

**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 bimetálico 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-, dicarboxy- 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 carbethoxylic 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	
Figura 4.28. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo Ru(II)-Ir(III) 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	
Figura 4.32. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) 2777	
Figura 4.33. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo de Ir(III) 28 ..78	
Figura 4.34. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) 2879	
Figura 4.35. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo Ir(III)-Ir(III) 34 80	
Figura 4.36. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo Ir(III)-Ir(III) 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) 3184	
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 DMSO86	
Figura 4.43. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ir(III) 29b87	
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) 29b89	
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 absortividade molar (ϵ) dos complexos 11 e 1495	

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

1. Introdução

1.1. Crise Mundial de Energia e a Necessidade de maior Eficiência na Iluminação

O desenvolvimento tecnológico, a obtenção e a eficiência na utilização da energia estão intimamente interligados e são interdependentes. Assim, o aumento da demanda de energia relacionada à produção em cadeia, à popularização dos dispositivos eletrônicos, ao exacerbado volume de veículos movidos por combustíveis fósseis, além da sociedade de consumo extremista e do crescimento populacional indicam por si a atual e crescente crise energética. Por exemplo, a necessidade por eletricidade, que é a forma mais comum de consumo de energia em âmbito mundial, já tem superado a taxa de produção.^{1,2} Do ponto de vista ambiental, outra questão relevante, é que o carvão ainda continua sendo a principal fonte de eletricidade mundial, liberando 1,0 kg de CO₂ em sua combustão, para produzir 1 kWh de energia.¹ Além do carvão, outros combustíveis fósseis, como petróleo e gás natural, também são fontes massivas de energia e são utilizados em diversas aplicações.²

Nas últimas décadas, tem havido uma preocupação crescente por parte de muitos pesquisadores, sobre mudanças climáticas e emissões de gases de efeito estufa, especialmente aqueles produzidos por atividades antropogênicas. De acordo com vários relatórios, essas emissões cresceram cerca de 10 bilhões de toneladas de CO₂ durante a última década (2000–2010) e por consequência os níveis atmosféricos de CO₂ aumentaram 2 ppm por ano no mesmo período, atingindo potencialmente 400 ppm de CO₂ no final de 2015.³ Segundo alguns pesquisadores, se a concentração de CO₂ mantiver essa a tendência atual, a temperatura global pode subir até 5 °C ou 6 °C até o final do século, mas limitando-se o aumento da concentração de CO₂ em 450 ppm, o aquecimento acima de 2 °C provavelmente seria evitado. Para reduzir-se a taxa de crescimento das emissões de gases de efeito estufa, os governos estão negociando mais compromissos em energia renovável, eficiência energética e redução de emissões.³ De acordo com Schultz e colaboradores,⁴ em 2014 a maior parte da energia consumida no mundo foi gerada por fontes não renováveis, como petróleo, carvão e gás natural. A matriz energética mundial utilizava apenas 13,2% de fontes renováveis, enquanto o cenário brasileiro se diferenciava desse contexto, usando 42,4% de fontes renováveis. De acordo com dados estatísticos de 2012, as fontes renováveis são representadas principalmente por: biomassa de cana (15,4%), hidráulica elétrica (13,8%), gás natural (11,5%), lenha e carvão vegetal (9,1%).⁴ No cenário atual, os combustíveis fósseis ainda são os principais atores no setor de energia, o que leva à preocupação com a degradação ambiental devido a emissão de gases de efeito estufa, embora haja outros problemas associados, como estoque limitado, salientando também a preocupação com a segurança energética.²⁻⁴ A **Figura 1.1**² evidencia o ostensivo crescimento da produção de energia explicitando a notória dependência da utilização dos combustíveis fósseis, porém apresenta em 2014 novas fontes de energia renováveis, como a biomassa, a energia eólica e a solar.

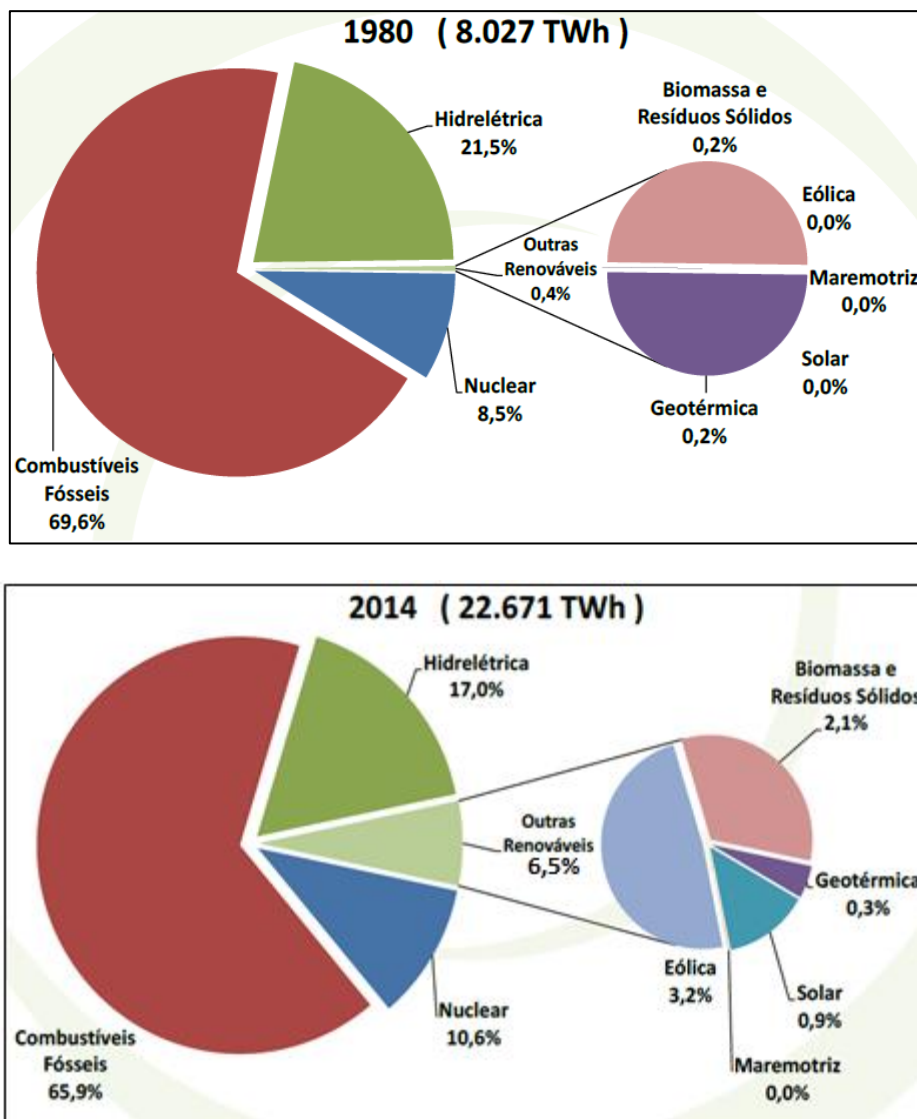


Figura 1.1. Geração de energia elétrica mundial por fonte (%).²

Assim, no contexto de solucionar a atual crise energética mundial, novas fontes de energia limpa e renovável são fundamentais neste século XXI, uma vez que a energia baseada em combustíveis fósseis deve ser substituída por conquistas tecnológicas e econômicas mundiais, pois este é um dos piores, mais sérios e desafiadores problemas que a humanidade enfrenta atualmente. De acordo com o *International Energy Outlook* (IEO) 2010, o uso total de energia mundial deveria aumentar de 14,8 TW em 2008 para 18,2 TW, em 2020, e atingir 22,6 TW, em 2035,⁵⁻⁹ previsão que subestimou a necessidade energética mundial, de acordo com a **Figura 1.1**. Porém, adicionalmente, a utilização de combustíveis fósseis deve ser diminuída, devido ao propósito da União Europeia em reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 80-95% até 2050.⁵⁻⁹ De fato, muitos esforços e contribuições dos cientistas visando à inovação geral em química e o desenvolvimento da ciência de materiais foram feitos para alcançar novas e eficientes tecnologias. Entre muitas alternativas como, por exemplo, biocombustíveis, baterias sólidas ou de hidrogênio, ondas, energia eólica, geotérmica, etc, as

células fotovoltaicas solares, capazes de converter diretamente a luz solar em energia elétrica, são os dispositivos mais promissores na busca de recursos sustentáveis e de fontes de energia renováveis. É facilmente compreensível que o sol seja uma fonte de energia particularmente atraente: cerca de 89×10^{15} joules de energia solar atingem a superfície da Terra a cada segundo, o que equivale a 4000 vezes o nosso consumo atual de energia.¹⁰ A tecnologia fotovoltaica é, de fato, uma das estratégias mais promissoras da captação e transformação da luz solar em eletricidade limpa e acessível (**Figura 1.2**).¹⁰⁻¹³ Células fotovoltaicas de estado sólido, baseadas em semicondutores inorgânicos, provaram atingir esse objetivo; no entanto, seu custo de produção bastante alto e o uso de produtos químicos tóxicos impõem limitações em sua utilização^{11,14,15} e dentre vários materiais notáveis e inovadores destaca-se a célula solar sensível ao corante (DSSC – “*Dye Sensitized Solar Cell*”), também conhecida como célula de Grätzel. Essas células constituem uma alternativa atraente às células convencionais de estado sólido devido a seu custo de produção relativamente baixo, a possibilidade de trabalhar em ambientes fechados e sob condições de luz moderadas, a eficiência invariável à temperatura operacional, a transparência e a flexibilidade em potencial.^{8,16-22} As DSSC são constituídas por semicondutores de óxido de metal nanocristalino sensibilizados por corantes moleculares,¹⁵⁻²³ geralmente esses fotossensibilizadores são complexos de rutênio que realizam a captura de fótons.⁸ Um fotossensibilizador eficiente deve atender a alguns requisitos, como absorção intensa na região visível, forte adsorção na superfície do semicondutor e injeção eficiente de elétrons na banda de condução do semicondutor; além disso, ele deve ser razoavelmente estável, tanto no estado fundamental quanto nos estados excitados. De fato, muitos compostos foram estudados para a sensibilização de semicondutores, como porfirinas, ftalocianinas, cumarina, derivados carboxilados de antraceno e filmes poliméricos.⁸⁻¹⁴ No entanto, entre os fotossensibilizadores investigados, os complexos de metais de transição têm sido os melhores até o presente momento.^{8-14,24}

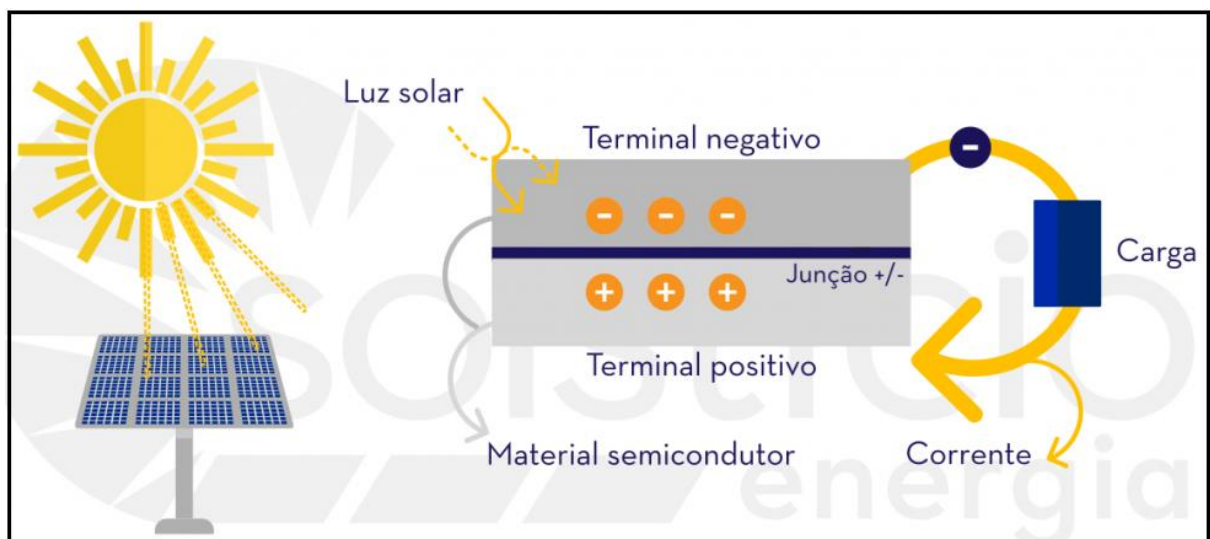


Figura 1.2. Esquema simplificado de uma célula fotovoltaica.²⁵

É bem conhecido e estabelecido que os complexos de rutênio tiveram uma importância particular nos sucessos iniciais das DSSC, resultando em células otimizadas com 11% de eficiência na conversão de energia.^{10,16,26-29} O complexo de rutênio *cis*-[Ru(dcbp)₂(NCS)₂],

dcbp = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, conhecido como corante **N3** (**Figura 1.3**), tornou-se o composto modelo para sensibilizadores heterogêneos de transferência de carga em células solares sensibilizadas por corantes.¹⁶⁻²⁹ A versão duplamente desprotonada, **N719** (**Figura 1.3**), oferece uma melhoria no desempenho do dispositivo devido às propriedades do complexo. Já o composto **N749** (**Figura 1.3**), ou “*black dye*”, foi desenvolvido para maior absorção do espectro visível.^{10,28-30} Dessa forma, muitas estratégias foram aplicadas na obtenção de várias classes de corantes de rutênio empregados em DSSC e diferenças em sua estrutura - propriedades fotofísicas e eletroquímicas - melhoram a captação de luz, ampliam a absorção na região do Infravermelho próximo (NIR – “*Near Infrared*”) e melhoram a estabilidade.^{32,33} Não obstante, com o progresso feito até o momento, os DSSC modernos de rutênio com melhor desempenho são surpreendentemente semelhantes às “Grätzel Cell” convencionais. Pode-se concluir que outras estratégias de design e outros corantes bem sucedidos foram desenvolvidos nos últimos 20 anos.^{32,33} No entanto, complexos metálicos que possuem ligantes orgânicos mais complexos, ou seja, mais funcionalizados, continuam sendo promissores para desenvolvimento de “células solares sensibilizadas por corantes eficientes”. Deste modo, deve ser igualmente considerado o método como esses sensibilizadores serão concebidos para atingir o objetivo em direção a um futuro “brilhante”.^{33,7}

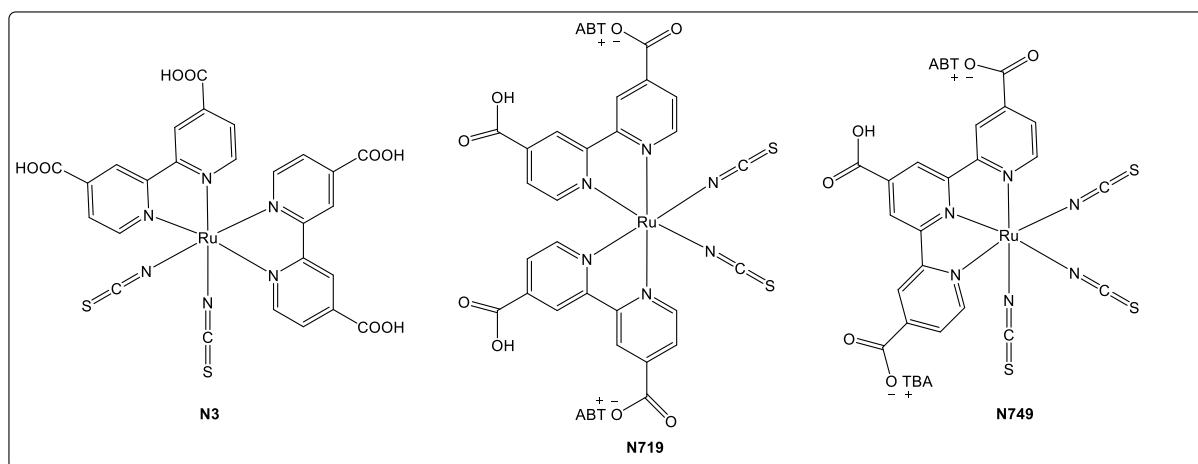


Figura 1.3. Complexos arquetípicos de polipiridina-rutênio para DSSC.

TBA = tetrabutilamônio.

De fato, ainda hoje entre todas as tecnologias de captação de energia solar, as células fotovoltaicas são os dispositivos mais apropriados para converter energia solar diretamente em energia elétrica, e desempenham um papel vital para o setor energético de vários países, pois em 2017, a tecnologia solar estava no topo de todas as outras tecnologias alternativas.³⁴ Uma capacidade fotovoltaica estimada em 98 GW foi instalada em todo o mundo. O crescimento quase exponencial na demanda por células fotovoltaicas de 2006 a 2017 está ilustrado na **Figura 1.4**.³⁴ Contudo, além do objetivo de produção de energia limpa e renovável, também é fundamental que sejam desenvolvidas tecnologias que permitam o consumo da energia de forma mais eficiente, ocasionando assim uma redução ou contenção da matriz energética mundial.

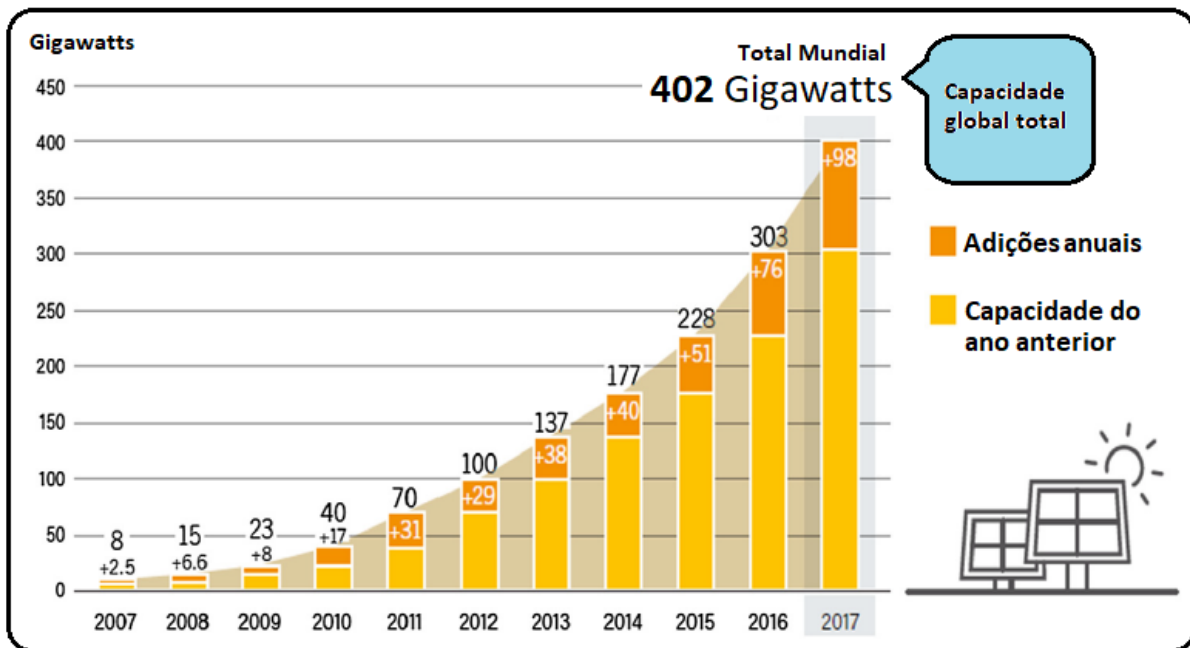


Figura 1.4. Aumento na demanda por tecnologia fotovoltaica de energia solar de 2007 a 2017.³⁴

Além da citada crise energética mundial, há o problema crescente da toxicidade, do alto custo e da ineficiência dos atuais métodos de iluminação, como os de combustível e incandescente. De fato, tubos fluorescentes e compactos, lâmpadas fluorescentes, diminuíram a demanda de energia para iluminação.³⁵ A tecnologia produziu uma nova e surpreendente fonte de iluminação, as lâmpadas LED, que são diferentes das tradicionais lâmpadas incandescentes, que usam filamentos para gerar calor e radiação e também diferentes das lâmpadas fluorescentes, que usam descarga elétrica gasosa. As lâmpadas LED (“*Light Emitting Diodes*”) apresentam uma solução eficaz e robusta para substituir as fontes de iluminação tradicionais devido às suas vantagens como³⁵:

- alta eficiência luminosa;
- vida extremamente longa, em média 100.000 horas;
- robustez extrema, porque não existem componentes ou filamentos de vidro.
- sem refletor externo;
- o módulo da lâmpada LED é composto por muitos LED; quando um LED falha, há vários outros para backup;
- pode ser facilmente escurecido pela modulação por largura de pulso ou pela redução da corrente direta;
- nenhuma emissão na região do ultravioleta (UV) ou do infravermelho (IR);

Na verdade, os diodos emissores de luz (LED), **Figura 1.5**, fazem parte da vida cotidiana há muitas décadas, tendo começado com lâmpadas indicadoras e controles remotos infravermelhos na década de 1960. No entanto, foi somente em 2014 que o Prêmio Nobel de Física foi concedido a Akasaki, Amano e Nakamura,³⁶ pelo desenvolvimento desses dispositivos, principalmente, dos LED azuis que eventualmente permitiram produzir os LED

brancos (WLED). O recente avanço das lâmpadas LED com baixo consumo de energia transformou a indústria da iluminação em nossa vida diária. Atualmente, eles possuem várias aplicações, como iluminação de interiores e exteriores, iluminação automotiva, iluminação de plantas, aplicações médicas e as futuras aplicações de comunicação com luz visível.³⁷ As lâmpadas LED são consideradas dispositivos de iluminação de nova geração com alta eficiência luminosa, longevidade e baixo consumo energético quando comparadas com as lâmpadas tradicionais.³⁸



Figura 1.5. Dispositivos LED, esquema e ilustração.⁴⁰

Com base nos dados estatísticos do Departamento de Energia dos EUA, em 2012, a iluminação utilizando LED com luz branca, proporcionará uma economia de pelo menos 20% do consumo global de eletricidade por ano em comparação com as lâmpadas fluorescentes tradicionais.³⁷

O desenvolvimento de materiais orgânicos com propriedades ópticas não lineares otimizadas (NLO – “*Non-Linear Optical materials*”) atraiu a atenção de vários pesquisadores em diversos campos tais como: ciência dos materiais, biofísica, energia, dinâmica química, setor de telecomunicações, óptica, dispositivos optoeletrônicos, e ciências da interface atômica, molecular e de superfície devido às suas propriedades específicas, flexibilidade e baixo custo de produção em comparação com materiais inorgânicos.³⁹ Assim, com o aperfeiçoamento dos materiais, desenvolvimento tecnológico e com intuito de aumentar a eficiência dos dispositivos eletroeletrônicos em geral, surgiram os diodos orgânicos emissores de luz, OLED (“*Organic Light Emitting Diodes*”) **Figura 1.6.** O desenvolvimento dessas fontes de luz de estado sólido pode trazer enormes benefícios para diversos setores, tais como iluminação, comunicação, geração de imagens, automóveis, transporte, agricultura e medicamento. Na perspectiva do consumo de energia, a iluminação constitui um quinto do volume de energia elétrica consumida ao redor do mundo. Portanto, um dispositivo de iluminação de alta eficiência energética é um dos fatores críticos de extrema importância para viabilizar a economia de energia.⁴⁰ Deste modo, os DSSC auto-iluminantes, consomem menos energia, são descartáveis e estão crescendo rapidamente no mercado de iluminação. Várias propriedades notáveis como formas e tamanhos extremamente finos, flexíveis e variados, transparência como tela e reflexivo como espelho, tornam os DSSC muito mais atraentes no campo da tecnologia de iluminação.⁴¹



Figura 1.6. Telas OLED, de exibição e iluminação.^{42,43}

Desta forma, originou-se um intenso interesse em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED) devido às suas perspectivas atraentes, sendo considerados como a próxima geração de tecnologias de exibição e iluminação. O desenvolvimento dos diodos orgânicos emissores de luz azul foi de grande importância nas aplicações de OLED como monitores coloridos e na iluminação, proporcionando maior economia de energia.⁴⁴ Os OLEDs azuis, permitiram a obtenção dos dispositivos orgânicos de emissão de luz brancos de estado sólido (WOLED). Estes últimos atraíram muita atenção devido ao seu potencial uso em sistemas de iluminação diários com vida útil longa, alto brilho e consumo de energia ainda menor.⁴⁵ Além do mais, OLED são considerados um dos candidatos mais competitivos para a próxima geração de monitores inteligentes e principalmente para futuras fontes de iluminação e exibição de imagens com economia de energia.⁴⁶

Os OLED têm sido amplamente desenvolvidos nos últimos 30 anos, desde a primeira descoberta de eletroluminescência (EL) em materiais orgânicos inseridos entre dois eletrodos e estão sendo usados em muitas aplicações como telas móveis, em grandes TVs OLED, em telas flexíveis. A rápida penetração de DSSC em mercados de exibição e iluminação aconteceram por causa da combinação única de vantagens que eles oferecem, como design, flexibilidade, espessura, leveza, tempo de resposta rápido e desempenho superior do dispositivo. Em particular, a flexibilidade do design de OLED que ocorreram devido à sua fabricação em filmes plásticos atrai muitas áreas de aplicação porque significa que produtos de exibição ou iluminação podem ser produzidos de várias formas.⁴⁷ Adicionalmente os OLED possuem outras características fascinantes como alta qualidade de imagem, amplo ângulo de visão e compatibilidade tecnológica, e devido a estas características estes dispositivos gradualmente entraram em nossa vida cotidiana como uma interface extremamente promissora. Todavia, para o contínuo avanço da tecnologia OLED, ainda há demanda no desenvolvimento de materiais emissores altamente eficientes com variabilidade de cores, que desempenha um papel crucial no controle das propriedades optoeletrônicas dos OLED.⁴⁸

Na sequência iremos descrever com mais detalhes os dispositivos DSSC, LED e OLED, demonstrando a relação existente entre eles, a constituição e os fenômenos eletrônicos. Abordaremos os corantes, moléculas com propriedades fotofísicas, sua participação e

importância nestes dispositivos eletroeletrônicos. Dentre os corantes altamente promissores destacam-se os complexos piridínicos de metais de transição, bem como os complexos homo e heterobimetálicos com Ru e Ir, assim como os compostos heterobimetálicos desses últimos com os terras raras.

1.2. Dispositivos Eletrônicos

Além da sua utilização em dispositivos DSSC, já mencionada, uma outra alternativa de aplicabilidade para os complexos de rutênio com propriedades fotofísicas especiais é como fotosensibilizador em LED e OLED. Desta forma as lâmpadas elétricas fluorescentes comuns já vêm sendo substituídas pelas lâmpadas de “LED” (Light Emitting Diodes). Considerando-se a crise energética global, os dispositivos eletrônicos e as fontes de iluminação devem ser cada vez mais eficientes, menos poluentes e consumir menos energia.^{49,50}

Uma das alternativas de novos materiais mais recentes e eficazes é o uso de iluminação e de telas luminosas de OLED, que são dispositivos semicondutores, no estado sólido, que podem possuir uma ou mais camadas ou filmes de material orgânico e que emitem luz em resposta a uma corrente elétrica (eletroluminescência). A espessura total dos OLED, considerando-se todas as camadas componentes do dispositivo, é de 100 a 500 nanômetros, sendo mais comuns aqueles dispositivos formados por três camadas orgânicas. Estruturalmente, são constituídos das seguintes partes: o substrato, que fornece suporte ao OLED; o anodo, a camada injetora de lacunas (buracos); a camada transportadora de lacunas (buracos) ou camada condutiva; a camada emissora (camada emissiva); a camada transportadora de elétrons e o catodo, **Figura 1.7.**⁵¹

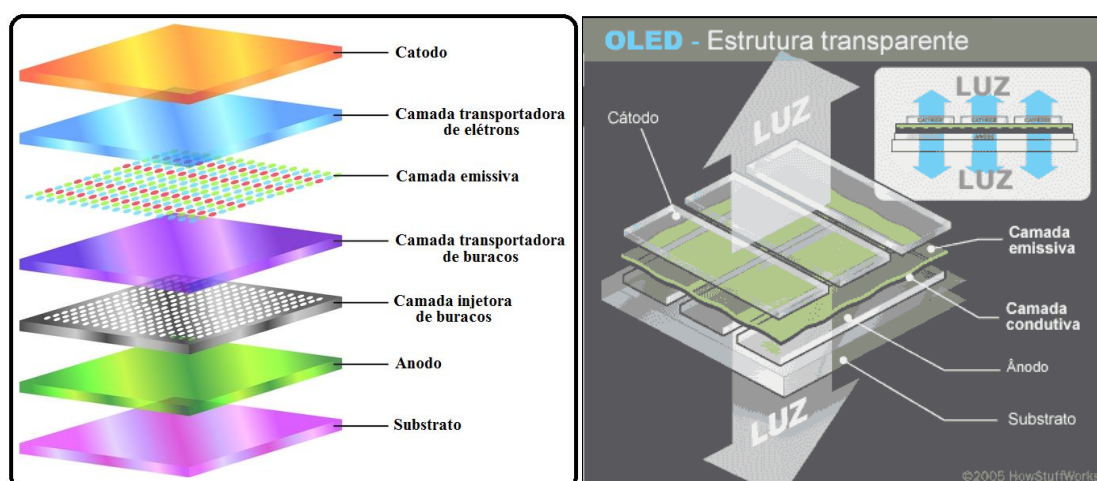


Figura 1.7. Estrutura dos dispositivos OLED.⁵¹

Dois materiais em especial se destacam na fabricação de dispositivos fotoeletrônicos como OLED, os polímeros semicondutores e as pequenas moléculas semicondutoras. Devido à solubilidade dos polímeros semicondutores em solventes orgânicos, eles podem ser depositados através de impressoras especiais do tipo jato de tinta (*Ink-jet*), porém a fabricação

das camadas constituídas por pequenas moléculas semicondutoras é realizada pelo processo de deposição física em fase de vapor (PVD).^{51a,52}

Outra alternativa de alta tecnologia e aplicabilidade já mencionada no sub-capítulo anterior, são as DSSC (“*Dye-Sensitized Solar Cells*”). As DSSC são células solares híbridas, formadas por materiais orgânico e inorgânico, constituídas por um anodo foto-sensibilizado, baseado em um material semicondutor; um eletrólito e um catodo foto-eletróquímico. Esse tipo de célula solar também já citada neste texto foi primeiramente proposta por Michael Grätzel e Brian O’Regan, em 1991 (**Figura 1.8**), e ainda hoje esta estrutura básica permanece.¹⁶

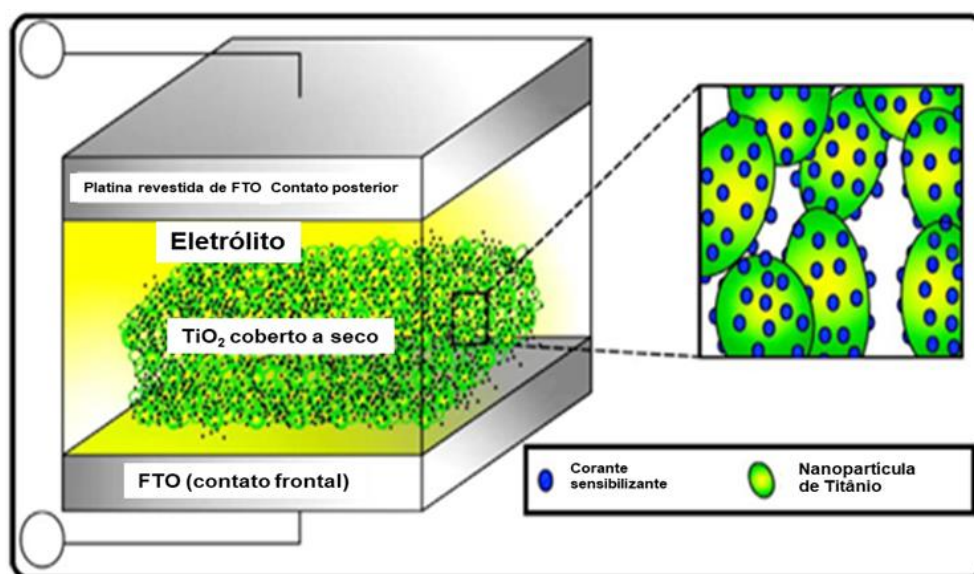


Figura 1.8. Estrutura esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC) TiO_2 (FTO – óxido de estanho dopado com flúor – $\text{F}:\text{SnO}_2$).³²

As células solares podem ser classificadas em dois tipos, os dispositivos em estado sólido e as células eletroquímicas líquidas. O funcionamento de qualquer célula fotovoltaica pode ser descrito em duas etapas: primeiro ocorre a absorção de luz e excitação eletrônica dos compostos químicos eletroluminescentes, posteriormente ocorre a separação de cargas e o transporte de elétrons através dos semicondutores.⁵³

Portanto, como descrito anteriormente, os OLED e DSSC possuem particularidades comuns, ambos utilizam complexos de metais de transição como material luminescente e necessitam de um ou mais suportes para fabricação do dispositivo. Dentre os complexos eletroluminescentes, destacam-se os complexos de irídio com biperidinas e fenilpiridinas que geraram uma revolução na produção de materiais optoeletrônicos,⁵⁴ bem como os complexos de rutênio biperidínicos, classicamente utilizados como fotocatalisadores em processos de fotoconversão.⁵⁵ Particularmente, o grafeno e os nanotubos de carbono possuem propriedades fisicoquímicas adequadas para serem utilizados como matriz nestes dispositivos. Na **Figura 1.9**, estão relacionadas às características e aplicações dos complexos luminescentes.⁵⁶

De fato os complexos de Ru(II) bis-(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)-bis-(isotiocianato) e seus análogos (**Figura 1.3**) são os mais bem sucedidos para otimização de dispositivos fotovoltaicos de células solares. Esses pigmentos, os complexos metálicos luminescentes, absorvem luz visível e no estado excitado transferem elétrons para o sistema com reversibilidade e eficiência.^{57,28}



Figura 1.9. Relação entre OLED e DSSC, e aplicações de complexos luminescentes.⁵⁶

Os sistemas DSSC descritos por Grätzel, em 1991,¹⁶ complexos de rutênio que possuem ligantes de tiocianato (N3, N719 ou “black dye”, **Figura 1.3**), como já citado, mantêm a liderança clara no desempenho e representam uma das metodologias mais notáveis para uma grande conversão, de baixo custo e eficiente, da luz solar em eletricidade e produção de energia a partir de fontes renováveis, até hoje.^{17-26,57-61} No entanto, acredita-se que o SCN⁻ monodentado seja a parte mais fraca do complexo do ponto de vista da estabilidade química e muitas tentativas de substituir esse ligante, doador de densidade eletrônica, foram feitas. Grätzel e colaboradores, por exemplo, projetaram um ciclometalado livre de tiocianato, um complexo de Ru(II), L (**Figura 1.10**) que também é um sensibilizador aromático robusto em DSSC.⁵⁵ Outro complexo de Ru(II) sem o tiocianato, que possui em sua estrutura ligantes policarboxipiridil com maior sistema de conjugação, foi investigado recentemente como fotossensibilizador para DSSC por Hammarstrom e colaboradores.⁶² Para direcionar os sensibilizadores Ru(II) com coeficientes de extinção molar aprimorados Grätzel e colaboradores⁶³ desenvolveram o corante N945 (**Figura 1.10**) e também sintetizaram um novo sensibilizador Ru(II) IJ-1 (**Figura 1.10**)⁶⁴, um complexo de rutênio contendo um ligante ditolilamina e fenil-etenil-2,2'-bipiridina como duas sub-estruturas doadoras de elétrons. Outros novos corantes eficientes, D5 e D6 (**Figura 1.10**), contendo espinhas dorsais conjugadas com N,N-dibutilamino-oligofenilenevinileno⁶⁵ e o derivado HRS-12 (**Figura 1.10**) com porções conjugadas com tiofen-2-il-vinil⁶⁶ foram sintetizados mostrando resultados promissores. De fato, muita atenção tem sido dada recentemente ao desenvolvimento de novos sensibilizadores polipiridínicos de Ru(II), mais eficientes e melhores, como pode ser claramente percebido por vários artigos, patentes e revisões especiais.^{16,18,23,67,68} É sabido que

os complexos de bipyridina do rutênio(II) no estado excitado mostram reatividade química adequada, propriedades redox, estabilidade química, tempo de vida do estado excitado, fotoestabilidade, propriedades fotofísicas e alta eficiência^{58,69-71} principalmente causada pela transferência de carga diferenciada do metal para ligante (¹MLCT).⁷²⁻⁷⁴

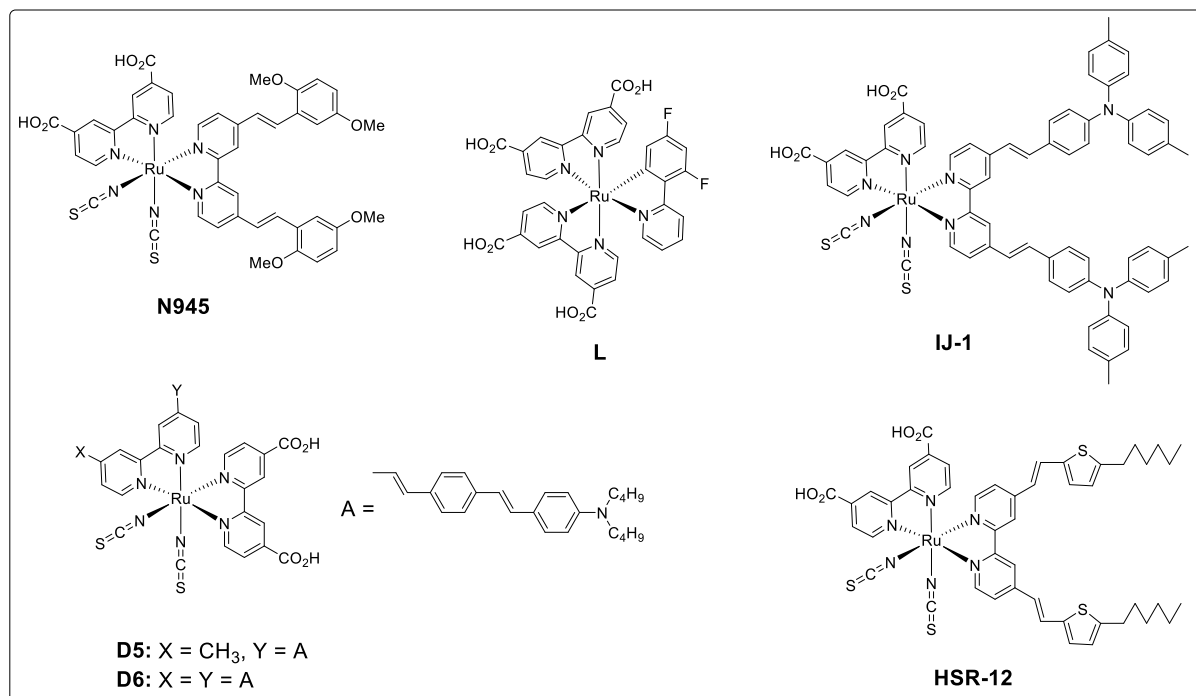


Figura 1.10. Estruturas de complexos de Ru(II) com destaque.

Existe um grande interesse no desenvolvimento de complexos, principalmente de Ru e Ir, que serão mostrados a seguir, que apresentem propriedades fotofísicas e fotoquímicas favoráveis. Neste contexto, este trabalho vem abordar a importância da síntese de complexos com estas características.⁷⁵

1.3. Complexos luminescentes: corantes

O corante é o componente da DSSC responsável pela absorção máxima da luz incidente, a princípio, qualquer material para ser um corante sensibilizador ideal, deve ter sua engenharia molecular planejada de modo a apresentar as seguintes características fotofísicas e propriedades eletroquímicas:^{76,77} (1) o corante deve ser luminescente; (2) os espectros de absorção do corante devem cobrir as regiões do ultravioleta-visível (UV-vis) e infravermelho próximo (NIR); (3) apresentar grupos de ancoragem, por exemplo carboxilatos ou fosfonatos, para ancorar o corante na superfície do semicondutor (**Figura 1.11**); (4) um aumento do potencial de redução do orbital LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) do corante sensibilizador, suficientemente maior, que o limite da banda de condução do semicondutor, esta propriedade minimiza as perdas de potencial energético durante a reação de transferência eletrônica; (5) uma diminuição do potencial de oxidação do orbital HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) do corante, suficientemente menor, que o

potencial redox das espécies mediadoras de elétrons, a fim de aceitar a doação de elétrons de um eletrólito ou um material condutor de buracos.^{76,77}

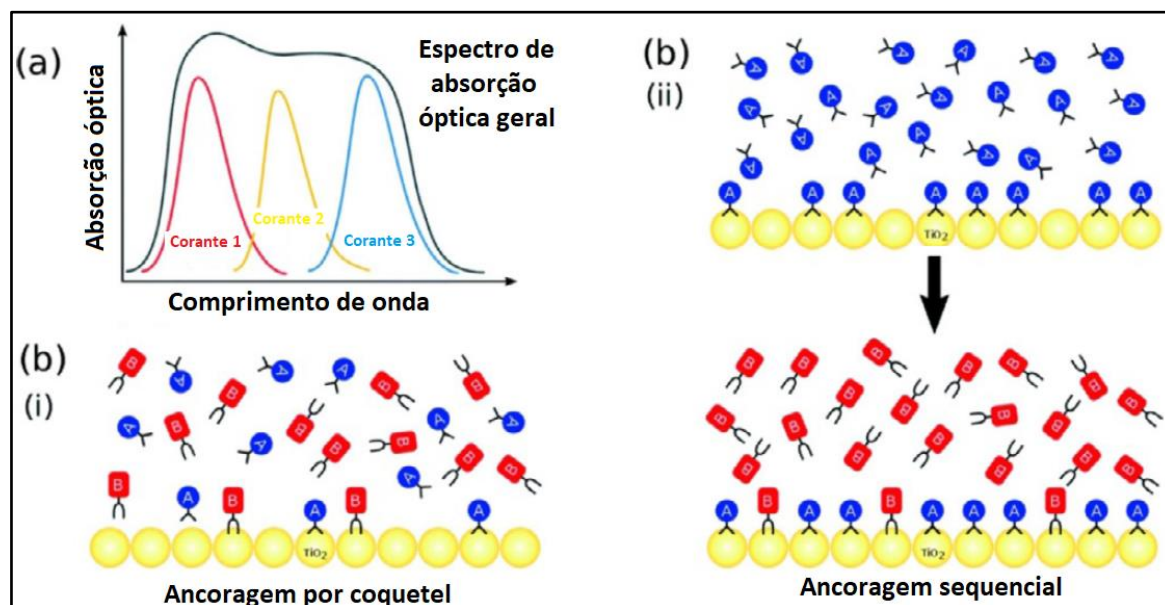


Figura 1.11. Propriedades fotofísicas e eletroquímicas fundamentais: a) tópico 2, corante ideal deve apresentar ampla faixa de absorção; b) tópico 3, métodos de ancoragem do corante na superfície do semiconductor.⁷⁸

Os compostos luminescentes, para aplicação em OLED, devem ser altamente fluorescentes, exibir grandes deslocamentos de Stokes, intensa transferência de carga intramolecular (TIC) durante a fotoexcitação e intervalos de energia entre orbitais apropriados.⁷⁹ Ainda é necessário o desenvolvimento de sensibilizadores com emissão de cor pura, com alta eficiência de emissão e com boa estabilidade térmica, para tanto é de suma importância o planejamento da síntese visando obter compostos com sistema π estendidos com essas propriedades ópticas/eletroquímicas⁷⁹ para descoberta de novos materiais fotossensibilizadores mais eficientes para OLED.

Uma questão crítica no desenvolvimento de novos OLED é a vida útil, que está relacionada à estabilidade a longo prazo desses dispositivos auto-emissivos que possuem diferentes materiais emissores de luz vermelha, verde e azul. Esse problema é intrínseco aos dispositivos OLED, porque os materiais orgânicos não são tão estáveis como os materiais inorgânicos. Assim, a menor estabilidade dos materiais orgânicos é um dos fatores mais importantes que limitam a vida útil dos OLED, portanto o uso de materiais emissores mais estáveis pode melhorar a longevidade desses dispositivos.⁵⁰

Por outro lado, os OLED com alta luminosidade apresentam uma notória redução da eficiência, que é ainda maior para aqueles dispositivos baseados em emissores Ir(III), principalmente devido injeção, transporte, combinação e alguns processos não radiativos. Em particular, o equilíbrio elétron-buraco na camada emissiva é um dos principais fatores para alcançar alto desempenho nos OLED. Geralmente, a utilização de materiais hospedeiros bipolares e a dopagem com dopantes com intensa propriedade de transporte de elétrons são dois métodos principais para alcançar o equilíbrio elétron-buraco nos OLED. Devido ao

excelente desempenho dos materiais hospedeiros bipolares disponíveis no mercado para aplicações práticas, como o 2,6-bis-(3-(carbazol-9-il)fenil)piridina (2,6-DCzPPy), é altamente desejável desenvolver novos complexos de Ir(III) para obter dispositivos mais eficazes e eficientes com baixa taxa de redução.⁸⁰

Os complexos de metais de transição, particularmente os compostos de íons Ir(III) e Pt(II), que contêm ligantes com grande sistema π conjugado, como fenilpiridinas (ppy), bipyridinas (bipy) e porfirinas, receberam um grande interesse devido ao seu potencial para utilização total de ambos os estados excitados singlete e tripleto na aniquilação de elétrons-buracos em diodos orgânicos emissores de luz (OLED).⁸¹

De fato, os materiais corantes mais importantes em OLED e DSSC são complexos metálicos fluorescentes. Na **Figura 1.12**, Diagrama de Jablonski,⁸² podemos entender primeiramente a excitação dos elétrons ao absorverem energia, em que o elétron sai do estado fundamental S_0 (singlete) absorve energia e é promovido para os estados excitados S_1 ou S_2 (ambos estados singletos). Posteriormente devido a relaxação vibracional, o elétron atinge menores estados vibracionais, dentro do nível energético excitado S_1 ou S_2 , e também pode migrar de um nível singlete para outro ($S_2 \rightarrow S_1$ ou $S_1 \rightarrow S_0$), em todos os casos diminuindo seu conteúdo energético sem emissão de luz. Também pode ocorrer o cruzamento intersistema, quando o elétron passa de um estado singlete para um estado tripleto ($S_1 \rightarrow T_1$). O elétron pode retornar ao estado fundamental S_0 , emitindo energia na forma de luz: assim ocorre a Fluorescência quando o elétron migra do estado singlete excitado para o estado singlete fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$); de outra forma, ocorre Fosforescência quando o elétron migra do estado tripleto excitado para o estado singlete fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$).

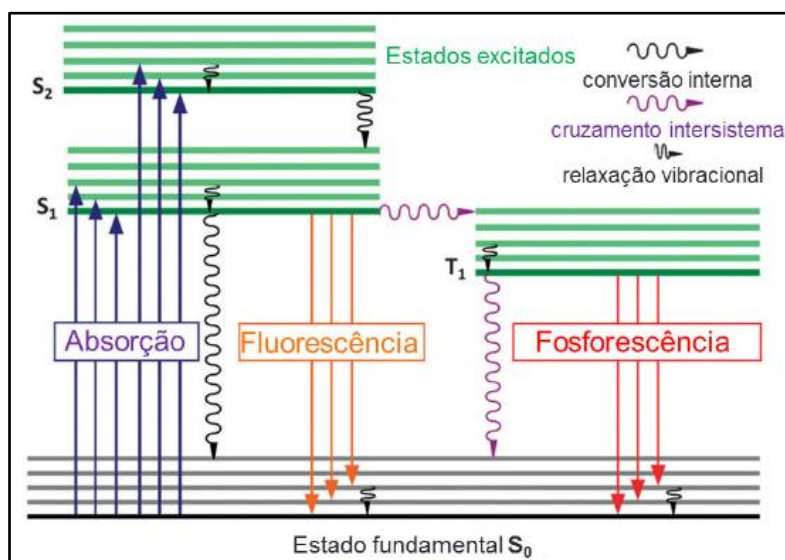


Figura 1.12. Diagrama de Jablonski simplificado.⁸²

1.4. Complexos de metais de transição com aplicações fotoeletrônicas

Complexos de íons de metais de transição com configuração d^6 vêm sendo estudados nestas últimas décadas como substâncias fosforescentes dispersas ou agregadas a polímeros.⁸³ Dentre estes íons destacam-se em particular o Ru(II), Ir(III), Os(II) e o Re(I).⁸⁴ Como candidatos a componentes de dispositivos de OLED ou DSSC, é importante ressaltar que complexos metálicos incorporados em uma estrutura polimérica podem direcionar, ou influenciar as propriedades fotofísicas e eletroquímicas do material resultante. Por sua vez, esses complexos metálicos não interferem nas propriedades intrínsecas do polímero, como processabilidade e capacidade de formação de filme.⁸⁵ A aplicação desses polímeros, dopados com complexos de metais de transição, vem sendo investigada em processos de transferência de elétrons e energia,⁸⁶ em pesquisas sobre sensores de íons metálicos e como dispositivos eletrônicos⁸⁷ (**Figura 1.13**).

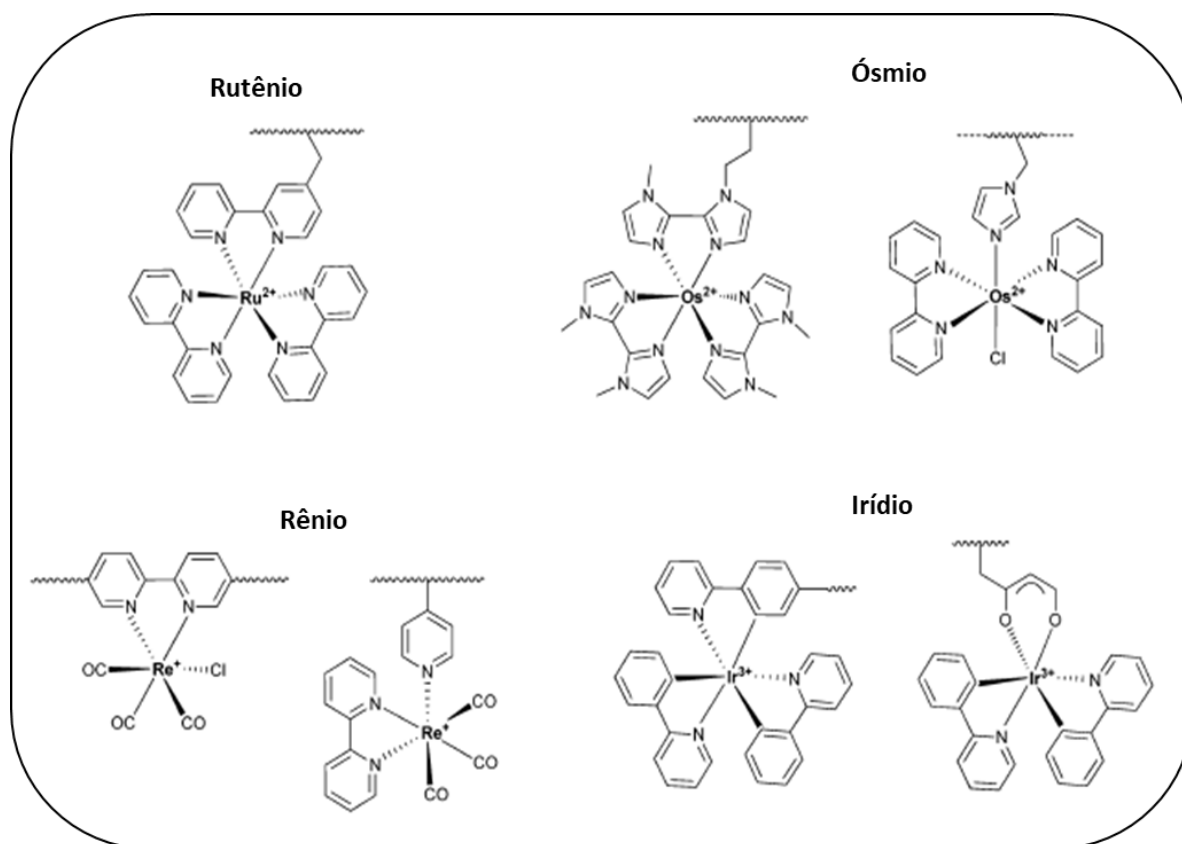


Figura 1.13. Representação esquemática de algumas subunidades de complexos metálicos.

