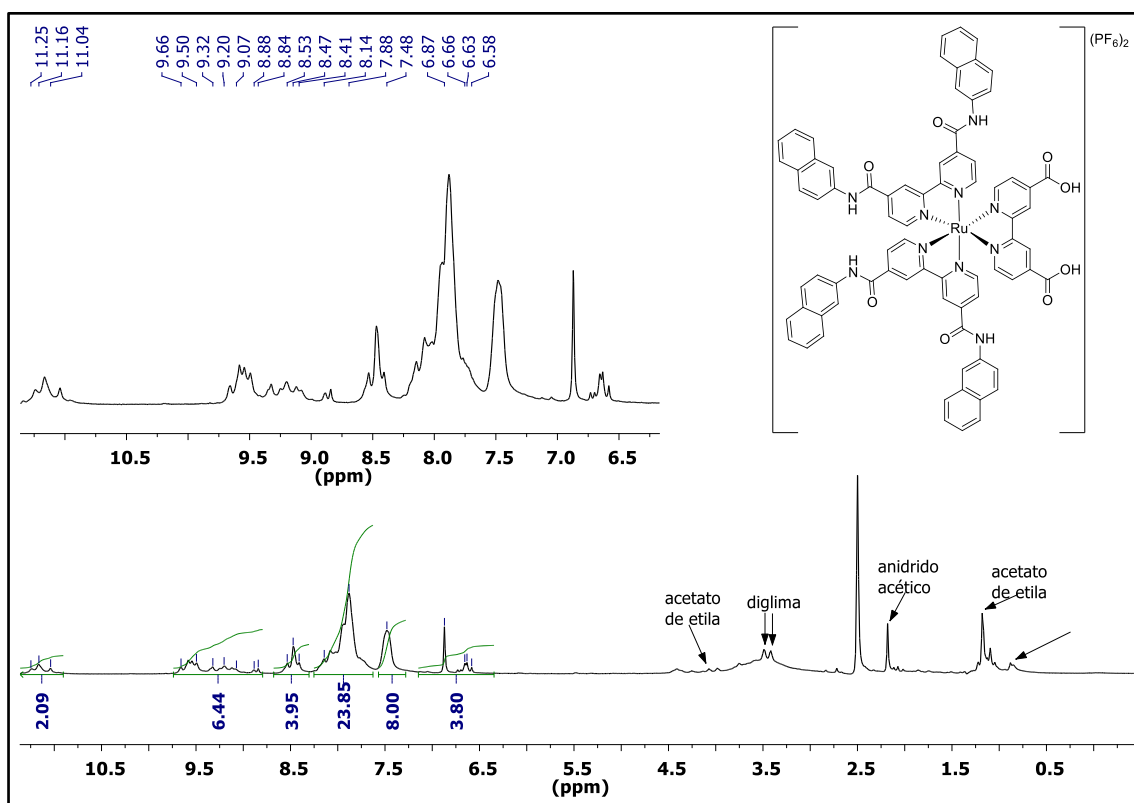


Figura 11-A4. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO) do complexo 12.