Dentre os complexos de metais de transição, destacam-se os polipiridínicos de rutênio, que na maioria dos exemplos descritos podem sofrer oxidação e redução formando complexos estáveis, são luminescentes, apresentam intensa emissão na região do alaranjado-vermelho, apresentam transferência de carga metal ligante (“*metal-to-ligand charge transfer*” - MLCT) (**Figura 1.14**).⁸⁸ Além disso, esses ligantes facilitam o transporte e adsorção do corante na superfície do semicondutor.⁸⁹

Como já citado, após a descoberta da propriedade eletroluminescente do $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ (bipy = 2,2'-bipiridina) muitos estudos foram realizados com o objetivo de entender as propriedades de ambos os estados fundamental e excitado deste íon complexo e de seus derivados.^{28,90} Pesquisas atuais visam o desenvolvimento de ligantes funcionalizados com

substituintes com funções distintas, sendo um substituinte para desempenhar a função de ancoragem e de interagir também de forma eficiente com a matriz suporte.⁹¹ Por outro lado, a eficiência do processo de captação da luz pode ser melhorada pela presença de um ligante auxiliar que atue como uma antena e consiga otimizar a fração da radiação solar que é absorvida. É nítido, portanto o efeito determinante dos ligantes auxiliares no sentido de planejar a estrutura do complexo sensibilizador das DSSC (**Figura 1.15**),⁹² dentre estes ligantes aparecem a 2,2'-bipiridina (**1a**) e a 1,10-fenantrolina (**2a**), utilizados neste trabalho como reagentes de partida **1a** e **2a**, devido à sua facilidade de funcionalização para a obtenção de derivados com os substituintes de interesse, além da grande capacidade de absorção de luz, estabilidade térmica e química, quando comparadas com outros ligantes.^{67,93} Outro fator de interesse é a expansão do sistema π -conjugado o que pode diminuir a recombinação de carga e pode aumentar a quantidade de luz absorvida pelo sistema.⁹²

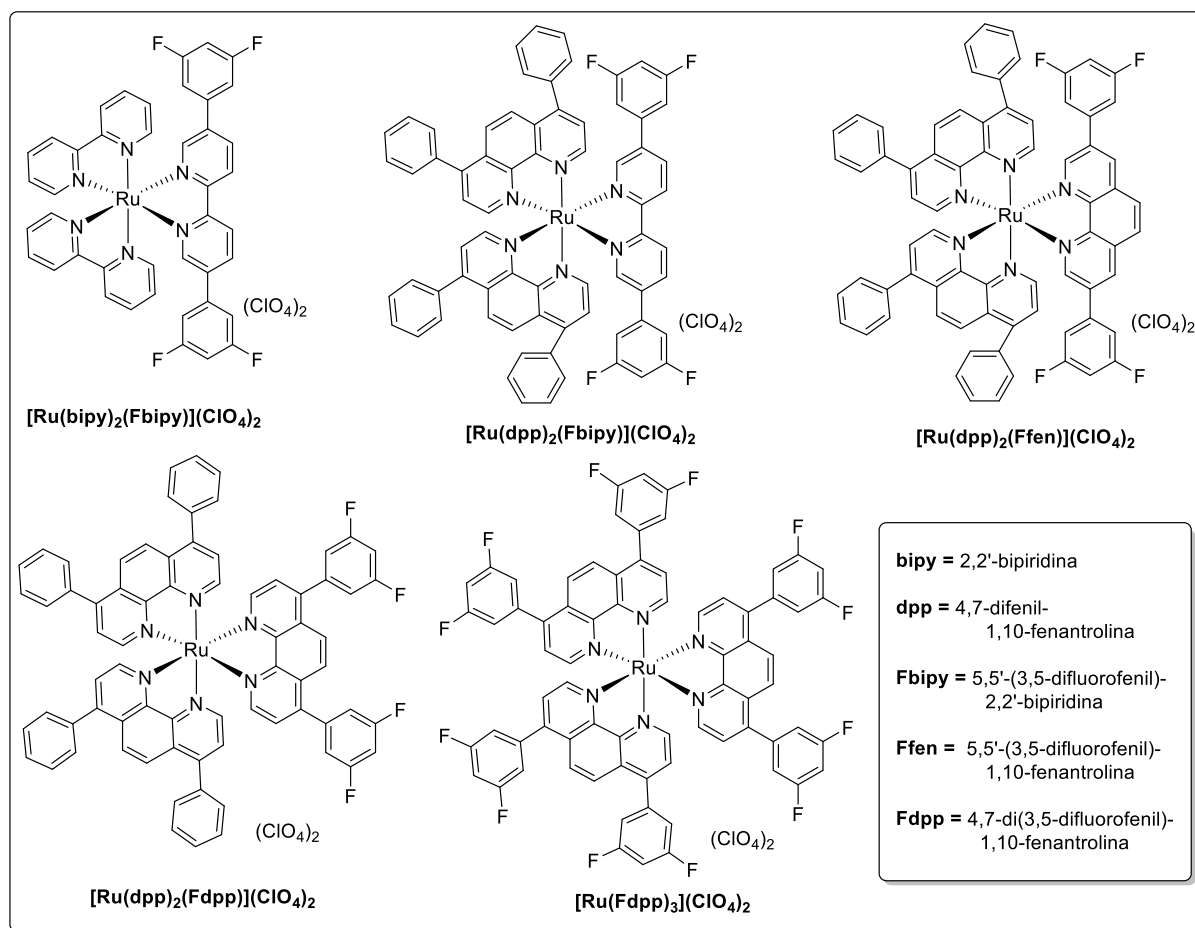


Figura 1.14. Diferentes estruturas de complexos de Ru com 2,2'-bipiridina (bipy) e com derivados da 1,10-fenantrolina (fen).⁸⁸

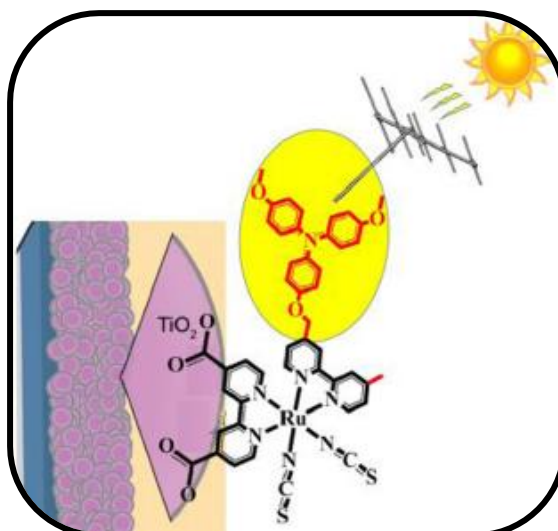


Figura 1.15. Diferentes funções dos substituintes, e uma analogia ao efeito antena, um substituinte intensificando a absorção de luz pelo complexo de Ru(II).⁹²

Dentro do contexto da obtenção de maior eficiência, Swarnalatha e colaboradores,⁹³ relataram a síntese e caracterização de novo complexo monometálico de rutênio(II) contendo ligante NPD-PC possuindo duas unidades de ancoragem. O RNPDA possui excelentes propriedades fotofísicas e propriedades redox, além de boa estabilidade térmica e fotoestabilidade. O NPD-PC foi projetado para permitir que o RNPDA se ligasse à superfície do TiO₂ através do uso simultâneo de dois grupos de ancoragem para aumentar a eficiência do dispositivo (**Figura 1.16**). O efeito da dupla ancoragem no DSSC fabricado poderia melhorar a resposta espectral, diminuir a resistência à recombinação, prolongar o tempo de vida do elétron e aumentar a eficiência. O dispositivo DSSC fabricado usando o sensibilizador RNPDA exibiu uma eficiência maior em comparação com o sensibilizador com apenas uma ancoragem.⁹³

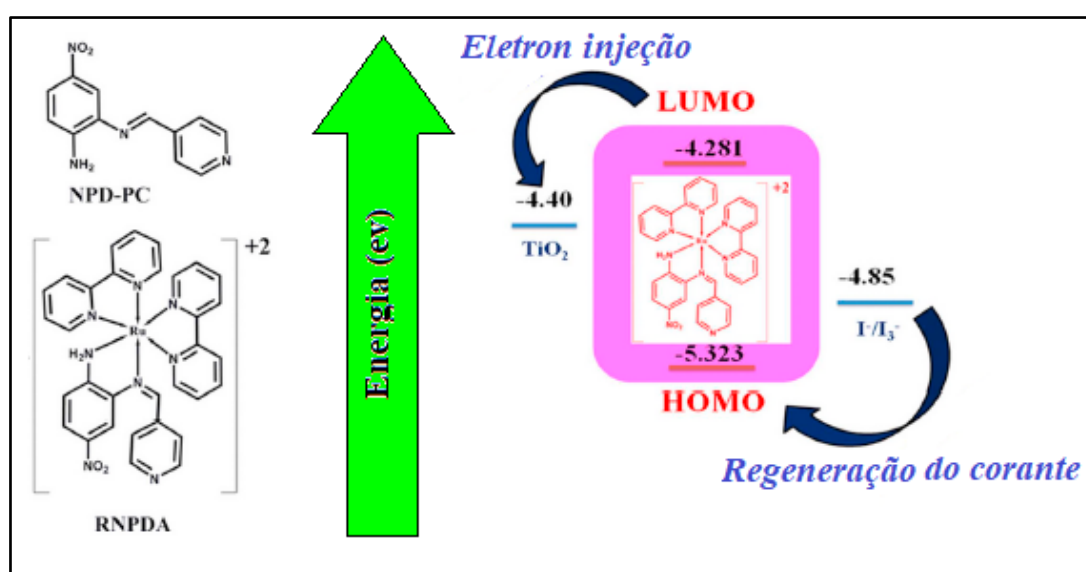


Figura 1.16. Estruturas do ligante NPD-PC e do complexo RNPDA e comparação de energia entre os orbitais moleculares do sensibilizador, do TiO₂ e do eletrólito.⁹³

Além dos complexos de Ru(II), inúmeros complexos de Ir(III) foram estudados, sendo que o $[\text{Ir}(\text{bipy})_3]^{3+}$ foi primeiramente descrito por Martin em 1958⁹⁴ e, em 1974 foi relatada por Demas, a síntese e as propriedades luminescentes do $[\text{Ir}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3$.⁹⁵

Atualmente, os complexos de Ir(III) com a 2-fenilpiridina (ppy) têm sido estudados exaustivamente, portanto é muito útil uma abordagem mais minuciosa deste ligante. Diferentemente do ligante (bipy), a 2-fenilpiridina (ppy) ao se complexar com o metal, perde um íon hidrogênio, formando deste modo uma ligação carbono-metal, em que o carbono coordenado possui uma carga negativa. Assim o complexo formado entre a (ppy) e o Ir^{3+} , $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ é neutro. Deste modo, complexos contendo apenas dois ligantes (ppy) e um ligante diimina são íons monocatiônicos e apresentam propriedades fotofísicas muito interessantes.⁹⁶ É importante ressaltar, novamente, o fato da 2-fenilpiridina ser um ligante aniônico e formar uma forte ligação covalente com o metal, tornando o campo ligante ainda mais forte e altamente estabilizado.^{57,97} Destaca-se a gama de cores que pode ser obtida por diferentes padrões de coordenação do Ir(III), indo do azul ao vermelho (**Figura 1.17**).⁹⁸

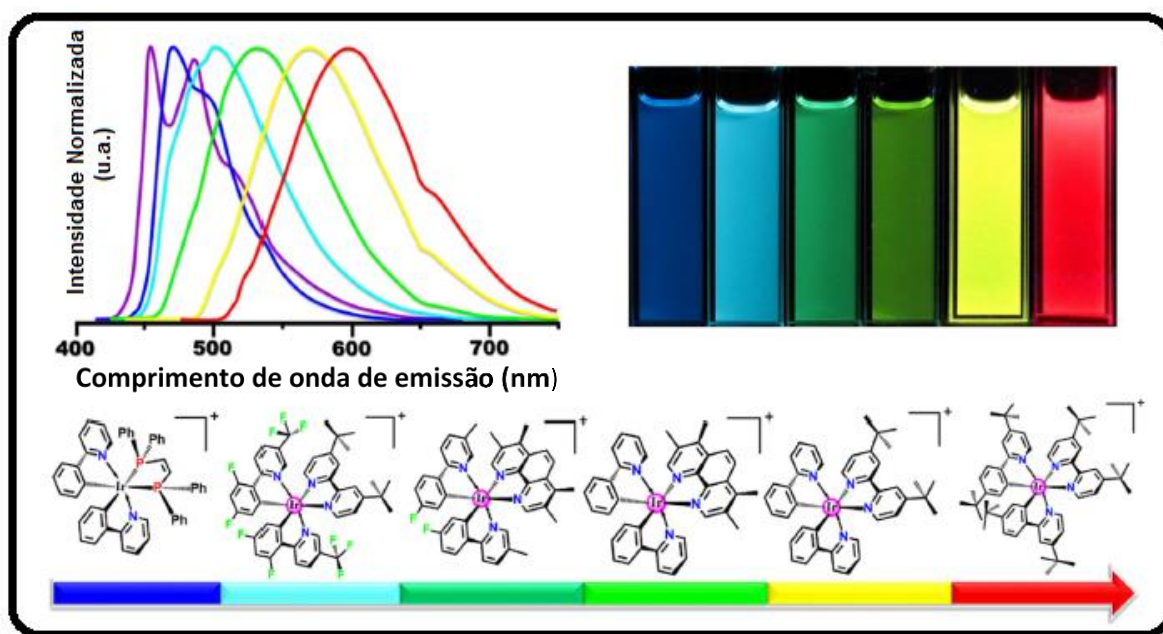


Figura 1.17. Complexos de Ir(III) apresentando emissão em cores variadas.⁹⁸

As propriedades de emissão destes complexos de Ir(III) podem, geralmente, ser controladas pelos ligantes e seus substituintes, como pode ser observado na **Figura 1.18**.⁹⁹

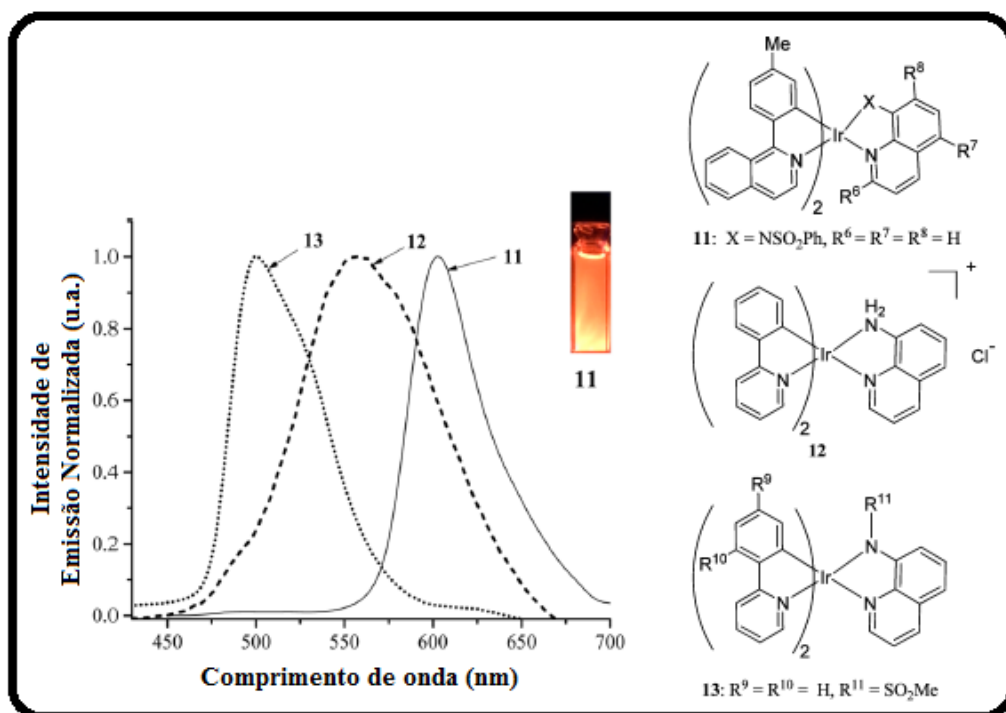


Figura 1.18. Influência do ligante no valor do comprimento de onda de emissão do fluoróforo (complexos de Ir candidatos a OLED).⁹⁹

Além da importância dos complexos mononucleados dos metais de transição d^6 de Ru(II) e Ir(III) descritas, recentemente uma atenção especial está sendo dada à pesquisa dos complexos heterobimetálicos, com o objetivo de investigar-se como um dos centros metálicos pode atuar como “antena” intensificando a luminescência do segundo centro metálico.

1.5. Complexos heterobimetálicos de metais de transição e terras raras

Complexos heterobimetálicos de metais de transição têm recebido muita atenção, o campo de estudo é muito vasto, abordando da conversão da energia solar até as máquinas moleculares. Dentre estes estudos destaca-se um dos trabalhos pioneiros de Serroni Campagna e colaboradores^{100d} sobre a eletroluminescência de complexos de Ru, Ir, Os e Rh.¹⁰⁰ As investigações de Fealy e Goldsmith descrevem complexos bimetálicos de Ru e Ir, utilizados como fotossensibilizadores para conversão de energia.¹⁰¹ De acordo com outro estudo, Chung e colaboradores,^{102c} determinaram, que o rendimento quântico de fluorescência do complexo heterobimetálico contendo Ru(II) e Ir(III) foi muito superior aos demais complexos heterobimetálicos (**Tabela 1.1** e **Figura 1.19**).^{102c} Este estudo demonstra uma interação positiva entre complexos dos íons de Ru(II) e Ir(III), no sentido de aumentar o rendimento quântico de fluorescência (**Figura 1.19**).¹⁰²

Tabela 1.1. Dados de Espectroscopia de absorção e emissão dos complexos mono e bimetalicos de Ru, Ir e Rh. ^{adaptada ref.102c}

Complexo	λ_{max}^{abs} (nm) ^a	λ_{max}^{em} (nm) ^b	ϕ^c
[Ru(fen) ₂ (IL ^d)](PF ₆) ₃	431 458	614	0,090
[Ru(fen) ₂ (μ -IL)(CO) ₂ ClIr](PF ₆) ₂	447 431	602	0,237
[Ru(fen) ₂ (μ -IL)(CO) ₂ ClRh](PF ₆) ₂	452 432	600	0,111

^a Leituras realizadas em espectrofotômetro em CH₃CN, temperatura de 23 °C e soluções em concentração 1,0 x 10⁻⁵ M.

^b λ_{ex} = 460 nm

^c Rendimento quântico de emissão em λ_{ex} = 460 nm, [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ em CH₃CN como padrão (ϕ = 0,062)

^d IL = (1,3-dibutil-2,3-dihidro-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline-2il)

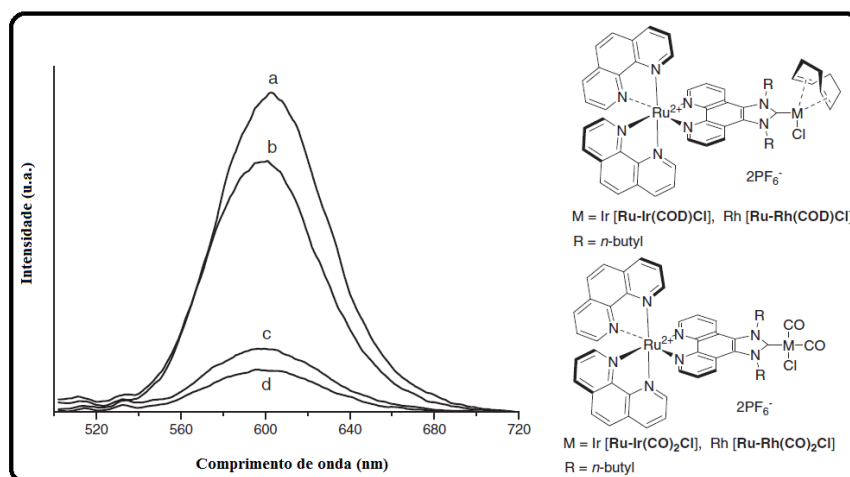


Figura 1.19. Espectro de emissão dos complexos heterobimetalicos: a) [Ru-Ir(CO)₂Cl], b) [Ru-Rh(CO)₂Cl], c) [Ru-Rh(COD)Cl], d) [Ru-Ir(COD)Cl].
Em CH₃CN, t = 23°C, 1,0 x 10⁻⁵ M. ^{102c}

O trabalho sobre complexos heterobimetalicos realizado por Amouri e colaboradores¹⁰³ evidenciou a emissão na região do vermelho-alaranjado para os complexos de Ru(II). A comparação entre os espectros de emissão, relativo aos diferentes complexos binucleares de Ru(II), demonstra o deslocamento do valor do comprimento de onda do máximo de emissão para a região do infravermelho (**Figura 1.20**).¹⁰³

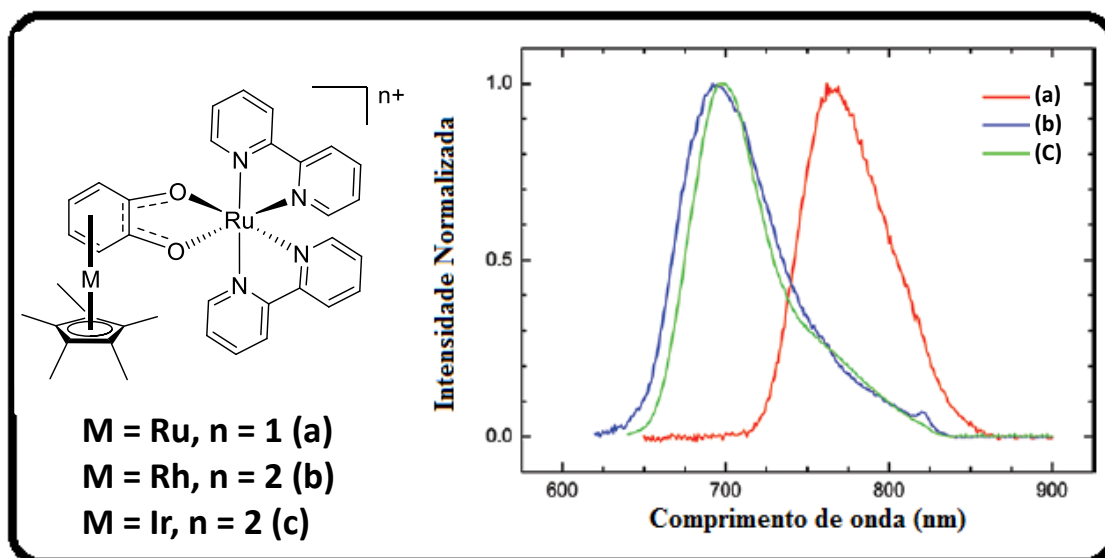


Figura 1.20. Espectro de emissão de complexos binucleares.¹⁰³

Outra classe interessante de complexos heterobimetálicos é formada pela união de metais de transição do bloco *d* e lantanídeos do bloco *f*, isso se deve às propriedades dos elementos do grupo do lantânio, que são luminescentes devido à transição *f-f* e apresentam uma linha estreita de emissão, e também longo tempo de vida de luminescência.¹⁰⁴ No entanto, por outro lado, os lantanídeos possuem um baixo coeficiente de absorção em virtude da transição *f-f* ser proibida, então para alcançar uma luminescência intensa é usualmente utilizado um ligante que possua alta eficiência na absorção de luz. Porém, a maioria dos compostos orgânicos absorvem em uma região do espectro bem distante em relação ao nível energético dos lantanídeos, ocorrendo, portanto, perda de energia.¹⁰⁴

Entre as muitas patentes e os diversos trabalhos de pesquisa na área de compostos de coordenação bimetálicos de metal de transição com lantanídeos cabe destacar o artigo de revisão de Huand e colaboradores,¹⁰⁵ o qual apresenta uma visão geral da importância da contribuição da emissão e luminescência destes derivados híbridos para o desenvolvimento de novos dispositivos luminescentes.

A luminescência na região do infravermelho próximo (“*Near-Infrared*” – NIR), característica dos lantanídeos como Yb(III), Er(III), Pr(III) e Nd(III) é tema de pesquisa recorrente nos últimos anos, devido à relevância de sua aplicabilidade. Complexos que apresentam a luminescência NIR são utilizados como marcadores biológicos, na amplificação em fibras óticas e nos sistemas de telecomunicação.¹⁰⁶ Entretanto, conforme discutido há pouco, os membros do grupo do lantânio necessitam estar ligados a uma espécie capaz de intensificar sua absorção de energia. Como uma alternativa aos ligantes unicamente orgânicos, os complexos dos metais do bloco *d*, como Ir(III), Ru(II), Os(II), Pt(II), Re(I) e Au(I), que atuam como cromóforos para intensificação da luminescência dos lantanídeos, é metodologia que vem sendo muito investigada.¹⁰⁷

Os metais de transição, enquanto cromóforos, demonstram algumas vantagens como doadores de energia em relação aos ligantes orgânicos, como uma absorvância mais forte e mais ampla de luz do UV ao visível, intensos estados de emissão mais eficientes para

transferência de energia *d-f* ou modulação “white-light”, e fundamentalmente um maior tempo de vida e por efetuarem a MLTC (transferência de carga metal-ligante) num estado excitado adequado com menor energia para sensibilizar a luminescência NIR-Ln(III).¹⁰⁸

Rajagopal e colaboradores¹⁰⁶ estudaram uma série de complexos binucleares *d-f*, utilizando como cromóforo um complexo Ru(II) polipiridínico conectado ao centro lantanídeo através do ligante em ponte 1,4-bis(1,10-fenantrolino-[5,6-d]imidazol-2-il)-benzeno. Concluíram que a excitação por absorção do cromóforo gerava MLCT, resultando numa rápida transferência de energia Ru(II)→Nd(III) com intensificação da luminescência NIR do lantanídeo. No estudo, foi monitorada a diminuição da luminescência do cromóforo Ru(II) mediante a adição do complexo de Ln(III), o que comprova o efeito antena efetuado pelo complexo de Ru(II), ou seja, a diminuição na intensidade da emissão do cromóforo Ru(II) demonstra que a energia está sendo transferida para o centro metálico do lantanídeo (**Figura 1.21**).¹⁰⁶

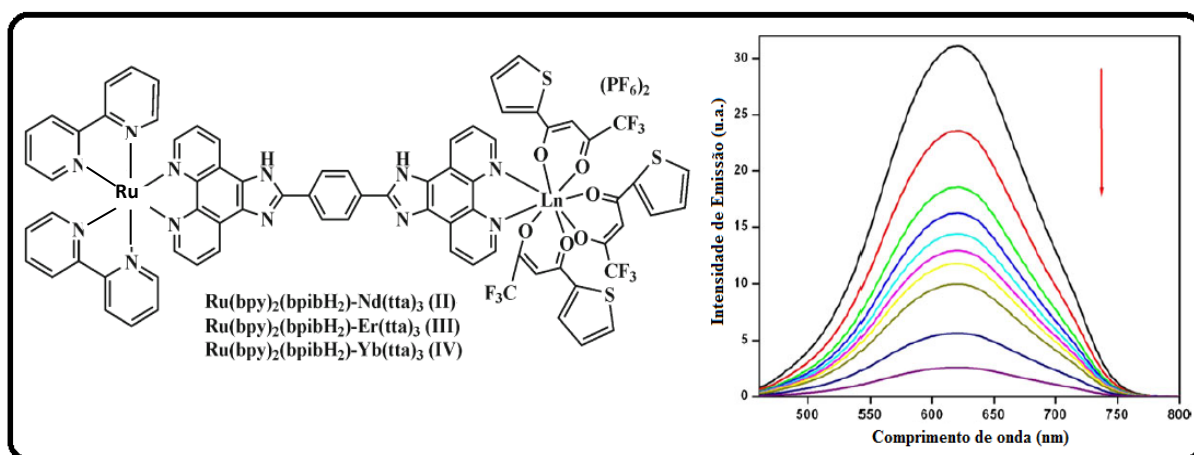


Figura 1.21. Estrutura dos complexos Ru(II)-Ln(III) e espectro de emissão do cromóforo Ru(II) mediante adição do Er(tta)₃ (tta = tenoiltrifluoroacetato) ($0-2,0 \times 10^{-5}$ M).¹⁰⁶

Ainda, Rajagopal e colaboradores, realizaram outro estudo muito semelhante ao descrito anteriormente, em que os complexos heterobimetálicos *d-f* obtidos, reforçam a teoria da ocorrência do efeito antena desempenhado pelo complexo de Ru(II) ligado ao lantanídeo (**Figura 1.22**).

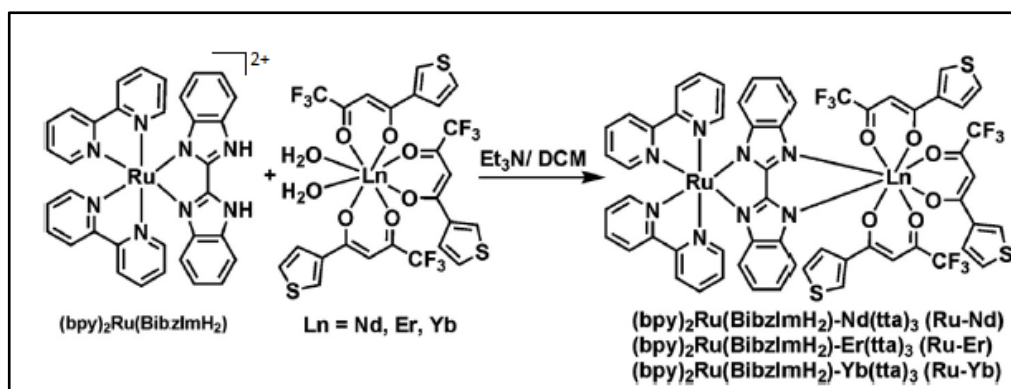


Figura 1.22. Complexos de Ru(II) e lantanídeos.⁹³

Na **Tabela 1.2**, podemos notar o aumento do λ_{max} de emissão e conseqüentemente o aumento do deslocamento de Stokes. Na **Figura 1.23a**, estão os espectros de emissão dos complexos bimetálicos do Ru(II) com Nd(III), Er(III) e Yb(III). Na **Figura 1.23b**, os espectros de luminescência do complexo de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BiBzImH}_2)]^{2+}$ com sucessivas adições de solução $2,5 \times 10^{-5}$ M do complexo de $\text{Nd}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em CH_3CN , demonstrando a diminuição da emissão do complexo de Ru(II), caracterizando assim a transferência de energia desse último para o centro metálico Nd(III), ou seja, o efeito antena.⁹³

Tabela 1.2. Comprimento de onda máximo de absorção e emissão para os complexos de Ru(II) e Ln(III).⁹³

Complexo	λ_{max} (nm)	$\lambda_{em, max}$ (nm)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	290, 452	615
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BiBzImH}_2)]^{2+}$	240, 290, 337, 366, 470	640
Ru-Nd	240, 288, 335, 354, 508	1060
Ru-Er	240, 288, 334, 353, 505	980
Ru-Yb	240, 288, 334, 354, 505	1503

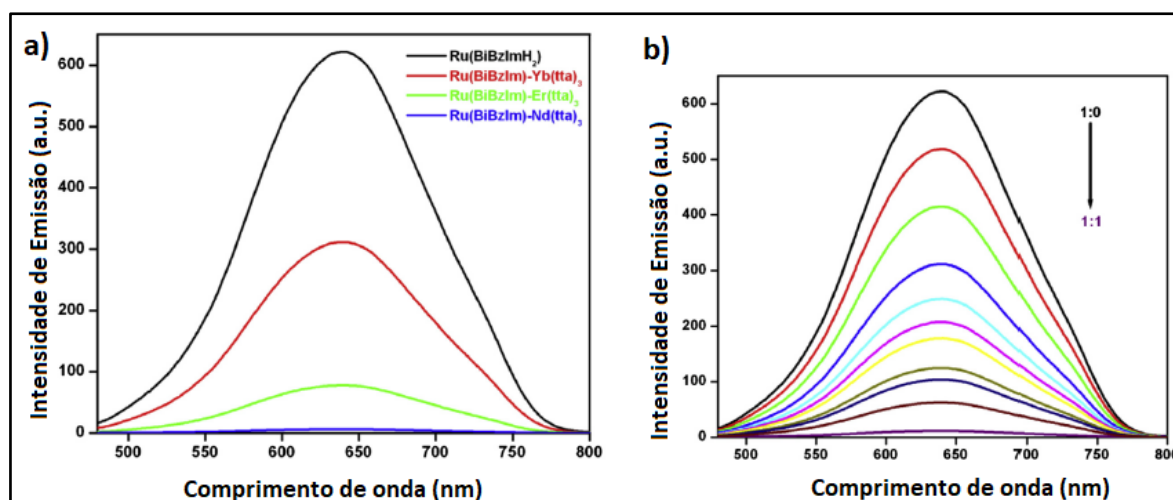
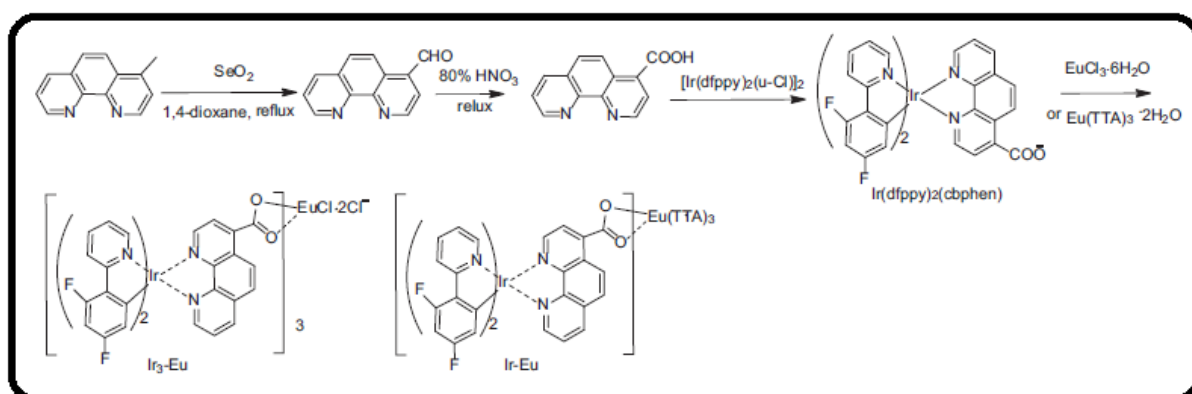


Figura 1.23. a) Espectros de emissão dos complexos de Ru(II) e complexos heterobimetálicos de Ru(II)-Ln(III); b) Espectros de emissão inicialmente do complexo de Ru(II) com sucessivas adições do complexo de Nd(III).⁹³

Além dos complexos ciclometalados de Ru(II), cromóforos ciclometalados de Ir(III) têm sido utilizados como grupos antena para intensificar a luminescência dos íons lantanídeos em complexos *d-f*, incluindo dímeros IrLn , trímeros Ir_2Ln e tetrâmeros Ir_2Ln_2 , em que os íons dos metais são coordenados pelo pirazolilpiridina, derivados da fenantrolina ou grupos cianetos.¹⁰⁹

Chunhui Huang e colaboradores¹¹⁰ sintetizaram complexos bimetálicos de Ir(III) com Eu(III) (**Esquema 1.1**). Inicialmente, foi produzido o complexo $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{cbphen})]$ que apresenta luminescência na região verde do espectro eletromagnético. Além disso, este complexo de Ir(III), possui um nível excitado tripleto apropriado para sensibilizar o complexo do íon Eu(III).¹¹⁰ O experimento demonstrou que o cromóforo ciclometalado de Ir(III) perde sua luminescência, enquanto o complexo de Eu(III) ao se coordenar com o cromóforo tem sua luminescência intensificada na região do vermelho (**Figura 1.24**). Os dados de rendimento quântico de emissão comprovam: $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\phi = 0,11$); $\text{Ir}_3\text{-Eu}$ ($\phi = 0,10$) e Ir-Eu ($\phi = 0,44$).¹¹⁰



Esquema 1.1. Síntese do complexo $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{cbphen})]$ e dos complexos bimetálicos de Ir(III) e Eu(III).¹¹⁰

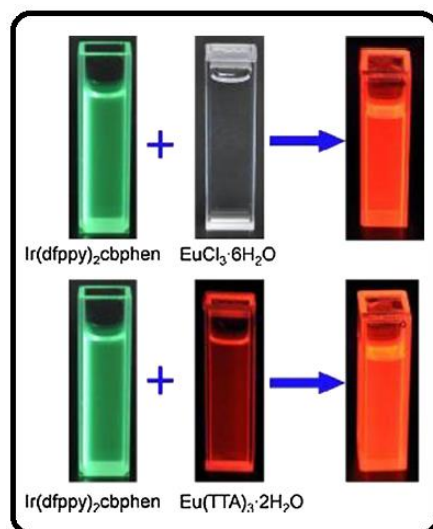


Figura 1.24. Fotografia das soluções dos complexos de Ir(III) e Eu(III) sob excitação de lâmpada UV de 365 nm.¹¹⁰

Neste trabalho os metais de transição d^6 utilizados serão o Ru(II) e o Ir(III) devido a propriedades fotoquímicas e fotofísicas apresentadas pelos complexos formados com estes íons que serão discutidas no corpo do texto.

Desta forma, fica evidente a importância do estudo de complexos heterobimetálicos, visando sua aplicabilidade como componente nos dispositivos anteriormente discutidos. Conforme citado no artigo de revisão, Omae ressalta que o mercado de produtos que utilizam dispositivos DSSC superou a quantia de US\$ 12 bilhões em 2014, mostrando o impacto econômico desta área.¹¹¹ Com o intuito de se obter novos sensibilizadores para OLED ou DSSC, com propriedades fotoeletroquímicas ampliadas, é viável a síntese de um complexo heterobimetálico, com um metal de transição que possa atuar como uma antena, absorver e transferir radiação para outro centro metálico, um lantanídeo. O efeito antena também foi evidenciado em duas outras pesquisas que, descrevem complexos bipyridínicos de Ru(II) atuando como um intensificador da luminescência dos complexos de lantanídeos de Nd(III), Yb(III) e Er(III).^{107,112} É digno de nota, que derivados de complexos 2,2'-bipyridínicos-4,4'-funcionalizados com grupos carboxílicos e derivados podem ser considerados como blocos construtores (“*building blocks*”) importantes para o desenvolvimento de novos corantes fluorescentes de alta tecnologia e aplicabilidade como sensibilizadores, especialmente como complexos de Ru(II) com propriedades fotofísicas e fotoeletroquímicas muito promissoras.

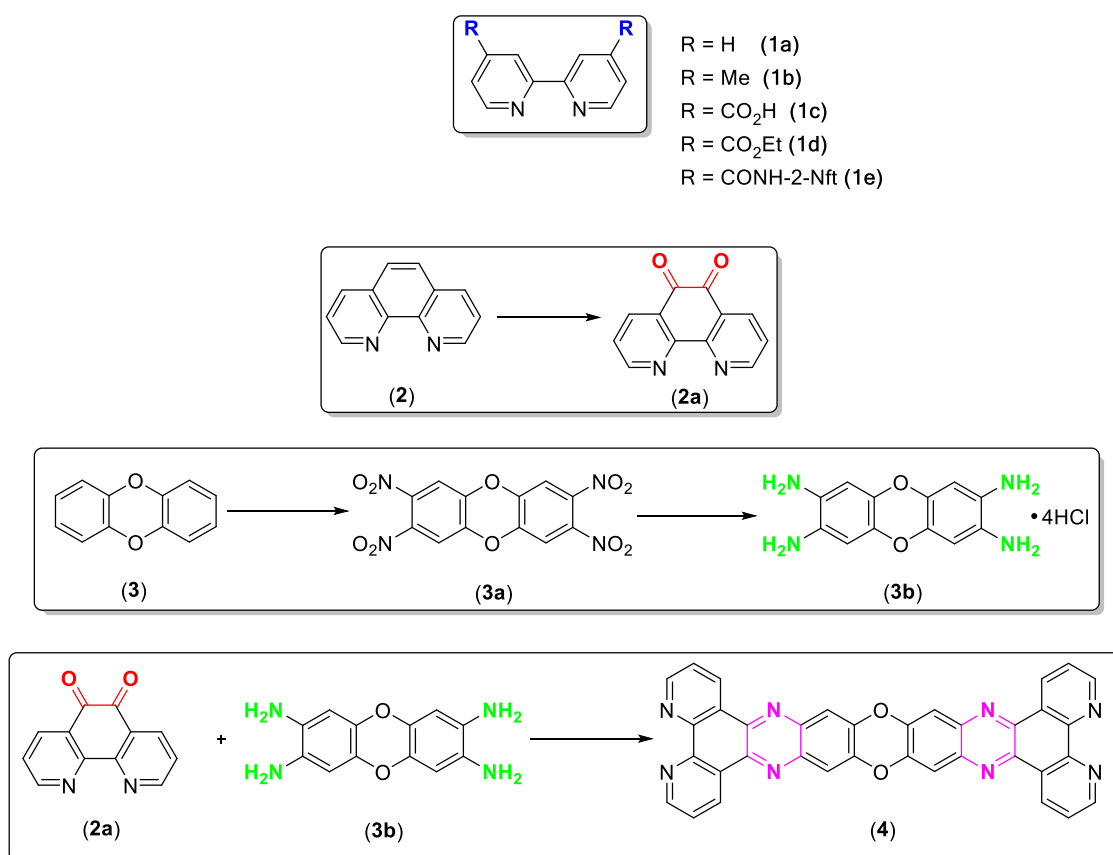
2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Este trabalho objetiva principalmente a síntese, a caracterização e a investigação das propriedades fotoeletroquímicas de complexos metálicos e bimetalícos de metais de transição e/ou terras raras, com possíveis aplicações como constituintes de DSSC e OLED.

2.2. Objetivos específicos

- Preparação e caracterização de ligantes orgânicos que serão coordenados aos metais de transição e/ou terras raras, para a obtenção dos complexos homo e heterobimetalícos (**Esquema 2.1**);



Esquema 2.1. Preparação dos ligantes orgânicos que serão coordenados aos metais de transição /ou terras raras.

- Obtenção e caracterização de complexos precursores de Ru(II) e Ir(III), descritos na literatura, para a síntese dos novos complexos metálicos;

- Síntese e caracterização dos complexos bimetálicos inéditos de Ru(II) e Ir(III);
- Síntese e caracterização dos complexos heterobimetálicos Ru(II)/Ir(III) com lantanídeos;
- Caracterização das substâncias por meio de análise elementar, espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear, espectrometria na região do infravermelho e determinação estrutural por difração de raios X;
- Investigação das propriedades fotofísicas e fotoeletroquímicas (UV-Vísivel, espectroeletrólítica e fluorescência) para avaliação da potencialidade dos complexos sintetizados como novos agentes fluorescentes com aplicabilidade para OLED e DSSC.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais e Métodos

As reações foram realizadas sob atmosfera de argônio, exceto quando especificado, usando-se linha de vácuo-gás e vidraria tipo Schlenk. Os solventes utilizados foram purificados e secos de acordo com métodos padrão e foram estocados com peneiras moleculares. O monitoramento das reações foi realizado em cromatografia de camada delgada (C.C.D.), utilizando cromatofolhas de Al_2O_3 (0,2 mm de espessura, Sigma-Aldrich) e de SiO_2 (60F-254, com 0,2 mm de espessura, Merck). A preparação dos eluentes foi feita na proporção volume a volume (V/V) e foi utilizada lâmpada de ultravioleta para leitura das placas. A purificação de alguns compostos foi realizada por cromatografia em coluna, utilizando Al_2O_3 neutra (diâmetro do poro 58 ångström, 150 mesh, Sigma-Aldrich) ou SiO_2 (70-230 mesh, Aldrich) como fase estacionária.

A temperatura de fusão dos compostos sintetizados foi determinado em um aparelho Microquímica MQAPF-301 em lâminas de vidro (LABSTOP, DQ – UFMG).

Os espectros de ressonância magnética nuclear RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos nos espectrômetros Bruker AVANCE DPX200 e Bruker AVANCE DRX400. Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao TMS ($\delta = 0$ ppm) e os valores das constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). A determinação das áreas dos sinais foi realizada por integração computacional e as multiplicidades foram designadas como: s-simpleto, d-duplo, t-triplo, q-quarteto, m-multiplo, dd-duplo duplo, ddd-duplo duplo duplo, h-hepteto.

Para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho foi utilizado o Espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR, na região de alta frequência (4000 a 600 cm^{-1}). As análises foram realizadas por ATR (Reflectância Total Atenuada), em cristal de ZnSe e em pastilha com KBr anidro (Grupo NIEAMBAV, DQ – UFMG). Os valores de absorção foram expressos na unidade do centímetro recíproco (cm^{-1}) em número de onda.

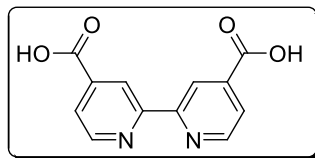
Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foram obtidos no Espectrofotômetro UV-2550-Shimadzu e os espectros de emissão foram obtidos no Espectrofluorímetro Varin Cary Eclipse (DQ – UFMG). As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo com duas faces polidas para obtenção dos dados de absorção e em cubetas de quartzo com quatro faces polidas, para aquisição dos dados de emissão, ambas com caminho óptico de 1,0 cm e volume de 3,5 mL.

Os espectros de massas foram obtidos pelo método de ionização por electrospray e registrados no espectrômetro Micro TOF - Q II da marca Bruker (DESA - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG). Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos no espectrômetro MICROTOF – Bruker Daltonics (nebulizador: 12 psi, dry gas: 4 L/min, temperatura: $200\text{ }^\circ\text{C}$ e Infusão direta), na Central Analítica do IQ-USP.

A análise elementar (CHN) dos compostos foi realizada no equipamento Perkin Elmer 2400 series II, na Central Analítica do IQ-USP.

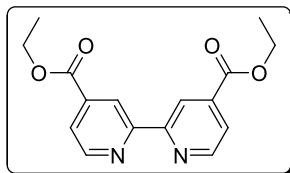
3.2. Preparação dos ligantes bipyridínicos e heteroacenos descritos na literatura

3.2.1. Preparação de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (**1c**)¹¹³



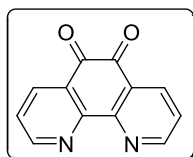
A 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (**1b**) (5,85 g, 31,75 mmol), contida em um balão de fundo redondo, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado (260,66 g, 2,66 mol) e em seguida, lentamente, dicromato de potássio (26,00 g, 88,38 mmol). O balão foi conectado a um condensador de refluxo e a reação permaneceu sob agitação magnética entre 70 e 80 °C por 2h. Após este período, a mistura de reação foi resfriada até a temperatura ambiente e vertida sobre uma mistura de gelo:água (1:1 vol/vol, 1L). Obteve-se um sólido esverdeado que foi filtrado sob pressão reduzida e, logo após, dissolvido em uma solução aquosa de ácido nítrico 50% (150,0 mL). A solução obtida permaneceu sob refluxo por 2 h, após este período deixou-se esfriar até a temperatura ambiente e verteu-se sobre uma mistura de gelo:água (1:1, vol/vol, 1L). Obteve-se um sólido branco, que foi filtrado a vácuo e lavado com água gelada (ca. 500mL). Rendimento de 85%.

3.2.2. Preparação de 4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina (**1d**)¹¹⁴



A uma solução de **1c** (6,00 g, 24,57 mmol) em etanol anidro (150,0 mL), contida em um balão de fundo redondo, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado (10,0 mL). O balão foi conectado a um condensador de refluxo e a reação permaneceu sob agitação magnética e refluxo por 4h. Após este período, a mistura da reação foi resfriada a temperatura ambiente e vertida sobre gelo (650 g). O produto formado, um sólido branco, foi purificado por recristalização em etanol, formando cristais transparentes em forma de agulha. Rendimento de 90%.

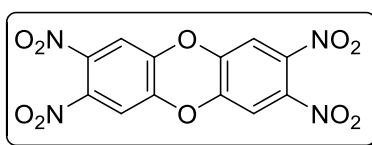
3.2.3. Preparação de 1,10-fenantrolino-5,6-diona (**2a**)¹¹⁷



A uma mistura de 1,10-fenantrolina (**2**) (1,00 g, 5,55 mmol) e KBr (1,00 g, 8,40 mmol) contida em um balão de fundo redondo, adicionou-se lentamente uma mistura de ácido sulfúrico (18,36 g, 0,19 mol) e ácido nítrico (7,55 g, 0,12 mol). O balão foi conectado a um

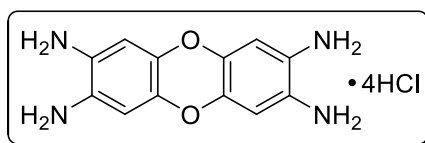
condensador de refluxo e a reação permaneceu sob agitação magnética e refluxo por 3h. A solução resultante foi arrefecida a temperatura ambiente e vertida sobre H₂O desionizada gelada (5 °C, 125,0 mL), logo após, o pH do meio foi ajustado para 7,00 pela adição lenta de uma solução aquosa de NaOH (10 M). Foi então realizada extração com CHCl₃ (3 x 50,0 mL), sendo a fase orgânica primeiramente lavada com H₂O desionizada. Posteriormente a água residual foi eliminada da fase orgânica pela adição de Na₂SO₄ anidro, e após filtração o solvente, CHCl₃, foi evaporado em evaporador rotatório. O produto, um sólido amarelo claro, foi obtido com rendimento de 85%. A identificação de (**2a**) foi realizada pela temperatura de fusão, cujo valor obtido na faixa de 256-258 °C, está de acordo com o publicado na literatura de 257-258 °C.

3.2.4. Preparação de 2,3,7,8-tetranitrodibenzo[1,4]dioxina (**3a**)¹¹⁵



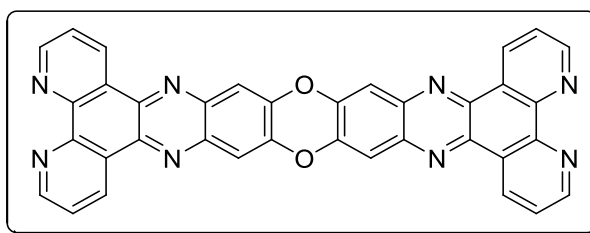
A uma mistura de anidrido trifluoracético (2,42 g, 11,51 mmol) e ácido nítrico fumegante (3,62 g, 57,51 mmol), resfriada à temperatura de 0 °C, foi lentamente adicionada *dibenzo[1,4]dioxina* (**3**) (0,50 g, 2,72 mmol). A mistura permaneceu sob refluxo entre 60 - 70 °C, por 1,5 h. O sólido obtido, de coloração amarelo intenso, foi então vertido sobre 40,0 mL de H₂O e filtrado sob pressão reduzida. Rendimento de 81%.

3.2.5. Preparação de Tetrahidrocloreto de 2,3,7,8-tetra-aminodibenzo[1,4]dioxina (**3b**)¹¹⁶



A uma mistura de **3a** (5,67 g, 15,57 mmol) e ácido clorídrico (9,79 g, 269,00 mmol) foi lentamente adicionado estanho metálico (2,33 g, 19,67 mmol). A mistura de reação permaneceu sob agitação magnética por 1h, em seguida, foi aquecida sob refluxo por 8h. O sólido branco obtido foi filtrado a vácuo e lavado repetidas vezes com solução aquosa de ácido clorídrico (37%), etanol e éter dietílico. Rendimento de 73%.

3.2.6. Preparação de 4,5,9,12,21,24-Hexaaza-10,23-dioxabenz[a,c,p,r]heptaceno (**4**)^{118, 119}



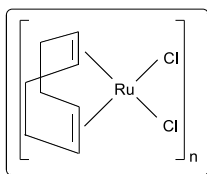
Procedimento 1: A mistura de **3b** (30,0 mg, 0,08 mmol), NaHCO₃ (80,60 mg, 0,96 mmol) e álcool etílico (15,0 mL) foi mantida sob refluxo (70 °C) e agitação magnética por 2 h (pH = 9,0). A mistura de reação foi vertida em uma solução de **2a** (46,60 mg, 0,22 mmol), MgSO₄·7H₂O (2,96 mg, 0,02 mmol) e álcool etílico (10,0 mL) e aquecida sob refluxo e

agitação magnética por 4 h. O sólido marrom amarelado obtido foi filtrado a vácuo, e recristalizado em álcool etílico. Rendimento de 21%.

Procedimento 2: A **3b** (30,0 mg, 0,08 mmol) foi adicionado ácido acético (3,0 mL), logo após foram acrescentados o acetato de sódio (16,9 mg, 0,21 mmol) e **2a** (46,6 mg, 0,22 mmol). O meio de reação foi mantido sob agitação por 12 h e o sólido marrom amarelado formado, foi filtrado a vácuo e recristalizado em etanol. Rendimento de 48%.

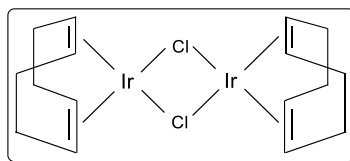
3.3. Preparação dos complexos de Ru(II) e Ir(III) descritos na literatura

3.3.1. $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})]_n$ - di- μ -cloro-(η^4 -cicloocta-1,5-dieno)rutênio(II)



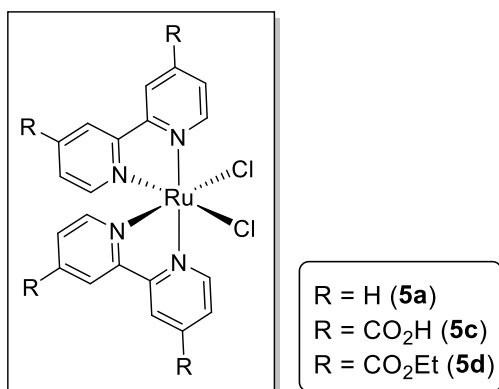
A mistura do $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1,05 g, 5,06 mmol), COD (1,09 g, 10,12 mmol) e etanol anidro (8,0 mL) foi mantida sob refluxo, atmosfera inerte e agitação por 24 h. Após o meio de reação ser resfriado até a temperatura ambiente, o precipitado marrom obtido foi filtrado a vácuo e lavado com éter dietílico (25,0 mL). Rendimento de 92%.¹²²

3.3.2. $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ - di- μ -cloro-(η^4 -cicloocta-1,5-dieno)diirídio(I)



A mistura do $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1,00 g, 3,35 mmol), COD (2,65 g, 24,50 mmol), álcool etílico (17,0 mL) e água destilada (8,5 mL) foi mantida sob agitação magnética e refluxo, em atmosfera inerte e com um fluxo constante de argônio sobre a superfície da solução. Após 24 h, o sólido vermelho tijolo formado foi filtrado sob pressão reduzida e lavado com álcool metílico gelado. Rendimento 52%.¹²⁷

3.3.3. Preparação dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{L})_2]$ L = (**1a**, R=H), (**1c**, R=CO₂H), (**1d**, R=CO₂Et)



$[\text{RuCl}_2(\mathbf{1a})_2]$ (**5a**) - *cis*-[bis(2,2'-bipiridina)dicloreto]rutênio(II)

Procedimento 1: A mistura do $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1,00 g, 4,82 mmol), **1a** (1,1948 g, 7,65 mmol), LiCl (1,08 g, 25,41 mmol) e dimetilformamida (25,0 mL) foi mantida sob refluxo e agitação magnética por 12 h. Sobre a mistura de reação arrefecida foi adicionado acetona (75,0 mL), logo após a mistura foi mantida sob refrigeração por 12 h. O sólido preto esverdeado formado foi filtrado a vácuo e lavado com água e éter dietílico. Rendimento de 72%.¹²⁰

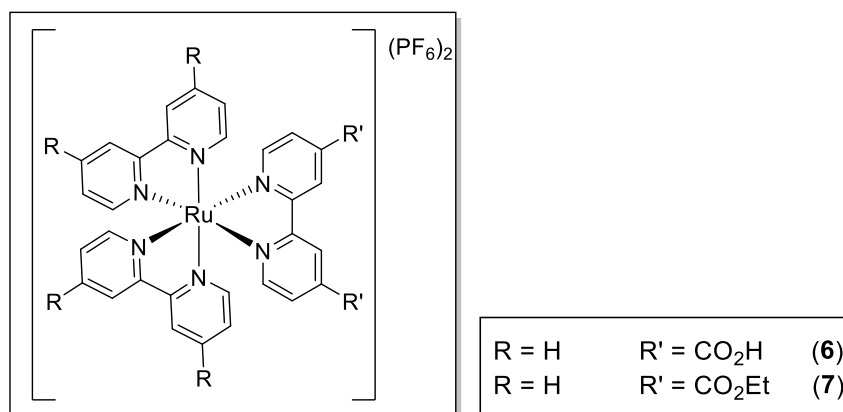
Procedimento 2: A mistura do $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})]_n$ (107,0 mg, 0,62 mmol) e **1a** (194,36 mg, 1,24 mmol) foi adicionada 1,2-diclorobenzeno (15,0 mL) degaseificado. A mistura de reação foi mantida sob refluxo, agitação magnética e atmosfera inerte por 2 h, após arrefecida, foi adicionado éter dietílico (10,0 mL) e o precipitado formado, um sólido preto esverdeado, foi filtrado a vácuo e lavado com éter dietílico (15,0 mL). Rendimento de 83%.¹²¹

$[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\mathbf{1c})_2]$ (**5c**) - *cis-diclorobis(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)rutênio(II)*

$[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\mathbf{1d})_2]$ (**5d**) - *cis-diclorobis(4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina)rutênio(II)*

A mistura do complexo $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})]_n$ (107,0 mg, 0,62 mmol) e **1c** (483,1 mg, 1,98 mmol) ou **1d** (594,61 mg, 1,98 mmol) foi adicionado 1,2-diclorobenzeno (15,0 mL) degaseificado. A mistura de reação permaneceu sob atmosfera inerte, agitação magnética e refluxo por 2 h. Após este tempo a solução foi deixada arrefecer e logo após foi adicionado éter dietílico (10,0 mL) o que levou a precipitação de um sólido preto esverdeado, que foi filtrado a vácuo e lavado com éter dietílico (15,0 mL). Os produtos **5c** e **5d** foram obtidos com 76 e 79% de rendimento, respectivamente.¹²¹

3.3.4. Preparação dos complexos $[\text{Ru}(\mathbf{1a})_2(\mathbf{1c})](\text{PF}_6)_2$ (**6**) e $[\text{Ru}(\mathbf{1a})_2(\mathbf{1d})](\text{PF}_6)_2$ (**7**)



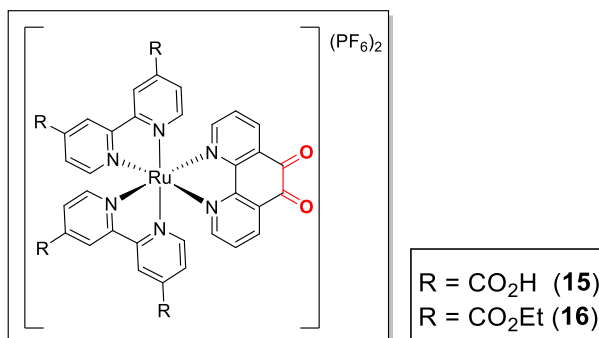
hexafluorofosfato de bis(2,2'-bipiridina)4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridinarutênio(II) (**6**)

hexafluorofosfato de bis(2,2'-bipiridina)4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridinarutênio(II) (**7**)

Uma mistura de **5a** (100,0 mg, 0,21 mmol), **1c** (51,3 mg, 0,21 mmol) ou **1d** (63,0 mg, 0,21 mmol) e etilenoglicol (10,0 mL) foi mantida sob refluxo, agitação magnética e atmosfera inerte por 12 h. Após ser arrefecida, a mistura de reação foi vertida sobre água gelada (30,0 mL) e logo após foram acrescentadas pequenas porções de KPF_6 até turvação da solução, ou seja, foi adicionado um excesso de KPF_6 para forçar a precipitação do produto. Após 12 h de

resfriamento (-5 °C), o sólido vermelho escuro formado foi filtrado a vácuo e lavado com água e éter dietílico. O precipitado foi dissolvido em álcool metílico e filtrado em placa sinterizada. Posteriormente o solvente foi evaporado em evaporador rotatório e os produtos **6** e **7**, das duas reações, obtidos em 81 e 79% de rendimento, respectivamente.¹²³

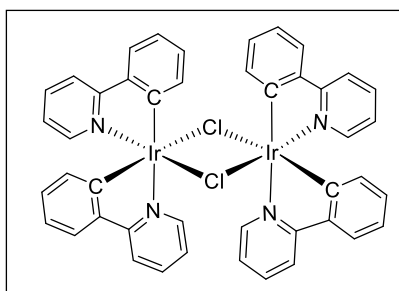
3.3.5. Preparação dos complexos [Ru(1c)₂(2a)](PF₆)₂ (**15**) e [Ru(1d)₂(2a)](PF₆)₂ (**16**)



hexafluorofosfato de bis(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)(1,10-fenantrolina-5,6-diona)rutênio(II) (**15**)
hexafluorofosfato de bis(4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina)(1,10-fenantrolina-5,6-diona)rutênio(II) (**16**)

A mistura de **5c** (198,11 mg, 0,30 mmol) ou **5d** (233,00 mg, 0,30 mmol), **2a** (63,1 mg, 0,30 mmol) e etilenoglicol (10,0 mL), em atmosfera inerte, foi mantida sob refluxo e agitação por 12 h. Após ser arrefecida, a mistura de reação foi vertida sobre água gelada (30,0 mL) e acrescentado KPF₆, em excesso, sendo adicionadas pequenas porções do sal até formação de um precipitado fino. Após 12 h a -5 °C, o precipitado vermelho escuro foi filtrado a vácuo e lavado com éter dietílico. Os produtos **15** e **16** foram obtidos com 86 e 89% de rendimento, respectivamente.¹²³

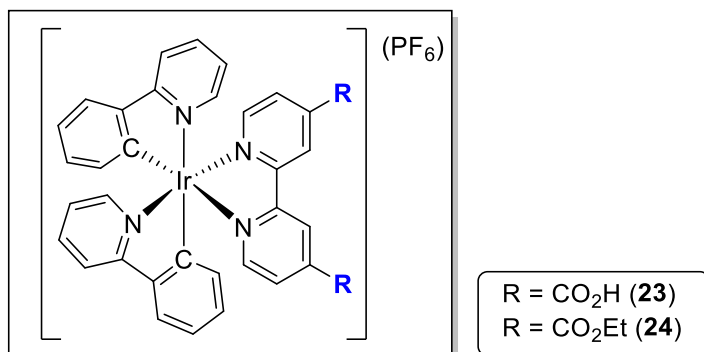
3.3.6. Preparação do complexo [Ir(μ-Cl)(2-fenilpiridina)₂]₂ (**22**)¹²⁴



Di-μ-cloro-tetrakis[*k*²(C₂,N)-2-fenilpiridina]-*di-irídio*(III) (**22**)

Sobre a mistura do IrCl₃.nH₂O (100,0 mg, 0,33 mmol) e 2-fenilpiridina (110,0 mg, 0,71 mmol) em atmosfera inerte, foi adicionada outra mistura de 2-metoxietanol e H₂O (3:1) (20,0 mL). O meio de reação foi mantido sob refluxo e agitação por 7 horas. O sólido amarelo ocre formado foi filtrado a vácuo e lavado várias vezes com hexano e éter dietílico, e o produto [Ir(μ-Cl)(2-fenilpiridina)₂]₂ (**22**) foi obtido com um rendimento de 84%.