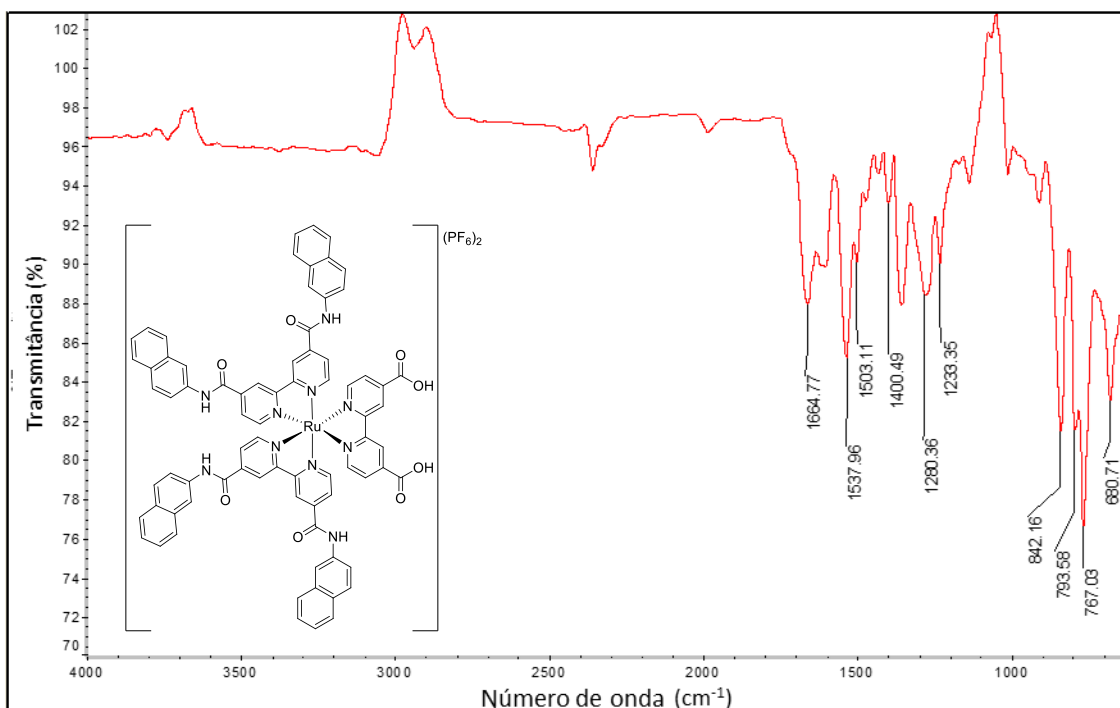


Figura 12-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo **12**.

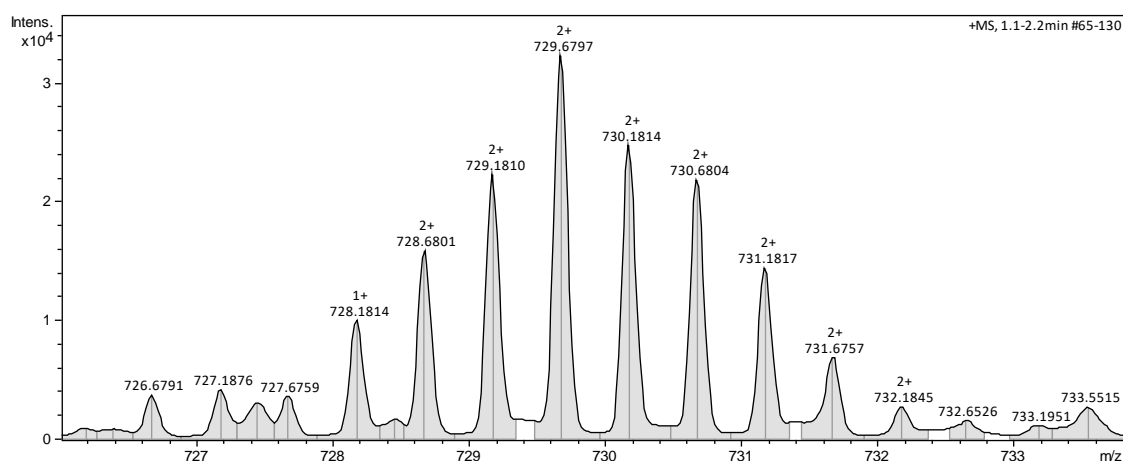


Figura 13-A4. Espectro de massas de alta resolução ESI-MS do complexo **12**.

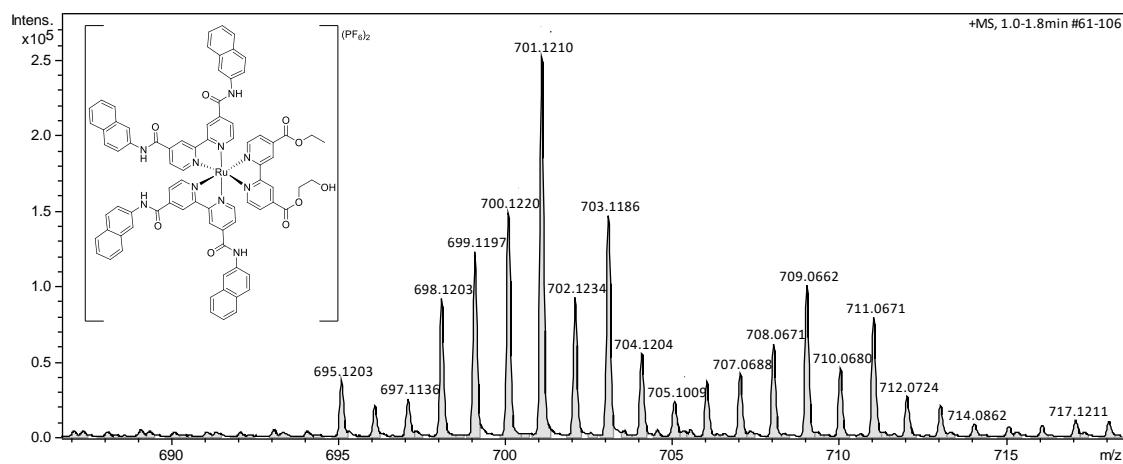


Figura 14-A4. Espectro de massas de alta resolução ESI/MS do produto **13a**.

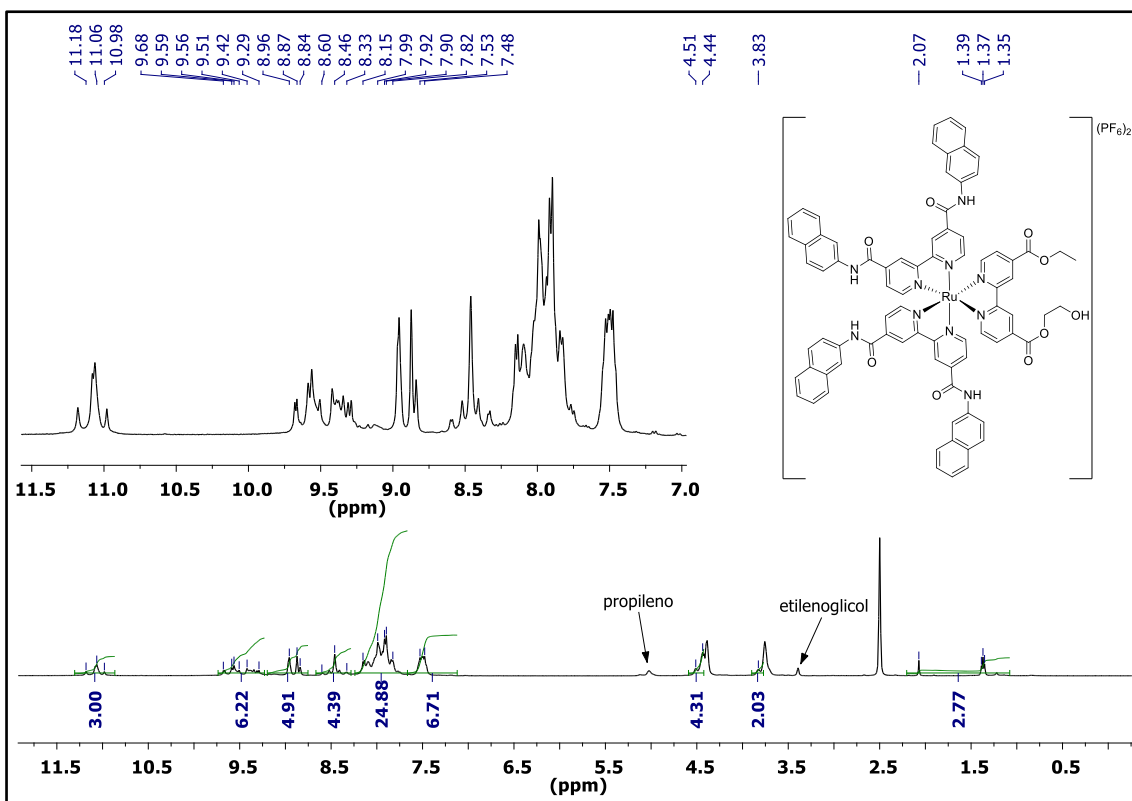


Figura 15-A4. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do produto **13a**.