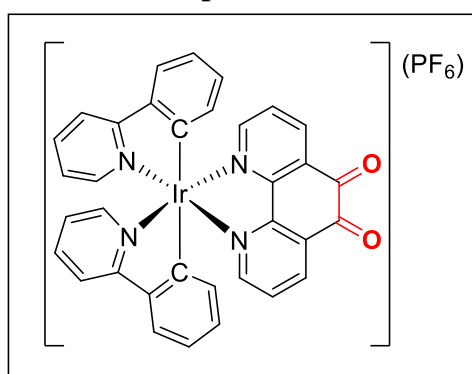
3.3.7. Preparação dos complexos $[\text{Ir}(\mathbf{1c})(2\text{-fenilpiridina})_2]$ (**23**) e $[\text{Ir}(\mathbf{1d})(2\text{-fenilpiridina})_2]$ (**24**)¹²⁴⁻¹²⁶



hexafluorofosfato de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridinabis(2-fenilpiridinairídio(III)) (**23**)
hexafluorofosfato de 4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridinabis(2-fenilpiridina)irídio(III) (**24**)

Uma mistura de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(2\text{-fenilpiridina})_2]_2$ (**22**) (100,0 mg, 0,19 mmol), **1c** (46,8 mg, 0,19 mmol) ou **1d** (57,4 mg, 0,19 mmol) e etilenoglicol (10,0 mL) foi mantida sob refluxo e agitação magnética em atmosfera inerte por 12 horas. Após arrefecida, a mistura de reação foi vertida sobre água gelada (30,0 mL) sendo acrescentado KPF₆ em excesso, sendo adicionadas pequenas porções do sal até formação de um precipitado fino. Após 12 horas de resfriamento (-5 °C), o precipitado vermelho alaranjado foi filtrado a vácuo e lavado com água e éter dietílico. O sólido foi dissolvido em metanol e filtrado em placa sinterizada. Logo após o solvente foi removido em evaporador rotatório e os produtos **23** e **24** foram obtidos em 75 e 78% de rendimento, respectivamente.

3.3.8. Preparação do complexo $[\text{Ir}(\mathbf{2a})(2\text{-fenilpiridina})_2]$ (**26**)

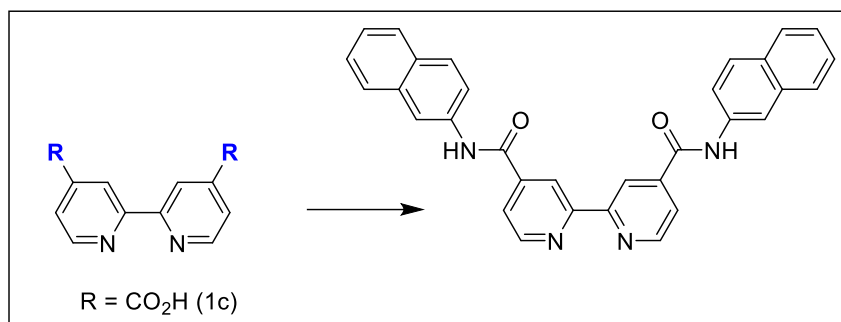


hexafluorofosfato de bis(2-fenilpiridina)(1,10-fenantrolina-5,6-diona)irídio(III) (**26**)

A reação entre o composto **22** (100,0 mg, 0,19 mmol) e **2a** (38,7 mg, 0,19 mmol) em uma mistura 3:1 de 2-etoxietanol (24,0 mL) e H₂O (8,0 mL), permaneceu sob agitação magnética, a 85 °C por 12 horas, em atmosfera inerte. O meio de reação foi vertido em H₂O e mantido sob refrigeração (-5 °C) por mais 12 horas. Após filtração a vácuo o complexo **26** foi obtido em 86%.

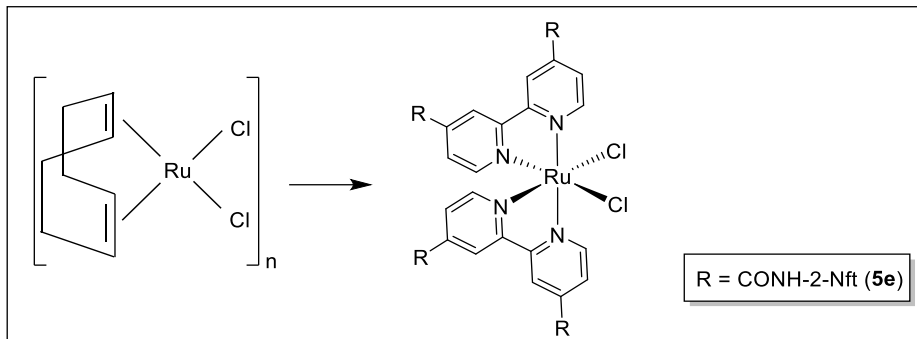
3.4. Obtenção de ligantes e complexos inéditos na literatura

3.4.1. Preparação de $N^4,N^{4'}$ -di(naftaleno-2-il)-4,4'-dicarboxamida-2,2'-bipiridina (**1e**)



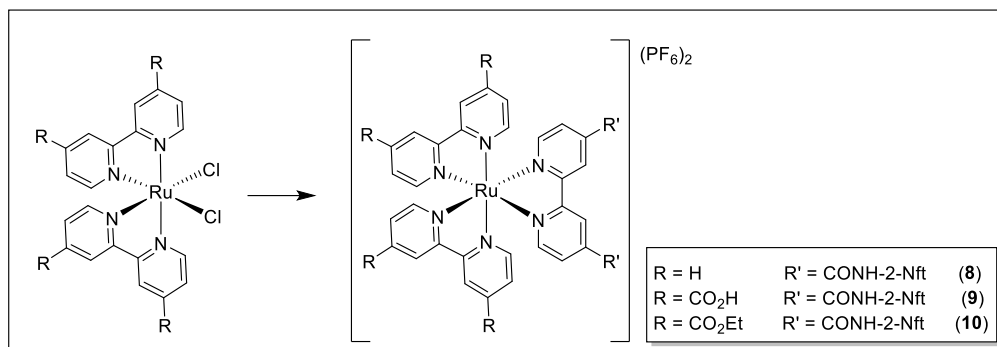
Em um Schlenk foram adicionados **1c** (860,0 mg, 3,52 mmol) e SOCl₂ destilado (20,0 mL, 275,7 mmol) e a mistura permaneceu sob refluxo, agitação magnética e atmosfera inerte por 24 horas. O cloreto de tionila foi evaporado a vácuo, então foi adicionado benzeno anidro (30,0 mL), a mistura de reação foi agitada e o solvente foi removido em evaporador rotatório. Logo após foi acrescentada lentamente uma mistura de CH₃CN anidra (20,0 mL), 2-aminonaftaleno (286,40 mg, 7,04 mmol) e trietilamina (708,0 mg, 7,00 mmol). O meio de reação permaneceu sob refluxo, agitação magnética e atmosfera inerte por 24 h. O precipitado rosa formado foi filtrado a vácuo e lavado com metanol a quente. Rendimento de 95%.

3.4.2. Preparação do complexo [RuCl₂(**1e**)₂] (**5e**)



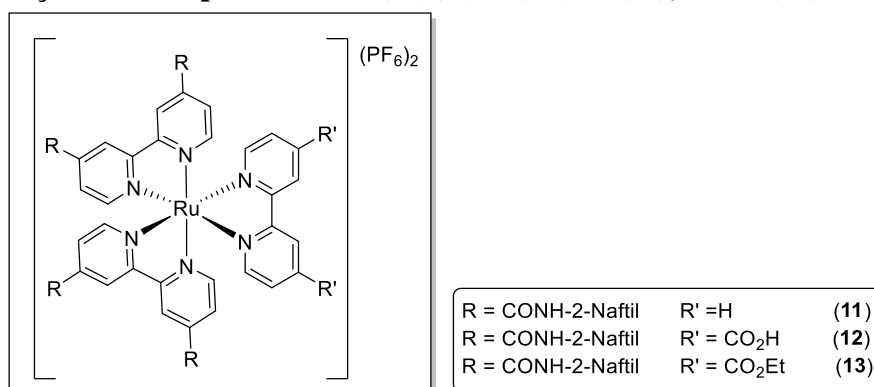
A mistura de di- μ -cloro-(η^4 -cicloocta-1,5-dieno)rutênio(II) (64,0 mg, 0,23 mmol), **1e** (227,0 mg, 0,46 mmol) e dimetilformamida (15,0 mL) permaneceu sob atmosfera inerte, agitação magnética e refluxo por 12 h. Logo após a mistura de reação ser arrefecida, foi adicionado éter dietílico (10,0 mL) e o precipitado preto foi filtrado à vácuo e lavado com éter dietílico (15,0 mL). Rendimento de 90%.

3.4.3. Preparação dos complexos $[\text{RuL}_2(\mathbf{1e})](\text{PF}_6)_2$ $\text{L} = (\mathbf{1a}), (\mathbf{1c})$ ou $(\mathbf{1d})$



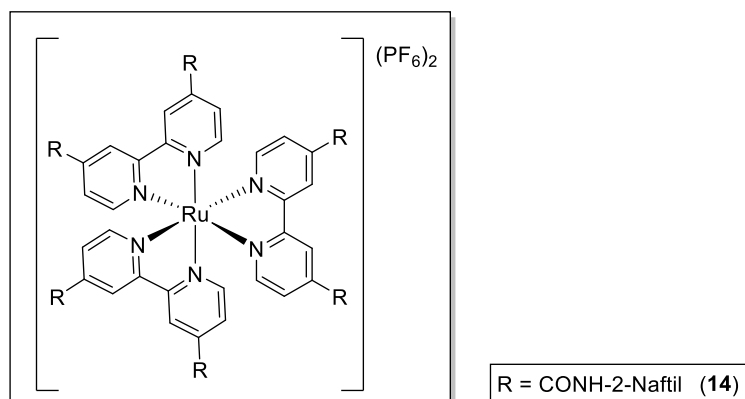
Uma solução de **5a** (50,0 mg, 0,06 mmol) e **1e** (32,0 mg, 0,06 mmol) em etilenoglicol (10,0 mL), sob atmosfera inerte, permaneceu sob refluxo e agitação magnética por 12 h. Após ser arrefecida, a mistura de reação foi vertida em água gelada (30,0 mL) sendo acrescentado KPF_6 (em excesso). Após 12 h de resfriamento ($-5\text{ }^\circ\text{C}$), obteve-se um sólido vermelho escuro que foi filtrado a vácuo e lavado com metanol (15,0 mL) e éter dietílico (15,0 mL). O composto foi dissolvido em acetona e permaneceu durante 2 h sob agitação magnética, sendo então filtrado à vácuo para eliminar impurezas sólidas. O produto $[\text{Ru}(\mathbf{1a})_2(\mathbf{1e})](\text{PF}_6)_2$ (**8**) foi obtido com 79% de rendimento após evaporação da acetona. A partir das reações entre (**5c** + **1e**) e (**5d** + **1e**), seguindo-se a mesma metodologia descrita, foram obtidos os complexos $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2(\mathbf{1e})](\text{PF}_6)_2$ (**9**) e $[\text{Ru}(\mathbf{1d})_2(\mathbf{1e})](\text{PF}_6)_2$ (**10**) em 92 e 84% de rendimento, respectivamente.

3.4.4. Preparação dos complexos $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{L} = (\mathbf{1a}), (\mathbf{1c})$ e $(\mathbf{1d})$)



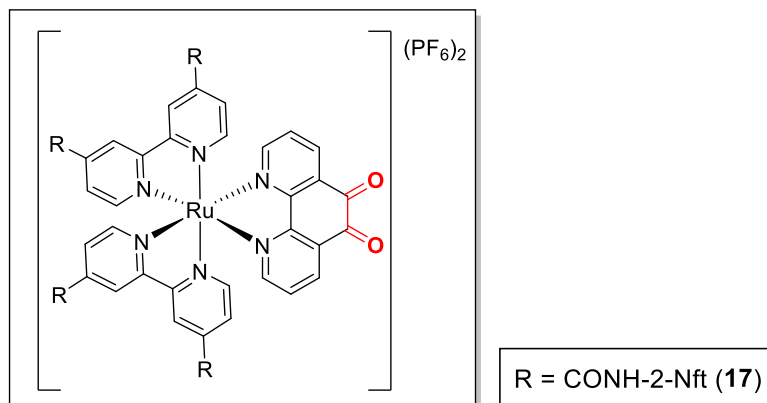
Uma solução de **5e** (152,0 mg, 0,4 mmol) e **1a** (20,0 mg, 0,4 mmol) em etilenoglicol (10,0 mL) permaneceu sob refluxo, agitação magnética e atmosfera inerte por 12 h. O meio de reação, após resfriamento, foi vertido sobre 40,0 ml de H_2O . A adição de KPF_6 em excesso levou a formação de um precipitado vermelho escuro que foi então filtrado e lavado com metanol (15,0 mL) e éter dimetílico (15,0 mL). Após dissolução do sólido em acetona a mistura permaneceu durante 2 horas sob agitação magnética, sendo então realizada uma filtração. O complexo $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1a})](\text{PF}_6)_2$ (**11**) foi obtido com 91% de rendimento. As reações de (**5e** + **1c**) e (**5e** + **1d**) levaram a formação dos complexos $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1c})](\text{PF}_6)_2$ (**12**) e $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1d})](\text{PF}_6)_2$ (**13**) com rendimento de 74 e 62%, respectivamente.

3.4.5. Preparação do complexo $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_3](\text{PF}_6)_2$ (**14**)



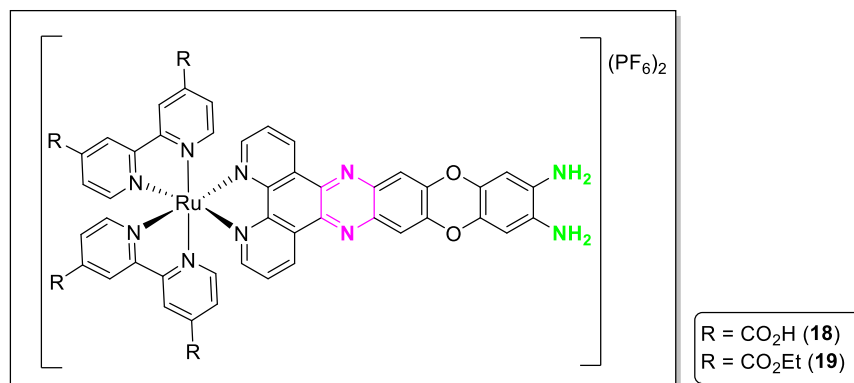
À uma mistura do di- μ -cloro-(η -cicloocta-1,5-dieno)rutênio(II) (44,8 mg, 0,16 mmol) e **1e** (240,0 mg, 0,48 mmol) foi adicionado etilenoglicol (10,0 mL). A reação prosseguiu sob refluxo, agitação magnética e atmosfera inerte por 24 h. Logo após a mistura de reação ser arrefecida, foi vertida em água e acrescentado KPF_6 em excesso, o precipitado formado, um sólido vermelho escuro $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_3](\text{PF}_6)_2$ (**14**) foi filtrado a vácuo e lavado com éter dimetílico (15,0 mL). Rendimento de 93%.

3.4.6. Preparação do complexo $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{2a})](\text{PF}_6)_2$ (**17**)



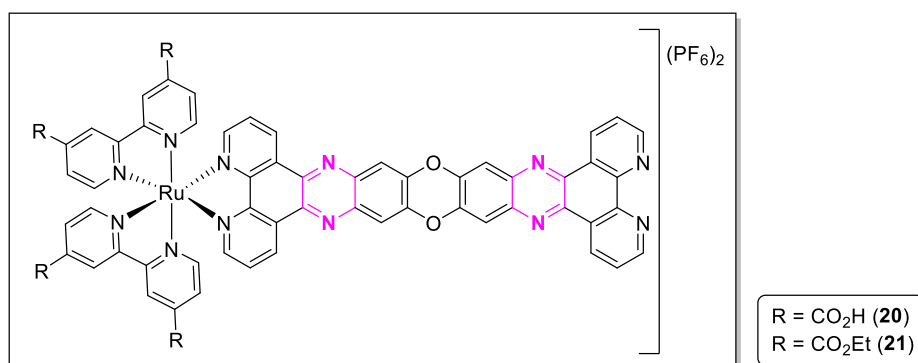
A uma mistura do complexo **5e** (100,0 mg, 0,08 mmol) e **2a** (17,7 mg, 0,08 mmol) foi adicionado etilenoglicol (10,0 mL). A mistura de reação permaneceu sob refluxo, agitação magnética e atmosfera inerte por 12 h. Após resfriamento, a mistura foi vertida em água e com adição de excesso de KPF_6 formou-se um precipitado vermelho escuro. O sólido foi lavado com etanol e éter dimetílico, solubilizado em acetona e filtrado para remover impurezas sólidas. O complexo $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{2a})](\text{PF}_6)_2$ (**17**) foi obtido, após evaporação do solvente, a acetona, com rendimento de 94%.

3.4.7. Preparação dos complexos [RuL₂(fenox)](PF₆)₂ L = 1c (18), 1d (19)



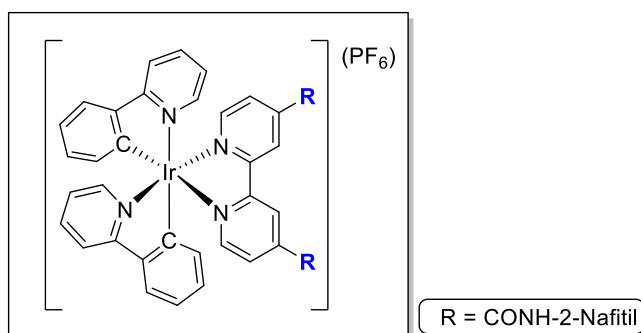
A uma mistura de **3b** (29,3 mg, 0,12 mmol) e NaHCO₃ (41,2 mg, 0,49 mmol) foi adicionado álcool etílico (20,0 mL). A mistura permaneceu sob agitação magnética e aquecimento (65 °C) até atingir pH = 9,0. Uma solução do complexo **15** (130,8 mg, 0,12 mmol) em acetonitrila/H₂O (3:1) (20,0 mL) foi mantida sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 1 h. Logo após, a solução do complexo **15** foi adicionada muito lentamente sobre a primeira mistura e a mistura resultante permaneceu sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 18 h. Após resfriamento até a temperatura ambiente e filtração a vácuo, o solvente foi removido em evaporador rotatório. O produto **18**, um sólido vermelho escuro, foi obtido com 65% de rendimento. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção do complexo **19** com 70% de rendimento, a partir da reação do complexo **16** e o ligante **3b**.

3.4.8. Preparação dos complexos [RuL₂(4)](PF₆)₂; L = 1c (20), 1d (21)



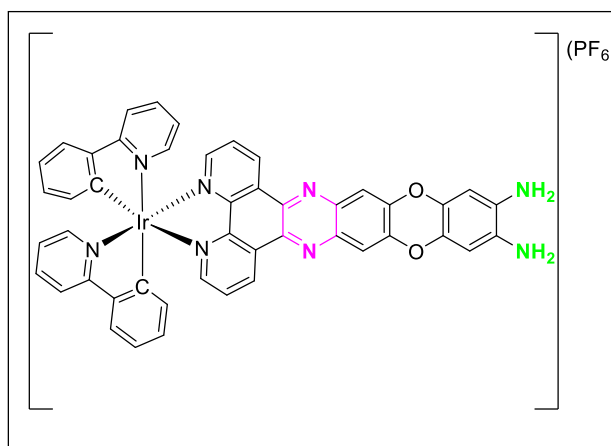
Ao complexo **18** (30,0 mg, 0,12 mmol) foram adicionados NaHCO₃ (41,3 mg, 0,49 mmol) e álcool etílico (20,0 mL), a mistura permaneceu sob agitação magnética e aquecimento (65 °C) até atingir pH = 9,0. Logo após foi adicionado uma solução de **2a** (133,9 mg, 0,12 mmol) em acetonitrila/H₂O (3:1) (20,0 mL). O meio de reação permaneceu sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 12 h. Após resfriamento até a temperatura ambiente e filtração a vácuo, o solvente foi removido em evaporador rotatório. O produto [Ru(**1c**)₂(**4**)](PF₆)₂ (**20**), vermelho escuro, foi obtido com 62% de rendimento. O mesmo procedimento foi realizado para o complexo **19** e obteve-se [Ru(**1d**)₂(**4**)](PF₆)₂ (**21**), um sólido vermelho escuro, com rendimento de 65%.

3.4.9. Preparação do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1e})](\text{PF}_6)$ (**25**)



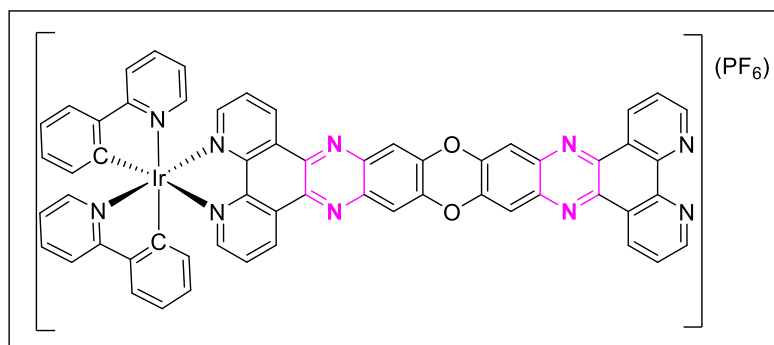
O complexo **22** (50,0 mg, 0,09 mmol) reagiu com **1e** (46,0 mg, 0,09 mmol) em uma mistura de 2-metoxietanol e água (3:1). Após resfriamento da mistura, esta foi vertida em água e após adição de KPF_6 , o sólido vermelho alaranjado formado, foi filtrado a vácuo e lavado com álcool etílico e éter dimetílico. Rendimento de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1e})](\text{PF}_6)$ (**25**) de 82%.

3.4.10. Preparação do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3b})](\text{PF}_6)$ (**27**)



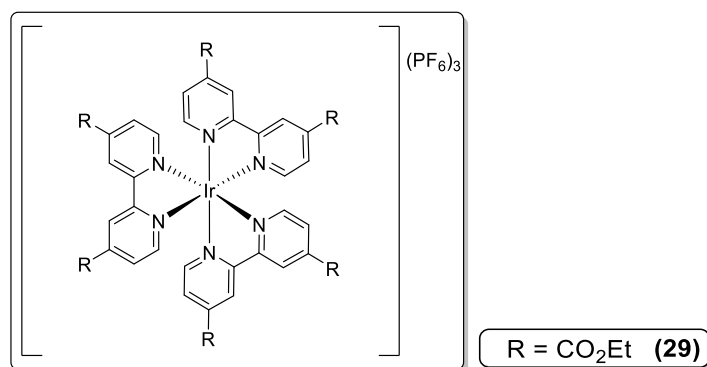
Uma mistura de **3b** (34,2 mg, 0,14 mmol) e NaHCO_3 (47,0 mg, 0,56 mmol) em etanol (20,0 mL) permaneceu sob agitação magnética e aquecimento (65 °C) até atingir pH = 9,0. Uma solução do complexo **26** (119,8 mg, 0,14 mmol) em acetonitrila/ H_2O (3:1) (20,0 mL) foi mantida sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 1 h. Então, a solução do complexo **26** foi adicionada muito lentamente a primeira mistura e o meio de reação resultante foi mantido sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 18 h. Após resfriamento até a temperatura ambiente e filtração a vácuo, o filtrado foi misturado à água e acrescentado KPF_6 em excesso, promovendo assim a precipitação do complexo. O $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{3b})](\text{PF}_6)$ (**27**), um sólido salmão, foi obtido com 78% de rendimento.

3.4.11. Preparação do complexo [Ir(ppy)₂(4)](PF₆) (28)



A uma mistura do complexo inédito **27** (50,3 mg, 0,05 mmol) e NaHCO₃ (7,9 mg, 0,9 mmol) foi adicionado álcool etílico (20,0 mL) e o sistema permaneceu sob agitação magnética e aquecimento (65 °C) até atingir pH = 9,0. Uma solução de **2a** (9,9 mg, 0,05 mmol) em álcool etílico (20,0 mL) foi adicionada a primeira mistura e o meio de reação resultante foi mantido sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 18 h. Após resfriamento até a temperatura ambiente e filtração a vácuo, o filtrado foi misturado à água e acrescentado KPF₆ em excesso, promovendo a precipitação do produto. O complexo [Ir(ppy)₂(4)](PF₆) (**28**), um sólido vermelho alaranjado, foi obtido com rendimento de 91%.

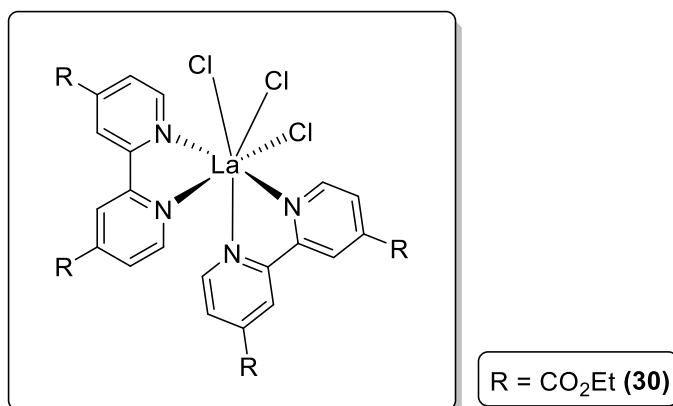
3.4.12. Preparação do complexo [Ir(1d)₃](PF₆)₃ (29)



Tris(hexafluorofosfato) de tris(4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina)irídio(III) (29)

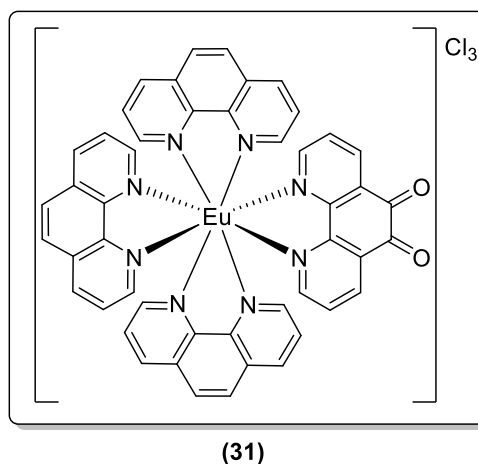
Uma mistura de IrCl₃.nH₂O (75,0 mg, 0,21 mmol), **1d** (208,7 mg, 0,85 mmol), LiCl (59,8 mg, 1,41 mmol) e dimetilformamida (15,0 mL) foi mantida sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 12 h. Sobre a mistura de reação arrefecida foi adicionada acetona (45,0 mL), logo após a mistura foi mantida sob refrigeração (-5 °C) por 12 h. O sólido vermelho alaranjado formado foi filtrado a vácuo e lavado com éter dietílico, com baixo rendimento. Após concentrar o filtrado, a adição de água destilada (30,0 mL) e KPF₆ em excesso, produziu um sólido vermelho alaranjado, que foi filtrado a vácuo e lavado com éter dimetílico. O complexo **29** foi obtido em 45% de rendimento.

3.4.13. Preparação do complexo [LaCl₃(1d)₂] (30)



Sobre a mistura de óxido de lantânio (28,0 mg, 0,09 mmol) e álcool etílico (15,0 mL), foi adicionada lentamente uma solução diluída de HCl em álcool etílico (10 gotas de HCl (37%) em 10,0 mL de etanol) para ajustar o pH do meio (4,0 – 5,0). Uma mistura de **1d** (113,9 mg, 0,34 mmol) em clorofórmio (15,0 mL) foi preparada e adicionada lentamente à primeira solução. O pH do meio foi novamente ajustado (5,0 - 6,0) pela adição lenta de solução de NaOH em álcool etílico (5,00 g de NaOH em 10,0 mL de etanol). Logo após o meio de reação foi deixado em repouso para ocorrer à evaporação lenta do solvente e assim o produto, um sólido branco, foi obtido com rendimento de 45%.

3.4.14. Preparação do complexo [Eu(2)₃(2a)]Cl₃ (31)

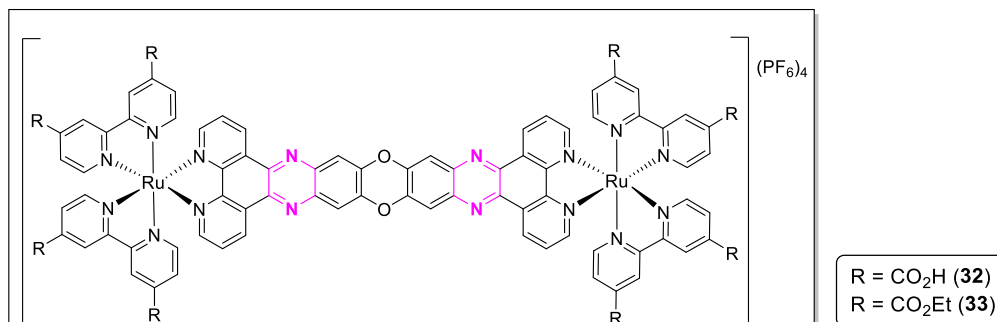


Em um béquer foram misturados Eu₂O₃ (7,0 mg, 0,02 mmol) e álcool etílico (20,0 mL), a mistura foi aquecida a 70 °C, sob agitação magnética. Foi adicionada lentamente uma solução diluída (1,0 mol/L) de HCl em álcool etílico até obtenção pH = 4,0 e formação do EuCl₃.nH₂O (0,04 mmol). Logo após, foi adicionado a 1,10-fenantrolina (**2**) (21,6 mg, 0,12 mmol) e a solução permaneceu sob aquecimento, 70 °C e agitação magnética, durante 2 horas. Então foi acrescentada a 1,10-fenantrolino-5,6-diona (**2a**) (8,4 mg, 0,04 mmol) e o meio de reação permaneceu sob aquecimento, 70 °C e agitação magnética por mais 2 horas. Após

evaporação espontânea do solvente foi obtido o complexo **31**, um sólido verde, com 94% de rendimento.

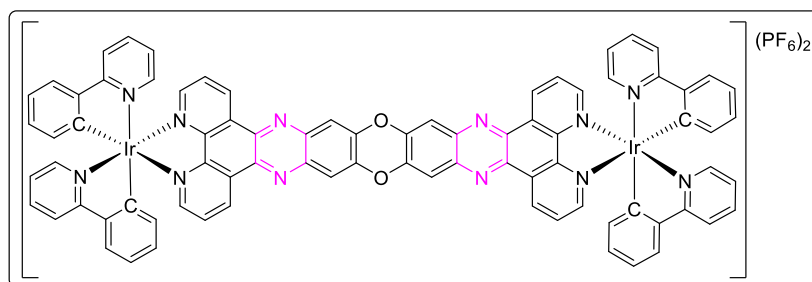
3.5. Obtenção de Complexos Dinucleados Homo e Heterobimetálicos

3.5.1. Preparação dos complexos $[\text{RuL}_2(\mu\text{-4})\text{L}_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_4$; $\text{L} = \mathbf{1c}$ (**32**), **1d** (**33**)



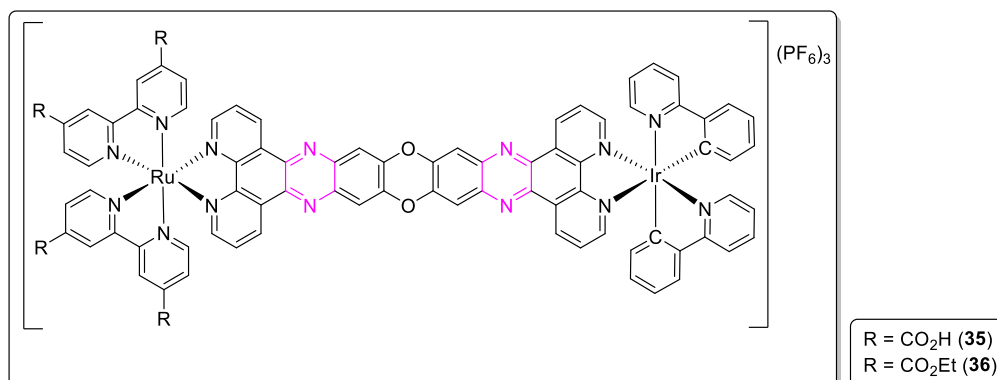
O complexo precursor **16** (128,5 mg, 0,14 mmol) foi dissolvido em acetonitrila (10,0 mL) e mantido sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 1 h. A mistura da 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina (**3b**) (17,2 mg, 0,07 mmol), NaHCO_3 (23,7 mg, 0,28 mmol) e álcool etílico (15,0 mL) permaneceu sob agitação magnética e aquecimento a 65 °C até atingir o pH = 9, sendo então adicionada lentamente sobre a solução inicial do complexo **16**. A reação prosseguiu sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 18 h, o solvente foi removido em evaporador rotatório e o sólido vermelho escuro obtido foi triturado, transferido para uma placa sinterizada e lavado com tetrahydrofurano, dissolvido em acetonitrila e filtrado. O solvente foi removido em evaporador rotatório e o sólido vermelho escuro, $[\text{Ru}(\mathbf{1d})_2(\mu\text{-4})(\mathbf{1d})_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_4$ (**33**), foi obtido com rendimento de 75%. O complexo $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2(\mu\text{-4})(\mathbf{1c})_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_4$ (**32**) foi obtido com 83% de rendimento, seguindo-se a mesma rota de síntese.

3.5.2. Preparação do complexo $[\text{Ir}(\text{2-fenilpiridina})_2(\mu\text{-4})(\text{2-fenilpiridina})_2\text{Ir}]$ (**34**)



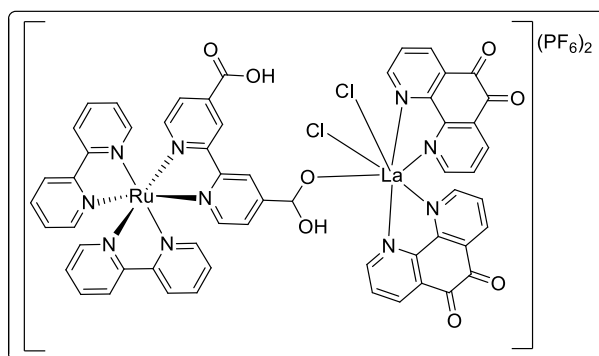
Foram adicionados NaHCO_3 (13,7 mg, 0,28 mmol) e álcool etílico (20,0 mL) ao ligante 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina (**3b**) (17,2 mg, 0,07 mmol), e a mistura permaneceu sob agitação magnética e aquecimento (65 °C) até atingir pH = 9,0. Logo após foi adicionada uma solução do complexo **26** (120,2 mg, 0,14 mmol) em acetonitrila/ H_2O (3:1) (20,0 mL) e o meio de reação foi mantido sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 12 h. Após resfriamento e filtração a vácuo, a reação foi vertida em água (35 mL) e acrescentado KPF_6 (excesso), provocando a precipitação do produto que foi filtrado à vácuo. O composto **34**, um sólido vermelho alaranjado, foi obtido com 62% de rendimento.

3.5.3. Preparação dos complexos $[\text{Ru}(\text{L})_2(\mu\text{-4})(2\text{-fenilpiridina})_2\text{Ir}](\text{PF}_6)_3$ L = **1c** (**35**), **1d** (**36**)



Foram misturados o complexo **20** (17,2 mg, 0,07 mmol), NaHCO₃ (23,7 mg, 0,28 mmol) e álcool etílico (15,0 mL) e o sistema permaneceu sob agitação magnética e aquecimento a 65 °C por 2 horas. O complexo **26** (128,5 mg, 0,14 mmol) foi dissolvido em acetonitrila (10,0 mL) e adicionado à mistura da reação inicial, e a reação prosseguiu sob atmosfera inerte, refluxo e agitação magnética por 18 h. Então, após resfriamento até a temperatura ambiente, a mistura foi vertida em água (30 mL) sendo adicionado KPF₆ em excesso. O sólido vermelho obtido foi filtrado a vácuo, lavado com etanol e éter dimetílico. O complexo **35** foi obtido com rendimento de 64%. O complexo **36**, um sólido vermelho, foi obtido com rendimento de 71%, seguindo-se a mesma metodologia de síntese.

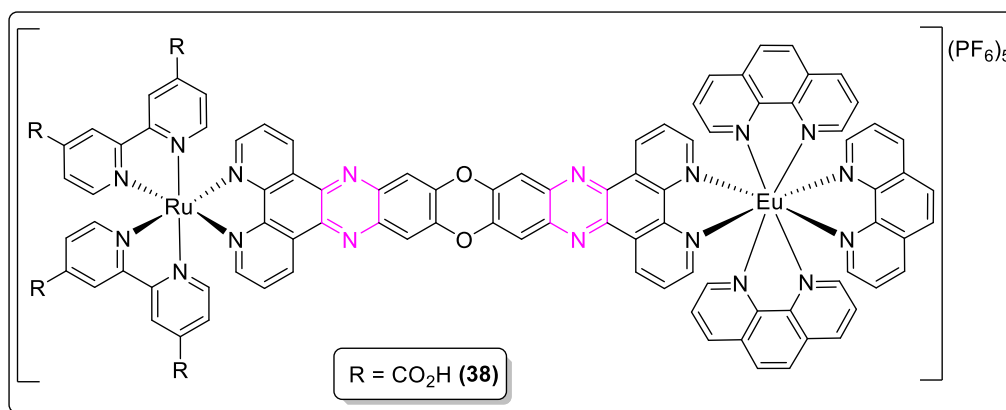
3.5.4. Preparação do complexo $[\text{Ru}(\mathbf{1a})_2(\mu\text{-1c})\text{La}(\text{Cl})_2(\mathbf{2a})_2]$ (**37**)



Sobre a mistura de óxido de lantânio (9,7 mg, 0,03 mmol) e álcool etílico (10,0 mL), foi adicionada lentamente uma solução diluída de HCl em álcool etílico (10 gotas de HCl (37%) em 10,0 mL de etanol) para ajustar o pH do meio (4,0 – 5,0). Uma segunda mistura de **2a** (25,2 mg, 0,12 mmol), do complexo **6** (0,06 mmol, 56,9 mg) e álcool etílico (15,0 mL) foi preparada e adicionada lentamente à primeira solução. O pH do meio foi novamente ajustado (5,0 - 6,0) pela adição lenta de solução de NaOH em álcool etílico (5,00 g de NaOH em 10,0 mL de etanol). Logo após o meio de reação foi deixado em repouso para ocorrer à evaporação

lenta do solvente e então o produto **37**, um sólido vermelho, foi obtido com rendimento de 67%.

3.5.5. Preparação do complexo $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2(\mu\text{-4})\text{Eu}(\mathbf{2})_3]$ (**38**)



Em um balão de fundo redondo foi preparada uma solução do complexo $[\text{Eu}(\mathbf{2})_3(\mathbf{2a})]\text{Cl}_3$ (**31**) (80,7 mg, 0,04 mmol) e álcool etílico (20,0 mL) e ela foi aquecida a 65 °C, sob agitação magnética, até formar uma solução. Posteriormente, foi preparada uma solução de **18** (51,9 mg, 0,04 mmol) e NaHCO_3 (3,4 mg, 0,08 mmol) em álcool etílico (15,0 mL) que permaneceu sob agitação magnética e aquecimento a 65 °C por 2 h. As soluções foram misturadas e foi obtido, após evaporação espontânea do solvente, o sólido vermelho alaranjado, $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2(\mu\text{-4})\text{Eu}(\mathbf{2})_3]$ (**38**), com rendimento de 88%.

3.6. Procedimentos para obtenção das medidas fotofísicas

3.6.1. Solvatocromismo

Foram preparadas soluções estoque para os complexos inéditos, para isso 10,00 mg de cada um foi dissolvido em DMSO. Alíquotas desta solução estoque foram transferidas para balões de 10,0 mL, e o volume completado a 10,00 mL com os solventes selecionados: acetato de etila, acetona, acetonitrila, água, DMSO e THF, a concentração final destas soluções foi de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os espectros de absorção e emissão foram obtidos a partir de cada uma destas soluções diluídas para concentrações de $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.2. Obtenção dos coeficientes de absorção

De modo a obter soluções de concentrações entre $2,00 \times 10^{-6}$ e $18,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, foram transferidas alíquotas de 100 a 900 μL , a partir das soluções estoques de concentração $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ previamente preparadas em um volume total de $2,5 \times 10^{-3} \text{ L}$. Os valores de máximos de absorção e emissão foram determinados *via* espectros de absorção e emissão obtidos com as soluções na faixa de concentrações mencionadas em DMSO. Foram construídas as curvas analíticas dos máximos de absorção e emissão *versus* a concentração

das soluções. Os coeficientes de absorção foram determinados por linearização dos pontos obtidos. Observado que o caminho óptico da cubeta é de 1,0 cm, o valor da inclinação da reta corresponde ao coeficiente de absorção. As curvas analíticas para determinação do coeficiente de absorvidade molar, respectivamente, para os complexos **11** e **34** estão representadas na Figura 4.51, página 95.

3.6.3. Rendimento quântico de fluorescência

Os espectros de absorção e emissão fornecem uma reta plotada no gráfico, para cálculo do rendimento quântico de fluorescência. Essa reta é formada pelos valores obtidos na integração das curvas de fluorescência *versus* os valores dos máximos de absorção para cada substância inédita sintetizada. Partindo das soluções estoque em DMSO, concentração de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, foram preparadas soluções de 2,50 mL com concentrações entre $2,00 \times 10^{-6}$ e $10,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO para obtenção das curvas de absorção e emissão dos complexos inéditos.

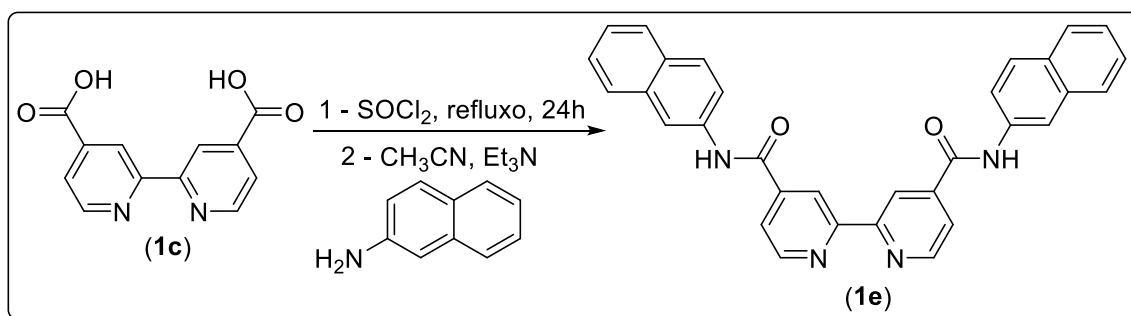
Para cálculo do rendimento quântico de fluorescência dos complexos foi escolhido 4-(dicianometileno)-2-metil-6-(4-dimetilamonstiril)-4H-pirano como padrão. O padrão foi transferido para um balão de 10 mL e completado seu volume com DMSO, para preparar uma solução de concentração $0,99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Logo após esta solução padrão foi diluída para $0,99 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e a partir desta, foram preparadas soluções de 2,50 mL em DMSO com concentração variando entre $2,00 \times 10^{-6}$ e $10,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Com estas soluções, nas referidas concentrações, foram obtidos os espectros de absorção e emissão que estão apresentados no capítulo de resultados e discussão. As curvas analíticas para determinação do rendimento quântico de fluorescência, respectivamente, para os complexos **11** e **34** estão representadas na Figura 4.52.

4. Resultados e discussão

Como citado na introdução deste texto, especialmente os complexos formados de derivados 4,4'-funcionalizados-2,2'-bipiridínicos coordenados com Ru(II), conhecidos também como "complexos de Grätzel" (Fig. 2, p. 4) são destacáveis como materiais corantes eletroluminescentes constituintes de células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) e de diodos orgânicos emissores de luz (OLED), entre outros metais, como Ir(III), e ligantes diversos. E assim, como citado no capítulo anterior, neste trabalho almejava-se a síntese e investigação de novos complexos de Ru(II) e de Ir(III) com ligantes bipiridínicos, fenantrolínicos e ligantes heteroacenos fenazínicos de maior conjugação e que tivessem propriedades fotoeletroquímicas adequadas para as aplicações supracitadas. No presente texto serão fornecidas mais informações e mais detalhes sobre os compostos inéditos que foram produzidos, os já descritos na literatura serão brevemente relatados, pois no **Apêndice 1** trazem-se maiores detalhes que podem ser acessados se necessário.

4.1. Preparação e caracterização dos ligantes bipiridínicos (1c-1e), fenantrolínicos (2b) e heteroacenos (3a, 3b)

Inicialmente, por métodos clássicos de interconversão de grupo funcional, foram preparados os ligantes bidentados funcionalizados derivados da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (**1b**): 4,4'-dicarbóxi- (**1c**) e 4,4'-dicarboetóxi-(**1d**)-2,2'-bipiridinas. Estes quelantes foram obtidos por oxidação da dimetil-bipiridina **1b** (85% de rendimento) seguida da esterificação de **1c** (90%), respectivamente, e foram caracterizados pelos métodos espectrométricos e físico-químicos usuais, sendo os dados obtidos comparados com aqueles já descritos na literatura.^{113,114,133} Cabe ressaltar que, maiores detalhes sobre as preparações destes ligantes precursores estão no **Apêndice 1**. O derivado inédito N⁴,N^{4'}-di(naftaleno-2-il)-4,4'-dicarboxamida-2,2'-bipiridina (**1e**) foi obtido a partir da dicarbóxi-bipiridina **1c** com 2-aminonaftaleno, em duas etapas consecutivas (95%) (**Esquema 4.1**).



Esquema 4.1. Síntese de N⁴,N^{4'}-di(naftaleno-2-il)-4,4'-dicarboxamida-2,2'-bipiridina (**1e**) a partir de **1c**.

A diamida **1e** foi caracterizada por espectroscopia de RMN de ^1H (**Figura 4.1**; **Tabela 3-A2**, Apêndice 2) e possui **TF** > 330 °C. O espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) apresentou os sinais esperados: δ 7,45-7,54 (m, 4H); δ 7,89-7,97 (m, 8H); δ 8,05-8,06 (m, 2H); δ 8,49 (s, 2H); δ 8,89-9,00 (m, 4H); δ 10,94 (s, 2H). O estudo dos dados obtidos na espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.2**; **Tabela 6-A2**, Apêndice 2) comprova a formação do derivado diamida esperado **1e**: o desaparecimento da banda em 3313 cm^{-1} relativa à deformação axial do O-H com ligação de hidrogênio intramolecular de ácido carboxílico e o aparecimento da banda em 3283 cm^{-1} relativa à deformação axial da ligação N-H associada em amidas; o deslocamento da banda de C=O característica de ácidos carboxílicos em 1697 cm^{-1} para 1649 cm^{-1} é característico de amidas N-substituídas; o aparecimento da banda de deformação angular N-H de amida N-substituída em 1538 cm^{-1} ; as bandas características de deformação axial e angular de C-N aromático em 1358 cm^{-1} , bem como vibração de deformação axial de C-H piridínico em 741 cm^{-1} . O valor encontrado no espectro de massas para o íon molecular $[\text{M}^{++}]$ EI/MS (m/z): 494 (**Figura 1-A4**, Apêndice 4), foi condizente como valor calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$. Os resultados da análise elementar confirmam a obtenção da diamida **1e**: Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ %C: 77,72; %H: 4,48, %N: 11,33; Obtido: 77,72; %H: 4,45, %N: 11,13.

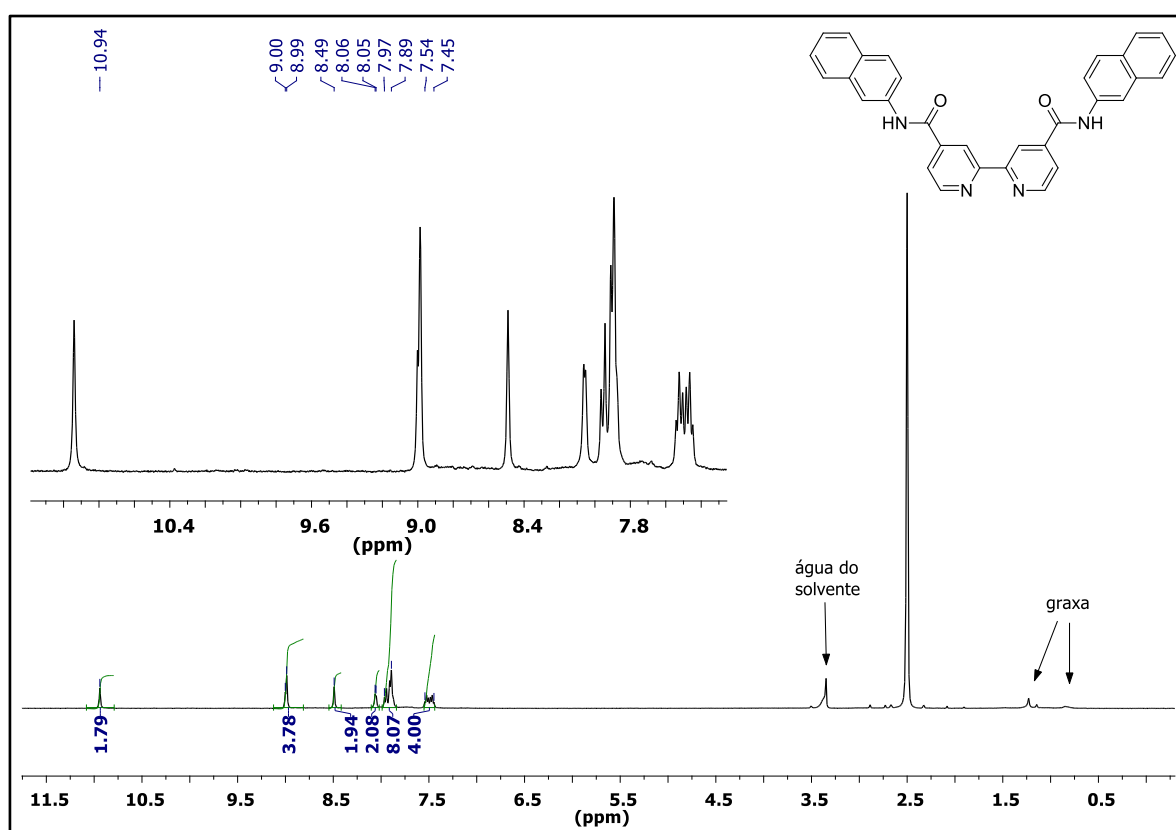


Figura 4.1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) da bis-amida-bipiridina **1e**.

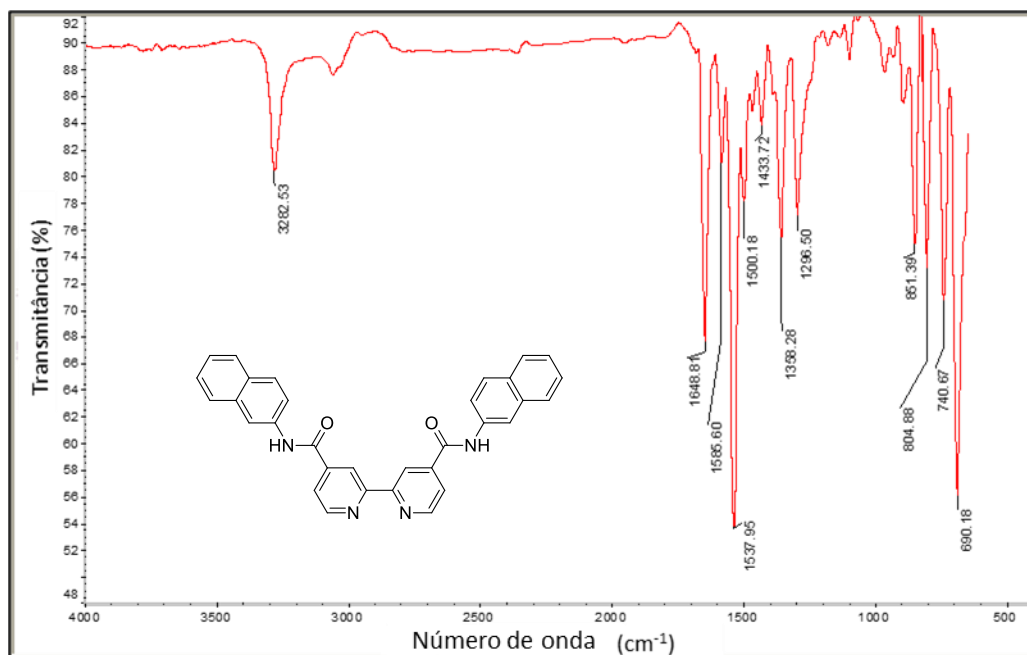


Figura 4.2. Espectro na região do infravermelho (ATR) da bis-amida-bipiridina **1e**.

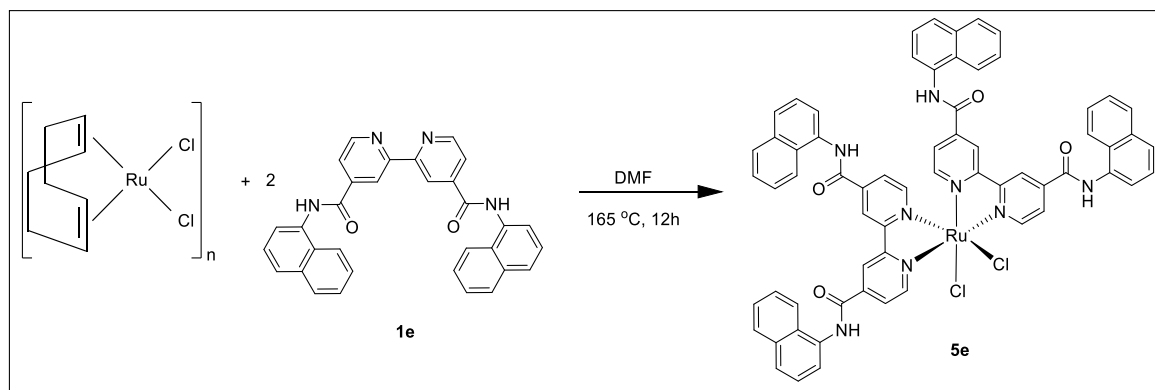
Entre os outros ligantes ainda necessários para o trabalho, ressalta-se que a fenantrolina (**2**) é disponível comercialmente e que foi oxidada (85%), em mistura sulfonítrica, ao derivado 1,10-fenantrolino-5,5-diona (**2a**), conforme descrito na Parte Experimental.¹¹⁴ O derivado heteroaceno 2,3,7,8-tetraamino-dibenzo[1,4]dioxina **3b** foi preparado, como descrito na literatura,¹¹⁵⁻¹¹⁸ partindo-se da tetranitração seletiva (81%), seguida da redução (73%) ao tetraamino derivado correspondente **3a**. É digno de nota, que apesar de descritas na literatura, em várias preparações foram necessárias algumas modificações nos procedimentos para a obtenção dos produtos com rendimentos satisfatórios, contudo tanto **2a**, quanto **3a** e **3b** foram obtidos puros e foram caracterizados como usualmente, sendo as suas constantes **físicas** e seus dados espectrométricos obtidos comparados com os da literatura.¹¹⁵⁻¹¹⁷

4.2 Preparação e caracterização dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$, ($\text{L} = \mathbf{1a}$, $\mathbf{1c}$, $\mathbf{1d}$ ou $\mathbf{1e}$), (**5a**), (**5c**), (**5d**), (**5e**) e dos complexos tris-bipiridínicos mistos de Ru(II) $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{L} = \mathbf{1c}$, $\mathbf{1d}$ ou $\mathbf{1e}$), (**6**, **7**, **8**)

4.2.1. Preparação de $[\text{RuCl}_2(\mathbf{1a}$, $\mathbf{1c}$, $\mathbf{1d}$ ou $\mathbf{1e})](\text{PF}_6)_2$, (**5a**), (**5c**), (**5d**) e (**5e**) intermediários

As rotas sintéticas utilizadas para a obtenção dos complexos de Ru(II) bipiridínicos desejados envolvem a utilização de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para a preparação de complexos precursores clássicos: di- μ -cloro- η^4 -cicloocta-1,5-dieno)rutênio(II)¹²⁰ e *cis*-[bis(2,2'-bipiridino)diclouro]rutênio(II) (**5a**).^{121,122} $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})]_n$ foi o reagente de partida para a obtenção de outros complexos de rutênio bis-2,2'-bipiridínicos

[RuCl₂(**1a/c/d/e**)](PF₆)₂:2,2'-bipiridina (**5a**), 4,4'-carbóxi-(**5c**), 4,4'-carboetóxi- (**5d**) e 4,4'-carboxamida-2-naftil-(**5e**). O complexo **5a** foi obtido em dimetilformamida, enquanto **5c** e **5d** foram obtidos por reação em etilenoglicol, e estes três complexos foram estruturalmente identificados e caracterizados comparativamente com os da literatura.¹²⁰⁻¹²³ O complexo inédito amido-naftil [RuCl₂(**5e**)₂] **5e** foi obtido em 90% de rendimento (**Esquema 4.2**).

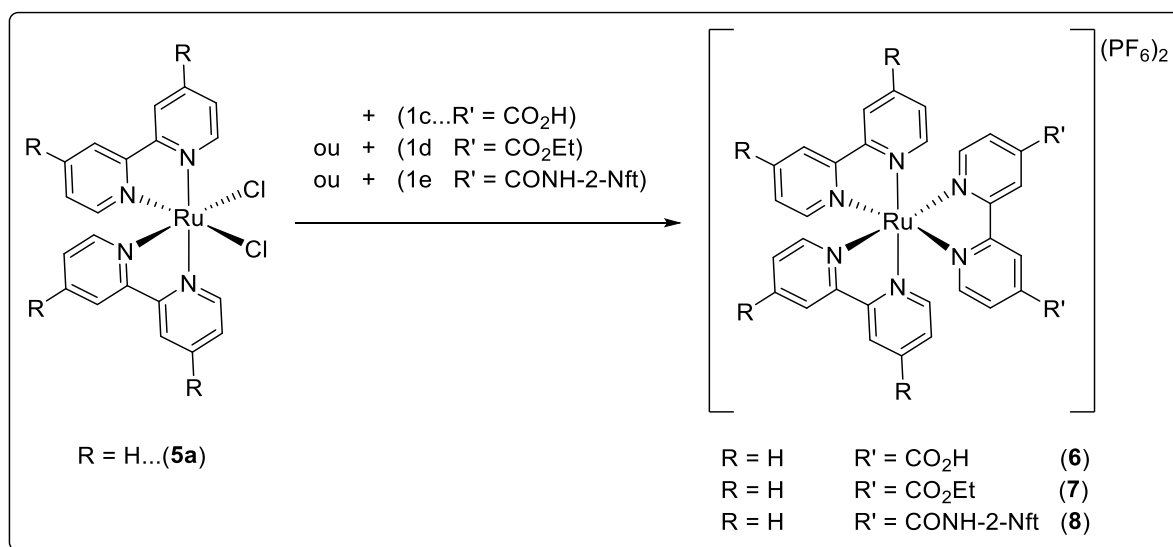


Esquema 4.2. Obtenção do complexo inédito [RuCl₂(**1e**)₂] (**5e**).

A estrutura molecular do complexo **5e** foi comprovada, pois na análise do espectro de RMN de ¹H (**Figura 4.3**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), observa-se que a atribuição dos sinais e a integração relativa do número de hidrogênios confirma a estrutura proposta para um sistema aromático 4,4'-naftil-2,2'-bipiridina: δ 7,49-7,54 (m, 8H); δ 7,67 (s, 2H); δ 7,95-8,01 (m, 20H); δ 8,26-8,58 (m, 6H); δ 9,31-9,54 (m, 4H); δ 10,21 (s, 1H); δ 10,89 (s, 1H); δ 11,06-11,10 (m, 2H). A análise por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.4**; Tabela 6-A2, Apêndice 2) possibilitou observar as bandas relativas, tais como a de deformação axial C=O de amidas secundárias em 1713 cm⁻¹; vibração de núcleos aromáticos C=C em 1602 cm⁻¹; deformação angular de N-H de amidas N-substituídas em 1537 cm⁻¹; deformação axial de C=N do anel aromático em 1465 cm⁻¹; deformação axial e angular da ligação C-N em 1316 e 1260 cm⁻¹; deformação angular de C-H de anel piridínico em 763 e 711 cm⁻¹. É digno de nota, que a técnica de espectrometria de massas de alta resolução forneceu dados ainda mais decisivos para a confirmação da obtenção do produto **5e** (**Figura 9-A4**, Apêndice 4), pois o íon molecular obtido **EI/HRMS**: (m/z) 1125,2273 corresponde ao calculado para [C₆₄H₄₄ClN₈O₄Ru]⁺: 1125,2218 sem a presença de um cloreto [M-(Cl)]⁺.

4.2.2. Obtenção e caracterização de complexos mistos de Ru(II) [Ru(bipy)₂(L)](PF₆)₂ (L = 1c, 1d ou 1e), (6, 7, 8)

A partir da reação entre o complexo precursor bis-bipiridínico [Ru(bipy)₂Cl₂] (5a) com os ligantes carb(et)oxílicos- e naftilamido-bipiridínicos 4,4'-disubstituídos 1c (R=CO₂H), 1d (R=CO₂Et) e 1e (R=CONH-2-naftil), obtiveram-se, respectivamente, os complexos mistos [Ru(bipy)₂(1e)](PF₆)₂ 6, 7 e o complexo 8 inédito (Esquema 4.3). Os complexos mistos 6 e 7 foram caracterizados e estruturalmente identificados pela análise dos dados físicos e espectrométricos obtidos, em comparação aos dados da literatura.^{123,139}



Esquema 4.3. Obtenção de complexos [Ru(bipy)₂(L)](PF₆)₂ (L = 1c, 1d ou 1e), (6, 7, 8)

O complexo bis-bipy-mono-amidonaftil derivado [Ru(bipy)₂(1e)](PF₆)₂ (8), de intensa cor vermelha, foi preparado (72%) a partir da reação, em etilenoglicol, entre o ligante 1e e o complexo [RuCl₂(bipy)₂] (1a). O complexo 8 foi analisado inicialmente por espectroscopia de RMN de ¹H (Figura 4.5, Tabela 3-A2, Apêndice 2) sendo possível observar que o número de sinais correspondentes a hidrogênios não-equivalentes e as integrações relativas ao número de hidrogênios aromáticos está de acordo com a estrutura proposta para o complexo 8: δ 7,46-7,61 (m, 8H); em δ 7,78-8,03 (m, 17H); δ 8,23 (t, J = 7,20 Hz, 4H); em δ 8,45 (s, 2H); δ 8,89 (d, J = 8,08 Hz, 4H); δ 9,47 (s, 2H); δ 10,97 (s, 2H). O sinal em δ 7,95 referente a dimetilformamida, na região aromática, aumenta em uma unidade o valor esperado para a integração de acordo com a estrutura proposta. O espectro na região do infravermelho (Figura 4.6, Tabela 6-A2, Apêndice 2) corrobora a obtenção de 8, pois apresentam-se as bandas características dos grupos funcionais presentes relativas à deformação axial de C=O de amidas secundárias em 1680 cm⁻¹, estiramentos simétricos de C=C de aromáticos em 1602 cm⁻¹, deformação angular de N-H de amidas N-substituídas em 1544 cm⁻¹, deformação axial e angular de C-N aromático em 1278 cm⁻¹, banda relativa ao contraíon¹³⁰ PF₆⁻ em 838 cm⁻¹ e deformação angular de C-H característico de anel piridínico em 760 cm⁻¹. É digno de ressalva que, a espectrometria de massas confirmou a obtenção do complexo 8, pois o íon fragmento detectado, EI/HRMS: 1053,1814 m/z (Figura 2-A4, Apêndice 4) equivale à fórmula molecular esperada, sem um hexafluorofosfato, [M-(PF₆⁻)]⁺ = [C₅₂H₃₈F₆N₈O₂PRu]⁺, com valor

teórico calculado de 1053,1803 m/z . Os dados obtidos da análise elemental de **8**: Exp. %C 51,43; %H 3,23; %N 8,91; Calc. %C 51,47; %H 3,52; %N 8,89; correspondem à fórmula molecular $C_{54}H_{44}F_{12}N_8O_4P_2Ru$ (1259, 97 Da), indicando que o complexo **8** possui na sua estrutura uma molécula de etilenoglicol.

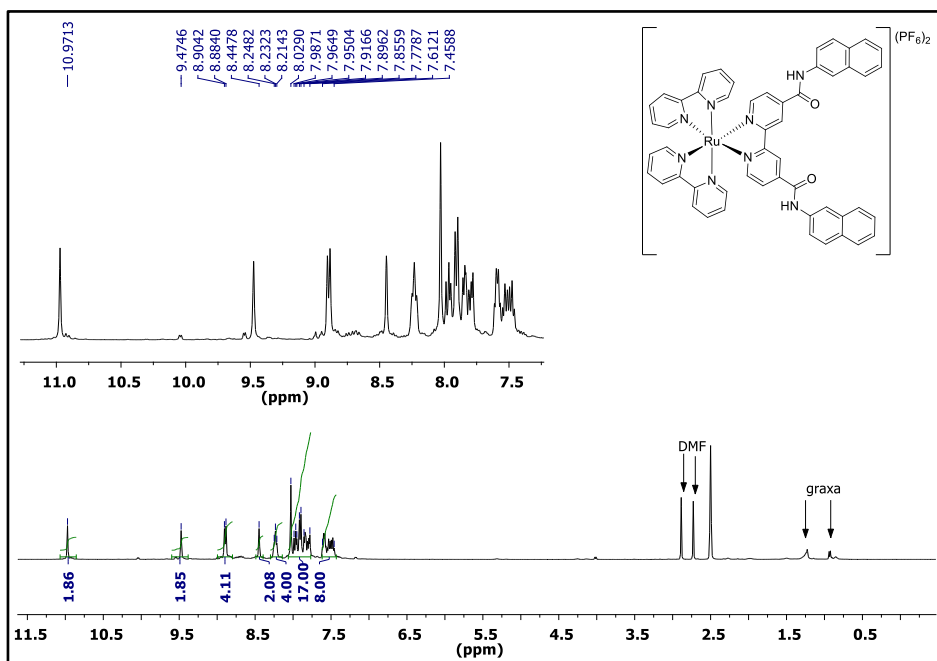


Figura 4.5. Espectro de RMN de 1H (400 MHz, DMSO) do complexo inédito **8**.

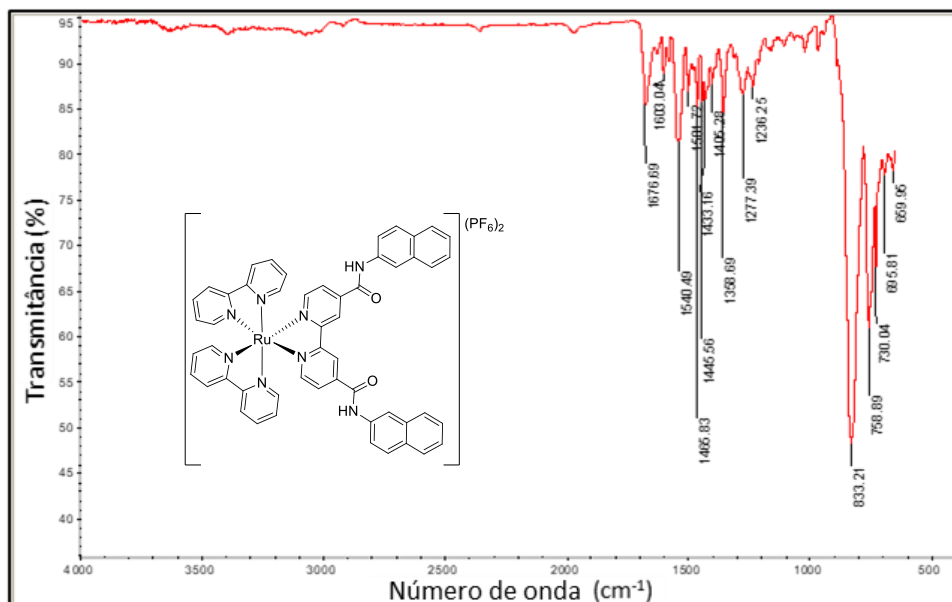


Figura 4.6. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo inédito **8**.

Foram obtidos monocristais do complexo **8** que apresentaram a proporção 1:1 entre complexo precursor e o ligante **1e**, proporção esta, também encontrada no precipitado do produto e confirmando a estrutura de complexo misto bis-bipy-mono-amidonafetil-bipiridina de **8**. Os cristais apropriados para o estudo de cristalografia de raios-X foram obtidos através da evaporação lenta da mistura dos solventes acetona e água. O complexo catiônico é formado por duas moléculas de bipiridina e uma do ligante **1e** com dois íons PF_6^- como contraíons. A geometria de coordenação do Ru pode ser definida como octaédrica levemente distorcida com distância média Ru-N de 2,054(2) Å e média dos ângulos N-Ru-N de 90,07(9) e 173,98(10)°. A **Tabela 4.1** mostra os principais parâmetros cristalográficos do complexo de Ru(II), na **Tabela 4.2** encontram-se os dados relativos aos ângulos e distâncias das ligações na esfera de coordenação do íon metálico no complexo, e a **Figura 4.7** mostra a representação estrutural gerada pelo programa Ortep-3.

Tabela 4.1. Dados cristalográficos do cristal do complexo **8**.

Fórmula química	$\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$
Massa molar / g mol^{-1}	1197,91
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{C2}/c$
a / Å	20,2590(8)
b / Å	16,9501(6)
c / Å	17,3044(6)
$\alpha / ^\circ$	90,000
$\beta / ^\circ$	96,835(4)
$\gamma / ^\circ$	90,00
V / Å ³	5900,0(4)
Temperatura / K	293(2)
Z	8
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,968
Tamanho do cristal / mm	0,05 x 0,26 x 0,77
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	0,819
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0,825 / 0,981
Reflexões medidas / únicas	28545 / 7263
R_{int}	0,0474
Reflexões observadas [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]	5196
Parâmetros refinados	403
$R_{\text{obs}} [F_o > 2\sigma(F_o)]$	0,0485
R_{all}	0,0746
$wR_{\text{obs}} [F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$	0,1187
wR_{all}	0,1339
S	1,017
RMS / $e \text{ \AA}^{-3}$	0,052

Tabela 4.2 Distâncias e ângulos de ligação da esfera de coordenação do íon Ru^{2+} no composto.

Distância de ligação / Å	
Ru-N1	2,054(2)
Ru-N2	2,062(2)
Ru-N3	2,045(2)
Ângulo de ligação / °	
N1-Ru-N2	78,89(9)
N1-Ru-N2 ⁱ	96,84(8)
N1-Ru-N3	87,81(8)
N1-Ru-N3 ⁱ	96,74(9)
N1-Ru-N1 ⁱ	174,13(12)
N2-Ru-N2 ⁱ	88,12(11)
N2-Ru-N3 ⁱ	173,90(8)
N2-Ru-N3	96,67(8)
N3-Ru-N3 ⁱ	78,82(11)

O átomo de Ru encontra-se em posição espacial do grupo C₂/c (eixo de ordem 2), ou seja, pelo átomo do metal passa o eixo de simetria de rotação c₂, portanto a unidade assimétrica do composto no cristal é formada por uma molécula de bipyridina **1a** e meia molécula do ligante **1e** um contraíon PF₆⁻. Os átomos de flúor do ânion PF₆⁻ encontram-se desordenados em dois sítios cristalográficos e essa desordem foi refinada em grupo com ocupação de 0,51 para um sítio e 0,49 para o outro. A **Figura 4.7** mostra a estrutura com o contraíon PF₆⁻. A **Figura 4.8** mostra a célula unitária do composto **8**.

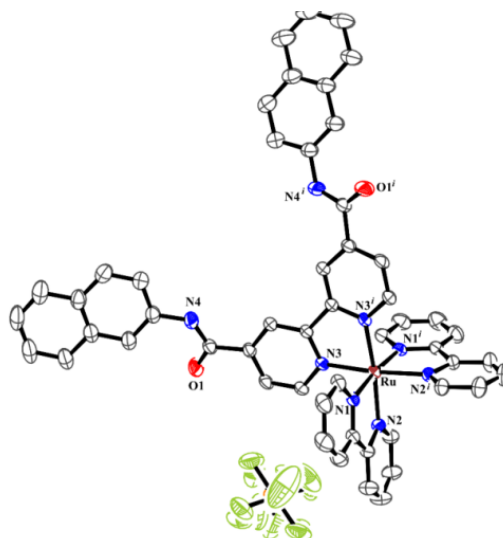


Figura 4.7. Representação Ortep do complexo com PF₆⁻. Código de simetria *i* (-*x*, *y*, ½ -*z*).

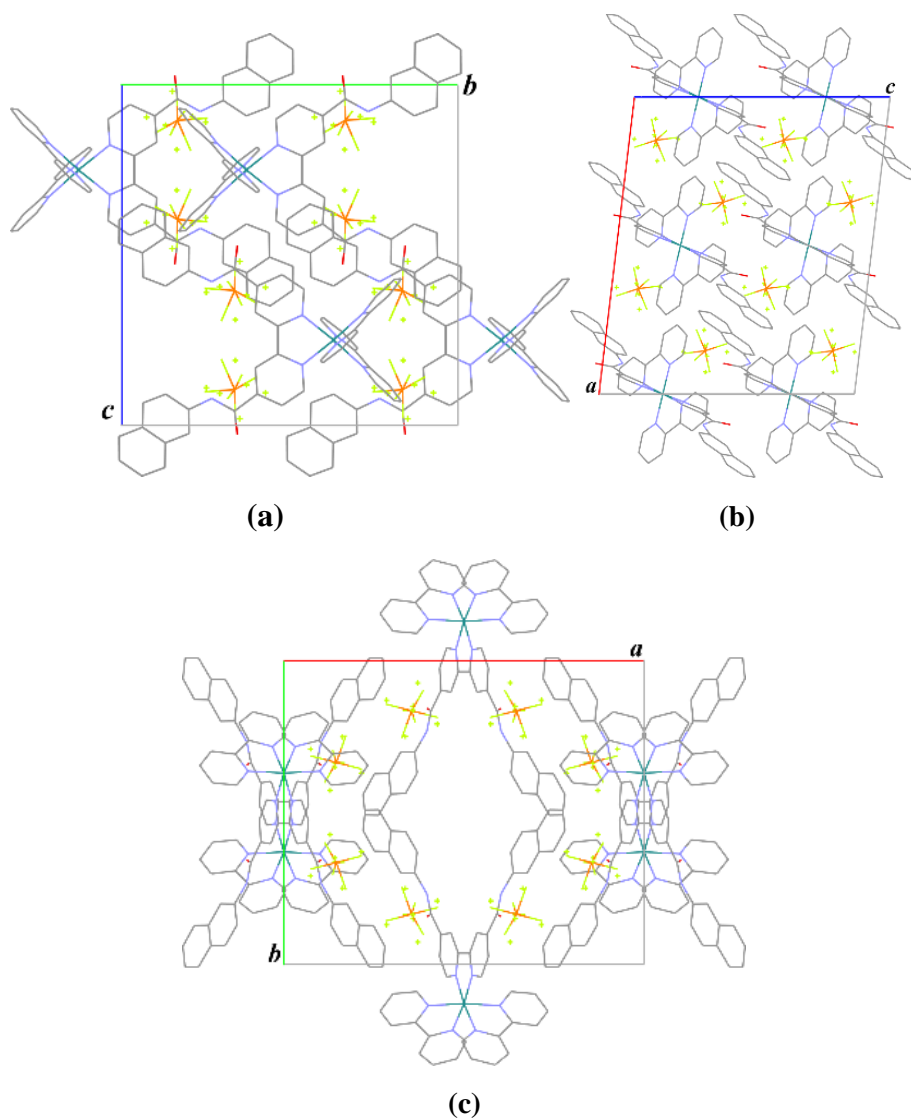


Figura 4.8. Célula unitária do cristal, visão ao longo do: a) eixo *a*, b) eixo *b* e c) eixo *c*.

A estrutura cristalina é estabilizada por ligações de hidrogênio fracas do tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$ e $\text{CH}\cdots\text{F}$ como mostradas nas **Figuras 4.9** e **4.10**. As interações do tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$ formam uma rede unidimensional ao longo do eixo *c* e as do tipo $\text{CH}\cdots\text{F}$ ocorrem nas três direções cristalográficas. A **Tabela 4.3** mostra os parâmetros geométricos das interações de hidrogênio mais importantes presentes no cristal.

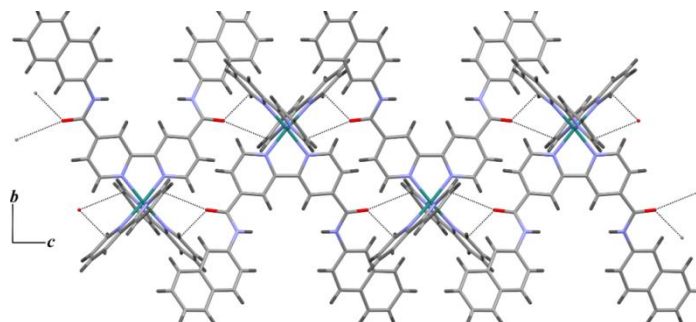


Figura 4.9. Ligação de hidrogênio do tipo $\text{CH}\cdots\text{O}$, visão ao longo do eixo *a*.

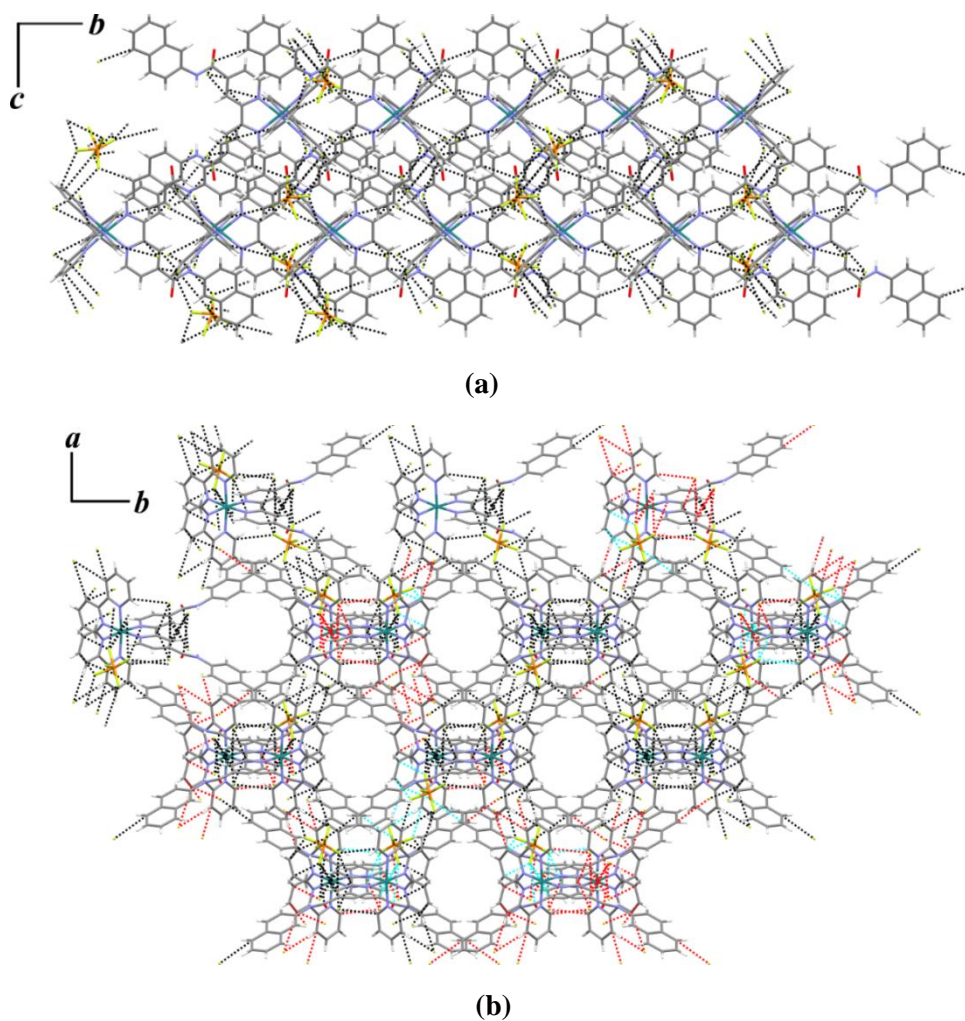


Figura 4.10. Ligação de hidrogênio do tipo CH...F, visão ao longo do: **a)** eixo a; **b)** eixo c

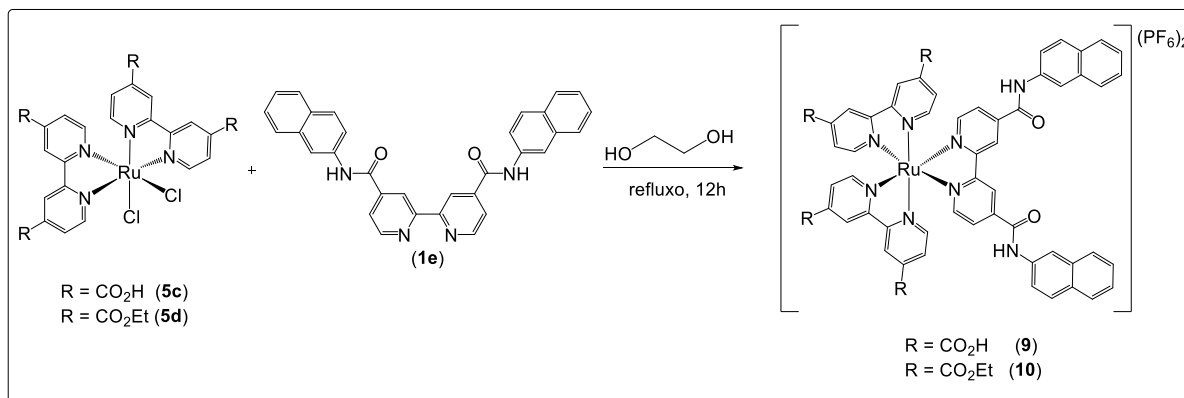
Tabela 4.3. Geometria da ligação de hidrogênio no composto **8**.

D-H...A	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
C1-H1...F1a	0,93	2,55	3,295(13)	138,00
C1-H1...F1b	0,93	2,46	3,212(12)	138,00
C4-H4...F2a	0,93	2,39	3,30(2)	166,00
C4-H4...F3a	0,93	2,51	3,251(14)	136,00
C10-H10...O1	0,93	2,56	3,198(4)	126,00
C11-H11...F4b	0,93	2,51	3,206(11)	132,00
C12-H12...F1b	0,93	2,42	3,225(12)	145,00
C26-H26...O1	0,93	2,28	2,844(4)	119,00

Código de simetria: *ii* (1 - *x*, - *y*, - *z*)

4.2.3. Preparação e caracterização de complexos mistos de Ru(II) bis-car(et)óxibipy-mono-amidonaftilbipy [Ru(1c)₂ou(1d)₂(1e)](PF₆)₂ (9, 10)

Um segundo tipo de complexo misto bis-bipiridínico-carboxílico e bipiridínico-naftilamídico [Ru(1c)₂ou(1d)₂(1e)](PF₆)₂ também foi preparado, de maneira similar à que já foi descrita, esperava-se obter os derivados inéditos **9** e **10** conforme detalhado no Esquema 4.4.



Esquema 4.4. Preparação dos complexos [Ru(1c)₂(1e)](PF₆)₂ (**9**) e [Ru(1d)₂(1e)](PF₆)₂ (**10**).

Foram obtidos os espectros de RMN de ¹H, para os complexos **9** (Figura 3-A4, Apêndice 4, Tabela 3-A2, Apêndice 2) e **10**. No entanto, observou-se que o ligante **1d**, coordenado no material de partida **5d** havia sofrido uma modificação durante o processo de síntese para a obtenção do complexo **10**, formando o que será chamado de complexo **10a** (Figura 6-A4, Apêndice 4, Tabela 3-A2, Apêndice 2). Os espectros na região do infravermelho e os espectros de RMN de ¹H para o complexo **8**, (Figura 4.5 e 4.6) são semelhantes aos espectros dos complexos **9** (Figuras 3-A4 e 4-A4, Apêndice 4, Tabela 6-A2, Apêndice 2) e **10a** (Figuras 6-A4 e 7-A4, Apêndice 4, Tabela 6-A2, Apêndice 2), sugerindo a obtenção dos produtos esperados. O espectro de RMN de ¹H do complexo **9** não apresentou os sinais característicos dos hidrogênios dos grupos carboxílicos, o que pode ser devido a formação de ligações de hidrogênio e/ou trocas com o deutério do solvente no qual os espectros foram realizados, alargando dessa forma o sinal, que pode, até mesmo, desaparecer na linha de base.

A espectrometria de massas forneceu para o complexo **9** (Figura 5-A4, Apêndice 4) a detecção de íon molecular : EI/HRMS - [M+H]⁺ = 1375,2355 *m/z*, que corresponde à fórmula molecular calculada de C₅₆H₃₈F₁₂ N₈O₁₀P₂Ru 1374,1038 g/mol e à estrutura molecular condizente com a proposta para o complexo Ru(II) bis-carbóxibipy-mono-amidabipy- **9**. A principal evidência de que não foi obtido o análogo bis-carboetóxibipy-mono-amidabipy- **10**, foi a análise do espectro de massas (Figura 8-A4, Apêndice 4) no qual observa-se o íon molecular: EI/HRMS 1389,2524 *m/z* que refere-se à fórmula molecular C₆₄H₅₄F₆N₈O₁₃PRu (**10a**). Com análise mais minuciosa, e lembrando-se de que poderia ocorrer reação de transesterificação do éster **10** na presença de excesso de etilenoglicol a quente, pode-se propor que o produto obtido seja o análogo trans-esterificado de **10**. De fato, após cálculos detalhados, verifica-se que três grupos carboxílicos do derivado tetra-carboetóxi **10** sofreram transesterificação, o que corresponde ao íon molecular detectado ou [C₆₄H₅₄F₆N₈O₁₃PRu]⁺ =

1389,2448 m/z e à estrutura do produto enumerado como **10a** sem um grupo hexafluorofosfato $[M-(PF_6^-)]^+$ (**Figura 4.11**). A análise do espectro de RMN de 1H deste produto (**Figura 6-A4**, Apêndice 4) comprova este resultado, desde que inicialmente o espectro obtido também não era compatível para o suposto complexo **10**, pois além dos sinais esperados na região aromática do espectro com a integração para 32H, observavam-se sinais de hidrogênios alifáticos correspondentes à presença de grupos ésteres do tipo $CO_2(CH_2)_2OH$ e $COOEt$ confirmando a obtenção de produto trans-esterificado tipo **10a** (**Figura 4.11**). Porém, os dados experimentais obtidos da análise elementar para este produto **10a** (%C 45,32 %H 4,30 %N 6,64) mostram especialmente um baixo teor de carbono e de nitrogênio, quando comparado aos dados calculados esperados: Calc. %C 50,10 %H 3,55 %N 7,30 de fórmula molecular $C_{64}H_{54}F_{12}N_8O_{13}P_2Ru$ (massa molecular 1534,16 g/mol). Deve-se lembrar, contudo, que a presença dos grupos hidroxila das unidades $CO_2(CH_2)_2OH$ devem ter tornado o produto mais higroscópico promovendo sua cristalização com várias moléculas de água em sua estrutura. Realmente, ao se refazerem os cálculos de composição elementar, concluiu-se que os resultados esperados calculados para o produto obtido são condizentes ao composto **10a** com nove moléculas de água $C_{64}H_{54}F_{12}N_8O_{13}P_2Ru \cdot 9H_2O$ (ou $C_{64}H_{70}F_{12}N_8O_{21}P_2Ru$, massa molecular: 1678,27 g/mol): %C 45,32 %H 4,28 %N 6,61.

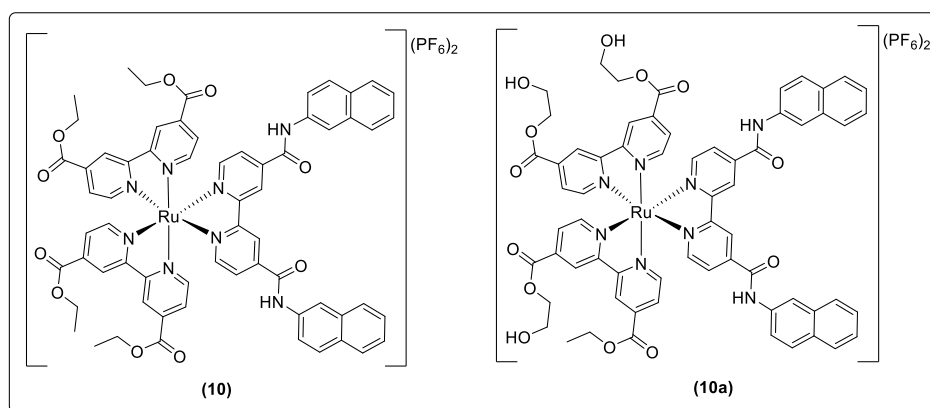
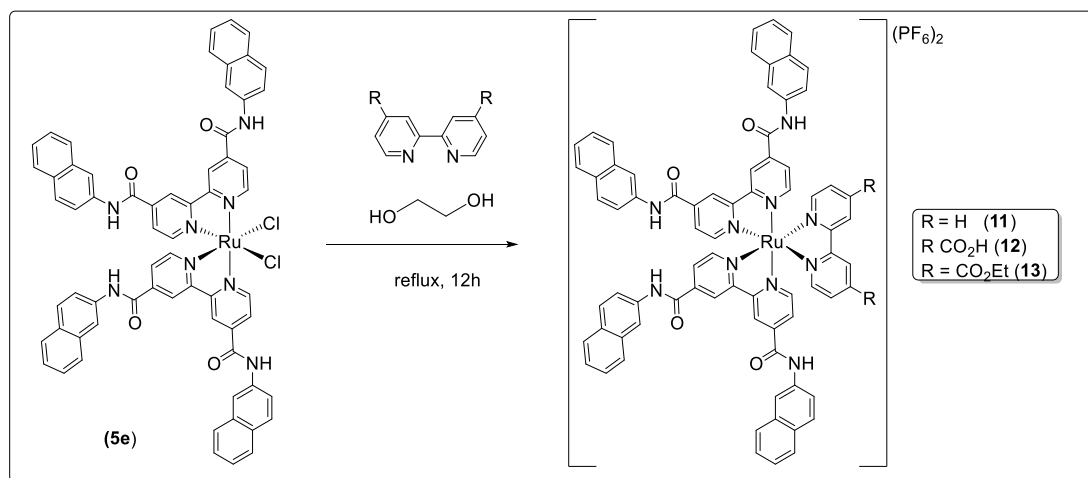


Figura 4.11. Estrutura esperada para **10** e o produto obtido de trans-esterificação **10a**

4.2.4. Síntese e caracterização dos complexos inéditos de Ru(II) mistos bis-amidonaftilbipiridina $[Ru(1e)_2(L)](PF_6)_2$ ($L = 1a, 1c, 1d$) (11-13) e tris-amidonaftilbipiridina $[Ru(1e)_3](PF_6)_2$ (14)

Como já citado, inicialmente foi sintetizado o complexo **5e** (90% de rendimento, sólido preto esverdeado) por meio da reação do $[Ru(\mu-Cl)_2(COD)]_n$ com o ligante **1e** (bis-naftilamido-bipy) em DMF. A partir do complexo precursor **5e**, foram sintetizados os complexos bis-amido $[Ru(1e)_2(bipy-1a)](PF_6)_2$, $[Ru(1e)_2(1c)](PF_6)_2$ e o $[Ru(1e)_2(1d)](PF_6)_2$, respectivamente os derivados **11**, **12** e **13**. Os produtos foram obtidos pela reação do precursor **5e** em etilenoglicol com os ligantes bipy (**1a**), dicarbóxi-bipy (**1c**) e dicarboetóxi-bipy (**1d**),

sendo obtidos na forma de sólidos vermelho-escuros, com rendimentos de 91%, 74% e 62% (**Esquema 4.5**).



Esquema 4.5. Esquema da reação para obtenção de $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1a}) \text{ ou } (\mathbf{1c}) \text{ ou } (\mathbf{1d})](\text{PF}_6)_2.(\mathbf{11-13})$

O produto **11** ($\text{TF} > 330\text{ }^\circ\text{C}$) foi caracterizado por espectroscopia de RMN ^1H (**Figura 4.12**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), o espectro apresentou os sinais característicos, e o valor da integração dos hidrogênios aromáticos está de acordo com a estrutura proposta: δ 7,48-7,64 (m, 10H); δ 7,85-8,29 (m, 28H); δ 8,48-9,61 (m, 10H); δ 11,07 (s, 4H). Porém, os hidrogênios ligados ao nitrogênio das amidas apresentam deslocamento químico variável, δ 5,00-9,00; além disso, esses hidrogênios podem trocar com o deutério do solvente, o que torna difícil a detecção de todos os sinais característicos desses grupos. A espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.13**; Tabela 3-A2, Apêndice 2) evidencia a obtenção do complexo bis-amidobipiridínico **11** devido à presença de bandas características: deformação axial da carbonila C=O de amidas secundárias em 1662 cm^{-1} ; estiramentos simétricos em núcleos aromáticos de C=C em 1602 e 1502 cm^{-1} ; deformação angular de N-H de amidas N-substituídas em 1534 e 1399 cm^{-1} ; deformação axial e angular de C-N aromático e alifático, respectivamente em 1270 e 1232 cm^{-1} ; o contraíon PF_6^- apresenta uma banda em 839 cm^{-1} ; deformação fora do plano de C-H piridínicos em 1230 , 840 e 760 cm^{-1} e deformação de 4H aromáticos adjacentes do anel naftalínico fora do plano em 794 cm^{-1} .

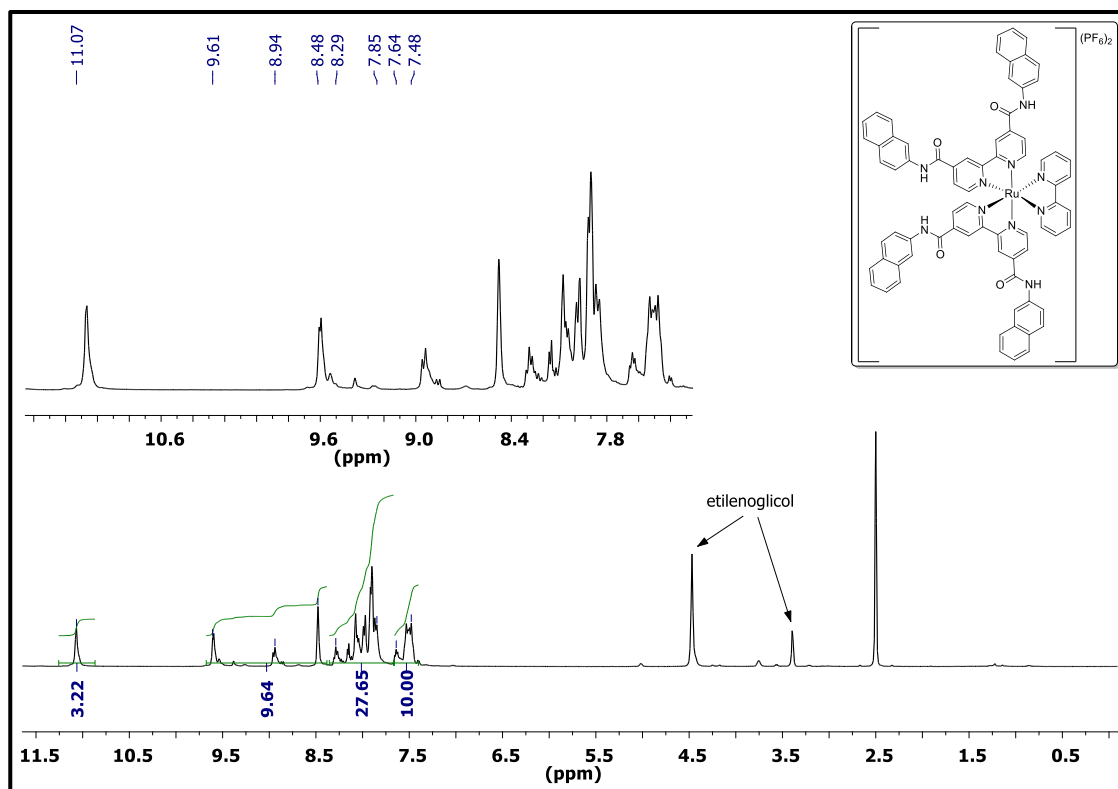


Figura 4.12. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) de $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1a})](\text{PF}_6)_2$ (**11**).

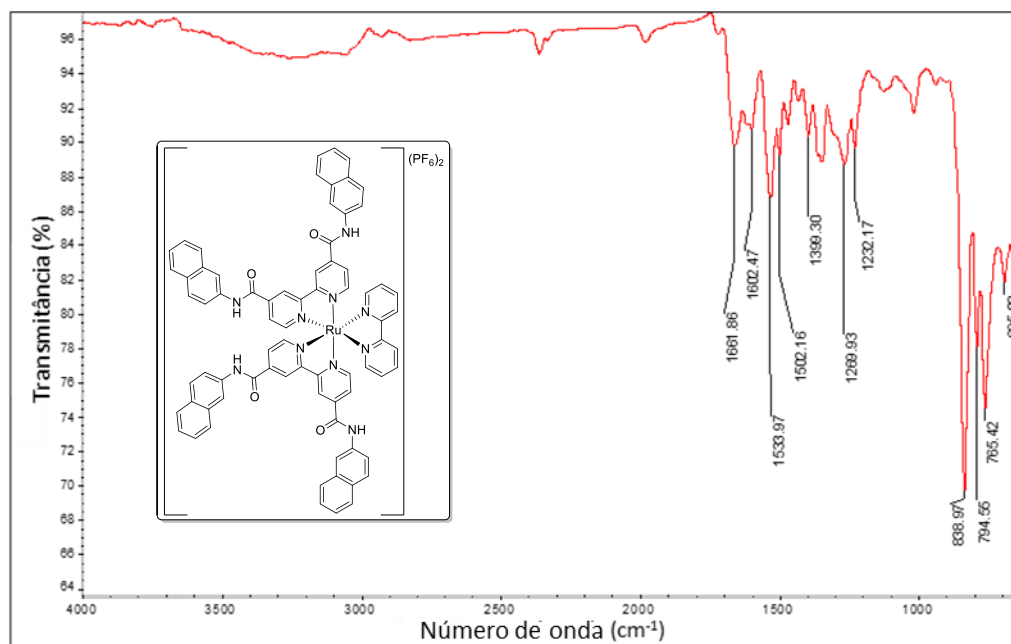


Figura 4.13. Espectro na região do infravermelho (ATR) de $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1a})](\text{PF}_6)_2$ (**11**)

Da mesma forma, as análises dos espectros de RMN ^1H , bem como as dos espectros na região do infravermelho para os complexos **12** (Figura 11-A4, Apêndice 4; Tabela 3-A2, Apêndice 2) e **13** (Figura 15-A4, Apêndice 4; Tabela 3-A2, Apêndice 2) indicam a obtenção

dos produtos esperados. Entretanto, conforme relatado anteriormente, não são obtidos todos os sinais característicos dos hidrogênios ligados ao nitrogênio das amidas substituídas, assim o valor da integração na região dos hidrogênios aromáticos é menor em uma unidade para o complexo **13**. O espectro de RMN de ^1H do complexo **12**, apresenta o valor da integração na região dos hidrogênios aromáticos menor em três unidades, pois os hidrogênios carboxílicos podem formar ligações de hidrogênio e trocas com o deutério, o que pode fazer o sinal se alargar e mostrar uma intensidade muito pequena ou até mesmo desaparecer na linha de base. Cabe ressaltar que os dados obtidos por análise *via* espectrometria de massas de alta resolução são ainda mais comprobatórios para a confirmação da estrutura obtida dos produtos esperados **11** e **12**, embora houvesse a inesperada formação de espécies bis-catiônicas e fragmentadas, durante a ionização, talvez devido aos vários grupos naftil-amino ionizáveis presentes nas estruturas moleculares e à instabilidade das espécies formadas:

- Complexo **11** (**Figura 10-A4**, Apêndice 4) **EI/HRMS: (m/z) [M - 2(PF₆⁻)]²⁺: 623,1626.**
Calculado para [C₇₄H₅₂N₁₀O₄Ru]²⁺: 623,1608.
- Complexo **12** (**Figura 13-A4**, Apêndice 4) **EI/HRMS: (m/z) [M - (PF₆⁻)-F]²⁺: 730,1814.**
Calculado para [C₇₆H₅₂F₅N₁₀O₈PRu]²⁺: 730,1335.

Os complexos **11** a **13** também foram caracterizados por análise elementar (CHN), **Tabela 4.4**. A princípio os dados pareceram-nos discordantes, contudo, recordando-se do etilenoglicol usado como solvente e de que ele pode estar agregado ou coordenado obtivemos valores bem mais próximos dos obtidos na análise elementar. Assim, reconsiderando-se os cálculos observa-se que o produto **11** está acrescido de 2 mol de etilenoglicol (**Tabela 4.4**). Os dados da análise elementar do composto **12**, por sua vez, indicam que há cinco moléculas de água agregadas ou coordenadas, o que deve ser devido à alta higroscopia pela presença de vários grupos amido e carboxílicos. Entretanto, para o suposto derivado carboetóxi-bipiridínico **13** as análises dos dados dos espectros de massas (**Figura 14-A4**, Apêndice 4) e dos dados de análise elementar foi bem mais complexa. Embora, também para **13** tenha-se observado no espectro de massas íons fragmento bis-catiônicos como nos outros casos [**EI/HRMS: (m/z) [M - 2(PF₆⁻)]²⁺: 703,1186**. Calculado para [C₈₀H₆₀N₁₀O₉Ru]²⁺: 703,1794 observava-se mais átomos de oxigênio, de modo similar aos compostos **10** e **10a**. E também, como neste caso anterior, a análise conjunta com o espectro de RMN ^1H levou à constatação que o esperado derivado **13** deve ter sofrido trans-esterificação com etilenoglicol, formando um derivado trans-esterificado **13a** (**Figura 4.14**).

Tabela 4.4. Dados referentes à análise elementar (CHN) para os produtos **11** a **13a**.

Complexo	Massa Molar (g/mol)	Fórmula Molecular	C (%)		H (%)		N (%)	
			Teor	Exp.	Teor	Exp	Teor	Exp
11	1660,40	C ₇₈ H ₆₄ F ₁₂ N ₁₀ O ₈ P ₂ Ru (C ₇₄ H ₅₂ F ₁₂ N ₁₀ O ₄ P ₂ Ru.2C ₂ H ₆ O ₂)	56,42	56,38	3,89	3,88	8,44	8,44
12	1714,36	C ₇₆ H ₆₂ F ₁₂ N ₁₀ O ₁₃ P ₂ Ru (C ₇₆ H ₅₂ F ₁₂ N ₁₀ O ₈ P ₂ Ru.5H ₂ O)	53,25	53,24	3,65	3,65	8,17	7,94
13a	1822,50	C ₈₀ H ₇₄ F ₁₂ N ₁₀ O ₁₆ P ₂ Ru (C ₈₀ H ₆₀ F ₁₂ N ₁₀ O ₉ P ₂ Ru.5H ₂ O)	53,79	53,83	3,95	4,18	7,84	7,44

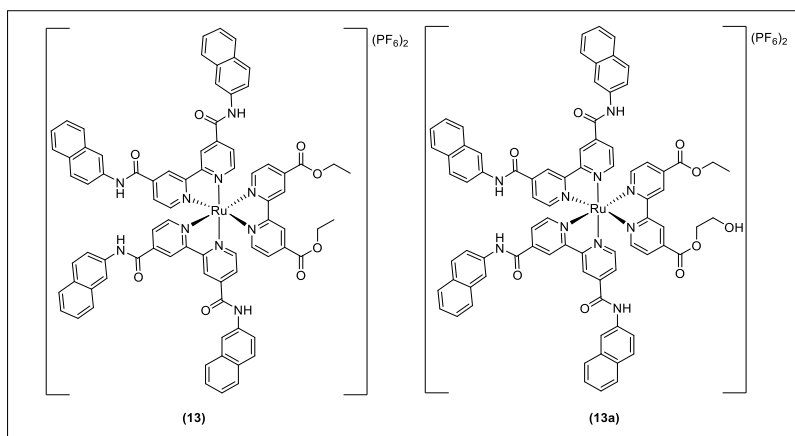
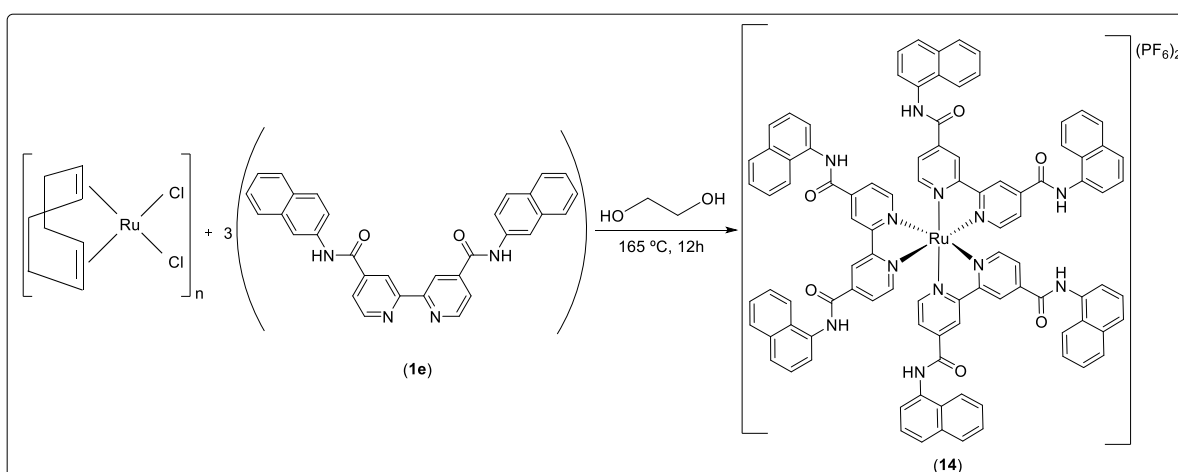


Figura 4.14. Estrutura esperada para **13** e o produto de trans-esterificação obtido **13a**

O derivado tris-amidonaftil-bipiridina $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_3](\text{PF}_6)_2$ **14** foi obtido, com 93% de rendimento como um sólido vermelho escuro, pela reação do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{COD})_2\text{Cl}_2]$, com excesso do ligante inédito **1e** em etilenoglicol, conforme **Esquema 4.6**.



Esquema 4.6. Síntese do complexo tris-amidonaftil $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_3](\text{PF}_6)_2$ (**14**)

O complexo **14** foi analisado inicialmente por espectroscopia de RMN de ^1H (**Figura 4.15**; Tabela 3-A2, Apêndice 2). Foram observados os sinais característicos esperados para o complexo **14** de acordo com a estrutura proposta, sendo esta corroborada pelo número de átomos de hidrogênio na região aromática. Observou-se em δ 7,60-7,67 (m, 24H); em δ 7,94-8,31 (m, 30H); em δ 9,01-9,69 (m, 6H) e em δ 10,94-11,13 (m, 5H). De acordo com a explicação anteriormente, os sinais característicos dos hidrogênios ligados ao nitrogênio das amidas substituídas são de difícil obtenção, desta forma, o valor da integração relativa à região aromática é menor em uma unidade. O espectro na região do infravermelho (**Figura 4.16**; Tabela 3-A2, Apêndice 2) confirma a obtenção de **14**, pois apresentam-se as bandas características esperadas: deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ de amidas secundárias em 1657 cm^{-1} ; deformação angular de $\text{N}-\text{H}$ de amidas N -substituídas em 1530 e 1400 cm^{-1} , vibração de $\text{C}=\text{C}$

dos núcleos heteroaromáticos em 1501 cm^{-1} , deformação axial e angular de C-N aromático em 1346 e 1269 cm^{-1} , estiramento P-F do contraíon PF_6^- em 839 cm^{-1} , deformação angular de C-H característico de anel bipyridínico em 760 cm^{-1} , deformação fora do plano de C-H do anel naftalínico em 796 e 692 cm^{-1} .

Os dados obtidos para caracterização do complexo **14** por análise elemental (CHN) estão representados na **Tabela 4.5**, pode-se então considerar que o composto é tri-hidratado. A análise por espectrometria de massas também confirma a obtenção do complexo trisamido **14**, mas o espectro de massas apresentou o pico associado à fragmentação do complexo **14** (**Figura 17-A4**, Apêndice 4): **EI/HRMS**: (m/z) 1729,3927, o que corresponde ao íon molecular calculado $[\text{M}-(\text{PF}_6^-)]^+$ para $[\text{C}_{96}\text{H}_{66}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{O}_6\text{PRu}]^+$: 1729,3914.

Tabela 4.5. Dados referentes à análise elemental (CHN) para o complexo **14**

Complexo	Massa Molar (g/mol)	Fórmula Molecular	C (%)		H (%)		N (%)	
			Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
14	1928,661	$\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_9\text{P}_2\text{Ru}$ ($\text{C}_{96}\text{H}_{66}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	59,78	60,02	3,76	3,68	8,71	8,87

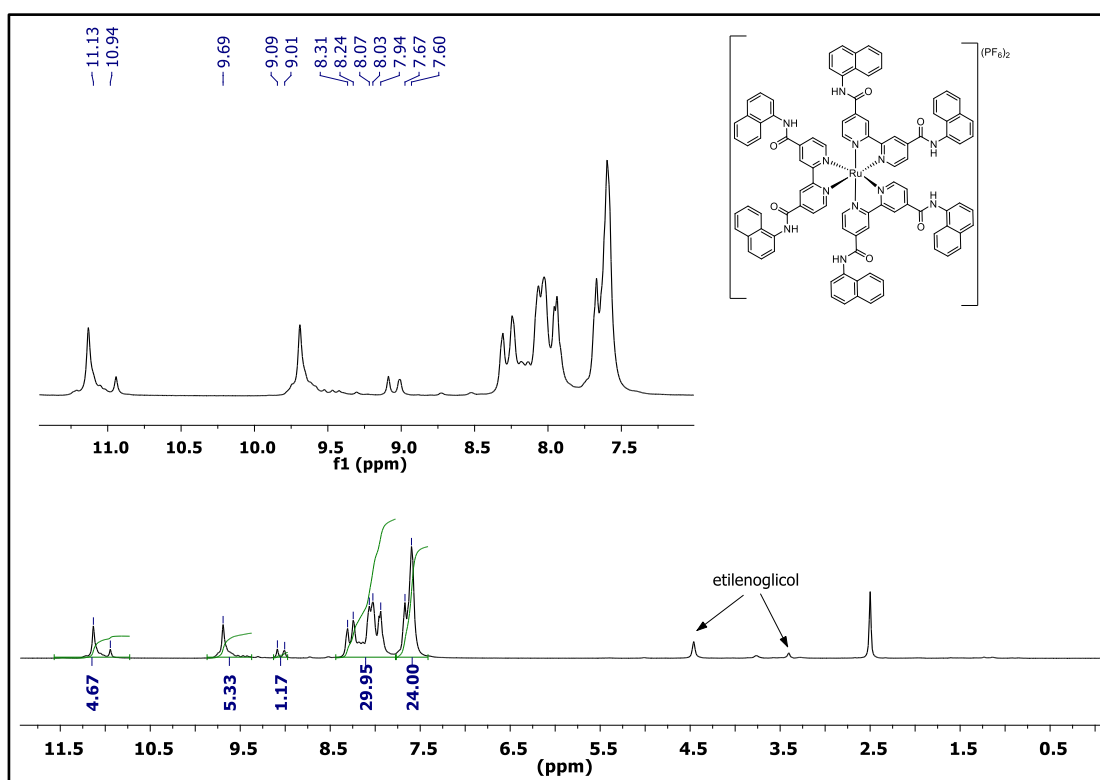


Figura 4.15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo tris-amidonaftilbipy **14**.

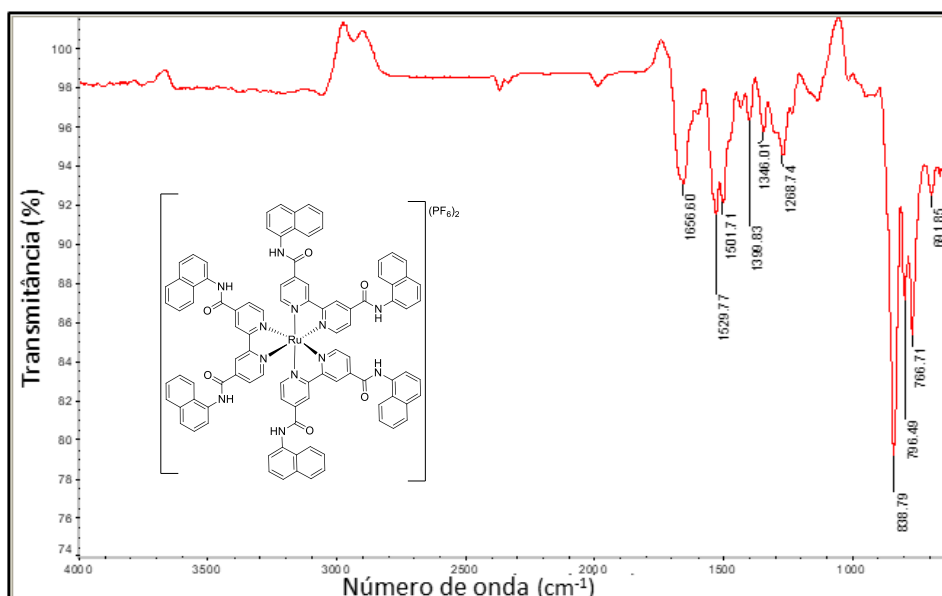
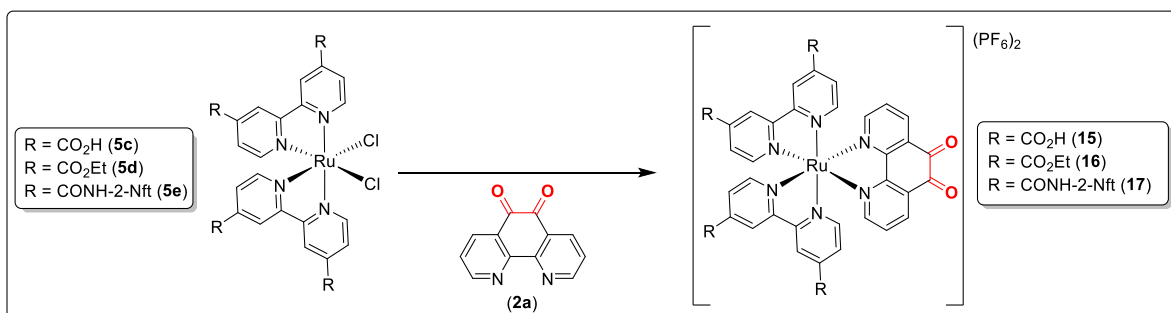


Figura 4.16. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo tris-amidonaftilbipy **14**.