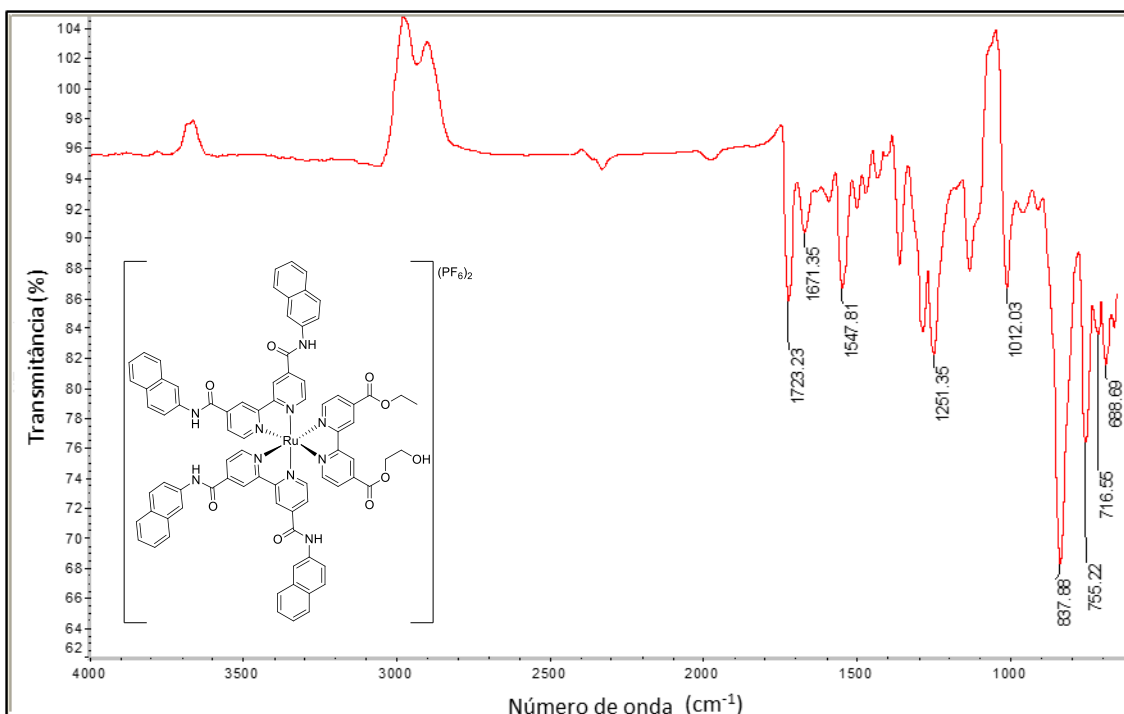


Figura 16-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) do produto **13a**.

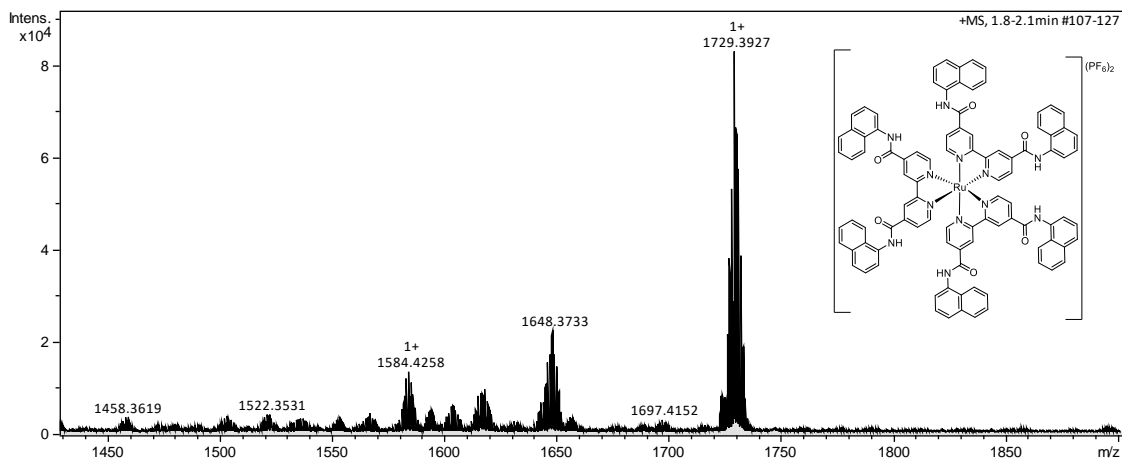


Figura 17-A4. Espectro de massas do complexo tris-amidonaftil **14**.

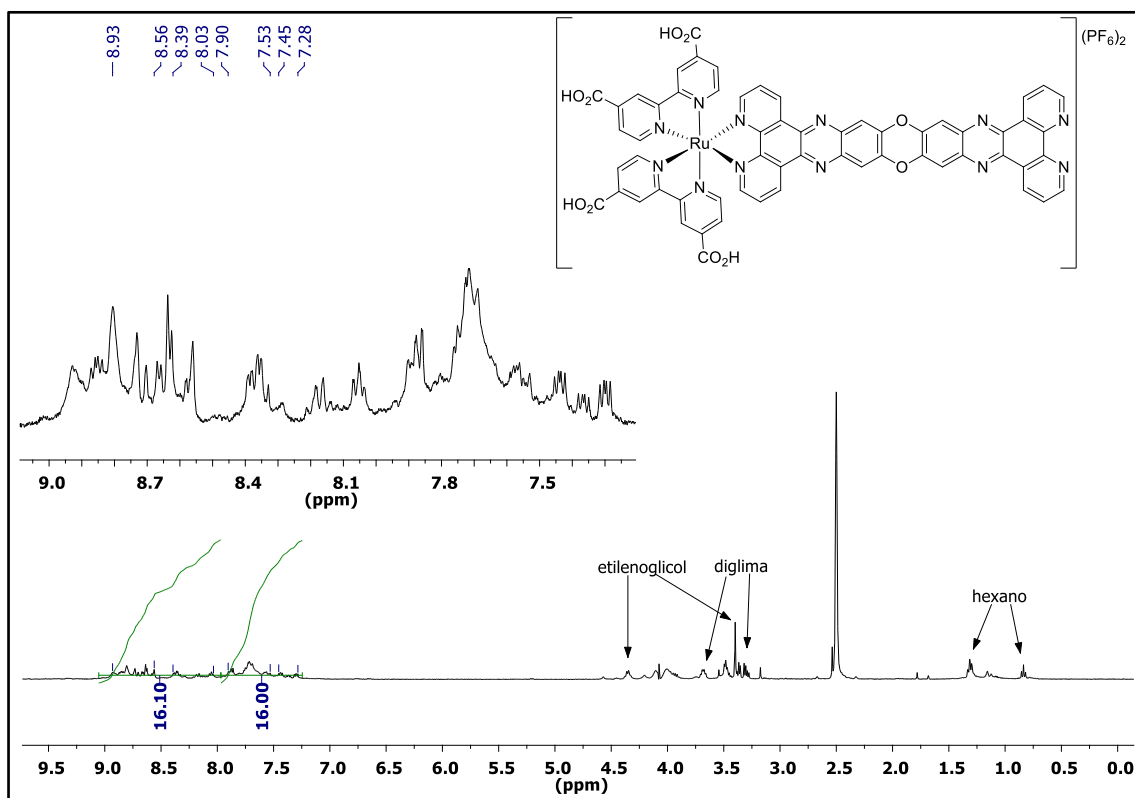


Figura 18-A4. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, DMSO) do complexo de Ru(II) conjugado **20**.

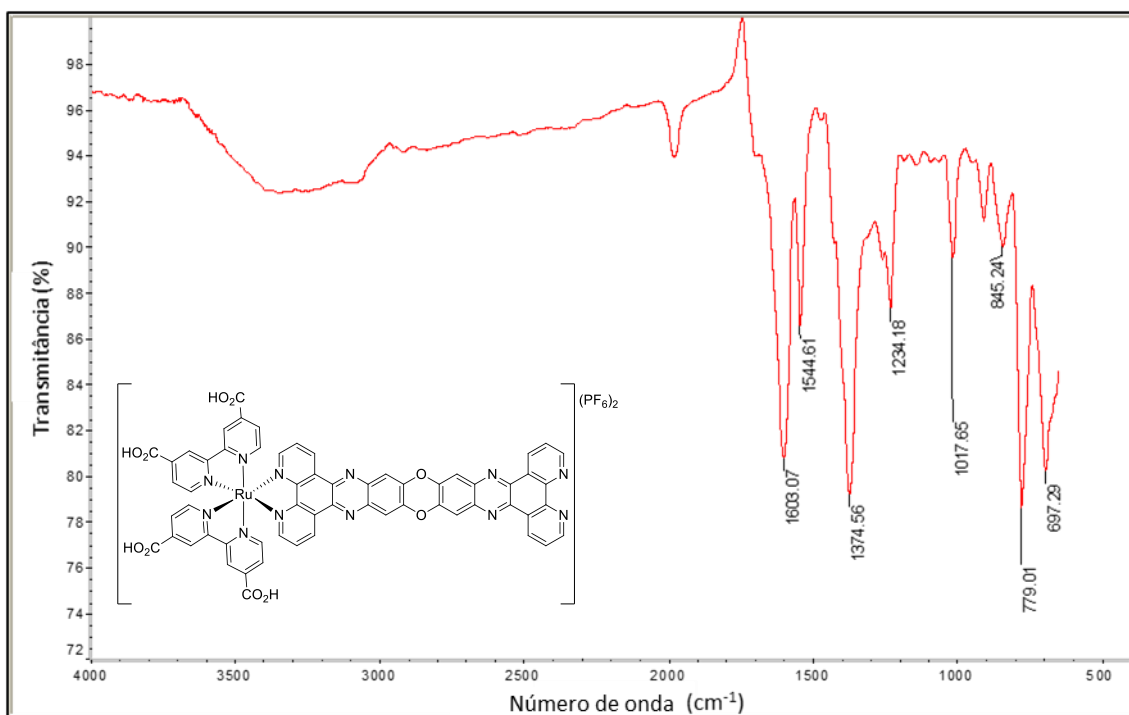


Figura 19-A4. Espectro no infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) conjugado **20**.