4.3. Preparação e caracterização de novos complexos mono-fenantro linodiona-bis-bipiridinicos-4,4'-disubstituidos [Ru(fendo)((**1c**)₂ ou (**1d**)₂ ou (**1e**)₂](PF₆)₂ (**15,16, 17**)

Com o intuito de obter os complexos de Ru(II) com ligantes de alta conjugação tetra-funcionalizados e os complexos bimetalicos pretendidos neste trabalho, foram preparados primeiramente os complexos intermediários [Ru(fendo)(**1c**)₂ ou (**1d**)₂ ou (**1e**)₂] (**15, 16 e 17**) (**Esquema 4.7**) que possuem o Ru(II) coordenado com os ligantes 4,4'-disubstituidos bipiridinicos e também quelado com a 1,10-fenantrolino-5,6-diona (ou fendo, **2a**), que foi por sua vez preparada, a partir da oxidação da fenantrolina conforme metodologia clássica da literatura.¹¹⁷

Os três derivados carbóxi-, carboetóxi- e naftilamido-substituidos **15, 16 e 17** foram obtidos, respectivamente, a partir dos precursores **5c, 5d e 5e**. Estes três complexos foram obtidos, respectivamente, em 86, 89 e 76% de rendimento. Os complexos **15 e 16** foram estruturalmente identificados e caracterizados comparativamente com os da literatura¹²⁰⁻¹²³ e o complexo bis-amidofnaftil **17** é inédito.



Esquema 4.7. Preparação dos complexos [Ru(fend)(**1c**)₂(**1d**)₂ou(**1e**)₂](PF₆)₂ (**15, 16 e 17**).

O complexo inédito $[\text{Ru}(\text{fend})(\mathbf{1e})_2](\text{PF}_6)_2$ (**17**) foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ^1H (**Figura 4.17**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), no qual o espectro apresentou os sinais esperados: em δ 7,46-7,50 (m, 8H); em δ 7,84-8,46 (m, 33H); em δ 8,84-8,99 (m, 21H); em δ 9,34-9,61 (m, 3H) e em δ 10,95-11,11 (m, 2H). Conforme explicitado anteriormente, os hidrogênios do grupo NH das amidas substituídas, apresentam deslocamento químico variável e trocam com o deutério do solvente, desta forma não foram observados todos os sinais característicos no espectro. O complexo **17** também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.18**; Tabela 6-A2, Apêndice 2), e foram observadas as bandas características: deformação axial de C=O das cetonas cíclicas em 1725 cm^{-1} ; deformação axial C=O de amidas N-substituídas em 1670 cm^{-1} ; vibração de C=C de núcleos aromáticos em 1585 e 1502 cm^{-1} ; deformação angular de N-H de amidas secundárias em 1546 cm^{-1} ; deformação axial C=N do anel em 1470 cm^{-1} ; deformações axial e angular de C-N aromático em 1260 cm^{-1} ; banda relativa ao contraíon PF_6^- em 839 cm^{-1} ; deformação angular de 4H aromáticos adjacentes em 756 cm^{-1} e deformação angular do anel piridínico em 718 cm^{-1} .

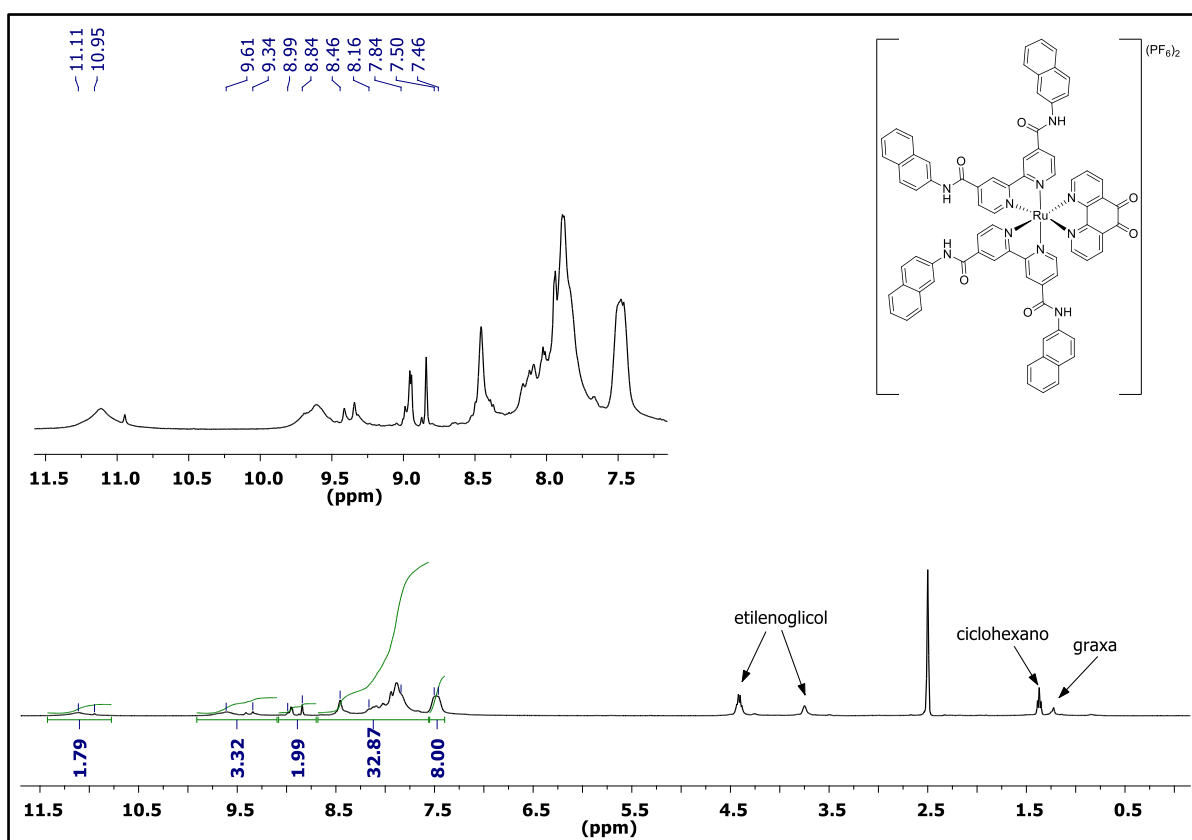


Figura 4.17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo **17**.

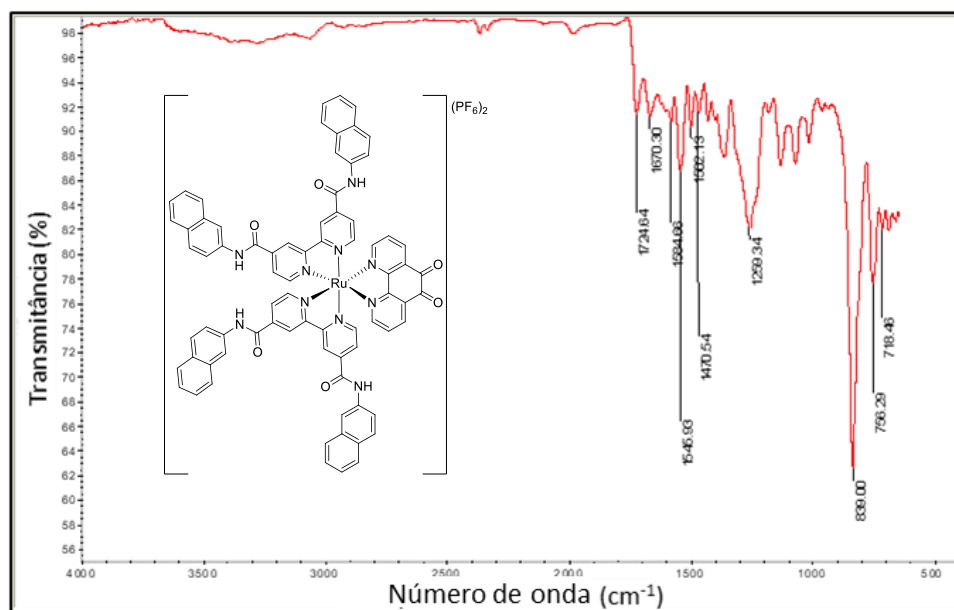
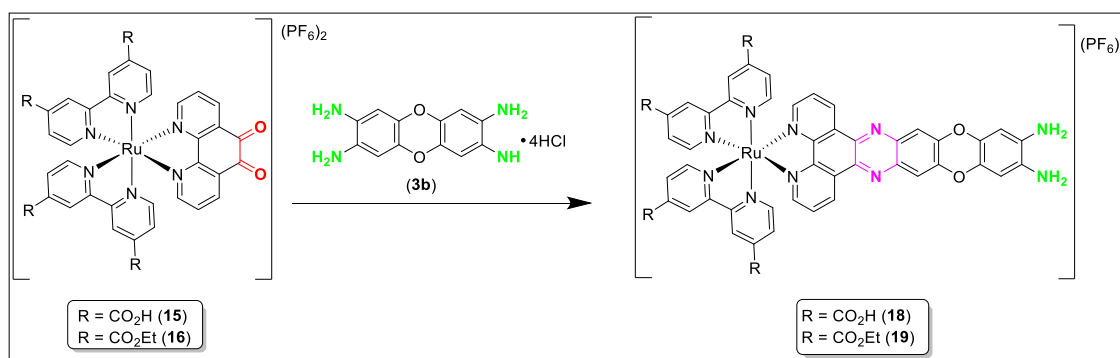


Figura 4.18. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo **17**.

Como já citado, com o objetivo de iniciar a preparação de complexos de Ru(II) conjugados e bimetalicos, nos quais os dois metais estão separados por um ligante que permite a deslocalização de elétrons no sistema, foram preparados os complexos precursores quelados pelos átomos de nitrogênio bipyridínicos. Então foi possível preparar os derivados de alta conjugação **18** e **19**, a partir da reação entre os complexos precursores bipyridino-fenantrolino-substituídos **15** e **16** e a tetraamina (fenox) **3b** em acetonitrila/H₂O (3:1) (**Esquema 4.8**). O produto fenozaxínico [Ru(**1c**)₂(fenox)](PF₆)₂ (**18**) foi obtido com rendimento de 65% e mostrou-se como um sólido vermelho escuro; o produto [Ru(**1d**)₂(fenox)](PF₆)₂ (**19**) foi obtido em 70%, também é um sólido vermelho.



Esquema 4.8. Obtenção dos complexos [Ru(**1c**)₂ ou (**1d**)₂(fenox)](PF₆)₂ (**18** e **19**).

Por meio da espectroscopia de RMN de ¹H (**Figura 4.19**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), confirmou-se a obtenção do complexo dicarbóxi-bipy [Ru(**1d**)₂(fenox)](PF₆)₂ (**18**), pois o espectro apresentou os sinais característicos esperados e com a integração condizente com a estrutura proposta: em δ 7,72-8,25 (m, 14H); em δ 8,79-8,95 (m, 4H) e em δ 9,18-9,22 (m, 4H). Os sinais dos hidrogênios dos grupos NH₂ das aminas aparecem em uma faixa ampla do espectro e são normalmente fracos e largos, deste modo não foram identificados os sinais dos hidrogênios amínicos. O espectro na região do infravermelho (**Figura 4.20**; Tabela 6-A2,

Apêndice 2) também indica a formação do produto **18**: não observou-se a banda de deformação C=O de cetona em 1718 cm^{-1} do complexo precursor quelado com a fenantrolinodiona; o espectro apresenta a banda em 3194 cm^{-1} de deformação axial de N-H relativa a NH_2 em aminas primárias aromáticas; além da banda de deformações axial assimétrica e simétrica C-O do íon carboxilato, em 1603 e 1366 cm^{-1} ; deformação angular simétrica fora do plano de N-H em 1541 cm^{-1} ; deformação axial de C=N de anel aromático em 1470 cm^{-1} ; deformação axial de C-N de aminas aromáticas primárias em 1271 cm^{-1} ; a banda relativa ao contraíon PF_6^- em 844 cm^{-1} e deformação angular já observada em 782 e 698 cm^{-1} , característica dos anéis piridínicos.

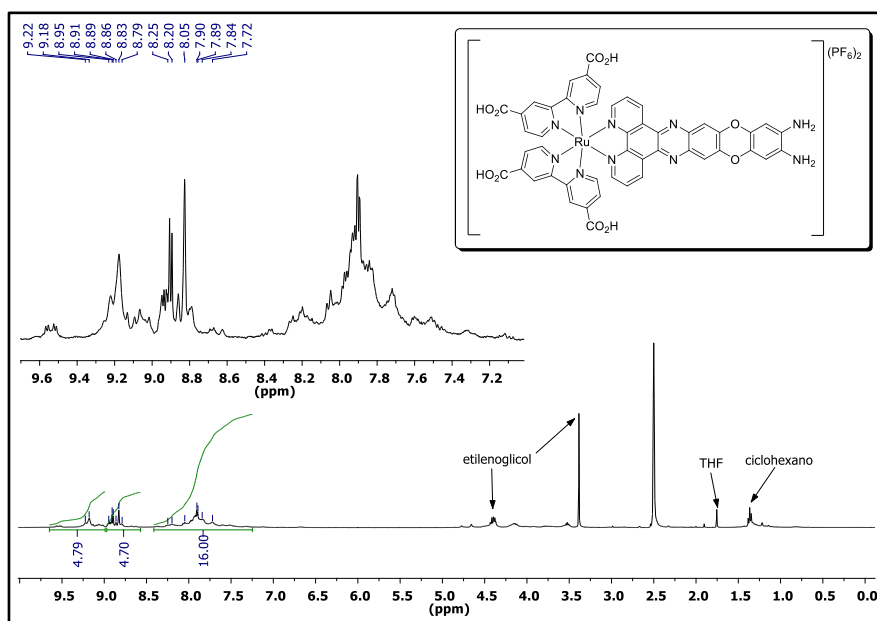


Figura 4.19. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo de Ru(II) fenoxazínico **18**.

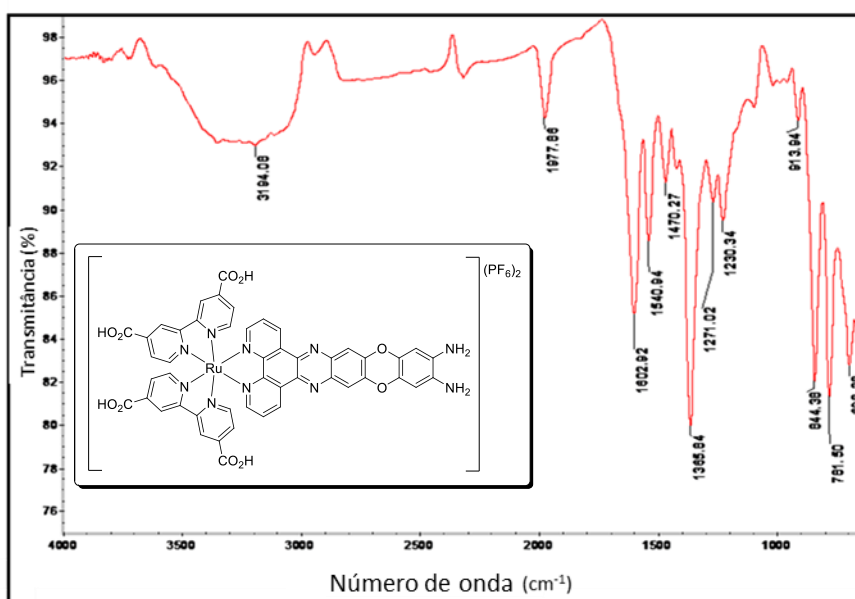


Figura 4.20. Espectro no infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) fenoxazínico **18**.

O complexo fenoxazínico [Ru(**1d**)₂(fenox)](PF₆)₂ (**19**) também foi caracterizado pela análise do espectro de RMN de ¹H (**Figura 4.21**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), que apresentou os sinais característicos de éster carboxílico em δ 1,29-1,36 (m, CH₃, 12H) além dos sinais aromáticos esperados em δ 4,37-4,52 (m, CH₂, 8H); em δ 7,31-8,32 (m, 16H) e em δ 8,80-9,33 (m, 6H) do grupo fenazínico. Assim, pode-se concluir com estes valores de deslocamento químico e os valores da integração relativa para cada átomo de hidrogênio não-equivalente que foi obtida a estrutura proposta para o complexo **19**. O complexo também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.22**; Tabela 6-A2, Apêndice 2) que apresenta as bandas características: em 3398 cm⁻¹, deformação axial de N-H relativa ao NH₂ associado em amins primárias aromáticas; em 1549 cm⁻¹, deformação angular simétrica no plano de NH₂; em 2974 cm⁻¹, também foi observada banda de vibração de C-H alifático (CH₂ e CH₃); em 1722 cm⁻¹, deformação axial de C=O de éster em 1612 e de deformação angular de C-H de ésteres em 1469 cm⁻¹; estiramento de C=C e C=N aromático; em 1260, 1122 e 1015 cm⁻¹, deformação axial de C-O de ésteres e éteres aromáticos; em 1313 cm⁻¹, deformação axial da ligação C-N de amins aromáticas primárias; a banda relativa ao contração PF₆⁻ em 834 cm⁻¹ e em 763 cm⁻¹, a deformação angular do anel piridínico.

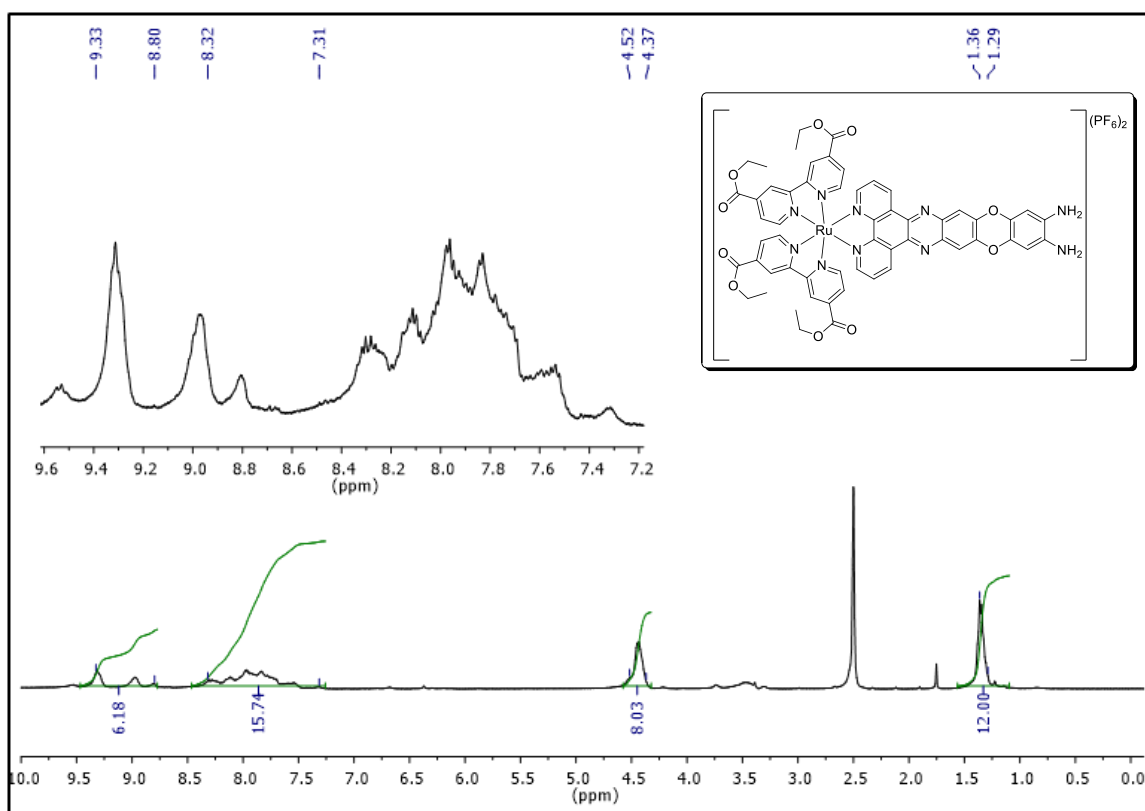


Figura 4.21. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, (CD₃)₂SO) do complexo fenoxazínico **19**.

A partir dos precursores inéditos fenoxazínicos **18** e **19** foram sintetizados os derivados dioxafenazínicos [Ru(**1c**)₂(fenazín)](PF₆)₂ e [Ru(**1d**)₂(fenazín)](PF₆)₂, respectivamente **20** e **21**. A reação de condensação ocorreu, entre os grupos *orto*-diamino (desprotonados com NaHCO₃ em CH₃CN) de **18** e de **19** com o grupo *alfa,beta*-dicetona da

fenantrolinodiona **2a**, em etanol. Os produtos, sólidos vermelhos escuros, foram obtidos com rendimento de 87% para o complexo **20** e 74% para o complexo **21** (Esquema 4.9).

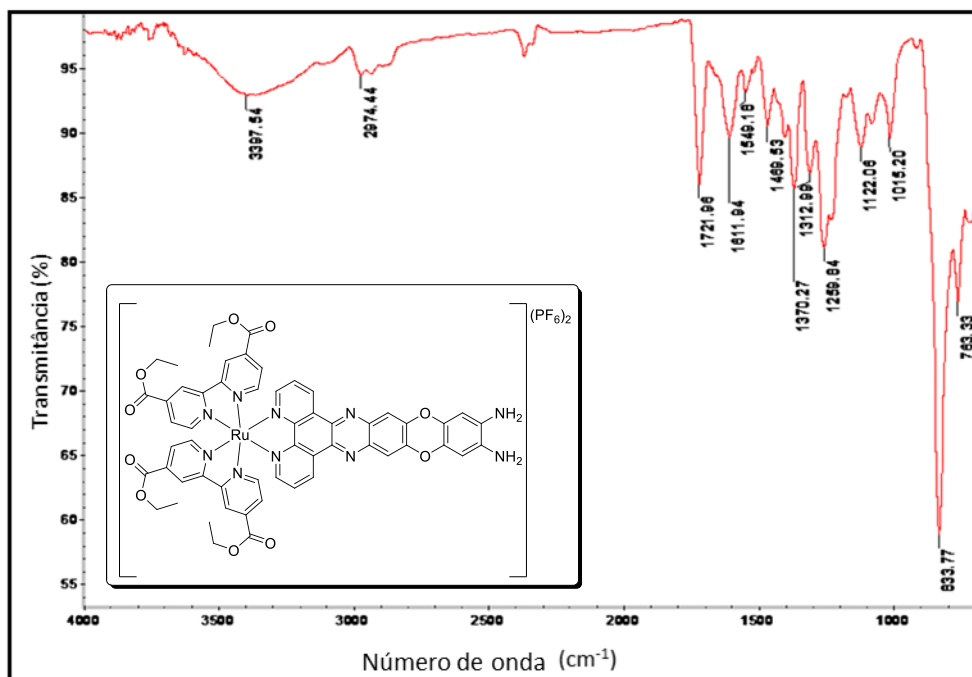
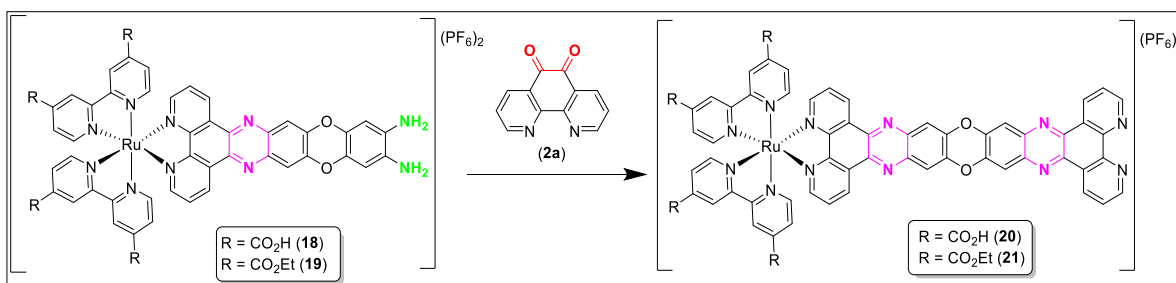


Figura 4.22. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo fenoxazínico **19**.



Esquema 4.9. Representação da reação de condensação com **2a** para obter $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2\text{ou}(\mathbf{1d})_2(\text{fenazina})](\text{PF}_6)_2$ (**20** e **21**).

Similarmente aos derivados precusores fenoxazínicos **18** e **19**, os complexos **20** e **21** foram analisados por espectroscopias de RMN de ^1H e na região do infravermelho, respectivamente (Tabelas 3-A2 e 6-A2, Apêndice 2). Os espectros na região do infravermelho de **20** e de **21**, confirmam a obtenção do produto condensado por causa da ausência das bandas relativas aos grupos NH_2 , presentes no espectro na região do infravermelho dos complexos precusores **18** e **19**, além das bandas características dos grupos carboetoxílicos (1722 e 1231 cm^{-1}) e carboxílicos (1605 cm^{-1}) e outras tais como: estiramento P-F do contraíon PF_6^- em 840 cm^{-1} ; deformação axial de $\text{C}=\text{C}$ de anel aromático em 1611 cm^{-1} e deformação angular do anel piridínico em 733 cm^{-1} . Os espectros de RMN de ^1H também confirmam a obtenção dos derivados condensados **20** (Figura 18-A4, Apêndice 4; Tabela 3-A2, Apêndice 2) e **21**, pois além da observação dos sinais com valores dos deslocamentos químicos e de integração

relativa característicos dos grupos éster-carboxílicos para **21** (Figura 4.23) (δ 1,22-1,49 (m, 12H), δ 3,48-4,00 (m, 4H) e 4,40-4,66 (m, 4H)), notam-se também para o derivado **20**, os sinais aromáticos em δ 7,44-9,27 (m, 28H).

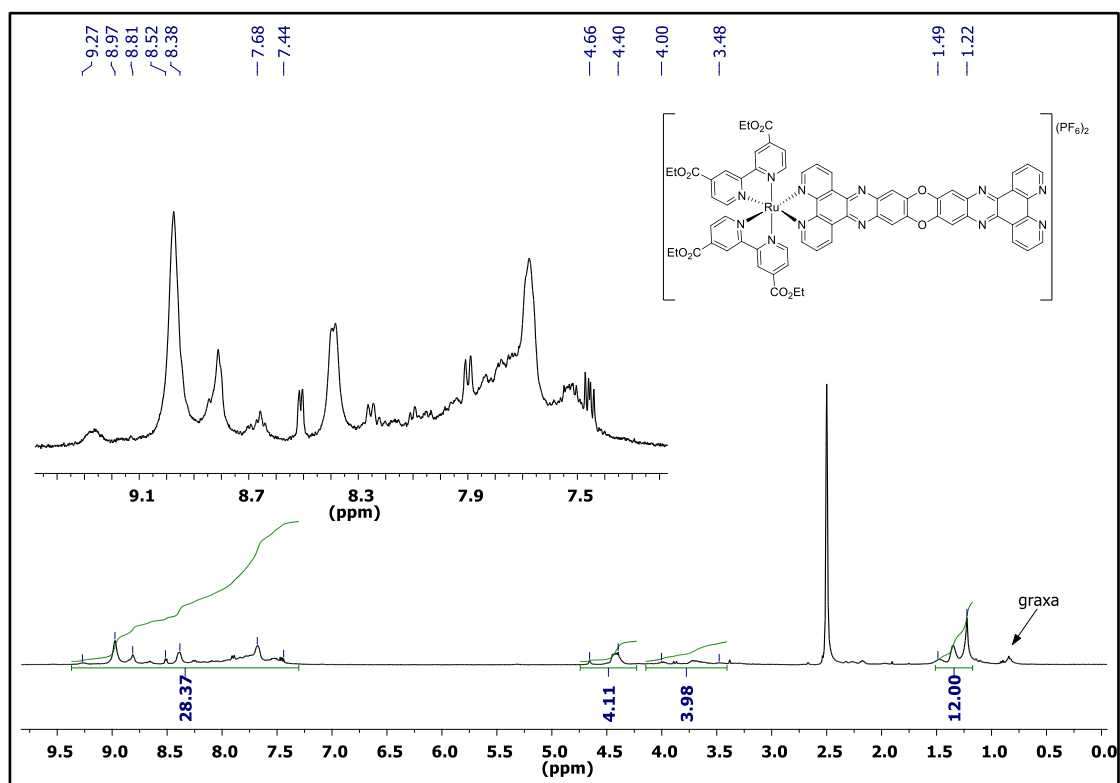


Figura 4.23. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo dioxafenazínico **21**.

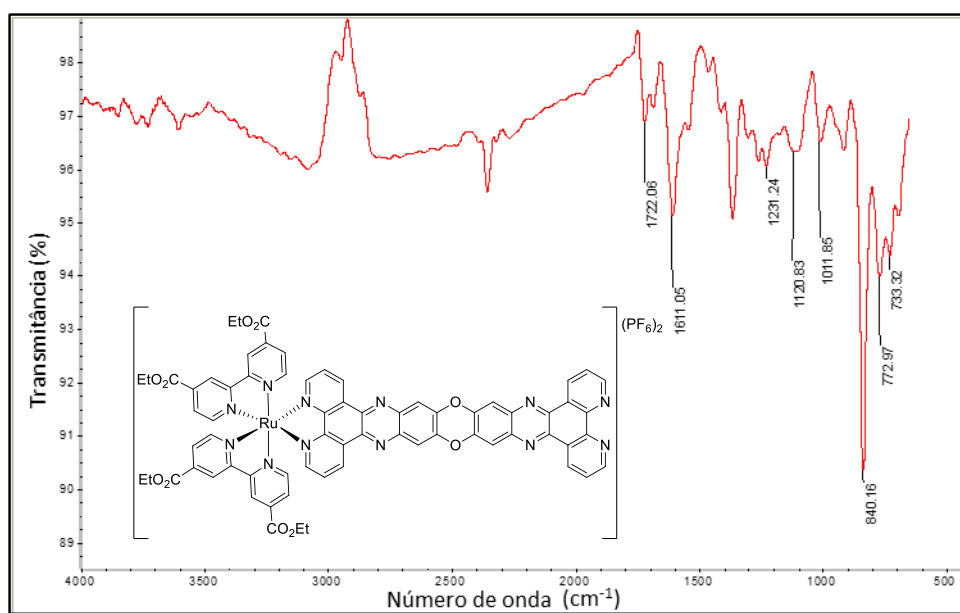
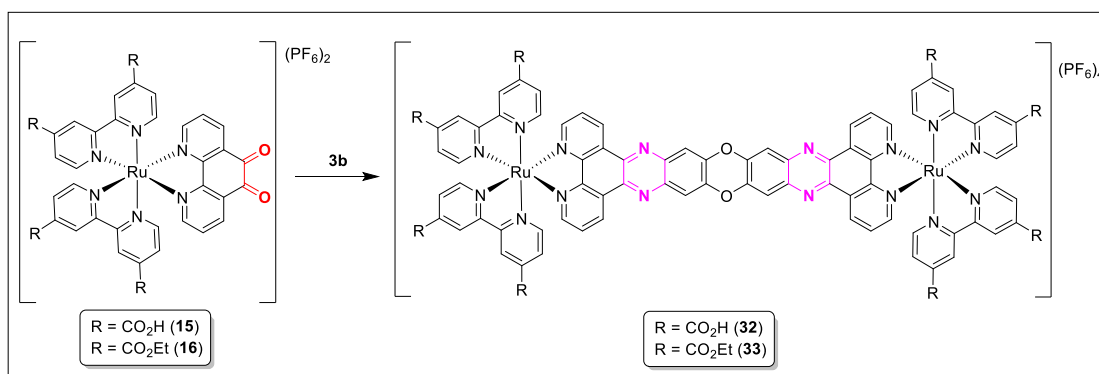


Figura 4.24. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo **21**.

4.4. Síntese e caracterização de complexos bimetálicos de Ru(II) inéditos

4.4.1. Síntese e caracterização de complexos homobimetálicos de Ru(II)

Os complexos homobimetálicos $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2\text{ou}(\mathbf{1d})_2(\mu\text{-fenoz,4})(\mathbf{1c})_2\text{Ru}]$ (**32** e **33**), puderam ser sintetizados por meio da reação de condensação entre a 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina **3b** com os complexos precursores **15** e **16**, respectivamente. Após purificação, o complexo **32** foi obtido como sólido vermelho escuro, com rendimento de 75% e o produto **33** apresentou rendimento de 82% (**Esquema 4.10**).



Esquema 4.10. Síntese dos complexos $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2(\mu\text{-fenazina})(\mathbf{1c})_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_4$ (**32**) e $[\text{Ru}(\mathbf{1d})_2(\mu\text{-fenazina})(\mathbf{1d})_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_4$ (**33**).

O complexo bimetálico Ru(II)-Ru(II) derivado de bipy-éster $[\text{Ru}(\mathbf{1d})_2(\mu\text{-fenazina})(\mathbf{1d})_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_4$ (**33**) foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ^1H (**Figura 4.25**), que apresentou os sinais esperados para os grupos carboxílicos e aromáticos: em δ 1,20-1,51 (m, CH_3 , 24H); δ 4,33-4,53 (m, CH_2 , 16H); δ 7,54-8,60 (m, 30H); δ 9,12-9,32 (m, 9H) e δ 9,73-9,80 (m, 1H). O complexo **33** também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.26**; Tabela 6-A2, Apêndice 2) e apresentou as bandas características dos grupos funcionais presentes (carboxílo, fenólico e bipyridinas), bem como: ausência das bandas relativas ao grupo NH_2 ; banda em 1718 cm^{-1} de deformação axial $\text{C}=\text{O}$ de éster; deformação axial e angular da ligação $\text{C}-\text{O}$ de ésteres aromáticos em 1264 , 1230 , e 1123 cm^{-1} ; banda relativa a contração PF_6^- em 837 cm^{-1} e deformação fora do plano de $\text{C}-\text{H}$ aromáticos em 716 e 768 cm^{-1} . A caracterização do complexo **33**, também foi efetuada por meio da análise do espectro de massas de alta resolução (**Figura 22-A4**, Apêndice 4), esperando-se a obtenção da fórmula molecular correspondente a $\text{C}_{100}\text{H}_{80}\text{N}_{16}\text{O}_{18}\text{P}_4\text{F}_{24}\text{Ru}_2$ com alto valor m/z 2575,7831. Assim, analisando-se o espectro de massas do produto obtido **33**, nota-se que os valores da massa dos íons detectados são da ordem de um terço, ou seja, seriam fragmentos tri-catiônicos $[\text{M}]^{3+}$. Então, o complexo bimetálico formado **33** de fórmula $\text{C}_{100}\text{H}_{80}\text{N}_{16}\text{O}_{18}\text{P}_4\text{F}_{24}\text{Ru}_2$ que geraria íon molecular $[\text{M}]^+$ de m/z 2575,7831 produz um íon fragmento tri-catiônico $[\text{M}-3(\text{PF}_6)]^{3+}$ m/z 713,6302, valor condizente com o obtido no espectro, m/z 713,3453.

A análise do complexo **32** por espectroscopia de RMN de ^1H (**Figura 20-A4**) e por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 21-A4**, Apêndice 4; Tabela 6-A2, Apêndice 2) sugere a obtenção do produto esperado.

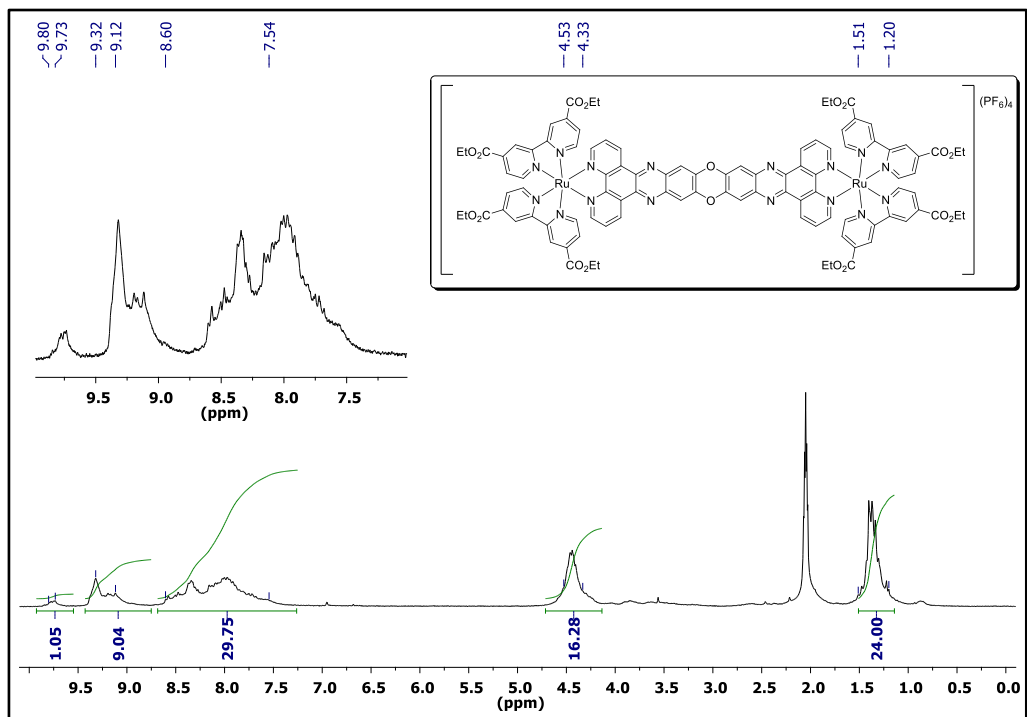


Figura 4.25. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) do complexo **33**.

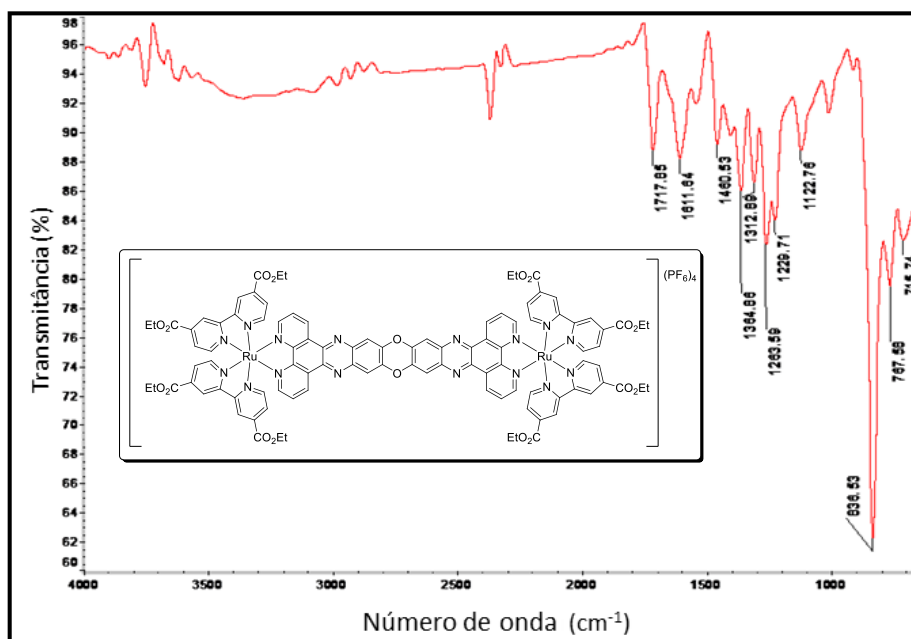
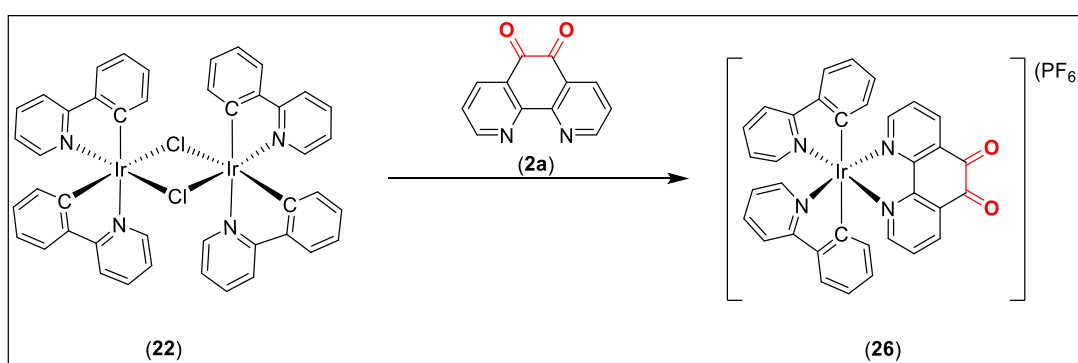


Figura 4.26. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo bimetálico (**33**).

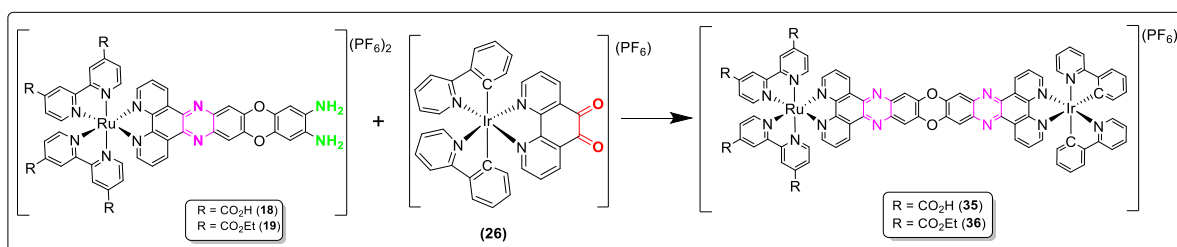
4.4.2. Síntese e caracterização de complexos heterobimetálicos Ru(II)-Ir(III) inéditos

Visando-se a obtenção de complexos heterobimetálicos Ru(II)-Ir(III) análogos aos complexos homobimetálicos anteriormente citados, primeiramente preparou-se o complexo precursor di- μ -cloro-tetrakis[k^2 (C2,N)-2-fenilpiridina]-diirídio(III) (**22**)¹²⁴ a partir da reação de $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com 2-fenilpiridina; em seguida, o composto **22**, foi submetido à reação, em 2-etoxietanol, com 1,10-fenantrolino-5,6-diona (**2a**), obtendo-se o derivado $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2a})](\text{PF}_6)$ (**26**, ppy= 2-fenilpiridina) (Esquema 4.11).¹²⁷⁻¹²⁹



Esquema 4.11. Preparação do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2a})](\text{PF}_6)$ (**26**)

Com o intermediário $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2a})](\text{PF}_6)$ (**26**) pode-se então sintetizar os complexos heterobimetálicos $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2(\mu\text{-fenazin})(\text{ppy})_2\text{Ir}](\text{PF}_6)_3$ (**35**) e $[\text{Ru}(\mathbf{1d})_2(\mu\text{-fenazin})(\text{ppy})_2\text{Ir}](\text{PF}_6)_3$ (**36**), através da reação com os complexos precursores fenoxazínicos **18** ou **19**, respectivamente. Obtiveram-se sólidos vermelhos escuros, com rendimentos de 64% para o derivado **35** e 71% para **36** (Esquema 4.12).



Esquema 4.12. Síntese dos complexos $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2(\mu\text{-fenazin})(\text{ppy})_2\text{Ir}](\text{PF}_6)_3$ (**35**) e $[\text{Ru}(\mathbf{1d})_2(\mu\text{-fenazin})(\text{ppy})_2\text{Ir}](\text{PF}_6)_3$ (**36**).

O complexo heterobimetálico [Ru(**1c**)₂(μ-fenazin)(ppy)₂Ir](PF₆)₃ (**35**) foi analisado por espectroscopia de RMN de ¹H (**Figura 4.27**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), e apresentou os sinais esperados para a estrutura proposta: δ 6,11-6,19 (m, 4H); δ 6,83-7,16 (m, 13H); δ 7,65-7,66 (m, 3H); δ 7,82-7,94 (m, 15H); δ 7,99-8,00 (m, 2H); δ 8,19-8,22 (m, 5H) e δ 8,61-8,63 (m, 2H). Conforme relatado, os hidrogênios do grupo COOH podem formar ligações de hidrogênio e trocas com o deutério, o que pode fazer o sinal se alargar e mostrar uma intensidade muito pequena ou até mesmo desaparecer na linha de base, desta forma não foram observados no espectro. O complexo **35** foi analisado também por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.28**; Tabela 6-A2, Apêndice 2) e além da ausência das bandas relativas ao grupo NH₂, o espectro apresentou as bandas características dos grupos funcionais presentes: em 1733 cm⁻¹ - vibração de deformação axial C=O de ácido carboxílico; estiramento de C=N e C=C aromático, em 1652 e 1436 cm⁻¹; a banda relativa ao contração PF₆⁻ em 833 cm⁻¹ e deformação fora do plano de C-H de anel aromáticos em 742 cm⁻¹.

A análise do complexo [Ru(**1d**)₂(μ-fenazin)(ppy)₂Ir](PF₆)₃ (**36**) por espectroscopia de RMN de ¹H (**Figura 23-A4**, Apêndice 4; Tabela 3-A2, Apêndice 2) e na região do infravermelho (**Figura 24-A4**, Apêndice 4; Tabela 6-A4, Apêndice 2) também evidenciam a obtenção do produto esperado.

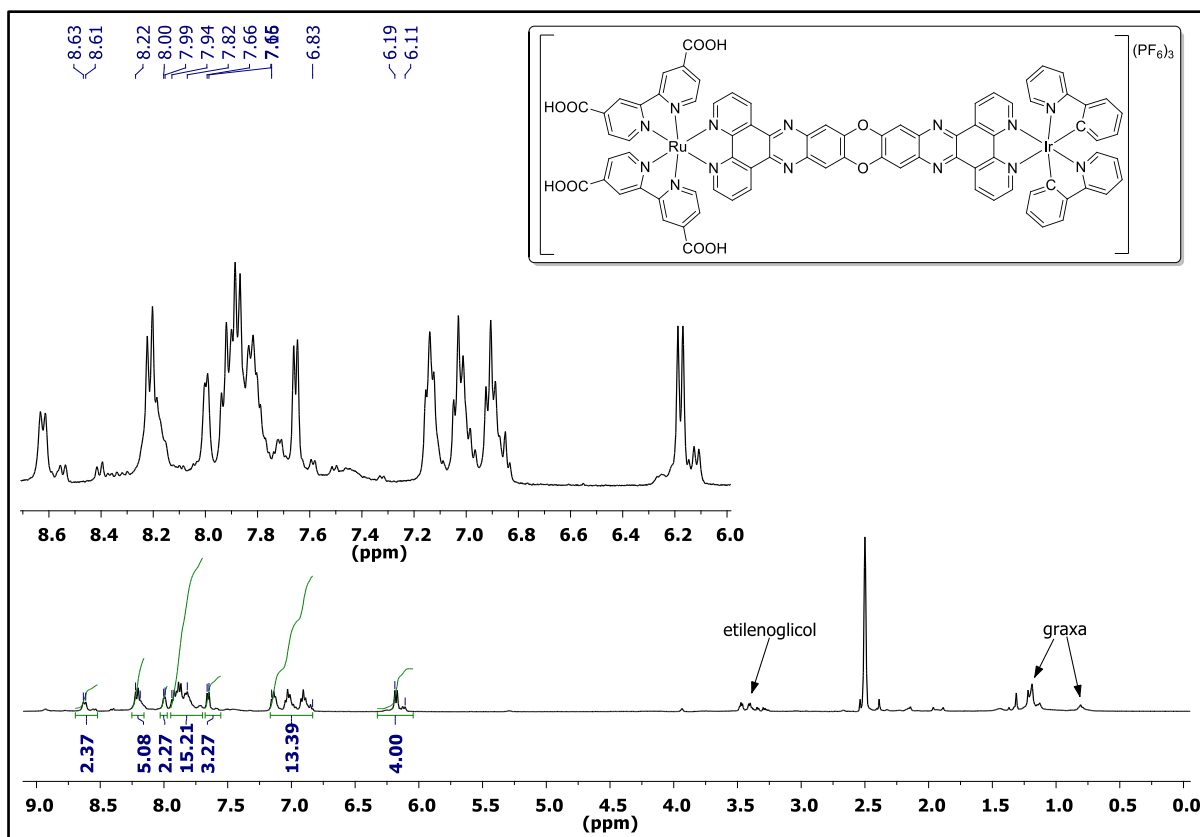


Figura 4.27. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO) do complexo Ru(II)-Ir(III) **35**.

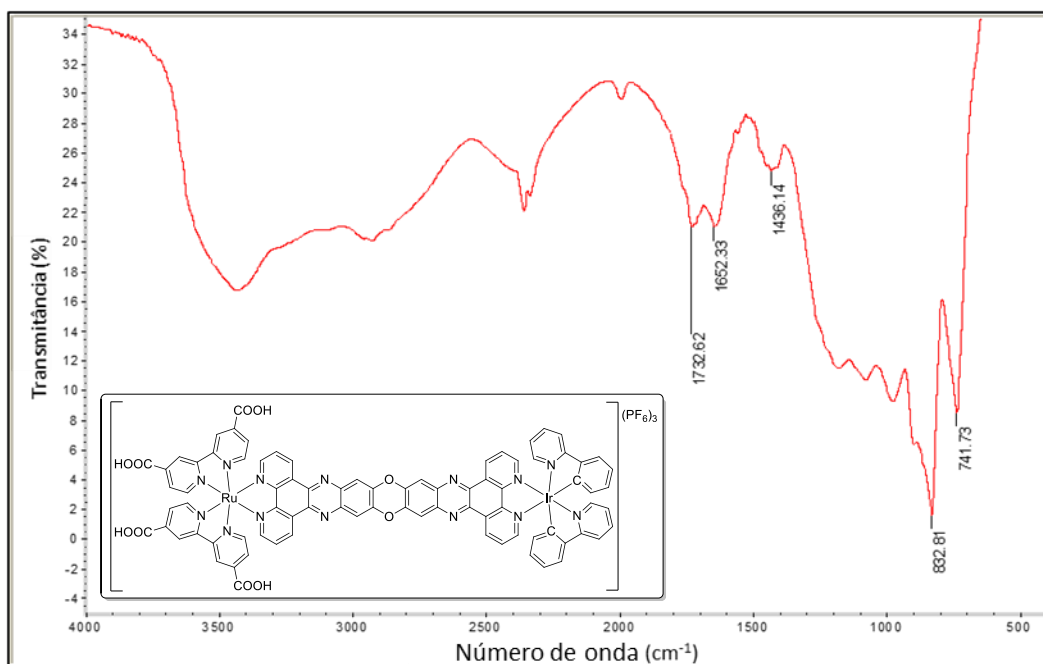
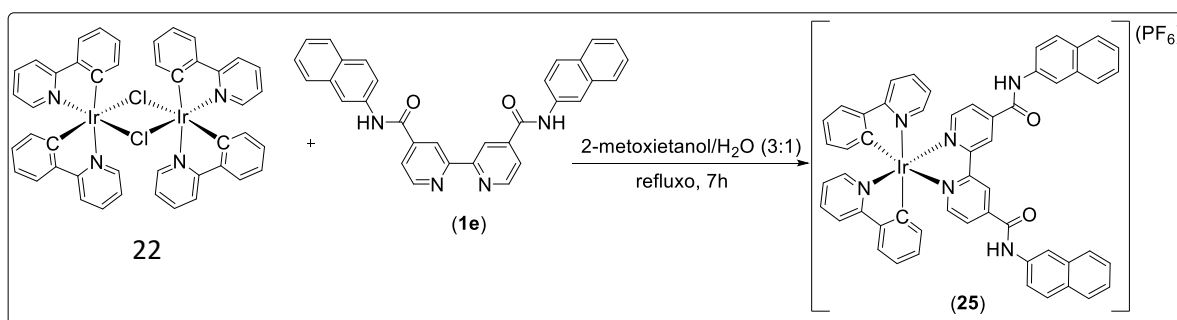


Figura 4.28. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo Ru(II)-Ir(III) **35**.

4.5. Preparação e caracterização de complexos carb(et)oxílico-bipiridínicos mistos de Ir(III) [Ir(bipy)₂(1c) ou (1d)](PF₆)₂ (**28** e **29**) e do complexo inédito [Ir(bipy)₂(1e)](PF₆)₂ com dicarboxiamida bipy (**30**)

As propriedades fotoeletroquímicas dos complexos de Ir(III) vêm sendo estudadas na tentativa de entender os processos de transferência de energia e de elétrons no estado excitado.^{144,145} Dessa forma uma série de precursores de Ir(III) foram sintetizados para serem utilizados na preparação de compostos inéditos de irídio, com ligantes derivados da 2,2'-bipiridina.¹⁵¹⁻¹⁵² A partir da reação entre o complexo precursor bis-bipy-phen [Ir(μ-Cl)(ppy)₂]**22** com os quelantes bidentados bipiridínicos dicarbóxi- e dicarboetóxi-substituídos **1c** e **1d** foram preparados e caracterizados os complexos de Ir(III) mistos [Ir(bipy)₂(1c) ou (1d)](PF₆)₂ (**23** e **24**) já descritos na literatura.¹²⁴⁻¹²⁷ O complexo inédito de Ir(III) com a dicarboxiamida bipiridínica **1e** [Ir(bipy)₂(1e)](PF₆)₂ **25**, também foi produzido similarmente em uma mistura de 2-metoxietanol e água (3:1). O sólido vermelho alaranjado do complexo **25** foi obtido com 82% de rendimento (**Esquema 4.13**).



Esquema 4.13. Preparação do complexo inédito [Ir(ppy)₂(1e)](PF₆) (**25**).

O complexo **25** ($TF > 330\text{ }^{\circ}C$) foi caracterizado por espectroscopia de RMN 1H (**Figura 4.29**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), apresentando sinais característicos e valor da integração dos hidrogênios aromáticos em acordo com a estrutura proposta: δ 6,20-6,31 (m, 2H); δ 6,76-7,47 (m, 14H); δ 7,59-8,23 (m, 20H); δ 9,87 (s, 1H); δ 10,75 (s, 1H). A espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.30**; Tabela 6-A2, Apêndice 2) sugere a formação do complexo bis-amidonaftil **25**, sendo observadas as bandas em: 1668 cm^{-1} relativas a deformação axial de C=O de amidas N-substituídas; em 1533 cm^{-1} deformação angular de N-H de amidas secundárias; deformação axial de C=C e C=N do anel piridínico em 1613 e 1479 cm^{-1} ; além disso, aparecem bandas de deformação axial e angular de C-N de aromático em 1267 cm^{-1} ; em 841 cm^{-1} banda relativa ao contraíon PF_6^- , e deformação angular de C-H aromáticos em 758 cm^{-1} .

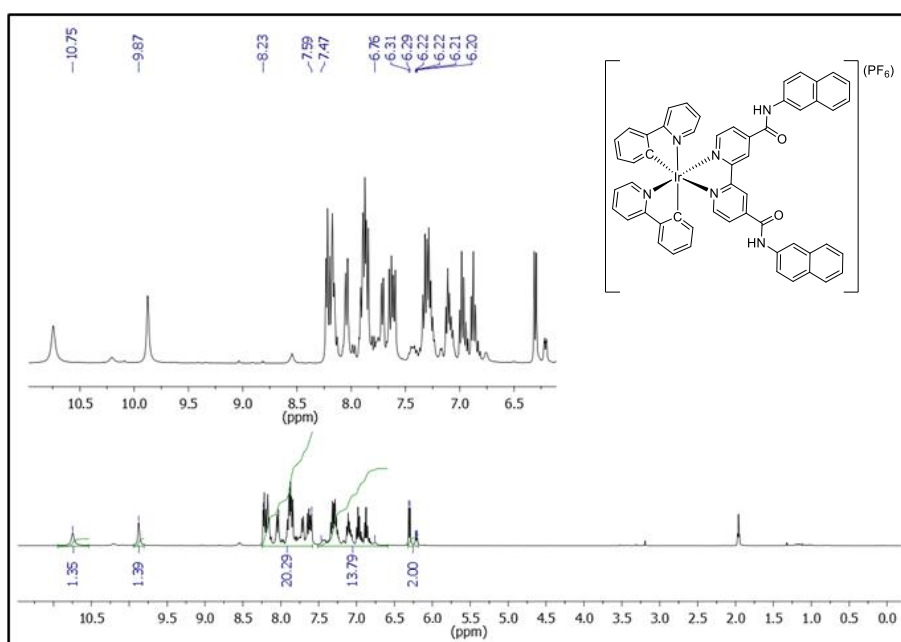


Figura 4.29. Espectro de RMN de 1H (400 MHz, C_3D_6O) do complexo de Ir(III) inédito **25**.