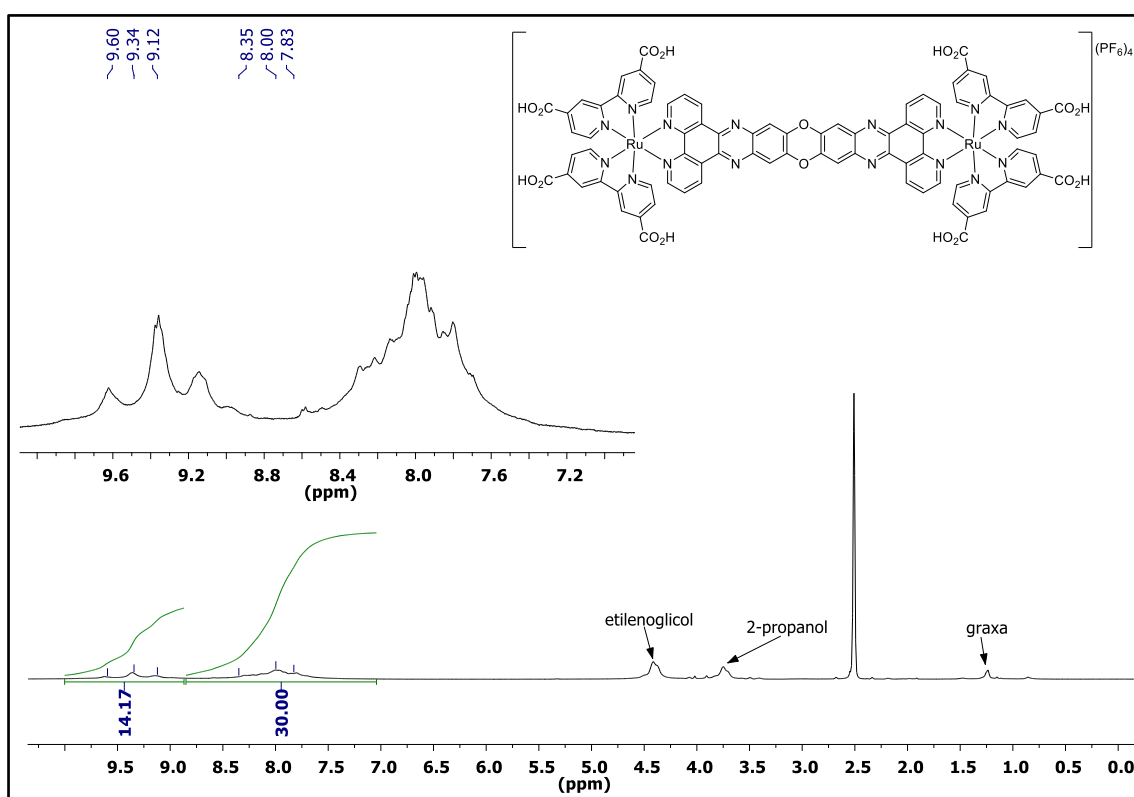


Figura 20-A4. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO) complexo bimetálico de Ru(II) **32**.

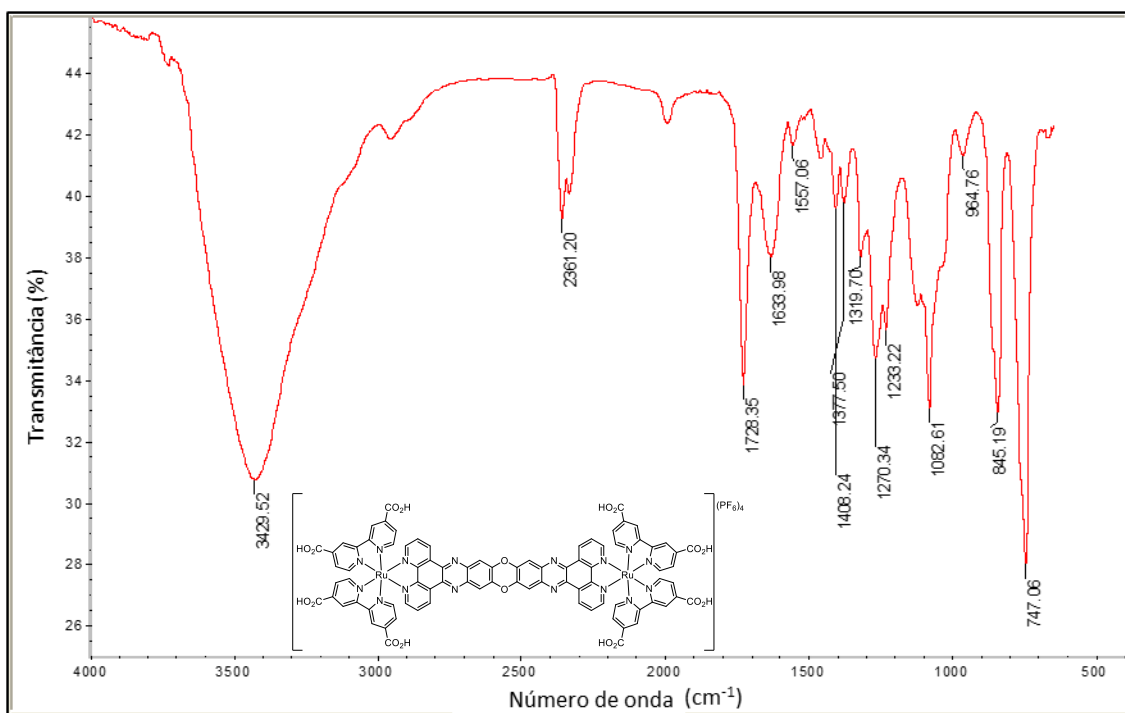


Figura 21-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) complexo bimetálico de Ru(II) **32**.

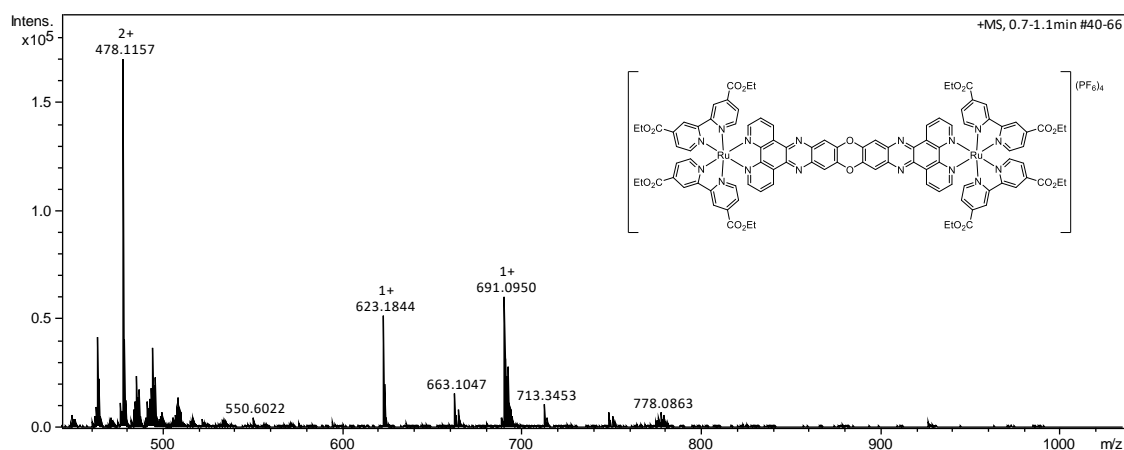


Figura 22-A4. Espectro de massas de alta resolução do complexo bimetálico de Ru(II) **33**.