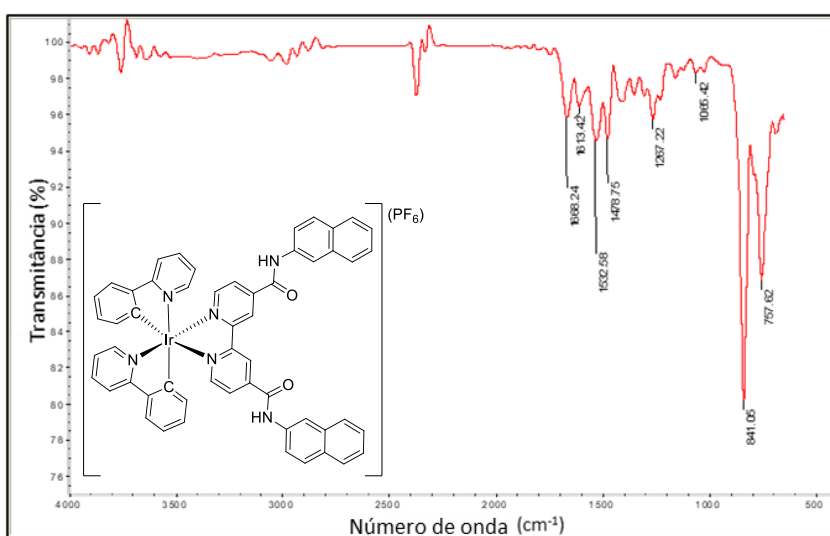
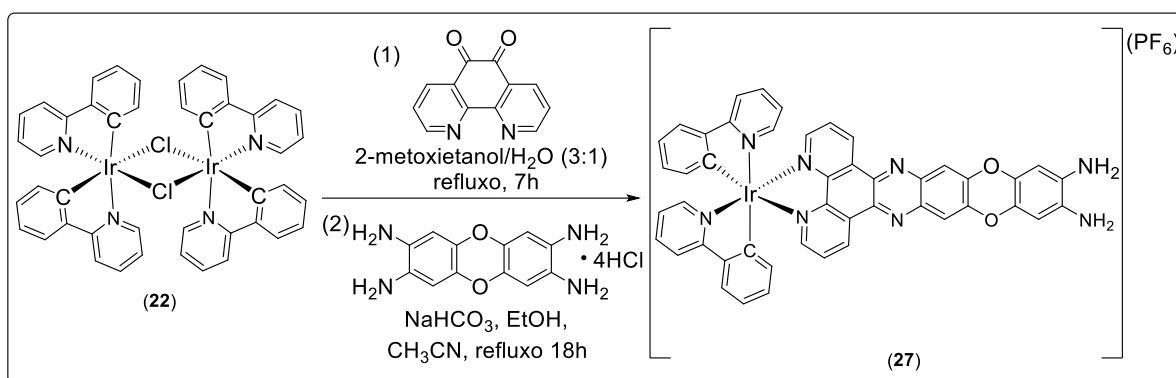


Figura 4.30. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) inédito **25**.

4.6 Síntese e caracterização de complexo de Ir(III) precursor para obtenção de complexo de Ir(III) e de complexo bimetalúco inédito Ir(III)-Ir(III) com formação de ligantes de alta conjugação

A partir do complexo intermediário **22**, também sintetizou-se o produto $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fenox})](\text{PF}_6)$ (**31**). Inicialmente, efetuou-se a reação entre o complexo **24** e a 1,10-fenantrolino-5,6-diona (**2a**) em 2-metoxietanol/ H_2O (3:1) para obtenção do derivado fenantrolínico **25** que foi preparado e caracterizado. O derivado **25** foi então adicionado à fenoxazina **3b** previamente tratada com NaHCO_3 em etanol. O produto, um sólido vermelho alaranjado, foi obtido com rendimento de 90% (**Esquema 4.14**).



Esquema 4.14. Obtenção do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fenox})](\text{PF}_6)$ (**27**).

O complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fenox})](\text{PF}_6)$ (**27**), ainda não descrito na literatura, foi caracterizado pela análise dos espectros de RMN de ^1H (**Figura 4.33**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), que apresentou os seguintes sinais e integração relativa dos hidrogênios não-equivalentes: em δ 6,15-6,28 (m, 2H) e em δ 6,85-8,25 (m, 24H) e assim estes dados condizem com a estrutura proposta para o complexo **27**.). Entretanto, os sinais dos hidrogênios dos grupos NH_2 das aminas aparecem em uma faixa ampla do espectro e são normalmente fracos e largos, portanto não foram identificados os sinais dos hidrogênios amínicos no espectro do complexo **27**. O complexo de Ir(III) também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.34**; Tabela 6-A2, Apêndice 2), que possui as bandas características esperadas em: 1606 e 1460 cm^{-1} , deformação axial de $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$; 1316 cm^{-1} , deformação axial de $\text{C}-\text{N}$ de aminas aromáticas primárias; 1272 cm^{-1} , deformação axial e angular de $\text{C}-\text{N}$ de aromáticos; 1229 cm^{-1} , deformação axial e angular de $\text{C}-\text{O}$ de éter aromático; banda relativa ao contraíon PF_6^- em 840 cm^{-1} ; 758 cm^{-1} , a deformação angular de 4H aromáticos adjacentes e em 733 cm^{-1} deformação angular do anel piridínico.

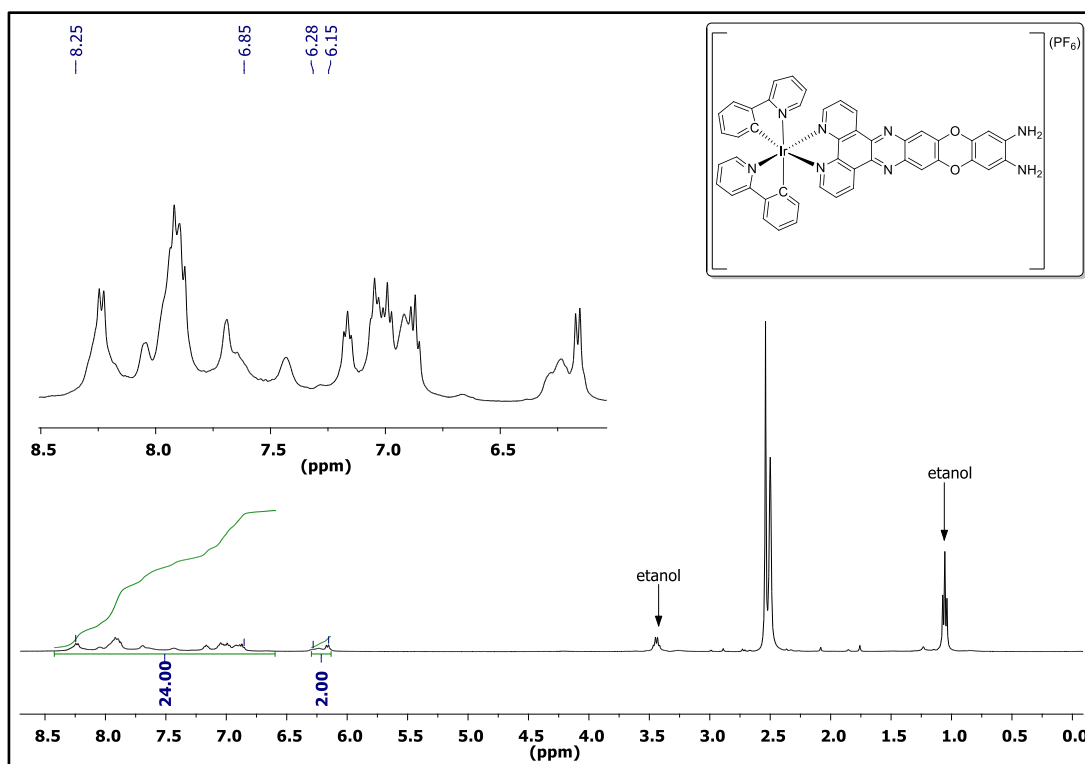


Figura 4.31. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo de Ir(III) **27**.

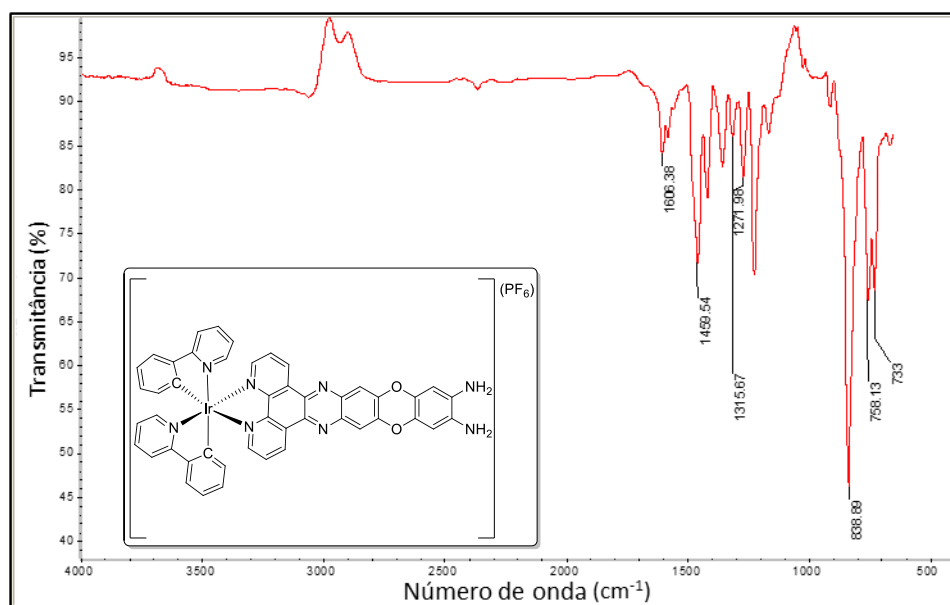
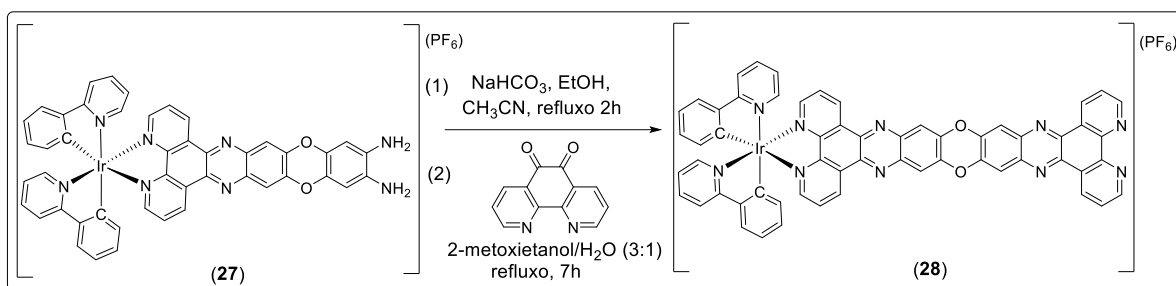


Figura 4.32. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) **27**.

A partir da substância precursora inédita **27**, o complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{fenazin}, \mathbf{4})](\text{PF}_6)$ (**28**) foi sintetizado. Adicionando lentamente a solução do composto **2a** em CH_3CN sobre o produto obtido da reação entre o complexo precursor **27** e NaHCO_3 em etanol; o complexo de Ir(III) de alta conjugação **28**, um sólido vermelho alaranjado, foi obtido com rendimento de 91% (Esquema 4.15).



Esquema 4.15. Síntese do complexo [Ir(ppy)₂(fenazina)](PF₆) (**28**).

A caracterização do complexo [Ir(ppy)₂(fenazina)](PF₆) (**28**) foi efetuada pela observação e análise do espectro de RMN de ¹H (**Figura 4.33**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), que apresentou os sinais: em δ 6,13-6,29 (m, 3H) e em δ 7,43-8,99 (m, 29H), também mostrando que a estrutura proposta para o complexo **28** está de acordo com a integração dos hidrogênios aromáticos. O espectro na região do infravermelho (**Figura 4.34**; Tabela 6-A2, Apêndice 2) do complexo de Ir(III) com ligante de alta conjugação **28** apresenta as bandas características esperadas em: 1605 e 1476 cm⁻¹ deformação axial de C=C e C=N; 1269 cm⁻¹, deformação axial e angular de C-N de aromáticos; 1031 e 1218 cm⁻¹, deformação axial e angular de C-O de éter aromático; banda relativa ao contraíon PF₆⁻ em 840 cm⁻¹; 758 cm⁻¹, deformação angular de C-H de aromáticos e em 732 cm⁻¹ deformação angular do anel piridínico. A ausência da banda associada à deformação axial de C-N de aminas aromáticas primárias, observada no espectro do complexo precursor **27**, é mais uma evidência da obtenção do produto **28**.

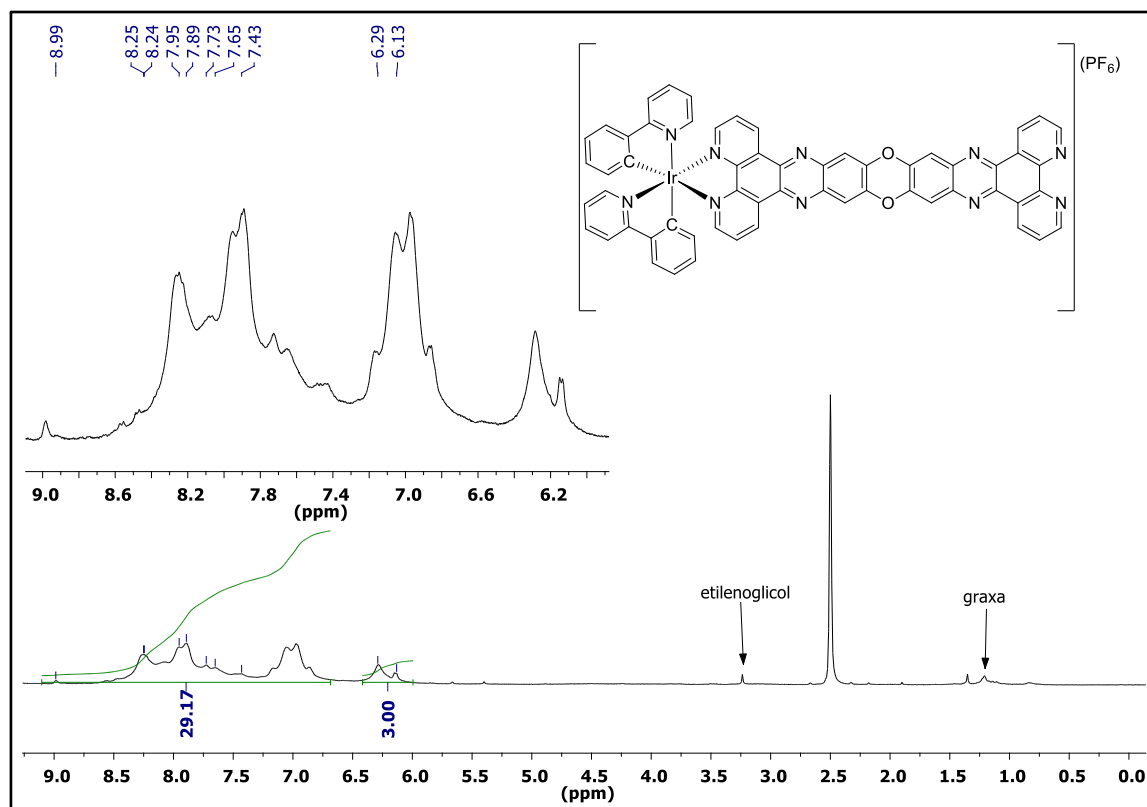


Figura 4.33. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, (CD₃)₂SO) do complexo de Ir(III) **28**.

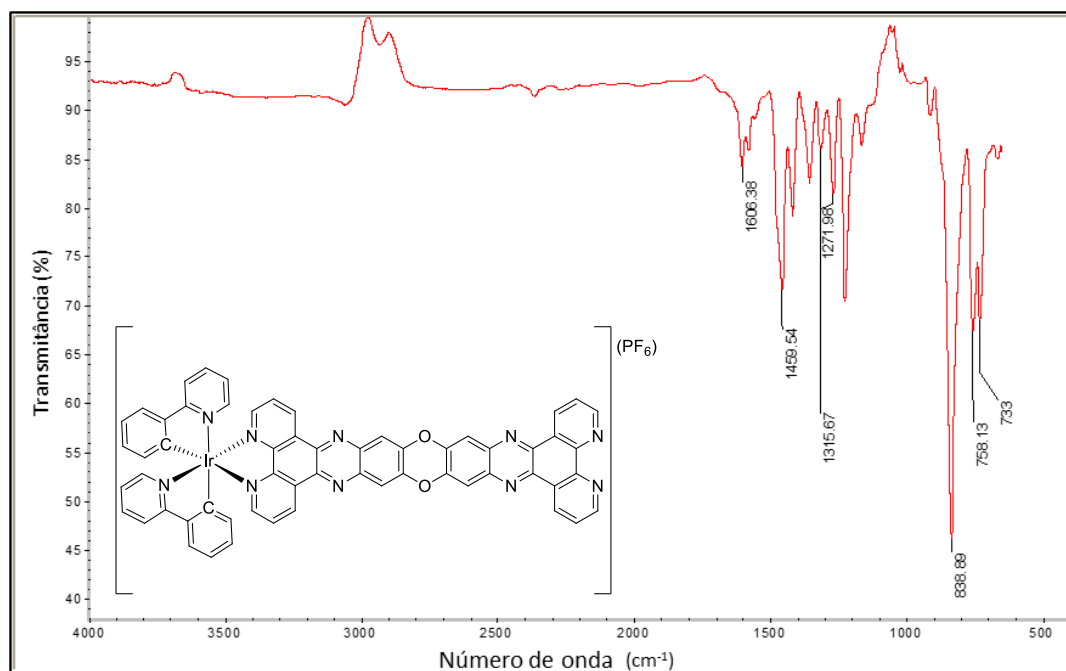
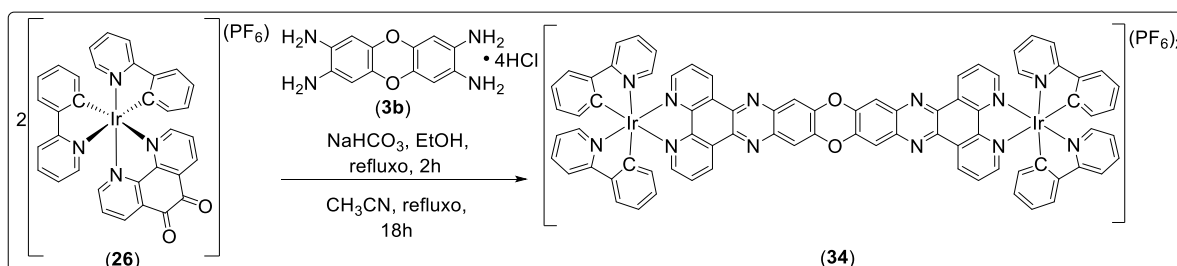


Figura 4.34. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) **28**.

A reação entre o complexo precursor **26** e a tetraamina fenoxazínica **3b** em acetonitrila/H₂O (3:1) (**Esquema 4.16**) forneceu o produto ainda não descrito na literatura [Ir(ppy)₂(μ-fenazin)(ppy)₂Ir](PF₆)₂ (**34**), um complexo bimetalúco Ir(III)-Ir(III), que foi obtido em rendimento de 84% como um sólido vermelho escuro



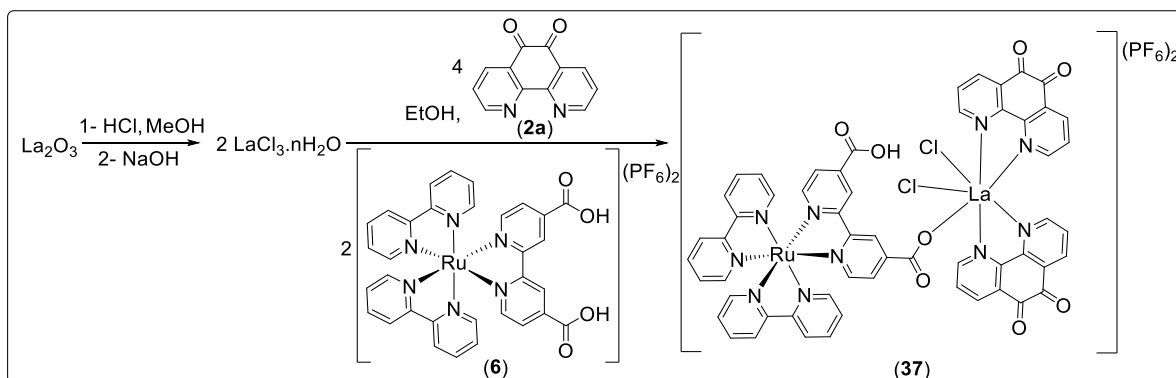
Esquema 4.16. Obtenção do complexo inédito [Ir(ppy)₂(μ-fenazin)(ppy)₂Ir](PF₆)₂ (**34**).

A caracterização do complexo [Ir(ppy)₂(μ-fenazin)(ppy)₂Ir](PF₆)₂ (**34**) foi efetuada por meio da análise do espectro de RMN de ¹H (**Figura 4.35**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), que apresentou os sinais característicos, e integração entre os H, concordantes com a estrutura proposta de **34**: em δ 6,28 (s, 4H); em δ 6,91-7,39 (m, 18H); em δ 7,72-8,21 (m, 22H); em δ 8,68 (s, 3H) e em δ 9,61 (s, 1H). A obtenção de **34** também foi confirmada com a análise do espectro na região do infravermelho (**Figura 4.36**; Tabela 6-A2, Apêndice 2), que apresenta as bandas em: 1581 e 1477 cm⁻¹ deformação axial de C=N e C=C do anel; 1268 e 1066 cm⁻¹, deformações axial e angular de C-O de éteres aromáticos; 832 cm⁻¹ a banda relativa ao contraíon PF₆⁻; 756 cm⁻¹ deformação angular de C-H adjacentes do anel piridínico, e a deformação angular de C-H aromáticos em 730 cm⁻¹.

4.7. Preparação e caracterização de complexos heterobimetálicos inéditos com metais de transição *d* e terras raras *4f*

4.7.1. Complexo $\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mu\text{-1c})(\text{fend})_2\text{Cl}_2\text{La}$ (**37**)

A síntese do complexo heterobimetálico **37**, foi realizada pela reação entre o complexo de rutênio $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mathbf{1c})](\text{PF}_6)_2$ (**9**), o cloreto de lantânio hidratado $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e a 1,10-fenantrolino-5,6-diona (**2a**) em álcool etílico. A evaporação lenta do solvente produziu um sólido vermelho, o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mu\text{-1c})(\text{fend})_2\text{Cl}_2\text{La}]$ (**37**), com rendimento de 67% (Esquema 4.17).

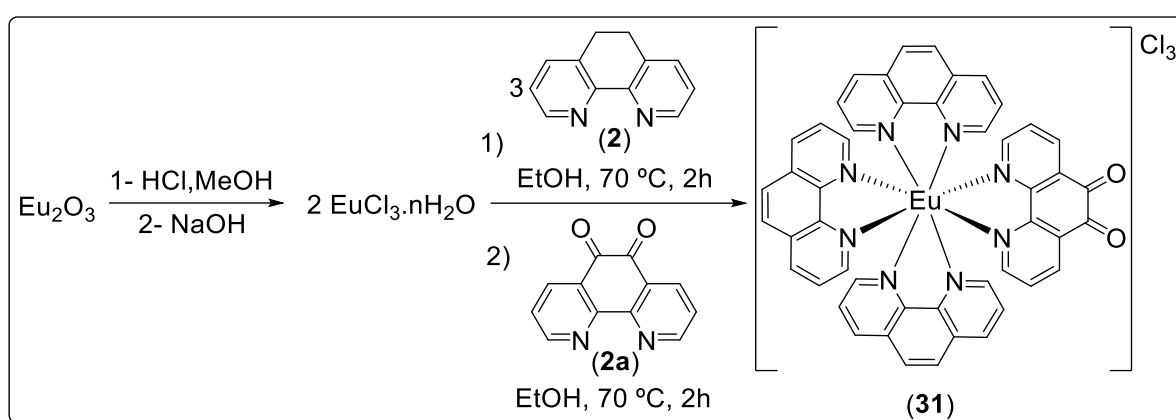


Esquema 4.17. Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mu\text{-1c})(\mathbf{2a})_2\text{Cl}_2\text{La}]$ (**37**).

O complexo heterobimetálico $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mu\text{-1c})(\mathbf{2a})_2\text{Cl}_2\text{La}]$ (**37**) foi submetido à caracterização por espectroscopia de RMN de ^1H (Figura 4.37; Tabela 3-A2, Apêndice 2), em que foi observado um padrão de desdobramento dos sinais muito diferente, tanto em relação ao complexo de rutênio de partida, $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\mathbf{1c})](\text{PF}_6)_2$ (**9**), quanto ao ligante isolado a 1,10-fenantrolino-5,6-diona (**2a**), confirmando que ambos estão complexados ao lantânio. No espectro foram observados os sinais correspondentes e com valor de integração, de acordo com a estrutura esperada para **37**, em: δ 7,55-8,37 (m, 27H); δ 8,47-8,87 (m, 6H) e δ 9,04-9,37 (m, 1H). Porém, não foi observado no espectro o sinal referente ao hidrogênio do grupo carboxílico, pois este pode formar ligações de hidrogênio e realizar trocas com o deutério, o que faz o sinal se alargar e mostrar uma intensidade muito pequena ou até mesmo desaparecer na linha de base. A obtenção do produto também foi evidenciada pela análise do espectro na região do infravermelho (Figura 4.38; Tabela 6-A2, Apêndice 2): a banda de deformação C=O de ácido carboxílico está deslocada de 1730 no complexo de Ru(II) **9** para 1699 cm^{-1} no produto **37**; também foi observada a banda de vibração de núcleos aromáticos C=C em 1573 cm^{-1} ; deformação axial de C=O de ácidos carboxílicos acoplada a deformação angular no plano da ligação O-H em 1424 e 1265 cm^{-1} ; bem como banda relativa ao contraíon PF_6^- em 837 cm^{-1} e deformação fora do plano de C-H de anel piridínico em 1423 , 1264 , 837 e 762 cm^{-1} . Comparando-se com o espectro da diona de partida **2a** (Figura 11-A3, Apêndice 3) observam-se realmente novas bandas especialmente as relacionadas aos anéis piridínicos. Deste modo podem ser consideradas a formação de um complexo 2:1 (Ru-La).

4.7.2. Complexo [Ru(1c)₂(μ-fenazin,4)(2)₃Eu](38) e [Eu(2)₃(2a)]Cl₃ (31)

Com a proposta da preparação de um outro complexo heterobimetálico [Ru(1c)₂(μ-4)(2)₃Eu] (38), precisou-se efetuar a preparação do complexo precursor de Eu(III) 31, que foi realizada pela reação entre o óxido de európio em etanol, com adição de solução alcoólica diluída de HCl, levando à formação do cloreto de európio hidratado EuCl₃.nH₂O. O cloreto de európio foi submetido primeiramente à reação com a fenantrolina 2 em álcool etílico e posteriormente com a 1,10-fenantrolino-5,6-diona (2a) também em álcool etílico. A evaporação lenta do solvente produziu um sólido verde, que foi lavado com metanol. O complexo [Eu(2)₃(2a)]Cl₃ (31), com rendimento de 94% (Esquema 4.18).



Esquema 4.18. Obtenção do complexo [Eu(fen)₃(fend)]Cl₃ (31).

A espectroscopia na região do infravermelho para o complexo precursor inédito 31, (Figura 4.39; Tabela 6-A2, Apêndice 2), sugere a obtenção do produto, pois aparecem bandas características em relação à estrutura proposta, como: deformação axial de C=O de cetonas, 1680 cm⁻¹; deformação axial de C=C e C=N do anel aromático, 1569 e 1460 cm⁻¹; deformações axiais e angulares de C-N aromático, 1247 cm⁻¹; deformações axiais e angulares de 2H aromáticos, 843 cm⁻¹ e relativas a 3H aromáticos em 812 e 723 cm⁻¹.

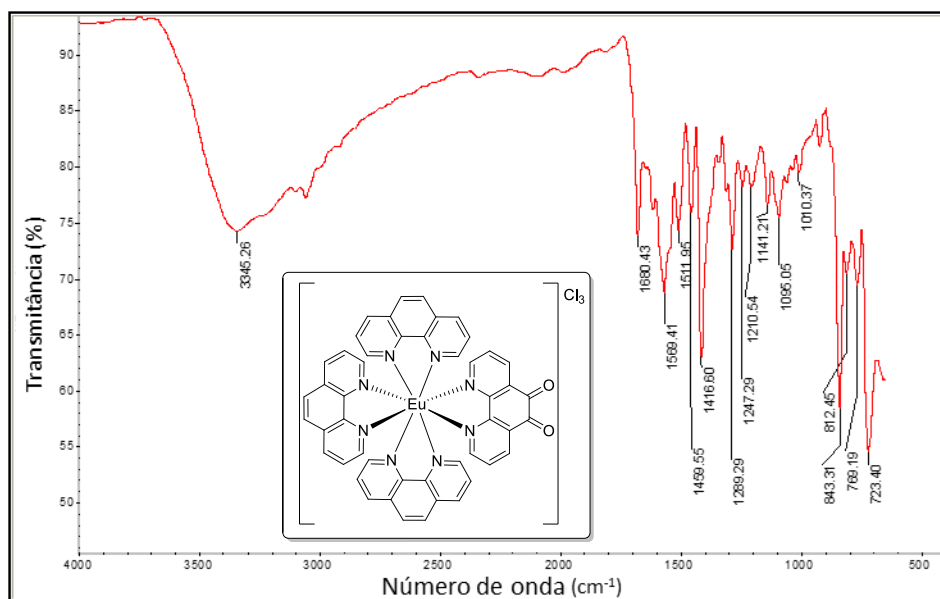
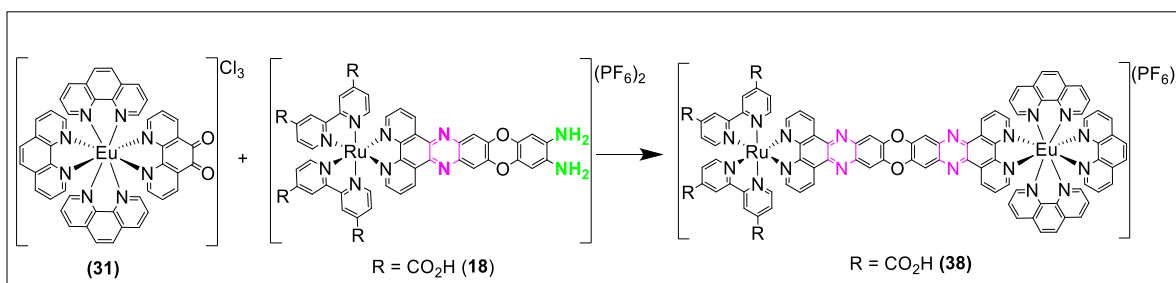


Figura 4.39. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Eu(III) **31**.

A síntese do complexo heterobimetálico **38**, foi realizada pela mistura da solução do complexo de európio [Eu(**2a**)₃(**2b**)]Cl₃ (**31**) em etanol, com solução resultante da reação do complexo [Ru(**1d**)₂(fenox)](PF₆)₂ (**18**), com NaHCO₃ em álcool etílico que após evaporação espontânea do solvente, forneceu o sólido vermelho alaranjado, que foi lavado com água. O produto [Ru(**1c**)₂(μ-fenazin)(**2a**)₃Eu] (**38**), foi obtido com rendimento de 88% (**Esquema 4.19**).



Esquema 4.19. Síntese do complexo [Ru(**1c**)₂(μ-fenazin)(**2a**)₃Eu] (**38**).

O espectro na região do infravermelho do complexo **18**, precursor (**Figura 4.20**), apresenta bandas características de aminas: 3194 cm⁻¹ deformação axial de N-H relativa ao NH₂; deformação angular simétrica fora do plano de N-H, 1541 cm⁻¹; deformação axial de C-N de aminas aromáticas primárias, 1271 cm⁻¹. Por outro lado, o espectro na região do infravermelho para o complexo [Ru(**1c**)₂(μ-fenazin,**4**)(**2a**)₃Eu] (**38**), (**Figura 4.40**; Tabela 6-A2, Apêndice 2), apresenta banda em: 1708 cm⁻¹ deformação axial de C=O de ácido carboxílico; 1581 cm⁻¹ estiramentos simétricos C=C de núcleos aromáticos; 1421 e 1304 cm⁻¹ relativas ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O de ácidos carboxílicos; 828 cm⁻¹ banda associada ao contraíon PF₆⁻.

Considerando os espectros dos precursores **18** e **31**, a não observância das bandas características das amins aromáticas e da cetona no espectro do composto **38**, evidencia a ocorrência da reação proposta, como também, a obtenção do produto [Ru(dcbpy)₂(μ-fenazin)(fen)₃Eu] (**38**). Outros dados que sugerem a formação do complexo heterobimetálico são os espectros de absorção (**Figura 4.41**) e emissão (**Figura 4.42**) obtidos em DMSO, para os complexos precursores **18** e **31**, e para o complexo **38**, que apresentam padrões fotofísicos distintos com máximos de absorção, $\lambda_{\max}(\text{abs})$, e máximos de emissão, $\lambda_{\max}(\text{em})$ em diferentes comprimentos de onda, conforme na **Tabela 4.6**.

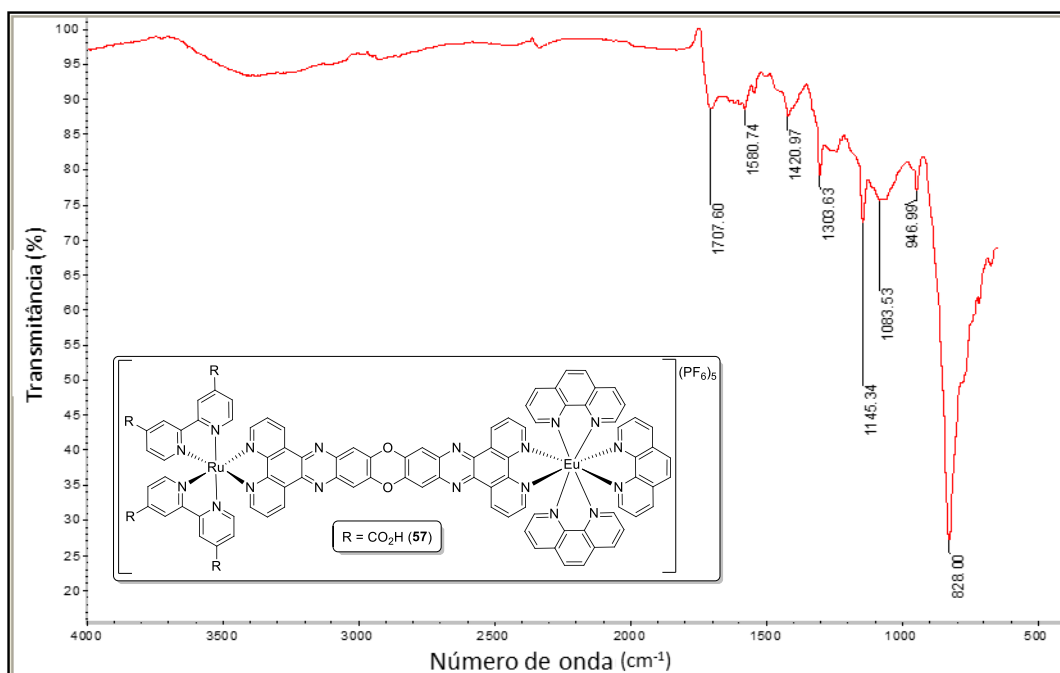


Figura 4.40. Espectro no infravermelho (ATR) do complexo heterobimetálico Ru-Eu **38**.

As propriedades fotofísicas distintas observadas nos espectros de absorção e emissão, discutidos a seguir, evidenciam a formação do complexo **38**.

Tabela 4.6. Valores de máximos de absorção e emissão e deslocamento de Stokes para os complexos **18**, **31** e **38**.

Substância ¹	$\lambda_{\max}(\text{absorção})$ (nm)	$\lambda_{\max}(\text{emissão})$ (nm)	Deslocamento de Stokes (nm)
18	456	629	173
31	265	-	-
38	472	653	184

¹Soluções em DMSO

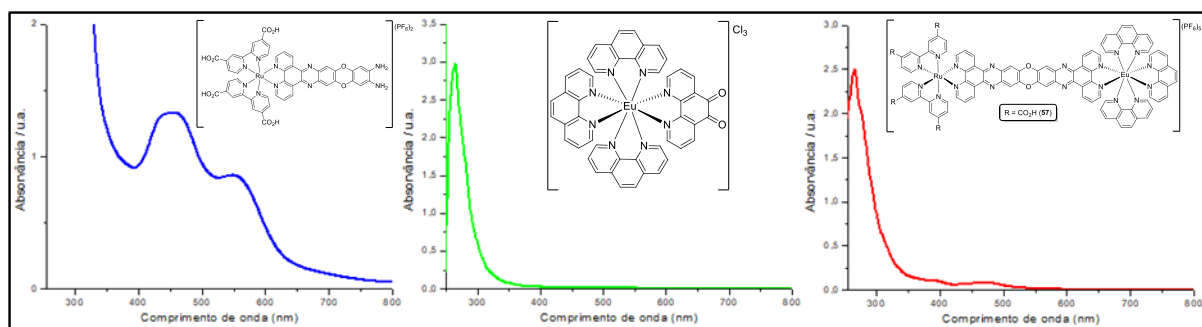


Figura 4.41. Espectros de absorção dos complexos **18**, **31** e **38**, em DMSO.

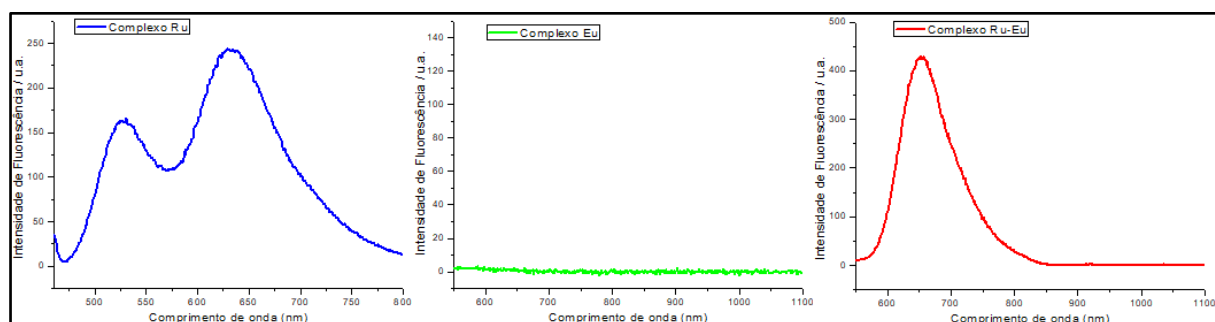
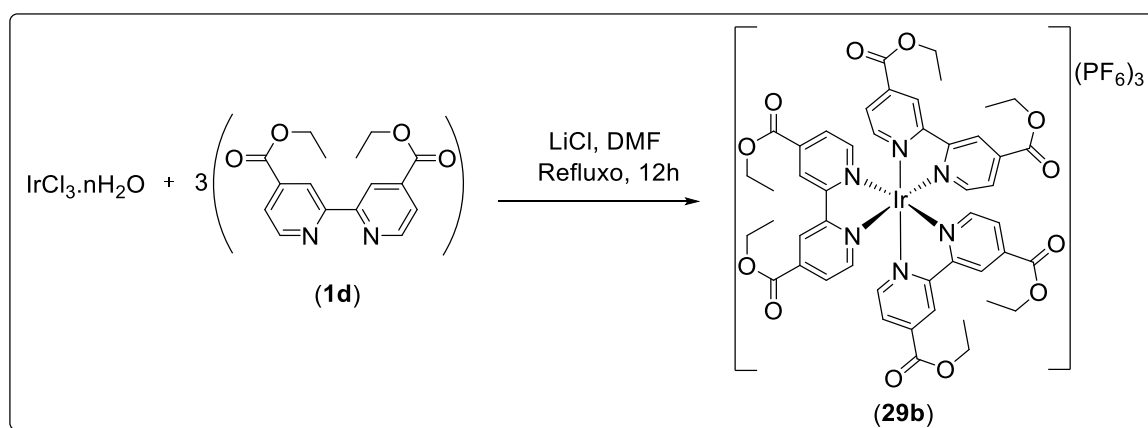


Figura 4.42. Espectros de emissão dos complexos **18**, **31** e **38**, em DMSO.

4.8. Síntese e caracterização de complexos inéditos inesperados

O complexo $[\text{Ir}(\mathbf{1d})_3](\text{PF}_6)_3$ (**29b**), foi sintetizado pela reação da dicarboetóxi-bipiridina **1d** com $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, na presença de cloreto de lítio em dimetilformamida. O produto, um sólido vermelho alaranjado, foi obtido com rendimento de 40% (**Esquema 4.20**).



Esquema 4.20. Síntese do complexo $[\text{Ir}(\mathbf{1d})_3](\text{PF}_6)_3$ (**29b**).

A caracterização do complexo $[\text{Ir}(\mathbf{1d})_3](\text{PF}_6)_3$ (**29b**) foi realizada através da análise do espectro de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e DEPT. A análise do espectro de RMN de ^1H (**Figura 4.43**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), apresentou os sinais esperados com os valores de integração relativa plausíveis com a estrutura proposta: em δ 1,43 (t, CH_3 , com $J = 7,12$ Hz, 18H); em δ

4,44 (q, CH₂, com $J = 7,16$ e $7,12$ Hz, 12H); em δ 7,90 (dd, com $J = 1,42$ e $4,92$ Hz, 6H) e em δ 8,85-8,93 (m, 12H). O espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 4.44**) forneceu os sinais esperados, em δ 14,44 relativo ao carbono metílico, em δ 62,36 o carbono do grupo CH₂, e seis sinais relativos aos carbonos aromáticos e ao carbono carboxílico em δ 120,76, 123,63, 139,60, 150,52, 156,77 e 165,46, respectivamente. O sub-espectro DEPT (**Figura 4.45**) apresentou os sinais esperados para os carbonos alifáticos CH₃, CH₂ em δ 14,44 e 62,35, respectivamente, e os três carbonos CH aromáticos em δ 120,73, 123,61 e 150,52. O complexo **29b** também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.46**; Tabela 6-A2, Apêndice 2) em que foram observados as bandas características dos grupos funcionais presentes: banda de vibração de deformação axial de C-H alifático (CH₂ e CH₃), 2983 cm⁻¹; vibração de deformação axial de C=O de éster, 1727 cm⁻¹; estiramentos assimétricos C=N e C=C aromáticos, 1645 e 1557 cm⁻¹, respectivamente; estiramento C-O de éster aromático, 1292 e 1138 cm⁻¹; estiramento de C-N aromático, 1254 cm⁻¹, bem como a banda característica do contraíon PF₆⁻, 863 cm⁻¹ e a banda de estiramento C-H de aromáticos em 762 cm⁻¹.

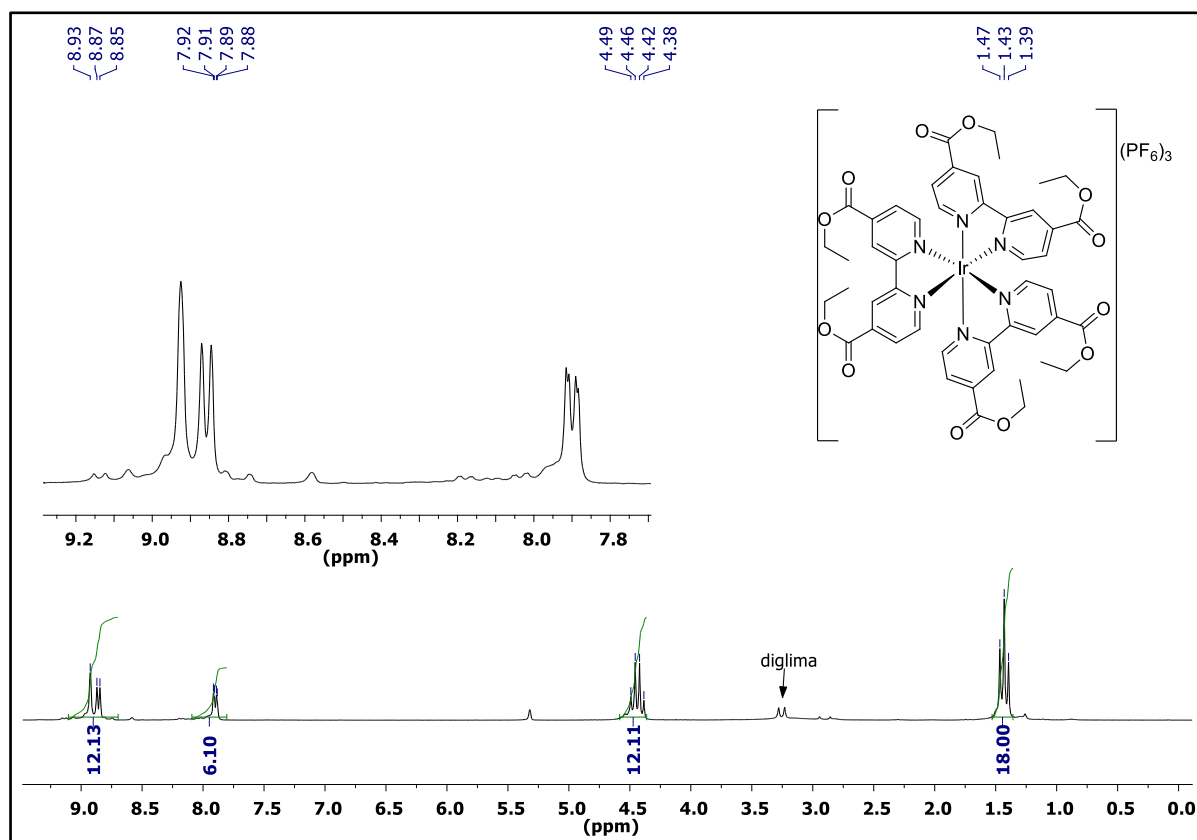


Figura 4.43. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ir(III) **29b**.

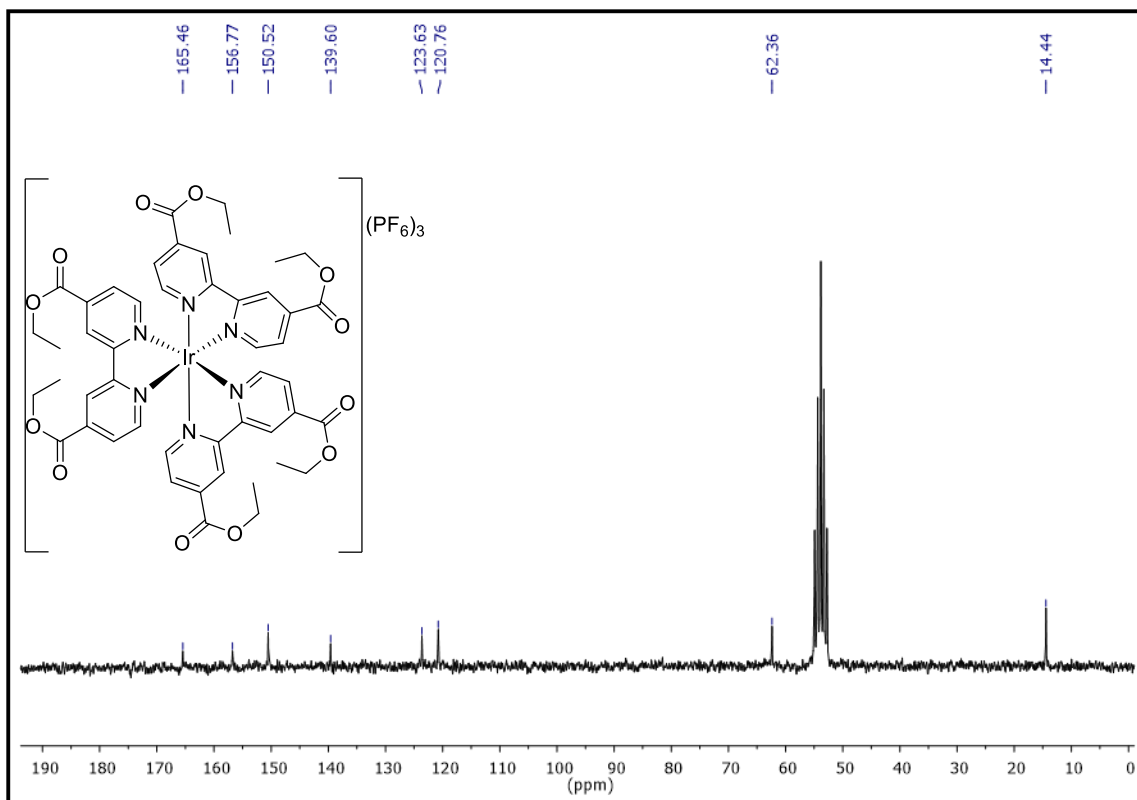


Figura 4.44. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ir(III) **29b**.

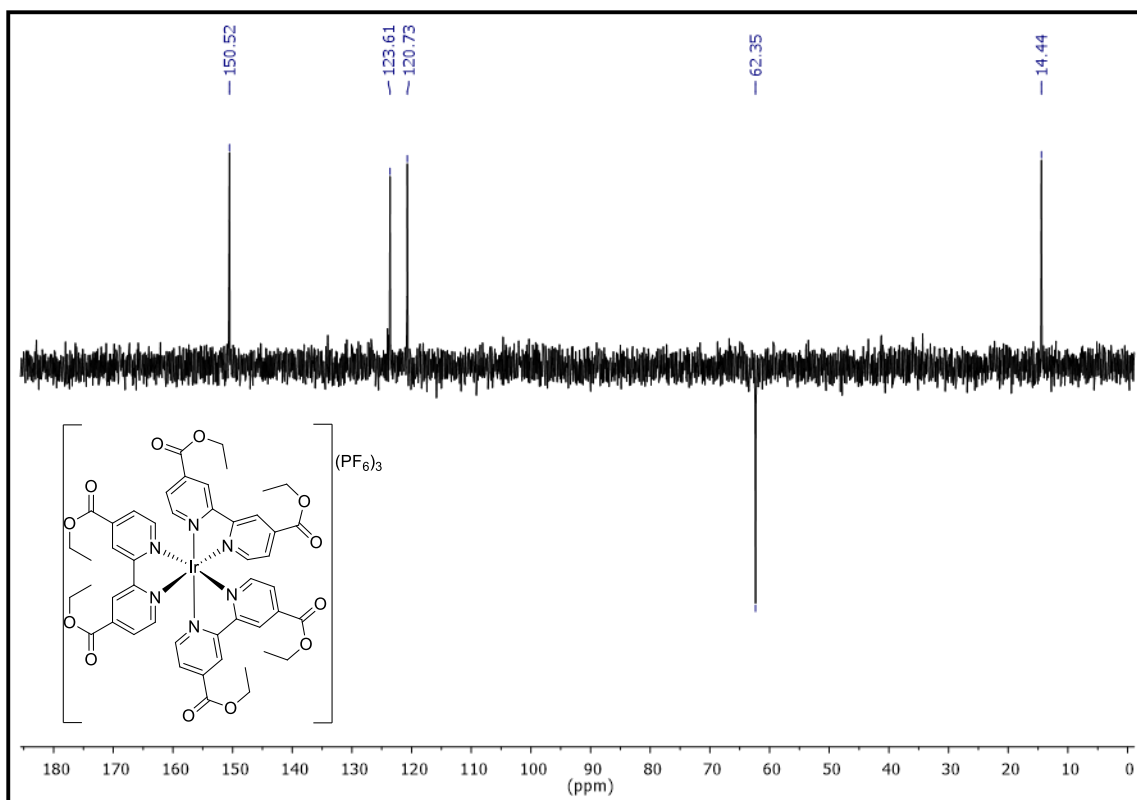


Figura 4.45. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ir(III) **29b**.

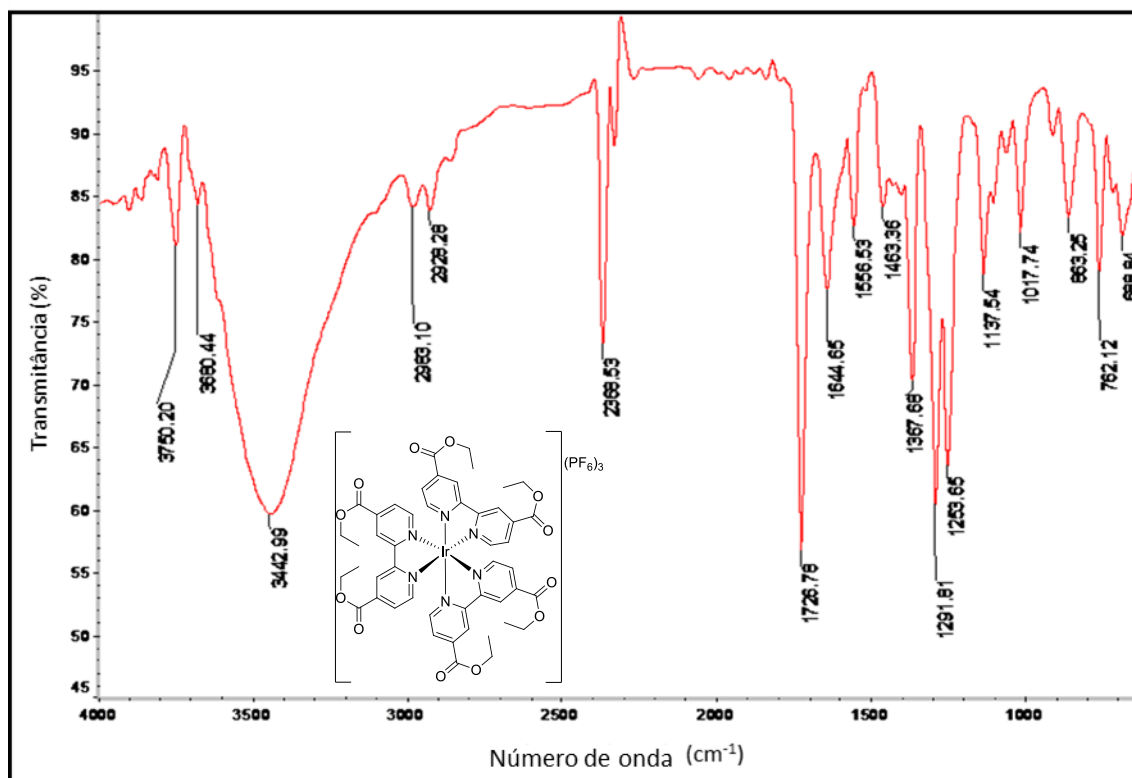
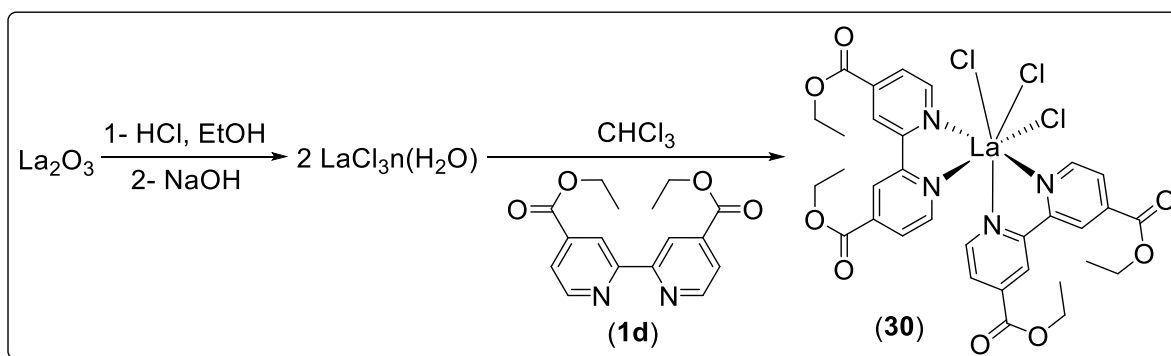


Figura 4.46. Espectro no infravermelho (pastilha de KBr) do complexo de Ir(III) **29b**.

O complexo precursor de lantânio La(III) **30** foi sintetizado, a partir da reação entre o cloreto de lantânio hidratado e a dicarboetóxi-bipy **1d**, em clorofórmio. O complexo **30**, um sólido branco, foi obtido com rendimento de 45% (**Esquema 4.21**).



Esquema 4.21. Preparação do complexo $[\text{LaCl}_3(\mathbf{1d})_2]$ (**30**).

A formação do complexo $[\text{LaCl}_3(\mathbf{1d})_2]$ (**30**) foi evidenciada por meio da análise do espectro de RMN de ^1H (**Figura 4.47**; Tabela 3-A2, Apêndice 2), que mostrou sinais com padrão de desdobramento muito diferente dos sinais do ligante isolado a 4,4'-dietoxicarbonil-2,2'-bipiridina (**1d**). Em δ 1,37 (t, CH_3 , $J = 7,08$ Hz, 12H); em δ 4,41 (q, CH_2 , com $J = 7,08$ Hz, 7H); em δ 7,94 (dd, com $J = 1,58$ e 3,38 Hz, 4H), em δ 8,61-8,69 (m, 1H) e em δ 8,76-8,83 (m, 5H) e em δ 8,89-8,96 (m, 4H). Porém o valor da integração dos sinais relativos aos hidrogênios aromáticos não está de acordo com a estrutura proposta para o complexo, o que

pode sugerir a presença de impureza no produto. O complexo também foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 4.48**; Tabela 6-A2, Apêndice 2), foram observadas as bandas características: vibração de deformação axial de C=O de éster, 1721 cm^{-1} ; estiramento de C=C e C=N de aromáticos em 1595 e 1545 cm^{-1} , respectivamente; deformação axial de C-O de ésteres, 1288 e 1132 cm^{-1} ; estiramento de C-N aromático em 1247 cm^{-1} , bem como banda relativa a deformação fora do plano de 2H aromáticos adjacentes em 757 cm^{-1} .