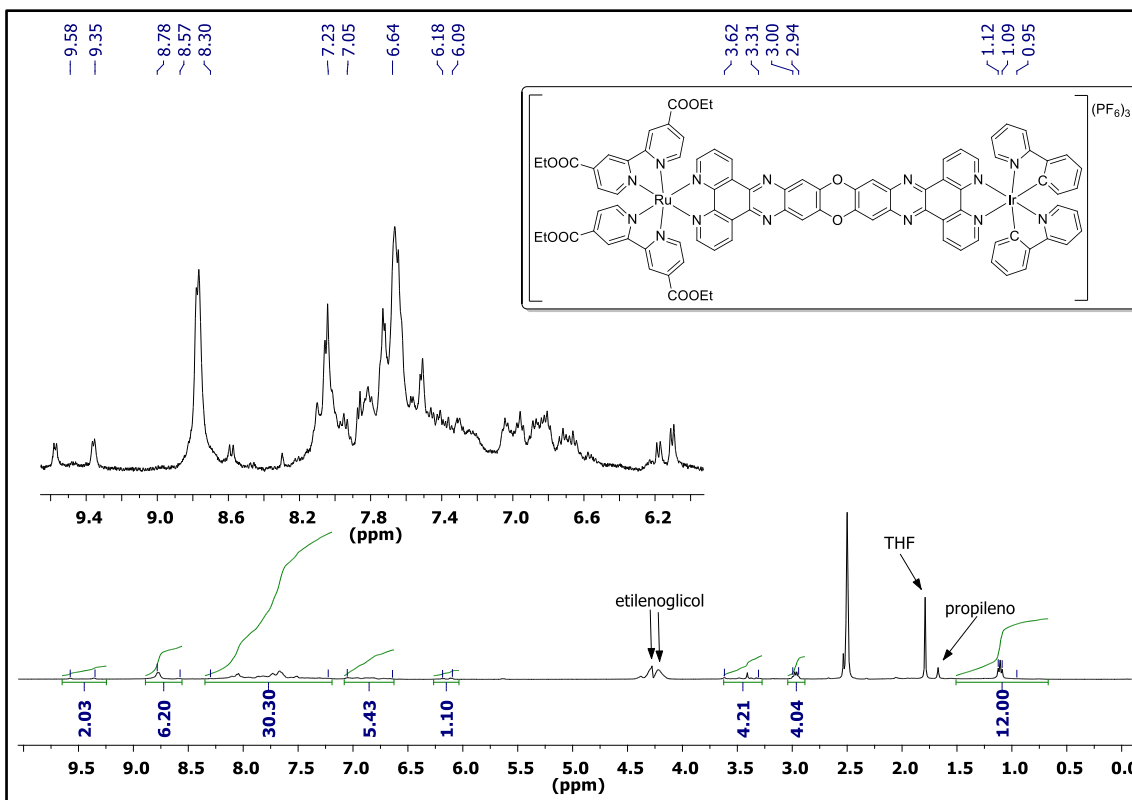


Figura 23-A4. Espectro RMN ¹H (400 MHz, DMSO) do complexo heterobimetálico Ru-Ir 36

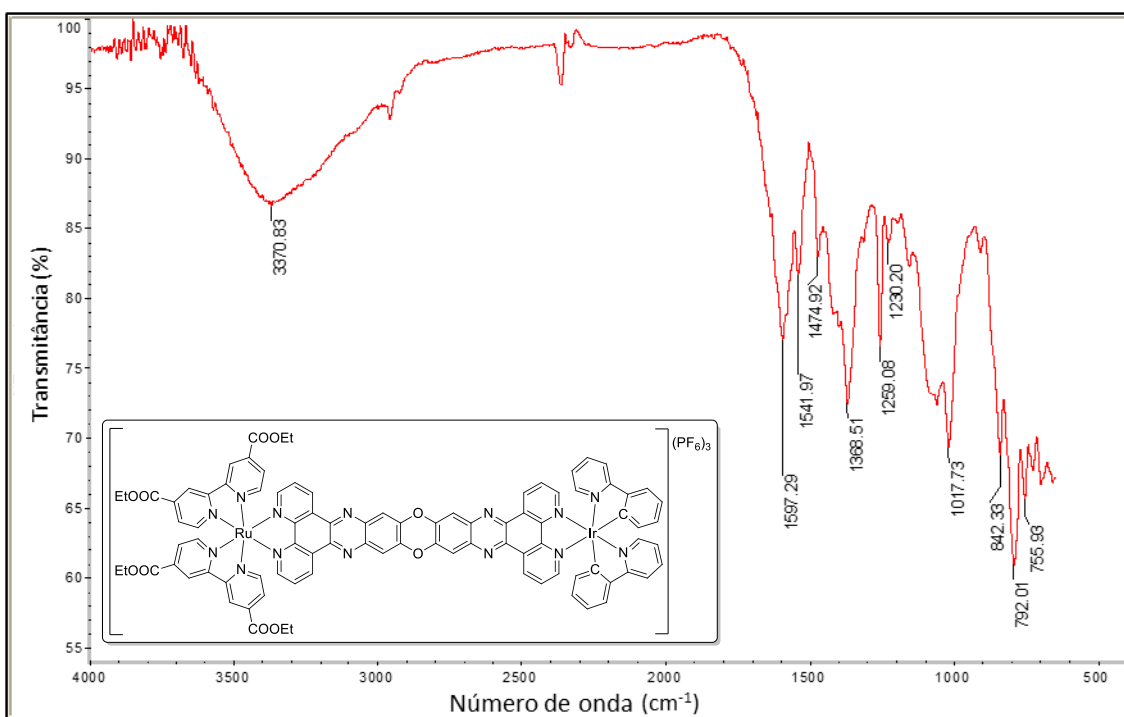


Figura 24-A4. Espectro no infravermelho (ATR) do complexo heterobimetálico Ru-Ir 36