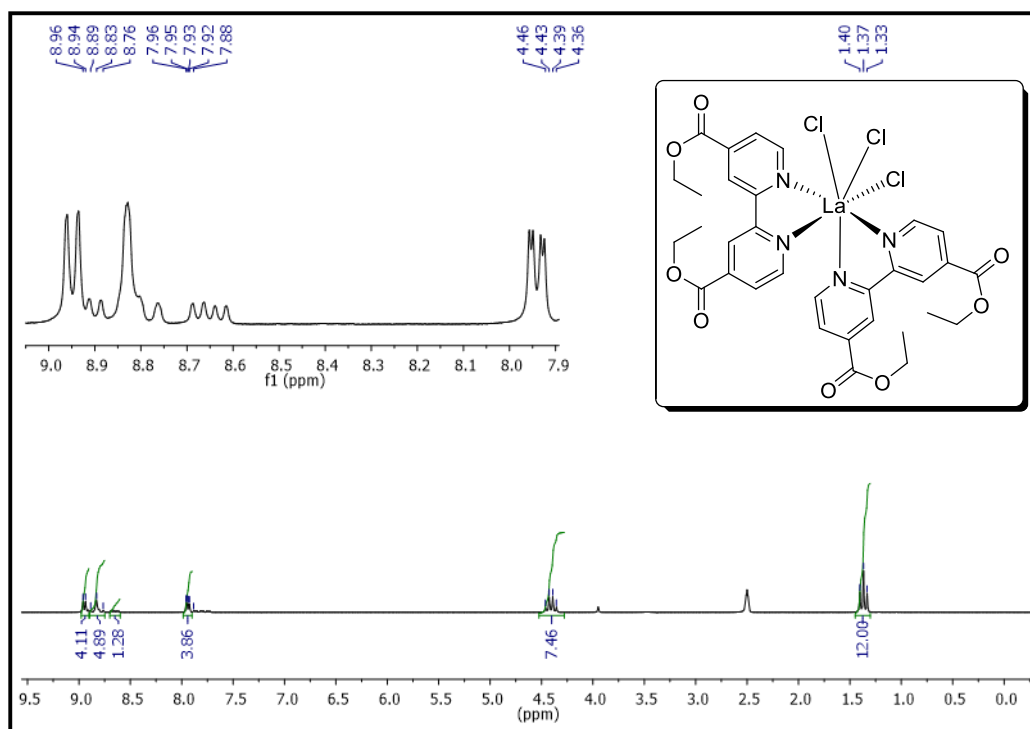


Figura 4.47. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo $[\text{LaCl}_3(\mathbf{1d})_2]$ (**30**).

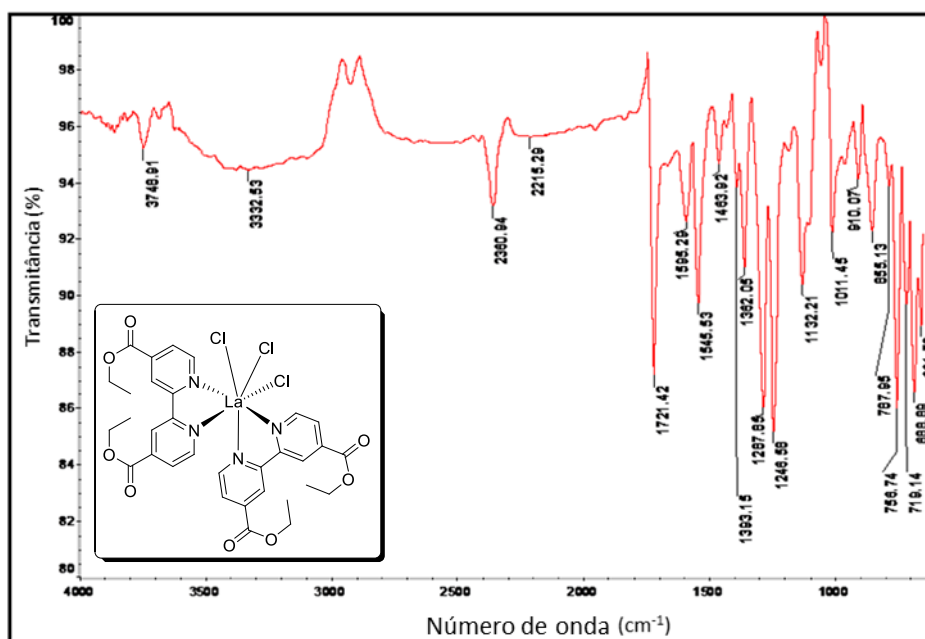


Figura 4.48. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo $[\text{LaCl}_3(\mathbf{1d})_2]$ (**30**)

4.9. Solvatocromismo e rendimento quântico

Estudos de solvatocromismo, cálculo do rendimento quântico de fluorescência (ϕ) e do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) são importantes, pois fornecem algumas propriedades fotofísicas que determinam o comportamento luminescente das substâncias sintetizadas. A aplicação destas substâncias como OLED ou DSSC está sujeita a futuras reações ou interações destes fluoróforos com matrizes suporte, por isso é necessário conhecer o comportamento dessas substâncias em diferentes solventes, bem como a relação de intensidade de luminescência entre as substâncias inéditas sintetizadas.

O estudo de solvatocromismo foi realizado em seis solventes distintos, álcool metílico, acetato de etila, acetonitrila, água, dimetilsulfóxido (DMSO) e tetra-hidrofurano (THF), em soluções de concentração $4,0 \times 10^{-6}$ mol/L. A **Tabela 4.7** apresenta alguns dos dados obtidos para os complexos de rutênio naftil-amídico-substituídos: $[\text{Ru}(\mathbf{1a})_2(\mathbf{1e})](\text{PF}_6)_2$ (**8**), $[\text{Ru}(\mathbf{1c})_2(\mathbf{1e})](\text{PF}_6)_2$ (**9**), $[\text{Ru}(\mathbf{1d})_2(\mathbf{1e})](\text{PF}_6)_2$ (**10a**), $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1a})](\text{PF}_6)_2$ (**11**), $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1c})](\text{PF}_6)_2$ (**12**), $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_2(\mathbf{1d})](\text{PF}_6)_2$ (**13a**) e $[\text{Ru}(\mathbf{1e})_3](\text{PF}_6)_2$ (**14**). Os espectros de absorção e emissão (fluorescência) estão representados nas **Figuras 4.49** e **4.50**, respectivamente. De acordo com os valores de absorvidade encontrados para as substâncias relacionadas na **Tabela 4.7**, que são da ordem de 10^4 L mol⁻¹cm⁻¹, pode-se afirmar que ocorre uma transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ intramolecular.¹³¹ Os ligantes 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e seus derivados, ligantes aromáticos que possuem orbital π^* semipreenchido juntamente com o baixo estado de oxidação do metal, favorecem a transição de carga metal-ligante (TCML). A TCML é sensível ao efeito solvatocromismo, a variação da frequência de transição com as mudanças na permissividade do solvente, e pode ser evidenciado pela determinação do comprimento de onda máximo de absorção $\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ e do comprimento de onda máximo de emissão $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ ¹³². Cabe também aqui lembrar e estabelecer as diferenças nas constantes físico-químicas dos solventes usados. Assim, com relação à ordem decrescente de polaridade, por medida do momento dipolar (μ , Debyes), tem-se: DMSO – 3,96; MeCN – 3,92; água – 1,85; AcOEt – 1,78; MeOH – 1,70; THF – 1,63. No caso da constante dielétrica (ϵ), por ordem decrescente: água – 80, DMSO – 47, MeCN – 37, MeOH – 33, THF – 8 e AcOEt – 6.¹³¹ Num estudo de solvatocromismo é possível observar o aumento no valor do deslocamento de Stokes em função do aumento da polaridade do solvente quando o momento dipolar do complexo no estado excitado é maior do que no estado fundamental. Como consequência do aumento das interações entre solvente e soluto ocorre este aumento no deslocamento de Stokes.¹³¹ Além deste efeito, a influência da polaridade do solvente, também podem ocorrer variações das propriedades fotofísicas, como ϕ , causadas pela formação de ligações de hidrogênio, pela solvatação, pela viscosidade do solvente, pela rigidez da vizinhança, entre outras.¹³¹ Dentro deste raciocínio, os resultados encontrados para o deslocamento de Stokes, maiores em solventes polares, apresentados na **Tabela 4.7**, evidenciam uma maior polaridade no estado excitado para os fluoróforos investigados. Tomando como referência a curva obtida em DMSO, para os complexos **11** e **12** ocorre um deslocamento hipsocrômico nos demais espectros de absorção obtidos para os complexos nos diferentes solventes. Fica evidente que, o aumento da polaridade do solvente ocasiona um

aumento do comprimento de onda máximo de absorção $\lambda_{\max}(\text{abs})$. Já em metanol, os valores dos máximos de absorbância (MA) foram os menores para os complexos **8**, **9** e **11**.

Tabela 4.7. Dados fotofísicos de solvatocromismo de **8**, **9**, **10a**, **11**, **12**, **13a** e **14**.

Complexo	Solvente	$\lambda_{\max}(\text{abs})$ (nm) ^a	$\lambda_{\max}(\text{em})$ (nm) ^a	Deslocamento de Stokes (nm)
8	Metanol	471	656	185
	THF	479	655	176
	Acetato de etila	479	662	183
	Água	482	680	198
	Acetonitrila	476	654	178
	DMSO	476	670	194
9	Metanol	465	638	173
	THF	471	654	183
	Acetato de etila	475	650	175
	Água	467	644	177
	Acetonitrila	467	638	171
	DMSO	473	651	178
10a	Metanol	468	646	178
	THF	462	652	190
	Acetato de etila	474	662	188
	Água	461	639	178
	Acetonitrila	468	638	170
	DMSO	471	655	184
11	Metanol	473	646	173
	THF	477	645	168
	Acetato de etila	474	648	174
	Água	478	659	181
	Acetonitrila	476	643	167
	DMSO	478	657	179
12	Metanol	467	642	175
	THF	470	648	178
	Acetato de etila	473	643	170
	Água	474	643	169
	Acetonitrila	466	643	177
	DMSO	476	661	185
13a	Metanol	468	645	177
	THF	472	652	180
	Acetato de etila	479	647	168
	Água	473	649	176
	Acetonitrila	466	641	175
	DMSO	473	654	181
14	Metanol	474	636	162
	THF	471	635	164
	Acetato de etila	468	636	168
	Água	475	629	154
	Acetonitrila	469	635	166
	DMSO	472	640	168

Ainda considerando-se as curvas obtidas em DMSO como referência, os espectros de emissão apresentam um deslocamento hipsocrômico nos demais solventes para a maioria dos complexos. Desta forma foi observada uma relação direta entre a polaridade do solvente e os valores dos $\lambda_{\max}(\text{em})$. No entanto, para os máximos de intensidade de fluorescência (MIF), os maiores valores foram obtidos em THF (baixa polaridade), com exceção dos complexos **8** e **11**, em que foram observados maiores valores para o MIF em acetonitrila e água, respectivamente. Ainda em relação ao MIF, os complexos **11** e **14** apresentaram valores duas

vezes maiores quando comparados aos outros complexos, o que está associado ao maior número de ligantes diaminonaftil (**1e**) complexados ao metal, e à ausência de substituintes no ligante bipyridínico. O produto **10a** apresentou maior intensidade de fluorescência em água, um comportamento muito distinto, pois todos os demais complexos apresentaram baixa intensidade de fluorescência neste solvente, o que pode ser explicado pelo fato de que neste complexo houve trans-esterificação e os grupos $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ presentes devem ter forte interação com a água. A intensidade de emissão relativamente baixa do composto **10a** em comparação aos outros complexos, em todos os solventes estudados, pode ser atribuída à rotação dos grupos CH_3 dos ligantes que favorecem a perda de energia não radiativa, ocasionando a queda da intensidade e do rendimento quântico de fluorescência.

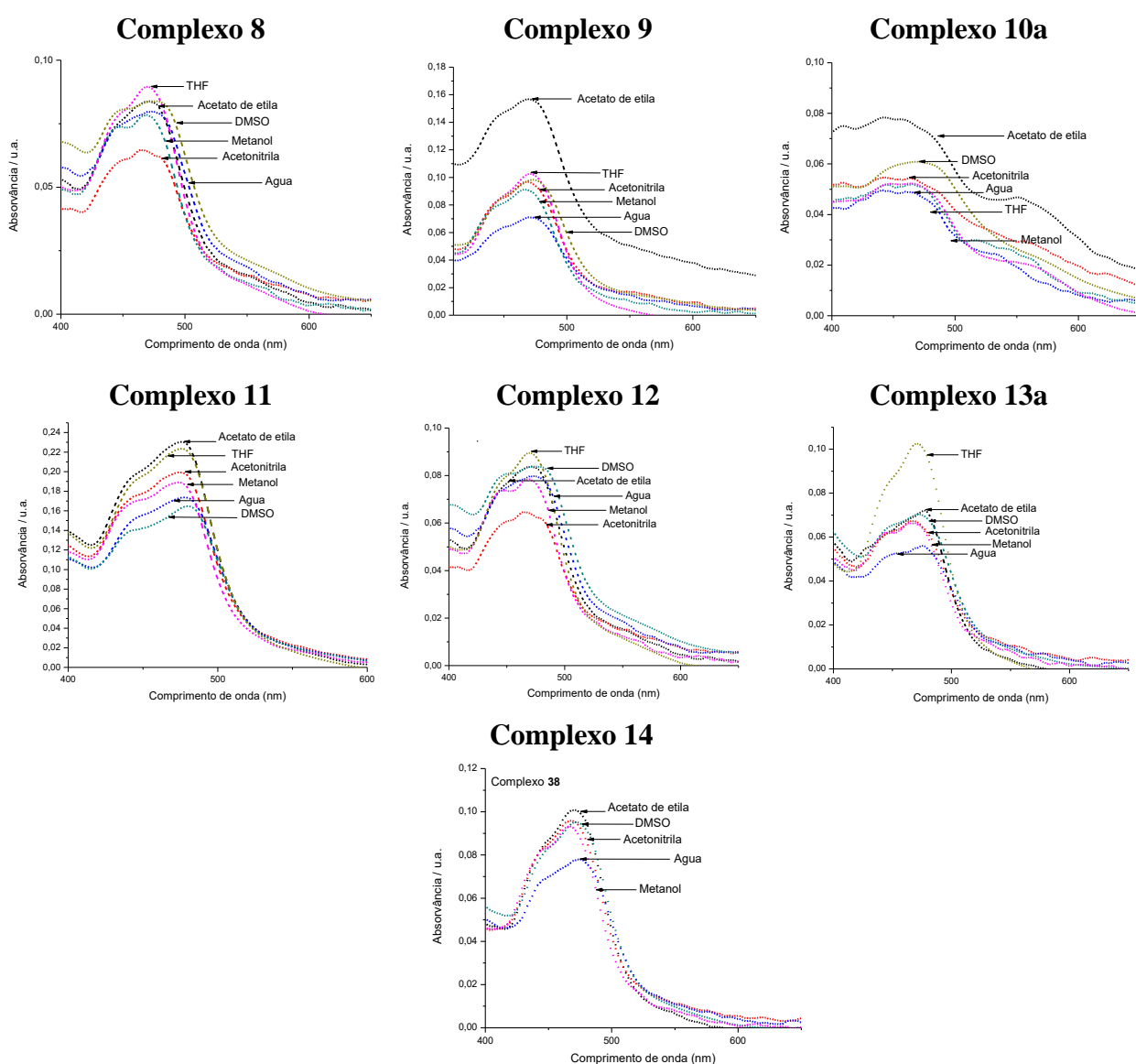


Figura 4.49. Espectros de absorção dos complexos de Ru(II) com concentração $4,00 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} em diversos solventes.

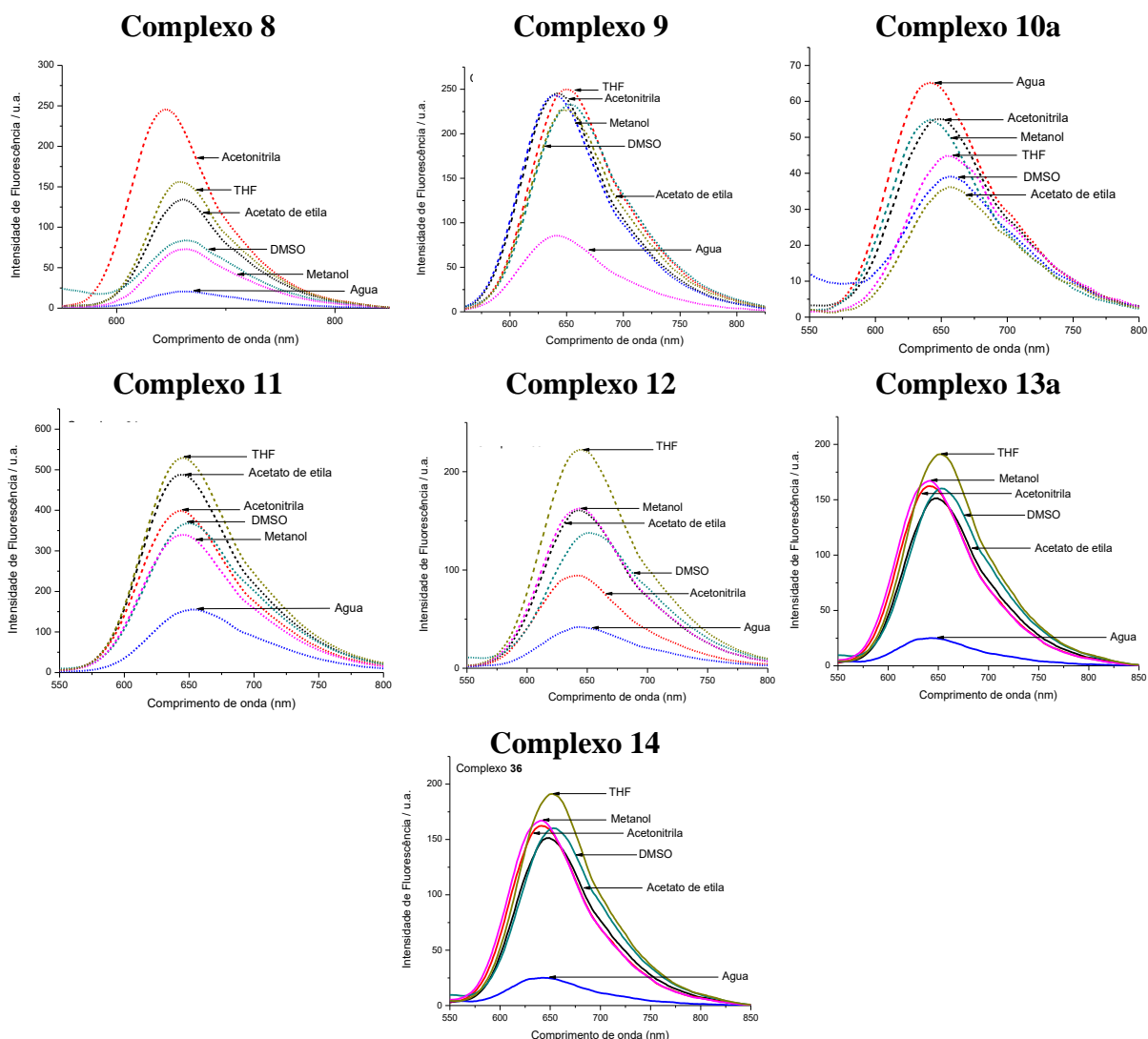


Figura 4.50. Espectros de emissão dos complexos de Ru(II) com concentração $4,00 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em diversos solventes.

O cálculo do rendimento quântico foi realizado por meio da equação (1). A partir dos dados representados nas curvas analíticas representadas acima, **Figuras 4.49 e 4.50**, foram realizados os cálculos para o Φ dos complexos de Ru(II) **8, 9, 10a, 11, 12, 13a e 14**, seguindo o procedimento descrito na literatura.^{131,133} Foi utilizado como padrão o 4-(dicianometileno)-2-metil-6-(4-dimetilamonstiril)-4H-pirano, e por meio da regressão linear dos pontos foi obtido o valor da inclinação da reta para o gráfico do padrão (**Figura 4.53**). Para a obtenção dos dados necessários para efetuar o cálculo do rendimento quântico de fluorescência dos complexos, foram utilizadas soluções em concentrações $2,00 \times 10^{-6}$ a $4,00 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ do padrão 4-(dicianometileno)-2-metil-6-(4-dimetilamonstiril)-4H-pirano e dos complexos em DMSO ($\eta = 1,4785$).

As soluções preparadas forneceram cinco valores lineares de absorvância preferencialmente inferiores a 0,10 nos máximos de absorção, de modo a evitar perda de

intensidade devido ao quenching. Os espectros de emissão em diferentes concentrações, para cada substância, foram obtidos usando o mesmo comprimento de onda para a excitação. Nesse caso, as diferentes substâncias foram excitadas com os respectivos $\lambda_{\max}(\text{abs})$ encontrados nos espectros dos complexos, apresentados na **Tabela 4.8.**, e forneceram um gráfico linear com os valores obtidos para os máximos de intensidade de fluorescência. Foram determinados os valores das áreas, através da integração, para cada espectro de fluorescência em concentração diferente, depois foi traçado por regressão linear o gráfico dos valores de absorvância *versus* áreas de fluorescência, nas concentrações equivalentes. Deste modo foram determinados os valores das inclinações das retas do padrão e, por exemplo, do complexo **14**.^{131,133} O cálculo do rendimento quântico foi realizado por meio da equação **1**:

$$\Phi_{14} = \Phi_p \left(\frac{\text{Grad}_{14}}{\text{Grad}_p} \right) \left(\frac{\eta_{14}^2}{\eta_p^2} \right) \quad (1)$$

Os termos na equação Φ_{14} e Φ_p são os rendimentos quânticos do complexo **14** e do padrão 4-(dicianometileno)-2-metil-6-(4-dimetilamonstiril)-4H-pirano, Grad_{14} e Grad_p são os gradientes encontrados através da regressão linear das retas, e η_{14} e η_p são os índices de refração dos solventes utilizados no preparo das soluções.^{131,133}

Para obtenção do coeficiente de absortividade molar (ϵ), (**Figura 4.51**), e para o cálculo do rendimento quântico de fluorescência (Φ), (**Figura 4.52**), dos complexos de Ru(II) **11** e **14** em DMSO, foi realizada a regressão linear das curvas analíticas.^{131,133}

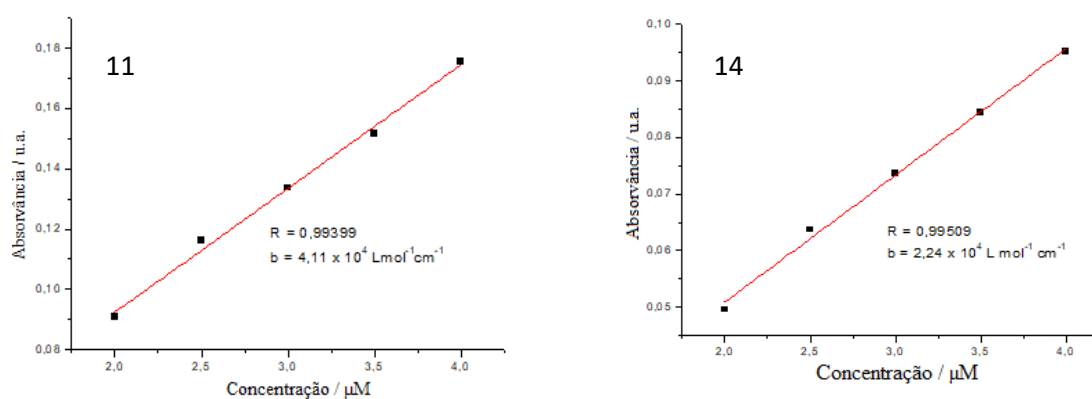


Figura 4.51. Curva analítica da absorvância em função da Concentração / μM para determinação do coeficiente de absortividade molar (ϵ) dos complexos **11** e **14**.

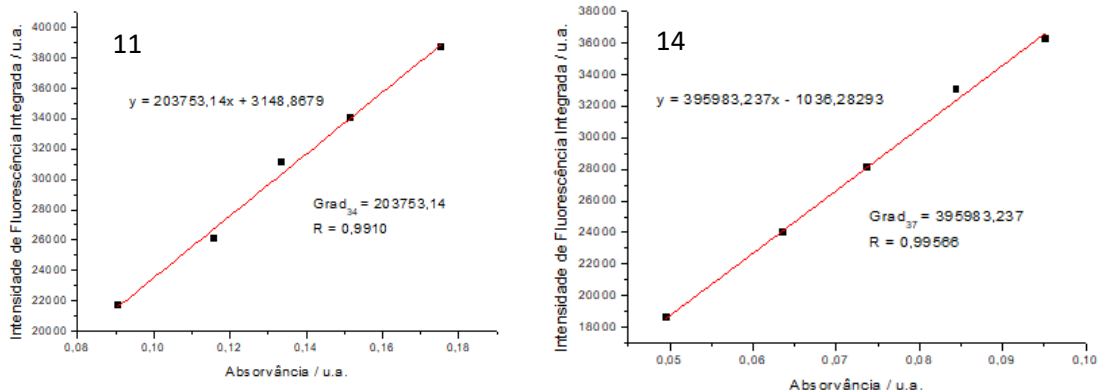


Figura 4.52. Curvas analíticas para determinação do rendimento quântico de fluorescência (Φ) dos complexos **11** e **14**.

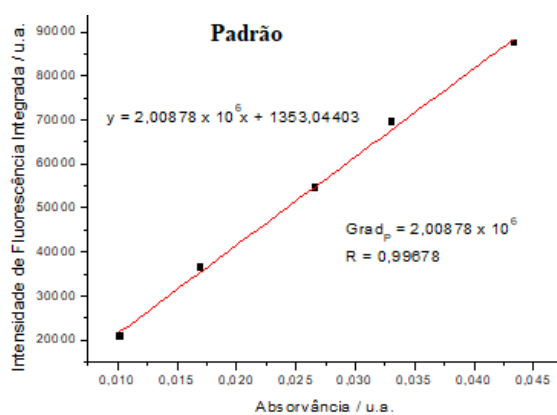


Figura 4.53. Curva analítica do padrão para determinação do rendimento quântico de fluorescência (Φ) dos complexos.

Os valores calculados para ϵ e Φ , registrados na **Tabela 4.8**, determinados nas condições experimentais deste estudo,^{131,133} variaram devido à presença dos grupos substituintes carboxílicos e carboetoxílicos nos ligantes bipyridínicos, bem como em função do número de grupos amidonaftílicos presentes **1e** coordenados ao átomo de Ru(II), conforme mencionado anteriormente.

Tabela 4.8. Dados de fotofísica: valores de máximos de absorção e emissão, deslocamento de Stokes, rendimento quântico de fluorescência (Φ) e coeficiente de absorção molar (ϵ) para os complexos luminescentes analisados.

Substância	$\lambda_{\max}(\text{abs})$ (nm) ^a	$\lambda_{\max}(\text{em})$ (nm) ^a	Deslocamento de Stokes (nm)	Φ	ϵ^b
8	476	670	194	0,05	1,54
9	473	651	178	0,09	2,47
10a	471	655	184	0,03	1,38
11	478	657	179	0,08	4,11
12	476	661	185	0,07	2,20
13a	473	654	181	0,11	1,76
14	472	640	168	0,16	2,24

^a Valores para soluções em DMSO com concentração 10^{-6} M.

^b ϵ ($\times 10^4$ L.mol⁻¹cm⁻¹).

Para analisar a influência estrutural da biperidina sobre as propriedades fotofísicas das substâncias inéditas, os dados obtidos para os produtos **9** e **10a** foram comparados aos dados obtidos para o complexo **8**, sendo que este último não possui substituintes nos anéis biperidínicos. O complexo **9** e **10a** apresentam como substituintes os grupos carboxílicos e carboetoxílicos, respectivamente. A presença dos grupos carboxila aumenta os valores de ϵ e Φ , para o complexo **9**, pois grupos retiradores de elétrons facilitam o processo de ¹MLCT. Contudo, a presença dos substituintes etoxílicos causa uma diminuição do ϵ e Φ , para o complexo **10a**, devido ao aumento do cruzamento interno propiciado por estes substituintes por causa do maior número de átomos no grupo e maior liberdade conformacional. A análise dos complexos **8**, **11** e **14**, permite relacionar o aumento dos valores de ϵ e Φ ao aumento do número de ligantes diaminoftalil **1e** presentes nos complexos. O coeficiente de absorvidade ϵ para o composto **11** é quase três vezes maior do que os valores encontrados para a mesma propriedade medida nos demais produtos inéditos analisados. Surpreendentemente, apesar de possuir um ϵ menor, o composto **14** possui Φ bem maior que as demais moléculas estudadas, sugerindo maior rigidez e/ou maior planaridade em sua estrutura. O aumento de Φ do complexo **14** pode também ser associado à interação com o solvente que favorece a estabilidade reduzindo o cruzamento interno e o cruzamento intersistema. Portanto, os complexos **11** e **14** possuem propriedades que os tornam promissores quanto à aplicação dos mesmos nos dispositivos DSSC e OLED.

Considerando-se as duas propriedades determinadas no estudo de fotofísica, os valores obtidos para ϵ e Φ podem ser considerados promissores. Ocorre uma variação considerável tanto no valor de ϵ quanto no valor de Φ , quando comparamos os complexos **8**, **11** e **14**, o que indica alteração na captação e emissão de luz por parte dos complexos que apresentam maior número de ligantes com sistema de elétrons π estendido, o ligante inédito bis-naftilamino **1e**. Deste modo, para os complexos **8**, **11** e **14**, ocorre o aumento da absorvidade devido ao aumento do número de ligantes naftilamina nos complexos. Porém na emissão, a otimização do valor do rendimento quântico de fluorescência para o complexo **11**, demonstra que outros fatores devem interferir na estabilidade do estado excitado, como por exemplo, a planaridade do sistema π estendido. Observa-se para os complexos **8**, **9** e **10** o efeito do

substituinte nos valores do Φ . Pode ocorrer um maior número de ligações de hidrogênio entre o DMSO, solvente utilizado no estudo, e os substituintes dos complexos **9** e **10a** do que os substituintes do complexo **8**. Por outro lado, os substituintes do anel bipyridínico podem aumentar a absorção de energia do complexo no estado fundamental, e/ou favorecer a perda de energia do complexo no estado excitado. Quando é analisado o ϵ , notamos que o efeito do substituinte segue a mesma tendência na variação dos valores.

Cabe ressaltar que o complexo **6** já foi utilizado na conversão de energia solar,¹⁴² e como constituinte de DSSC.¹⁴³ Além disso, os complexos **6** e **7** foram incorporados em uma matriz de TiO₂, formando um semicondutor, constituinte de um DSSC,¹⁴⁴ ou seja, realmente nossos derivados são promissores novos agentes para utilização em células fotovoltaicas tipo Grätzel, pois são derivados dos complexos **6** e **7**, que podem ser considerados como blocos construtores importantes para o desenvolvimento de tais corantes fluorescentes de alta tecnologia e aplicabilidade. É também importante destacar que no estudo desenvolvido por MacFarlane e colaboradores,¹⁴⁷ confirma-se o grande potencial de complexos como os derivados bipyridínicos carboxílicos como precursores de muitos outros complexos de Ru(II) com propriedades fotofísicas e fotoeletroquímicas muito interessantes, principalmente em virtude de sua forte MLTC. O complexo **16** que é precursor destes complexos também demonstra um enorme potencial enquanto bloco construtor de complexos de Ru(II),¹²⁰ pois possui derivados funcionalizados da 2,2'-bipyridina que podem interagir com matrizes inorgânicas na produção de materiais a serem utilizados na construção de OLED ou DSSC, conforme relatado anteriormente.

Foram efetuadas, de maneira similar e com o mesmo procedimento já reportado e descrito na literatura,^{131,133} investigações e medidas de fluorescência para determinação de valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ), bem como o rendimento quântico de fluorescência (Φ) de alguns dos complexos metálicos de Ru(II) preparados, porém com uso da rodamina B como padrão. Assim, obtiveram-se os resultados descritos na **Tabela 4.9**, a seguir para o derivado bis-etóxi-bipy-mono-naftilamida **10** os derivados carbóxi- e carboetóxi-fenantrolinodiona **15**, **16**, o derivado bis-carbóxi-bipy-dioxafenazínico **18** e o complexo heterobimetálico de Ru(II)-Ru(II) **33**.

Tabela 4.9. Valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ , 10⁴ L mol⁻¹cm⁻¹) e do rendimento quântico de fluorescência (Φ) para os complexos de Ru(II) **10**, **15**, **16**, **18** e o complexo bimetálico **33**

Substância	Φ	ϵ
Complexo 8	0,18	0,87
Complexo 15	0,19	1,80
Complexo 16	0,02	1,80
Complexo 18	0,16	3,84
Complexo 33	0,08	4,91

Assim como no estudo anterior, foi observada a variação nos valores do ϵ e do Φ em virtude da modificação estrutural dos ligantes utilizados, a 2,2'-bipyridina, a 1,10-

fenantrolina e a 2,3,7,8-tetraaminodibenzo[1,4]dioxina levando a derivados com substituintes distintos e/ou com sistema π estendido. Mediante combinação dos centros metálicos com os ligantes descritos, foi possível aumentar o “efeito antena”. Outro ponto positivo, foi a solubilidade dos complexos em diversos solventes, o que beneficia os diferentes processos de formação dos constituintes de DSSC ou OLED, tanto pelo processo de deposição do fluoróforo, quanto pelo processo de formação de filme pelo corante. A intensificação das propriedades fotofísicas, se deu em função de fatores distintos: primeiro em função da modificação estrutural dos ligantes, por meio da alternância entre grupos -NH_2 , $\text{-CO}_2\text{H}$ e $\text{-CO}_2\text{R}$, que são doadores ou receptores de densidade eletrônica. O aumento do ϕ , do complexo 16, $\phi = 0,02$, que possui o substituinte $\text{-CO}_2\text{Et}$ para o complexo 15, que apresenta o grupo $\text{-CO}_2\text{H}$ com $\phi = 0,19$; o segundo fator é o aumento do sistema π estendido nos ligantes, que proporcionou o aumento do ϵ , observado quando comparados o complexo 15 ($\epsilon = 1,80$) e o complexo 18 ($\epsilon = 3,84$); finalmente é digno de destaque o acréscimo dos mesmos parâmetros, ϕ e ϵ , devido à formação de um complexo bimetálico, ou seja, resultado da presença de dois núcleos metálicos no fluoróforo, complexo 16 ($\epsilon = 1,80$ e $\phi = 0,02$) em relação ao complexo 33 ($\epsilon = 4,91$ e $\phi = 0,08$). Assim foram sintetizados complexos muito promissores quanto a aplicabilidade como OLED ou DSSC, em virtude de proporcionarem maior absorção e emissão da radiação luminosa em função das mudanças estruturais realizadas.

5. Conclusão

Nesse trabalho foram preparados sete ligantes orgânicos e quatorze complexos metálicos, cujas sínteses já estão descritas na literatura. No entanto, vale a pena ressaltar, que foi necessário, para vários desses compostos, repetir as preparações, com algumas alterações ou adaptações, para se obter os rendimentos descritos nas referências originais.

Depois dessa primeira etapa, um ligante inédito foi sintetizado, e foi possível preparar e caracterizar vinte e seis complexos inéditos e estabelecer as suas respectivas rotas de síntese.

O primeiro composto inédito dessa série foi o ligante N₄,N₄'-di(naftaleno-2-il)-4,4'-dicarboxamida-2,2'-bipiridina (1e) bem como os seus complexos derivados também inéditos, [Ru(bipy)₂(danbpy)](PF₆)₂ (8), [Ru(dcbpy)₂(danbpy)](PF₆)₂ (9) [Ru(dteeb)(teeb)(danbpy)](PF₆)₂ (10a), por meio de estratégias sintéticas diferenciadas. O complexo [Ru(danbpy)₂Cl₂] (5e), assim como os anteriores, é inédito e derivado do ligante 1e, e precursor dos complexos [Ru(danbpy)₂(bipy)](PF₆)₂ (11) [Ru(danbpy)₂(dcbpy)](PF₆)₂ (12), [Ru(danbpy)₂(teeb)](PF₆)₂ (13a), [Ru(danbpy)₂(fend)](PF₆)₂ (17) e [Ir(ppy)₂(danbpy)](PF₆) (22). Finalmente foi obtido o último composto inédito derivado do ligante N₄,N₄'-di(naftaleno-2-il)-4,4'-dicarboxamida-2,2'-bipiridina (1e), o complexo [Ru(danbpy)₃](PF₆)₂ (14).

Foram preparados compostos precursores com o objetivo de sintetizar substâncias com o sistema π estendido e moléculas bimetálicas. Foram obtidos os complexos inéditos [Ru(dcbpy)₂(fenox)](PF₆)₂ (18), [Ru(deeb)₂(fenox)](PF₆)₂ (19), [Ru(dcbpy)₂(fenazin)](PF₆)₂ (20), [Ru(deeb)₂(fenazin)](PF₆)₂ (21), [Ir(ppy)₂(fenox)](PF₆) (27) e [Ir(ppy)₂(fenazin)](PF₆) (28). Também foram produzidos os complexos homobimetálicos inéditos [Ru(dcbpy)₂(μ -fenazin)(dcbpy)₂Ru](PF₆)₄ (32) e [Ru(deeb)₂(μ -fenazin)(deeb)₂Ru](PF₆)₄ (33) e [Ir(ppy)₂(μ -fenazin)(ppy)₂Ir](PF₆)₂ (34). Bem como, foi obtido o complexo precursor inédito [Eu(fen)₃(fend)]Cl₃ (31), e foram sintetizados os complexos heterobimetálicos inéditos [Ru(dcbpy)₂(μ -fenazin)(ppy)₂Ir](PF₆)₃ (35), [Ru(deeb)₂(μ -fenazin)(ppy)₂Ir](PF₆)₃ (36), [Ru(bipy)₂(μ -cbpy)(fend)₂Cl₂La] (37) e [Ru(dcbpy)₂(μ -fenazin)(fen)₃Eu] (38). Dois compostos inéditos extras, resultantes de reações paralelas, foram produzidos: [Ir(deeb)₃](PF₆) (29), [LaCl₃(deeb)₂] (30).

A caracterização dessas substâncias foi realizada com a obtenção dos espectros na região do infravermelho e RMN de ¹H, espectros de massa e análise elementar. Foram também obtidos os espectros de absorção e emissão no UV-vis. Alguns compostos não foram caracterizados por todas essas análises.

As propriedades fotofísicas estudadas, para os complexos derivados do ligante 1e, evidenciaram as propriedades luminescentes destes compostos sintetizados. Os complexos apresentaram valores para o comprimento de onda de emissão de fluorescência, na região do vermelho, e também foram solúveis e fluorescentes em água, e em outros cinco solventes, fatores importantes para que essas substâncias possam ser investigadas como constituintes dos dispositivos como OLED ou DSSC.

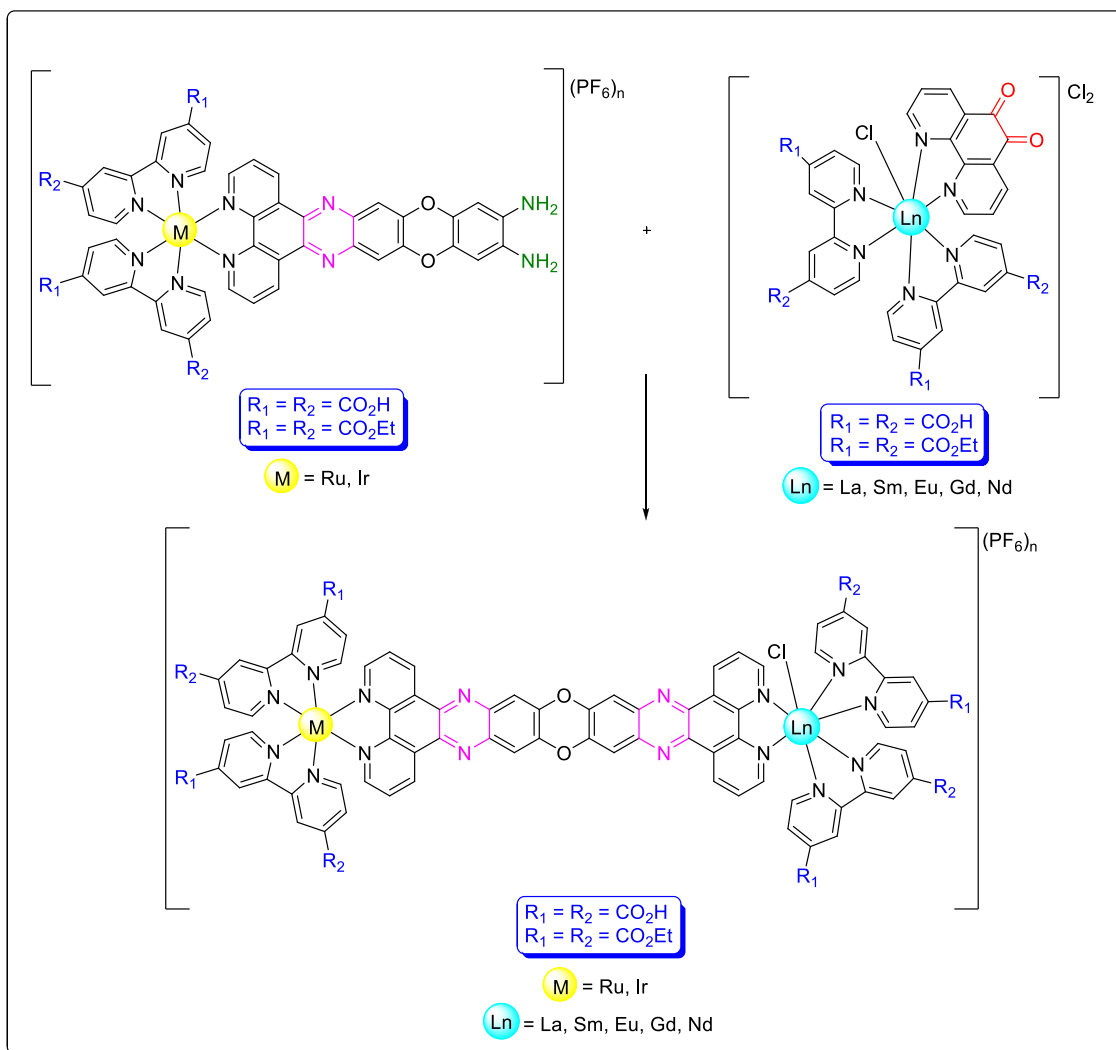
As mudanças estruturais, para os complexos estudados, tais como a presença de dois núcleos metálicos e a planaridade do sistema π estendido no sistema heteroantraceno resultaram na mudança dos comprimentos de onda de emissão de fluorescência, na intensidade de emissão de fluorescência e principalmente nos valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ), como observado para o complexo 33. Dentro destas características é ressaltado o valor de absorvidade molar do complexo $[\text{Ru}(\text{danbpy})_2(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ (11) e o valor de rendimento quântico de fluorescência para o complexo $[\text{Ru}(\text{danbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (14), que torna ambos muito promissores para utilização nos dispositivos acima citados. Observando novamente que ocorrem interações entre o fluoróforo e os materiais constituintes das diversas camadas nos dispositivos DSSC e OLED que podem resultar num efeito sinérgico na absorção e/ou emissão de luz.

Este trabalho representa um ponto de partida extremamente promissor com inúmeras possibilidades sintéticas para obtenção de complexos heterobimetálicos preparados a partir de derivados da 2,2'-bipiridina. Considerando-se a transferência de carga metal-ligante (MLCT) própria do Ru(II) e do Ir(III) que promove uma transferência de carga $d \rightarrow f$, aumentando as possibilidades de obtenção do “efeito antena” entre metais de transição e os lantanídeos.

6. Perspectivas

As rotas de síntese desenvolvidas neste trabalho permitirão a obtenção de inúmeros complexos heterobimetálicos inéditos:

- Preparação e caracterização de novos complexos heterobimetálicos de Ru(II), Ir(III) e íons lantanídeos (Ln(III) = Sm, Eu, Gd e Nd), como apresentado no esquema a seguir:



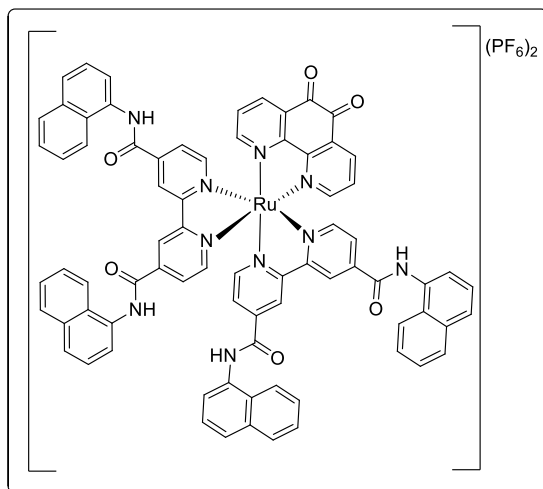
Estratégia de síntese para obtenção de novos complexos heterobimetálicos.

Visando uma melhor aplicação e a fabricação de dispositivos mais eficientes, estudos sobre as propriedades oxidantes e fluorescentes dos complexos são altamente recomendados:

- Estudos de voltametria cíclica de todos os complexos metálicos preparados.
- Estudos das propriedades fotoeletroquímicas dos complexos preparados;

Considerando a obtenção de novas substâncias com propriedades fotoeletroquímicas de interesse, o composto $[Ru(danbpy)_2(fend)](PF_6)_2$, **17**, produzido neste trabalho,

possui imenso potencial como precursor para síntese de complexos heterobimetálicos inéditos luminescentes.



Complexo inédito 17.

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.; Lapidés, 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.

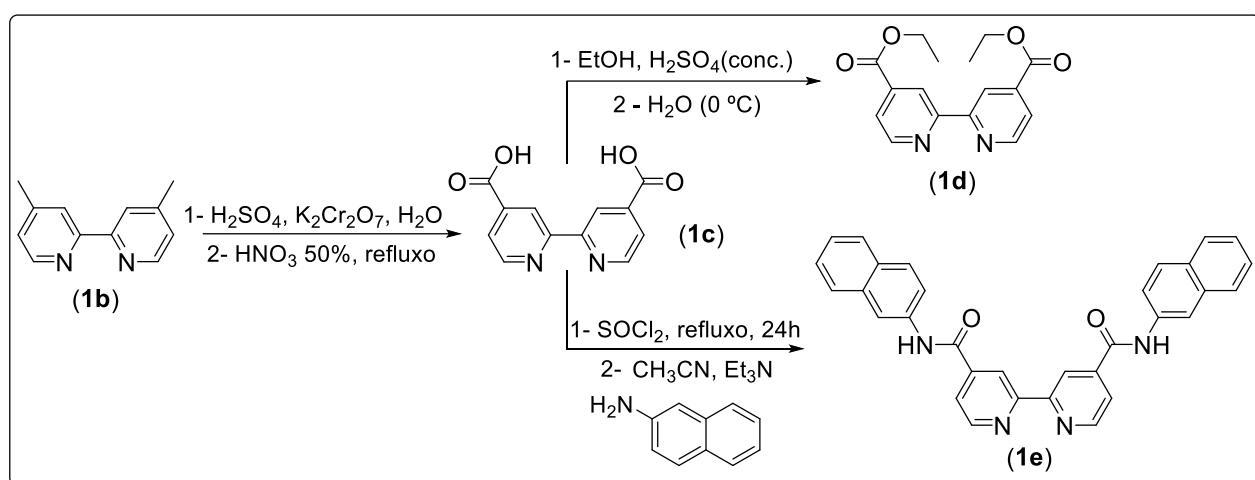
156 - Chen, Y.-M.; Zhang, A.-G.; Liu, Y.-J.; Wang, K.-Z.; *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1716-1722.

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

Apêndice 1 (A1)

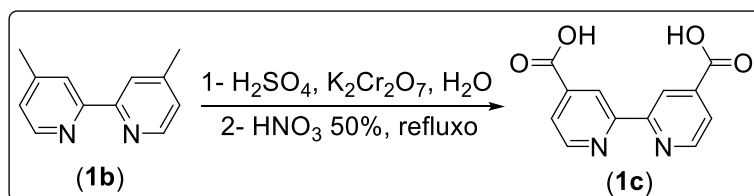
Síntese e caracterização dos ligantes descritos na literatura

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

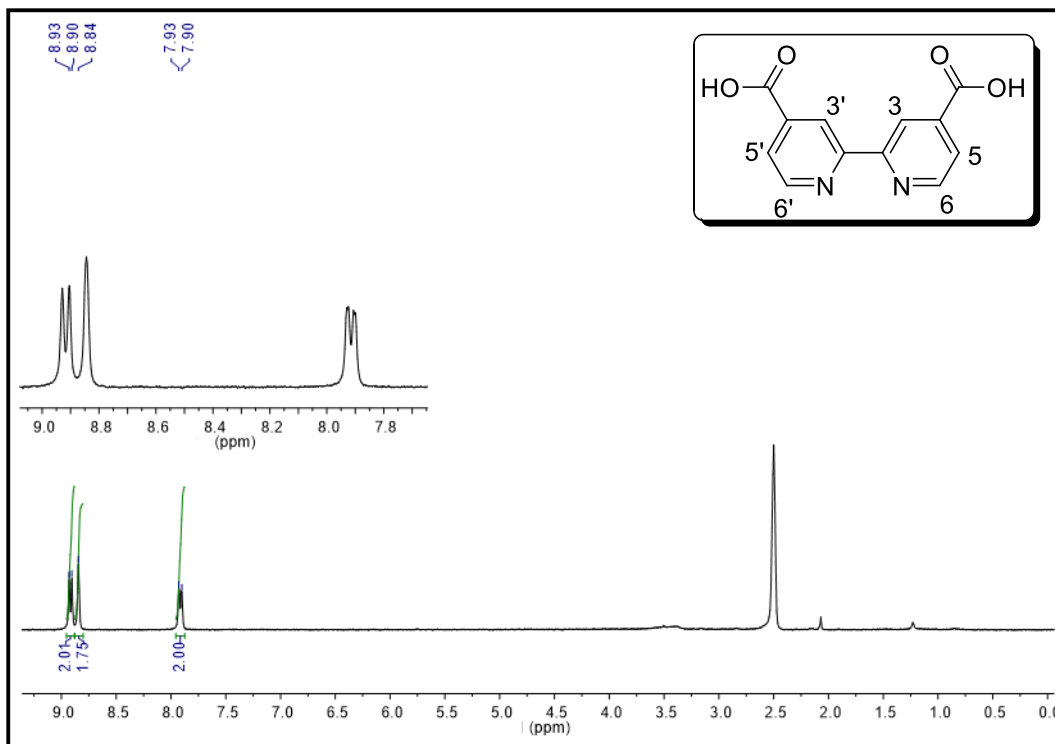
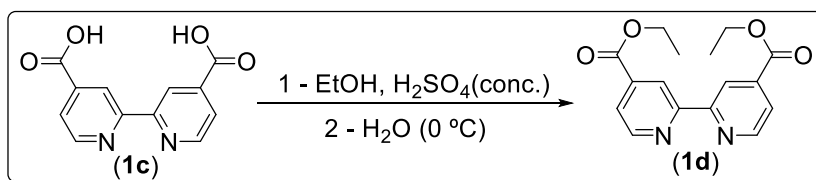


Figura 1-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) de dcbpy **1c**.

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

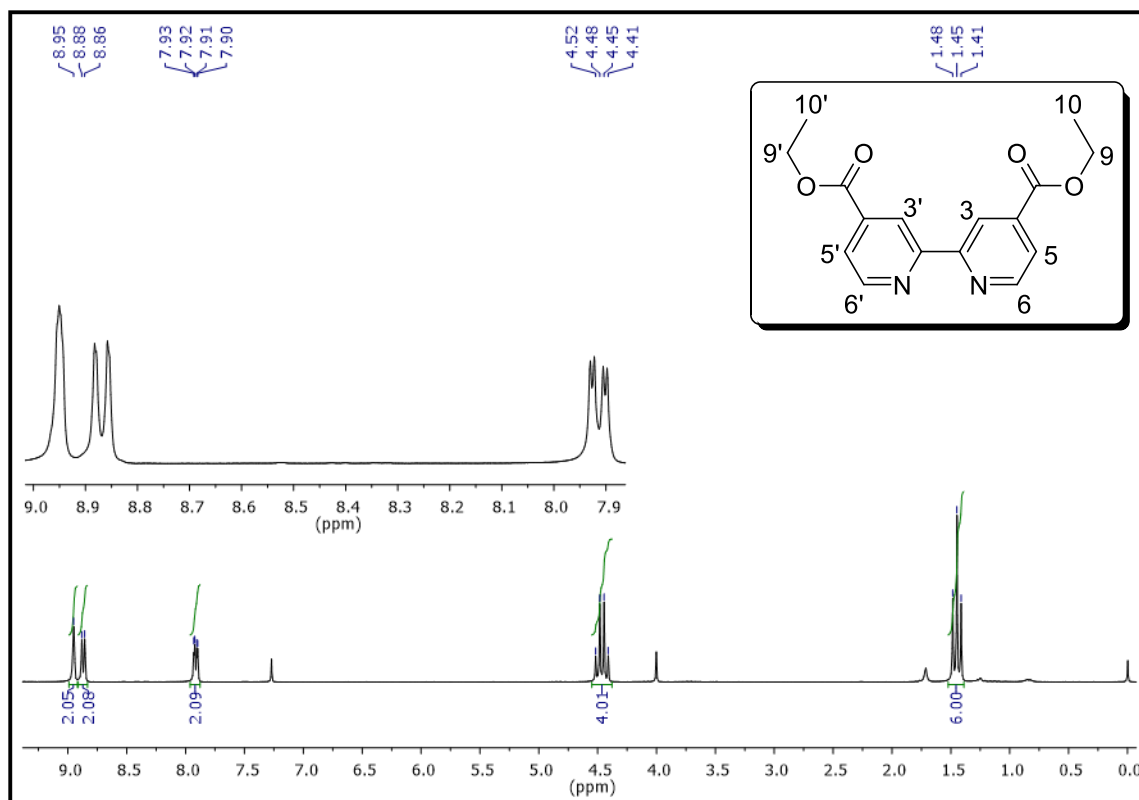
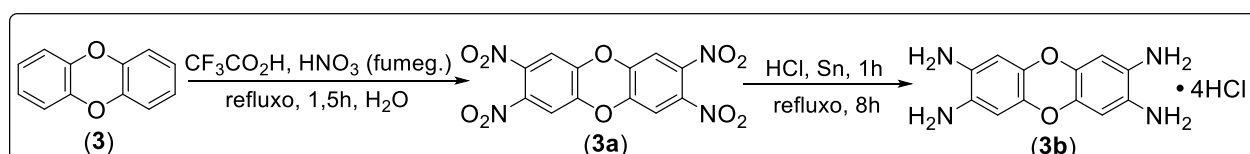


Figura 2-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CD_3OD) de **1d**.

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}

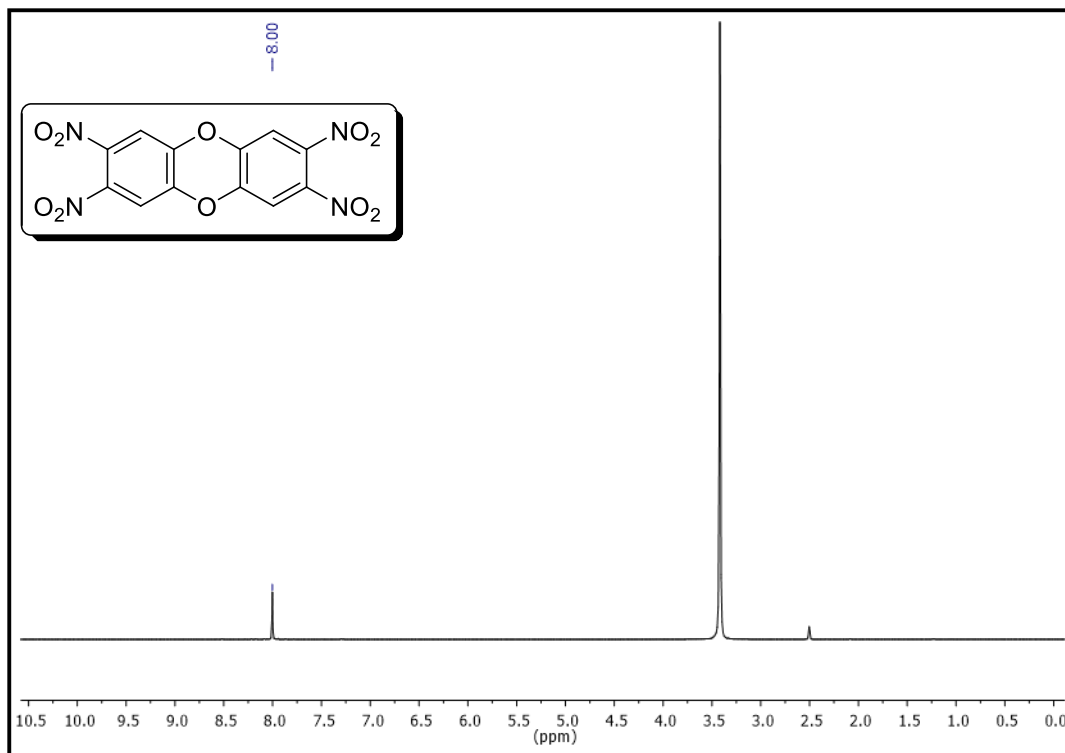


Figura 3-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do tetraamino derivado **3a**.

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}

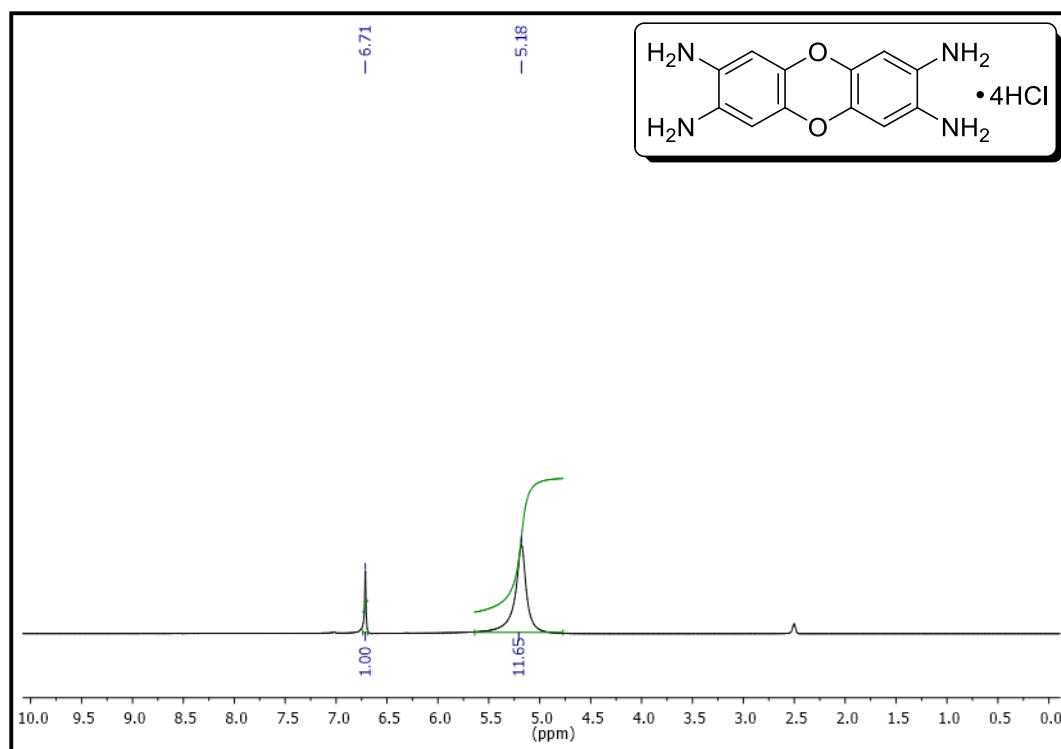
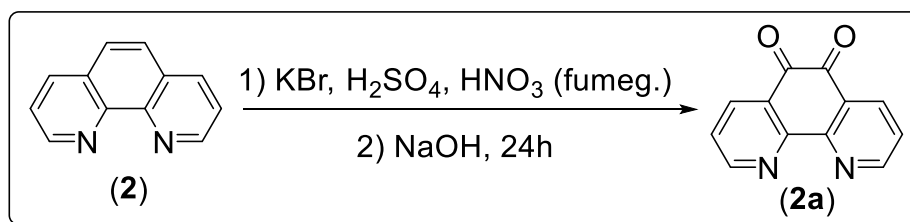


Figura 4-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CD_3OD) da tetraamina **3b**.

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}

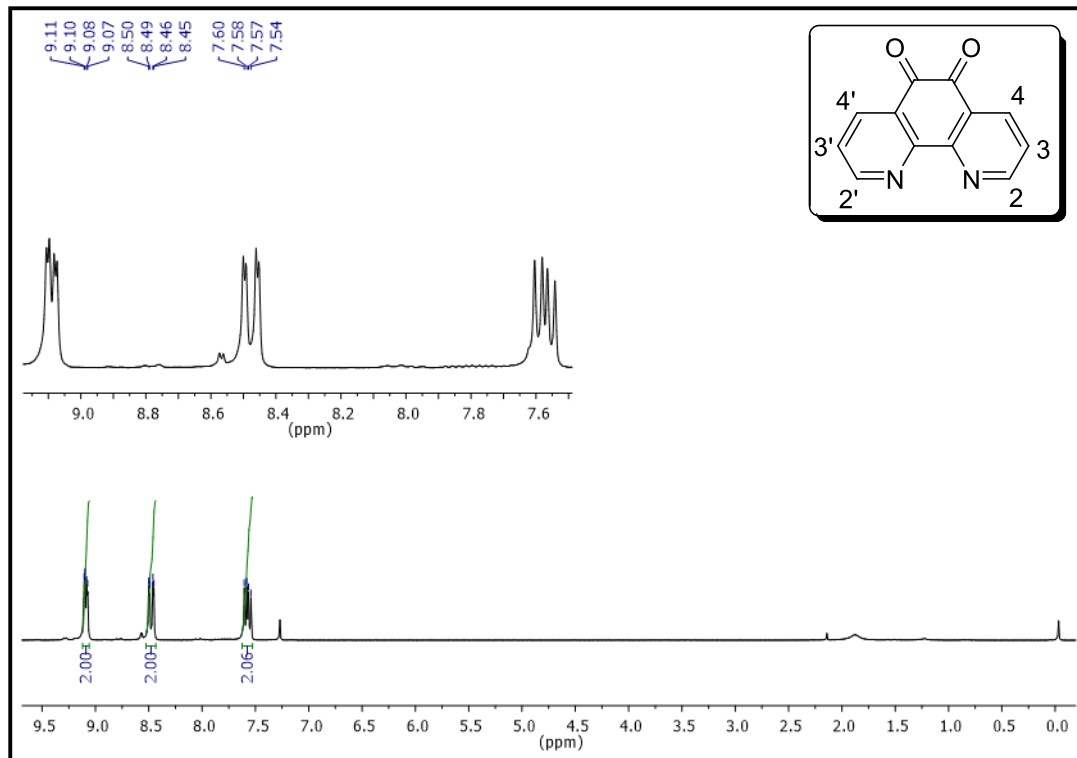
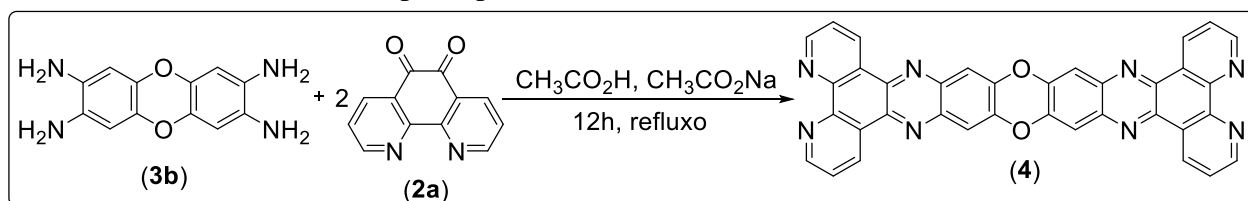


Figura 5-A1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da fenantrolinodiona **2a**.

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

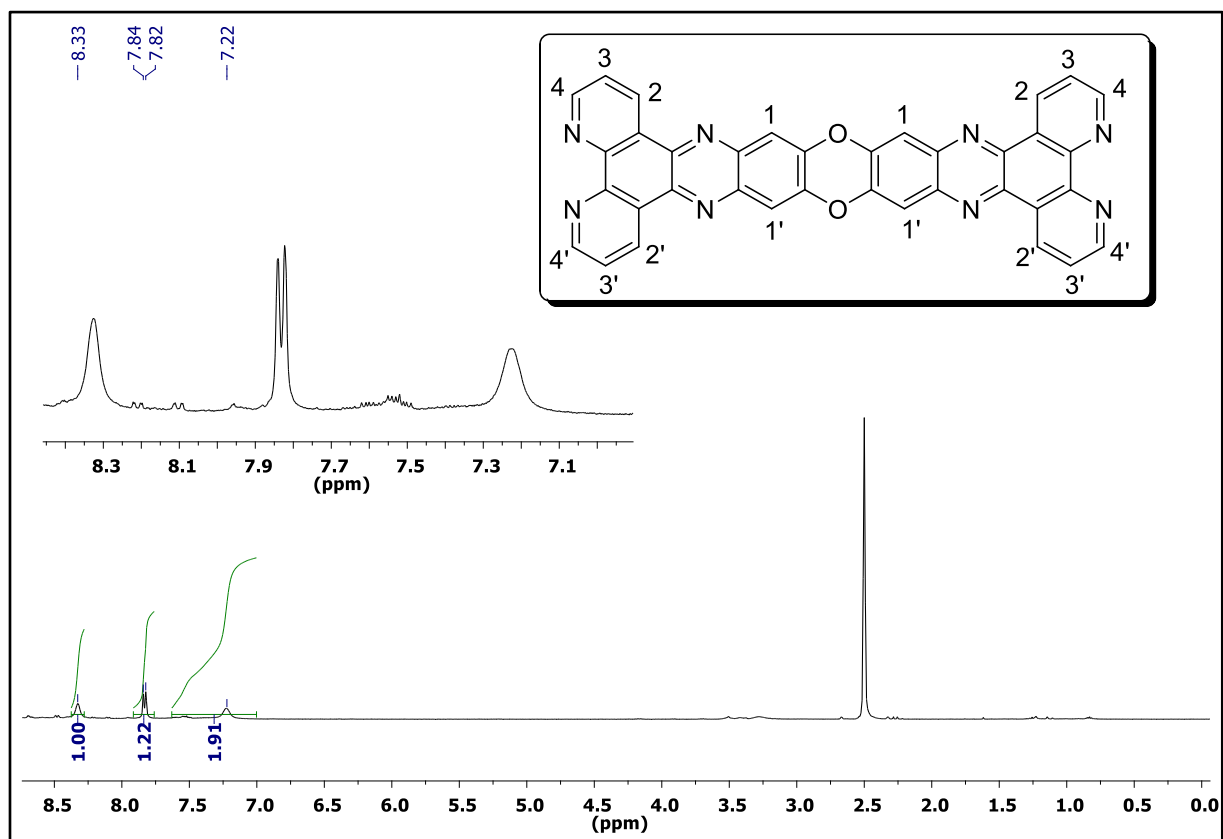
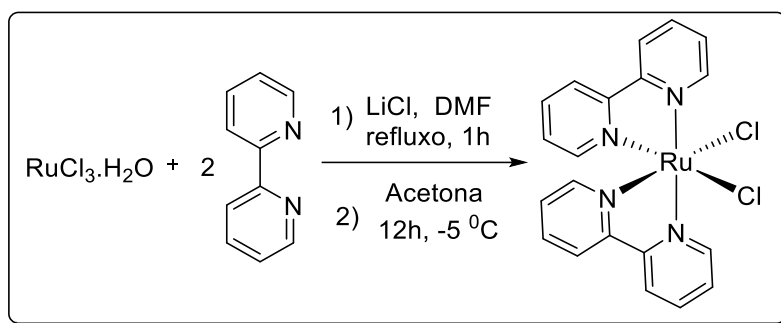


Figura 6-A1. Espectro de RMN de ¹H (200 MHz, DMSO) do dioxafenazina 4.

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}

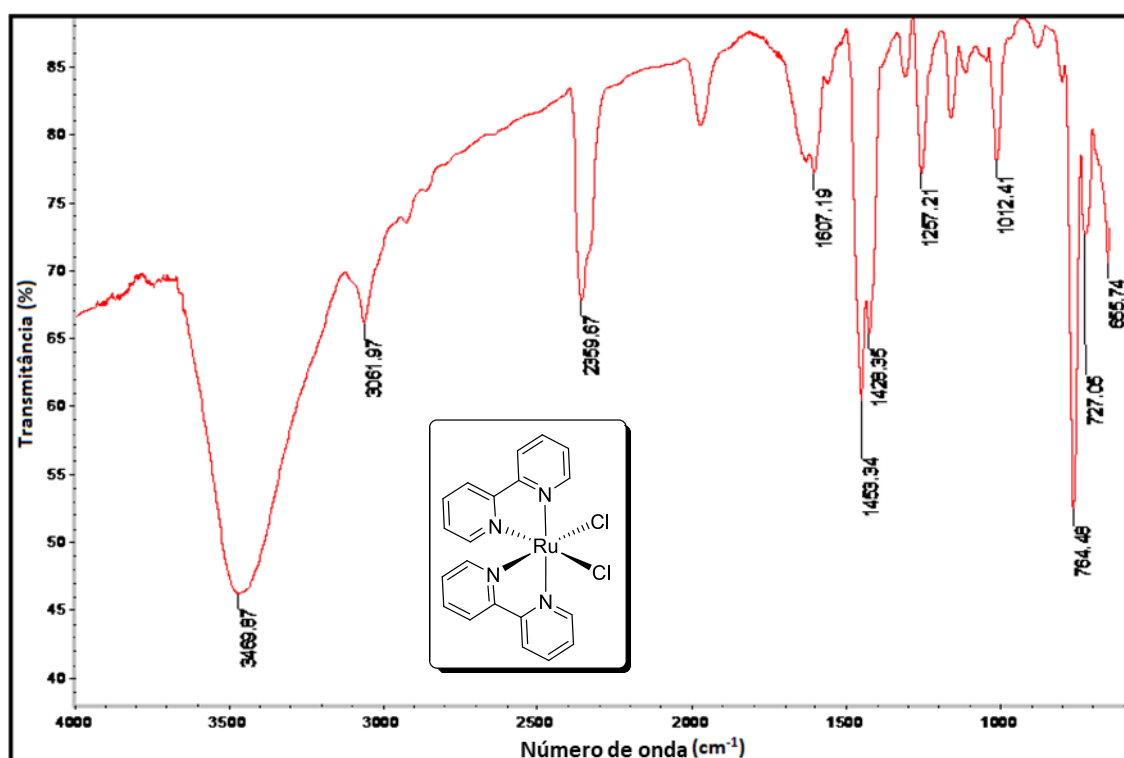
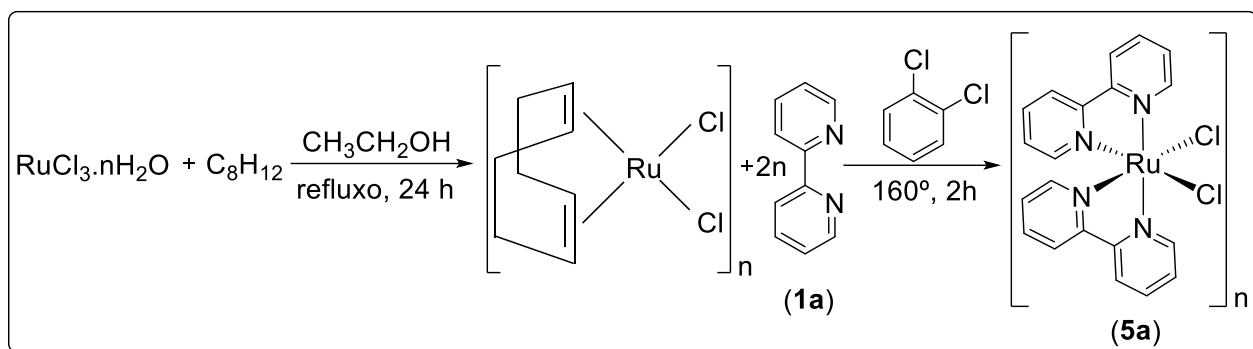


Figura 7-A1. Espectro na região do infravermelho (pastilha de KBr) de $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ **5a**.

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 $784\text{ (cm}^{-1})$.

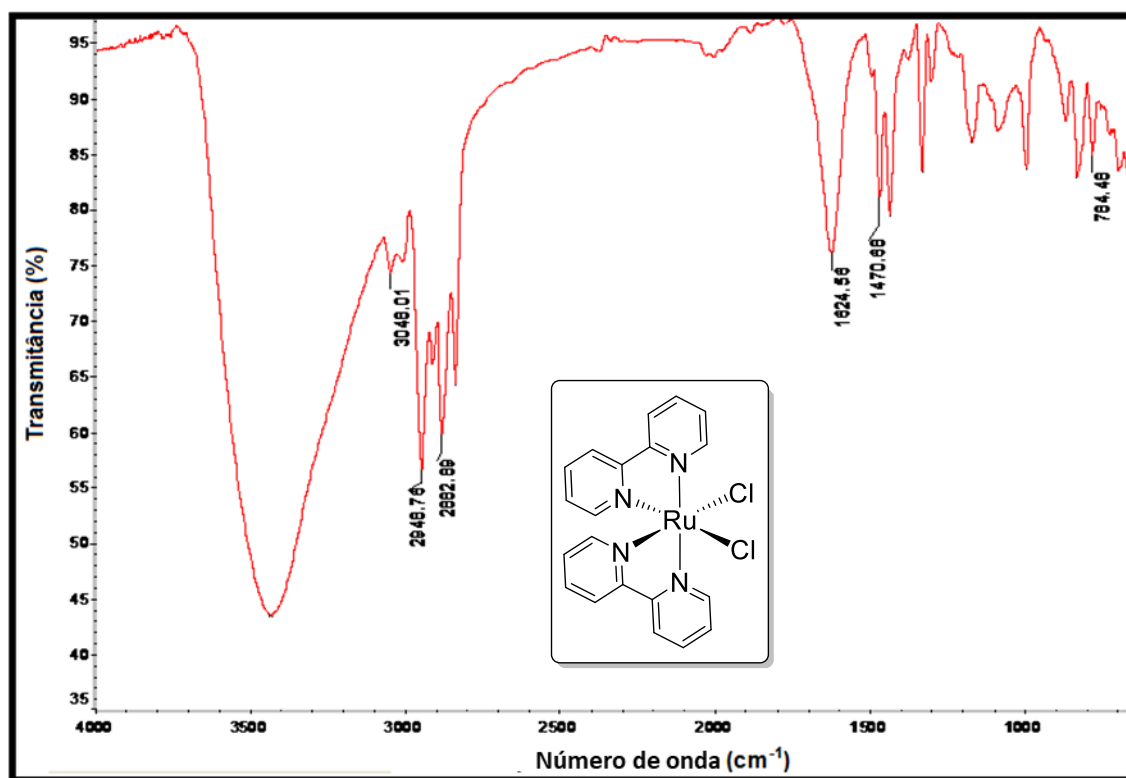
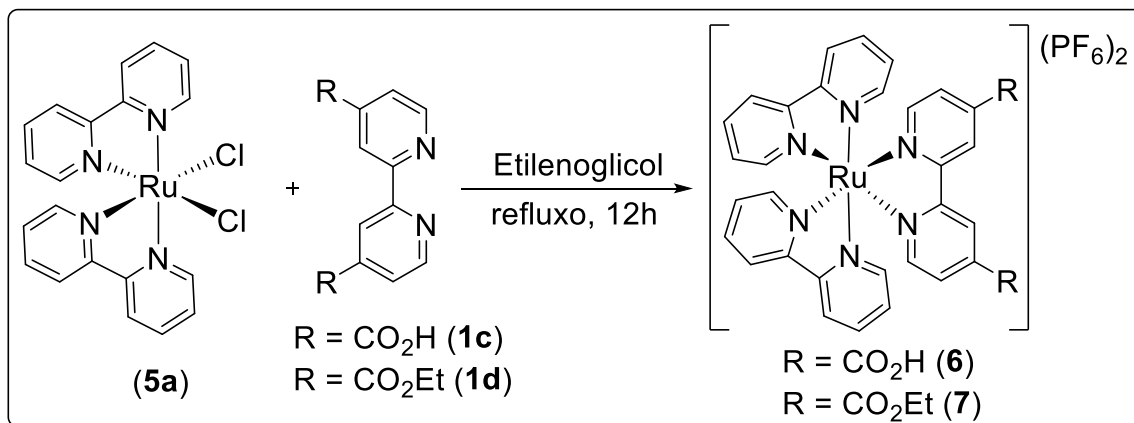


Figura 8-A1. Espectro na região do infravermelho (pastilha de KBr) de $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ (**5a**).

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 hexafluorfosfato de 2,2'-bipiridinabis(2,2'-bipiridina)-4,4'-dicarboxi de rutênio(II) **6**, obtido com rendimento de 81%, e o hexafluorfosfato 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

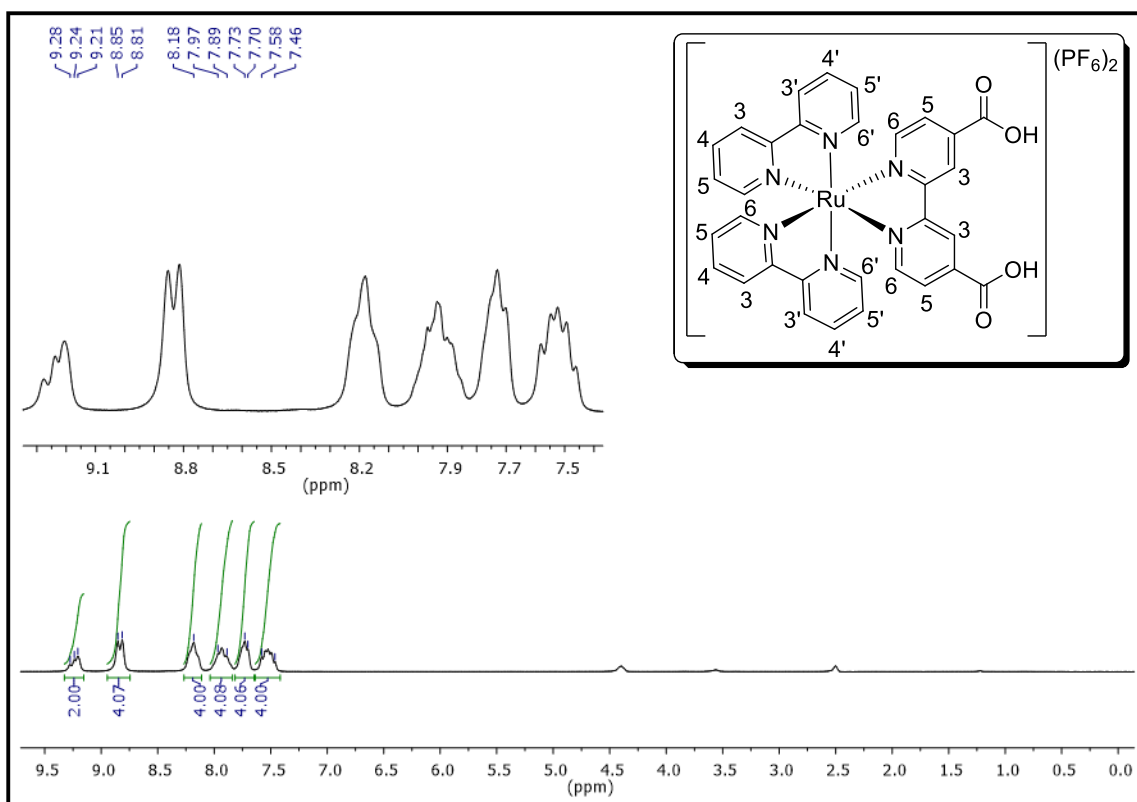
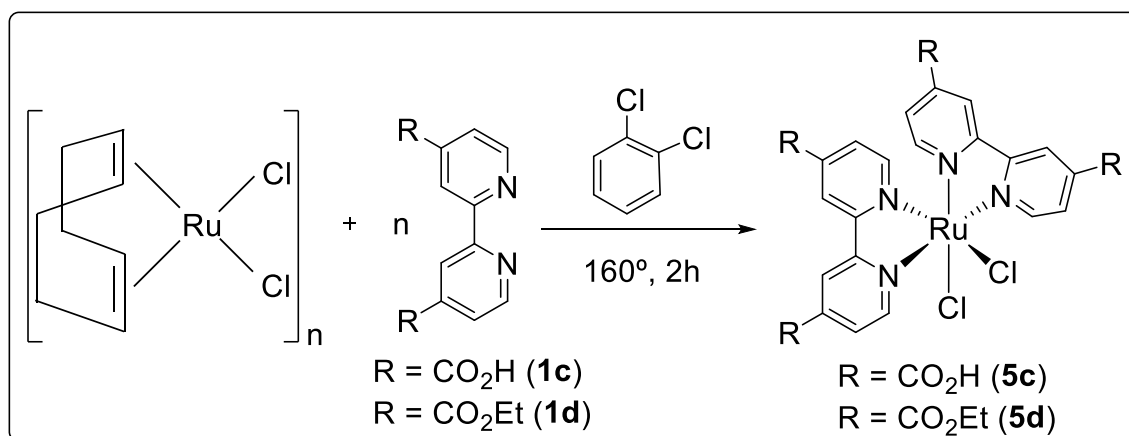


Figura 9-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, DMSO) do complexo **6**.

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

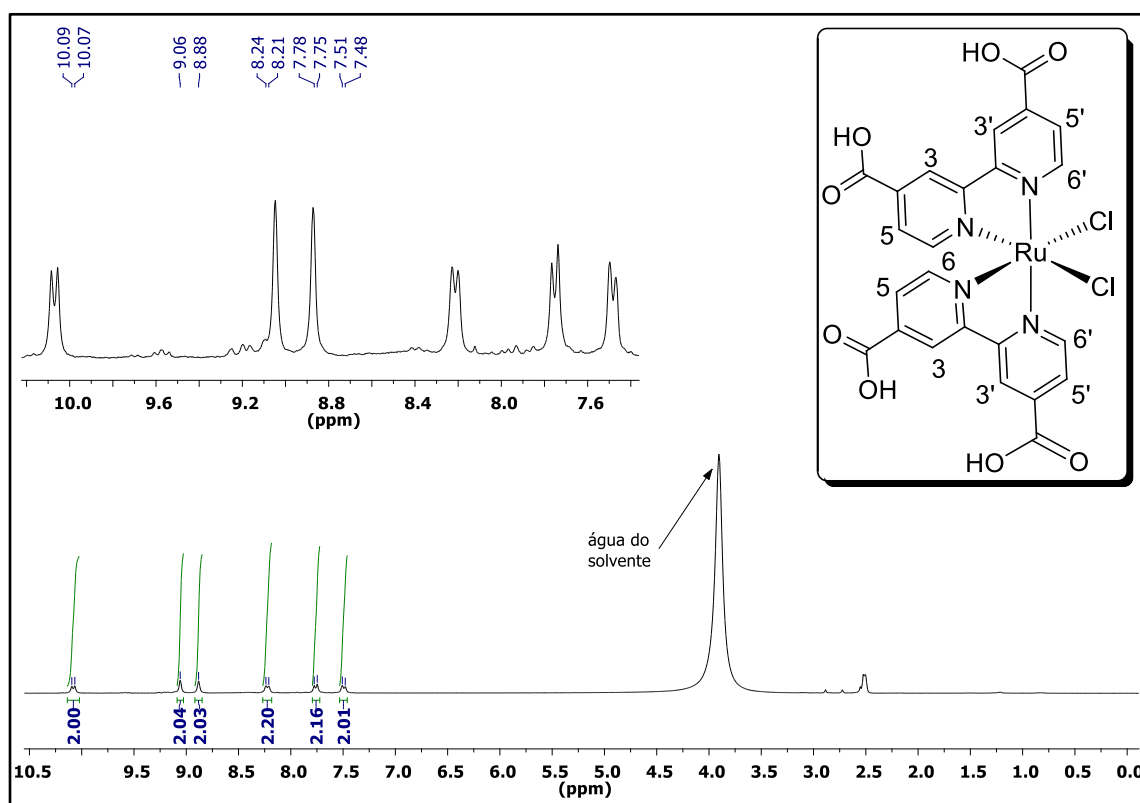
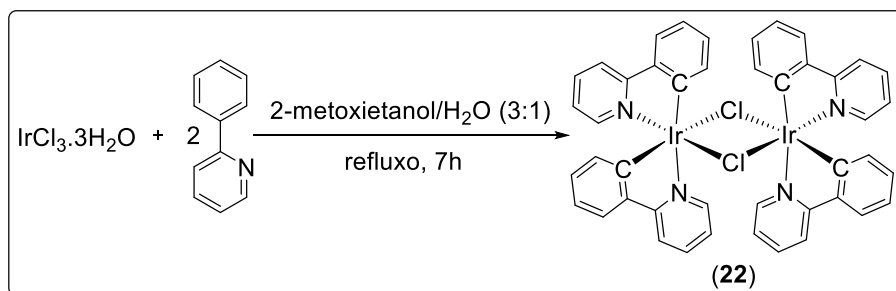


Figura 10-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, DMSO) $[\text{RuCl}_2(\mathbf{1c})_2](\text{PF}_6)_2$ (**5c**).

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}

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

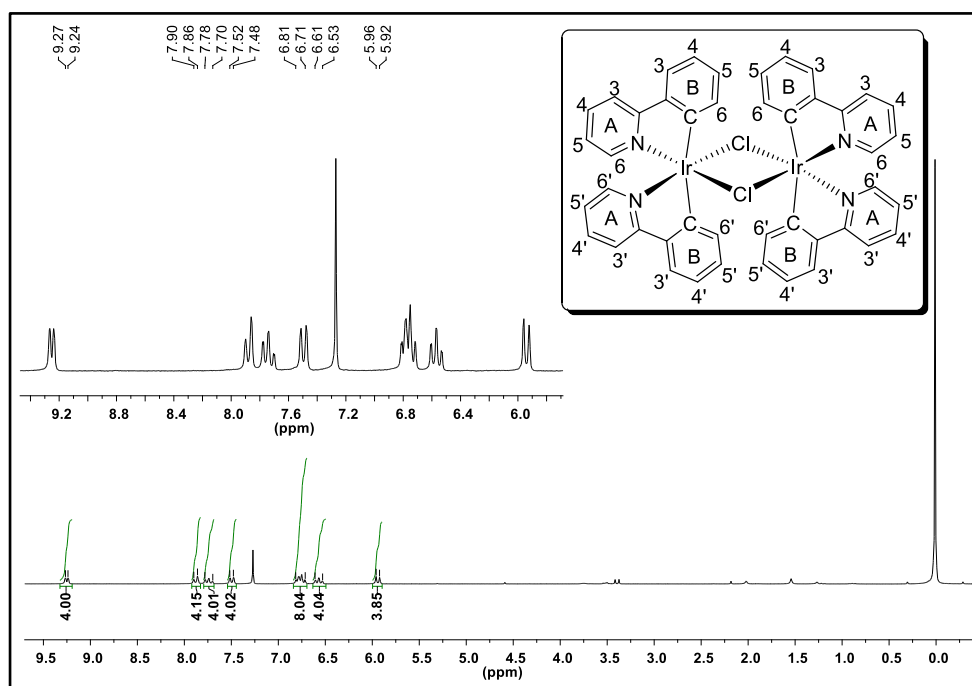
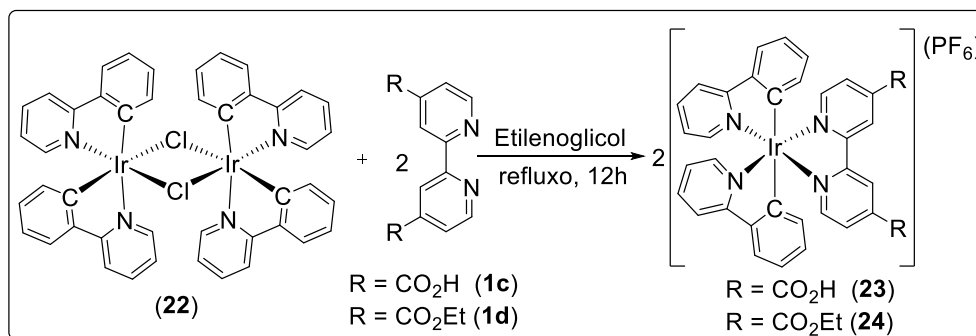


Figura 12-A1. Espectro de RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) [Ir(ppy)₂(μ -Cl)₂(ppy)₂Ir] (**22**).

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 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{1c/1d})](\text{PF}_6)$ **23** e **24**.

A caracterização do complexo precursor $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{1d})](\text{PF}_6)$ (**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

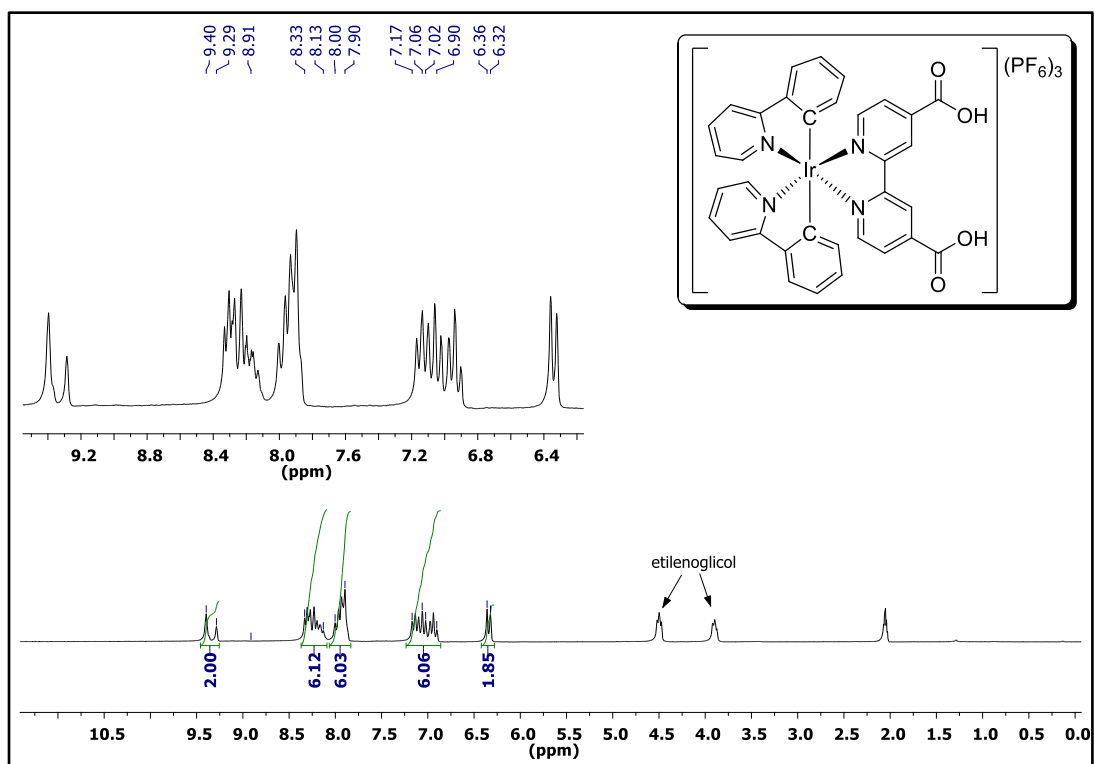
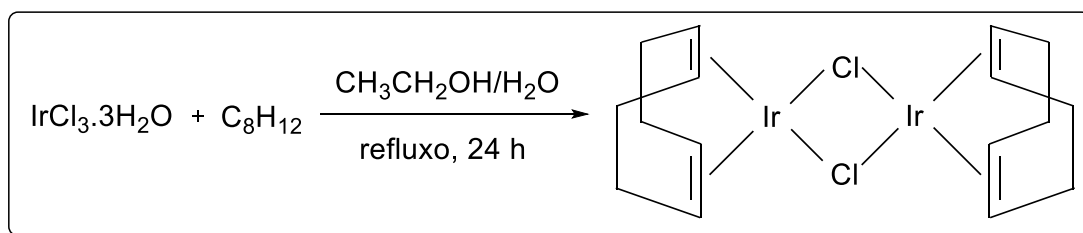


Figura 13-A1. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, Acetona) do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{1d})](\text{PF}_6)$ **23**.

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} .

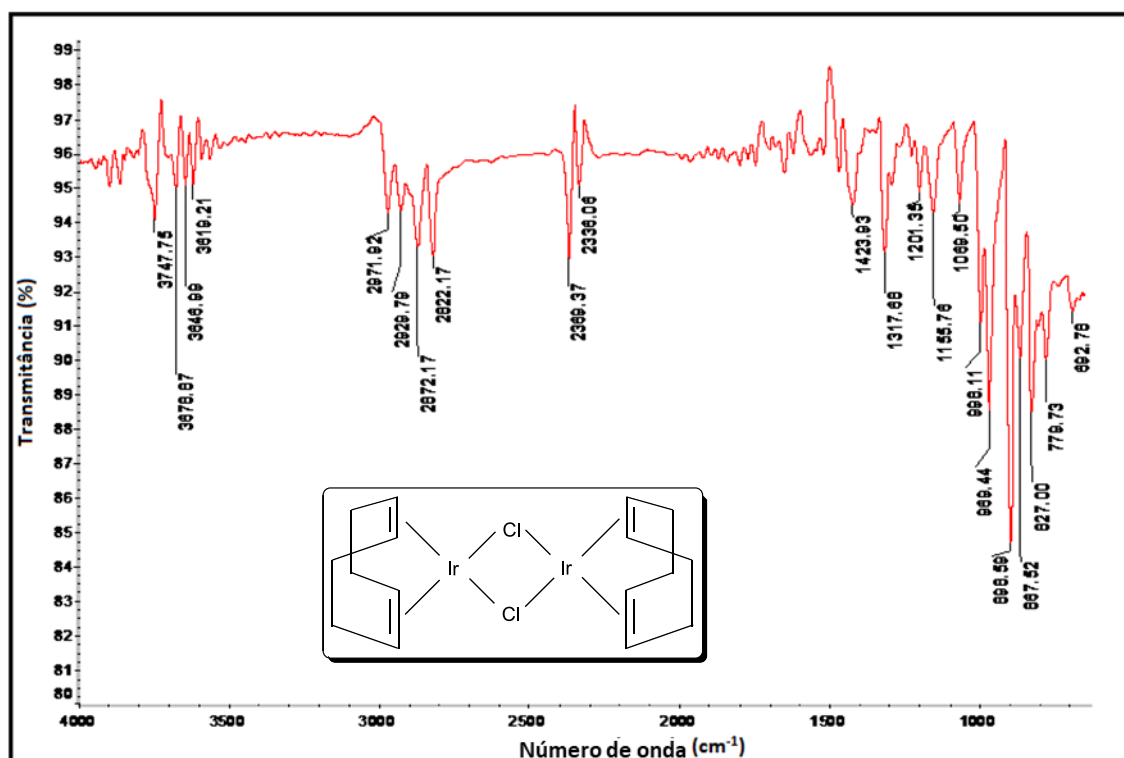
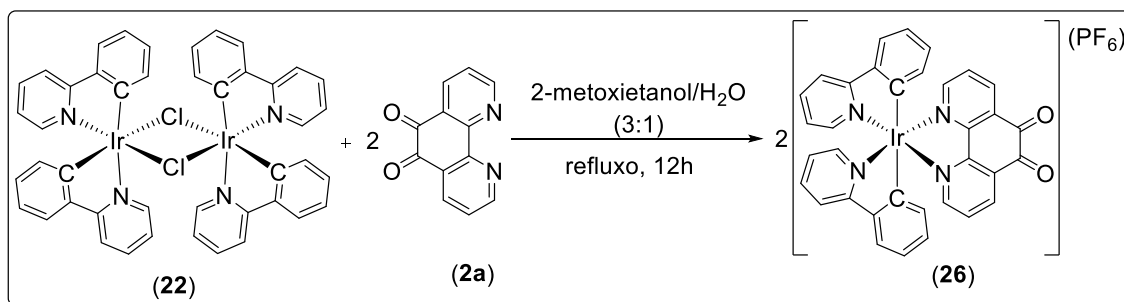


Figura 14-A1. Espectro na região do infravermelho (ATR) de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

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).

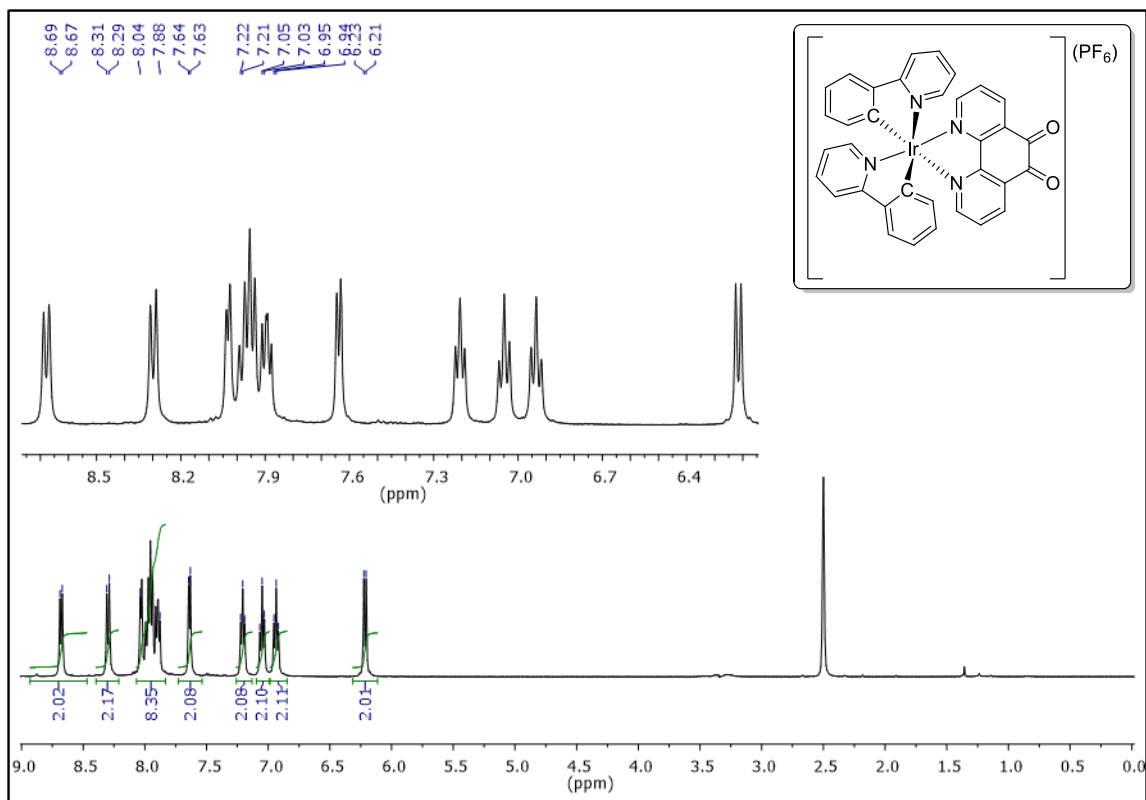
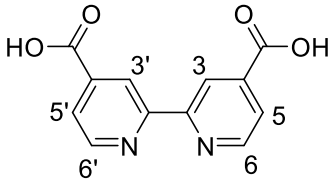
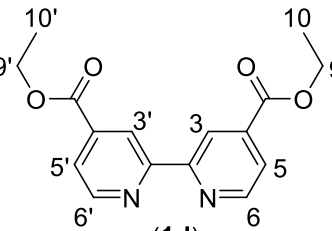
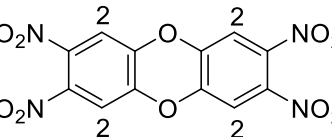


Figura 15-A1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mathbf{2a})]_2(\text{PF}_6)$ ($\mathbf{26}$).

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

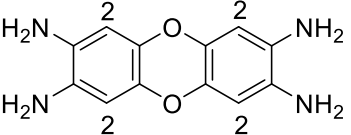
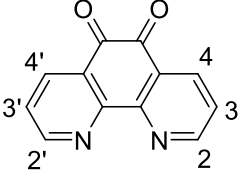
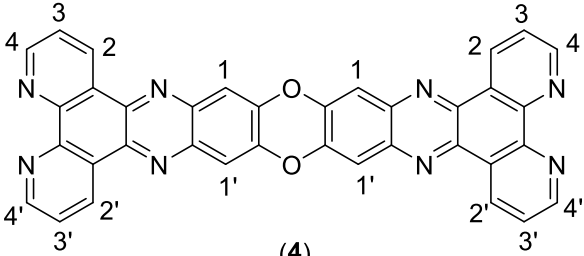
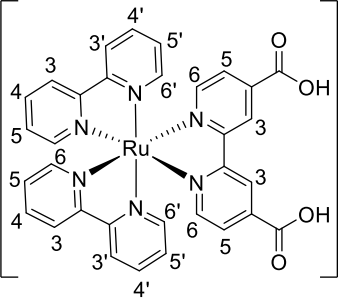
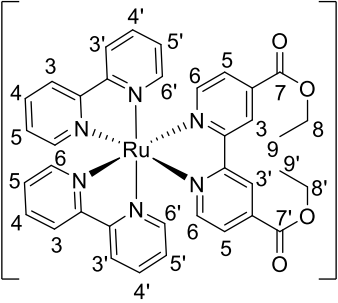
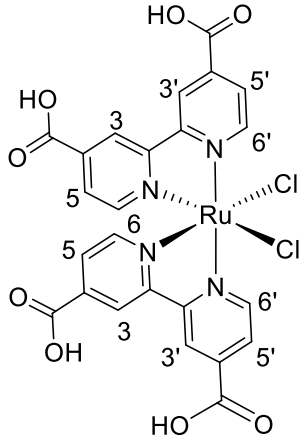
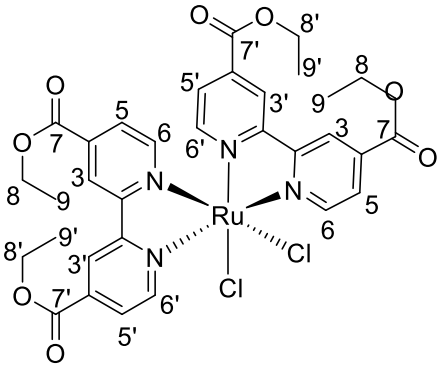
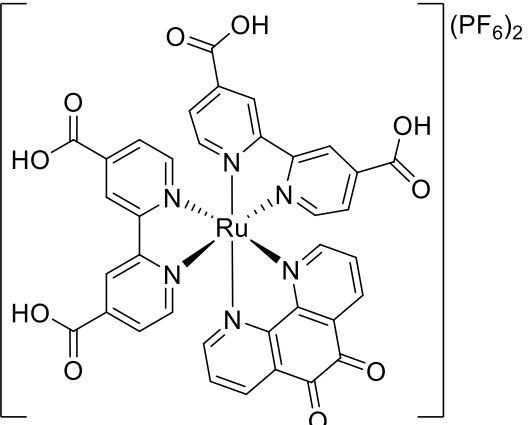
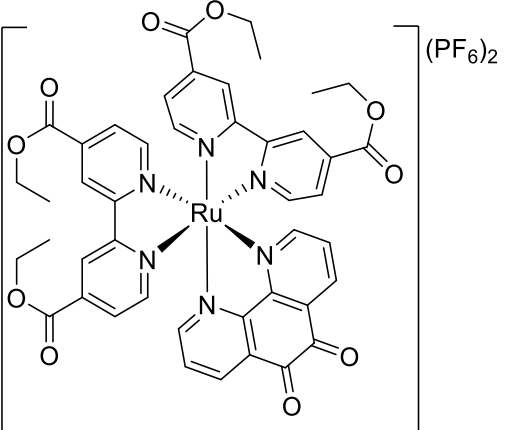
 <p>(3b)</p>	6,71	s		1	C-2H	112-11
 <p>(2a)</p>	7,57 8,48 9,08	m dd dd	3,44 ; 12,32 3,40 ; 5,92	2 2 2	C-3H, 3'H C-4H, 4'H C-2H, 2'H	132-13
 <p>(4)</p>	7,42 – 7,67 8,25 – 8,39 8,97	m m s		2 1 1	C-2,2'H, 3,3'H C-4H, 4'H C-1H, 1'H	135

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>

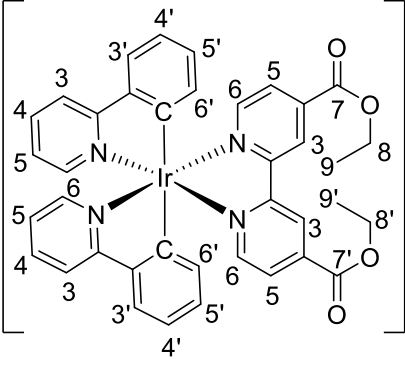
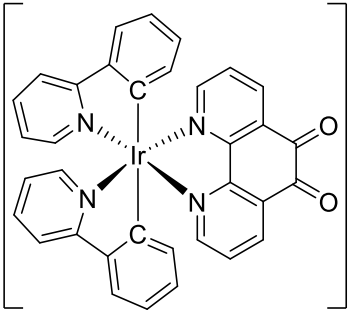
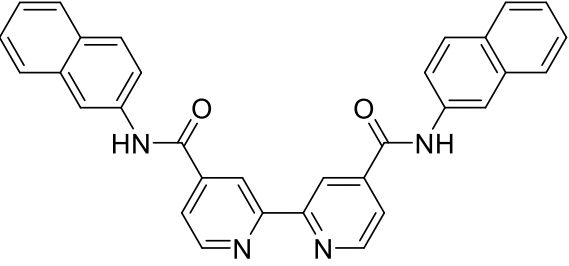
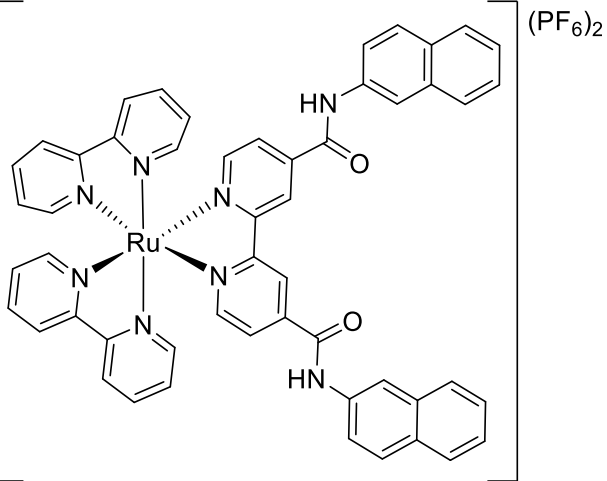
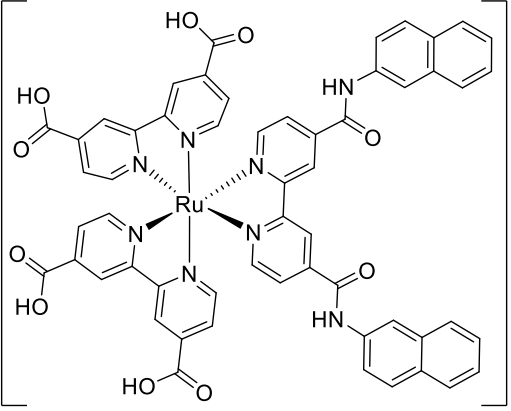
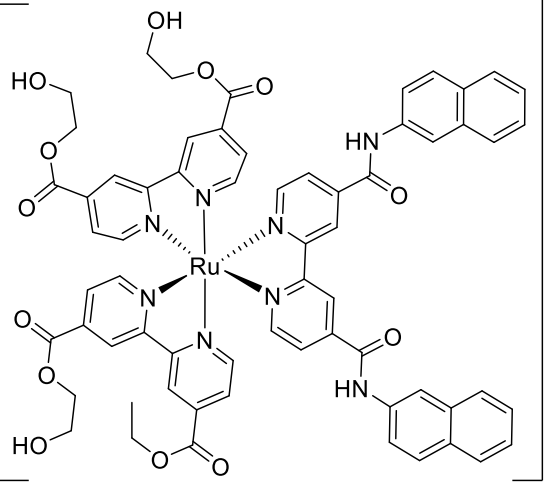
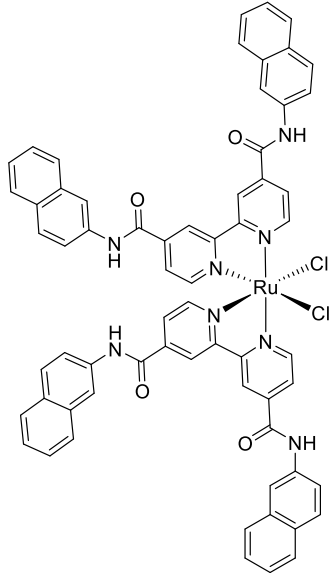
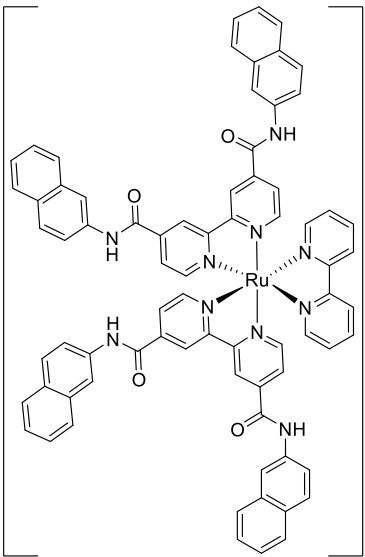
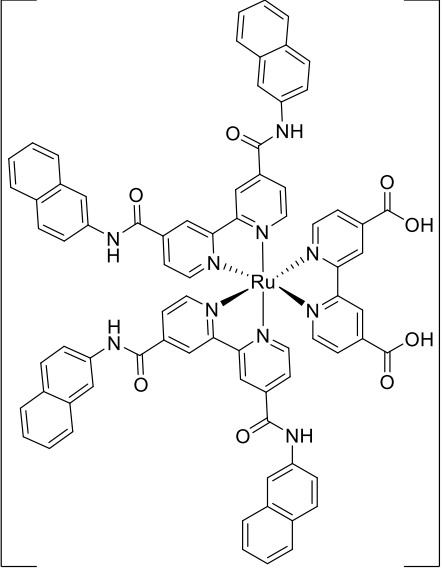
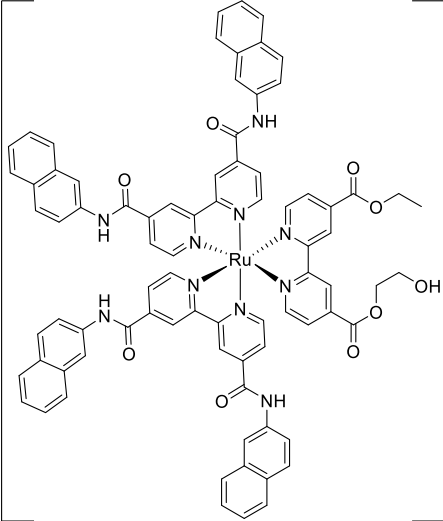
 <p>(24)</p>	<p>1,36 – 1,52 4,43 – 4,52 6,32 – 6,35 6,94 – 7,16 7,90 – 8,01 8,18 – 8,33 9,33</p>	<p>m m m m m m s</p>		<p>6 4 2 6 6 6 2</p>		<p>121-123</p>
 <p>(26)</p>	<p>6,02 6,94 7,05 7,21 7,64 7,88-8,04 8,30 8,68</p>	<p>d d t t d m d d</p>	<p>7,44 7,32 7,36 6,56 5,56 8,12 7,68</p>	<p>2 2 2 2 2 8 2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

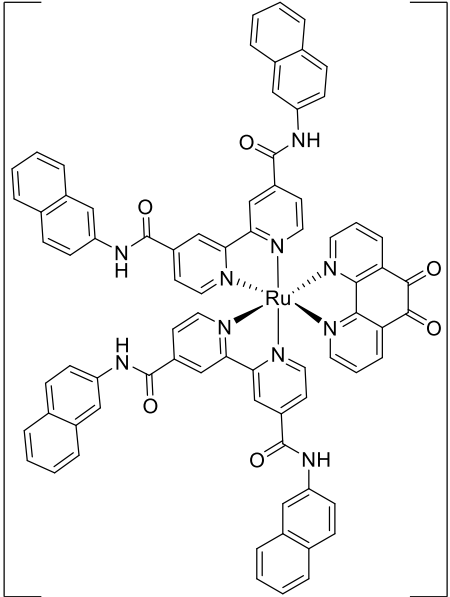
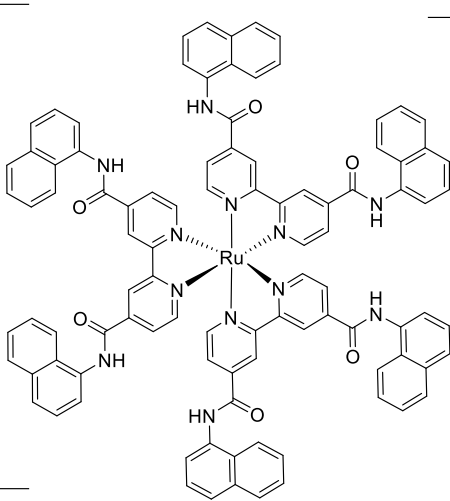
Tabela 3-A2. Espectros de RMN de ^1H e suas atribuições para ligantes e complexos inéditos na literatura.

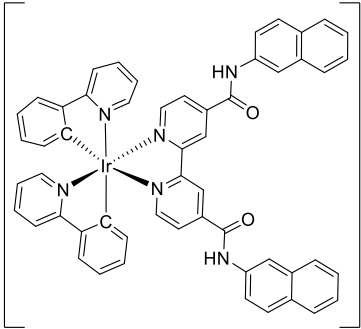
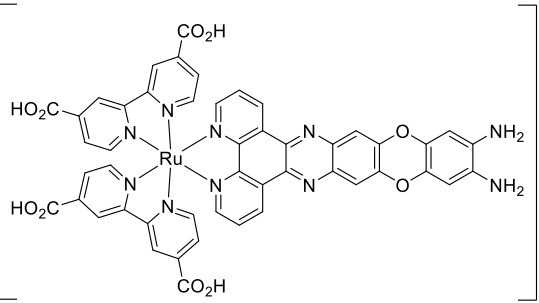
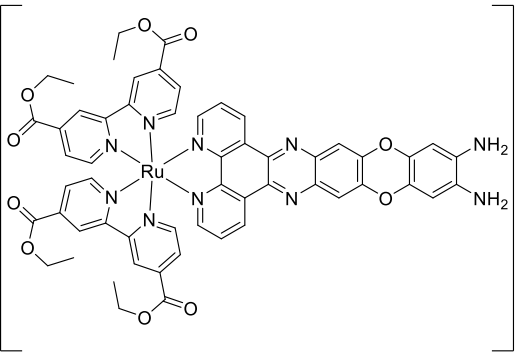
Estruturas Moleculares de Ligantes ou Complexos	Deslocamento químico (δ ppm)	Padrão de desdobramento	Constante de acoplamento (J em Hz)	Razão de integração	Atribuições
 <p>(1e)</p>	<p>7,45-7,54 7,89-7,97 8,05-8,06 8,49 8,89-9,00 10,94</p>	<p>m m m s m s</p>		<p>4 8 2 2 4 2</p>	
 <p>(8)</p>	<p>7,46-7,61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

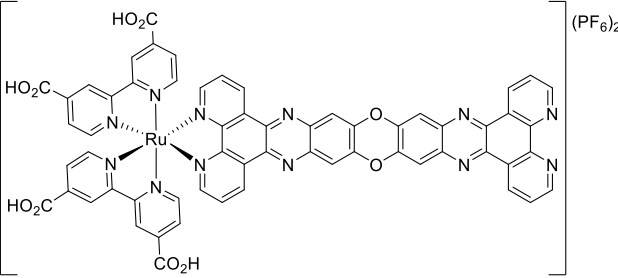
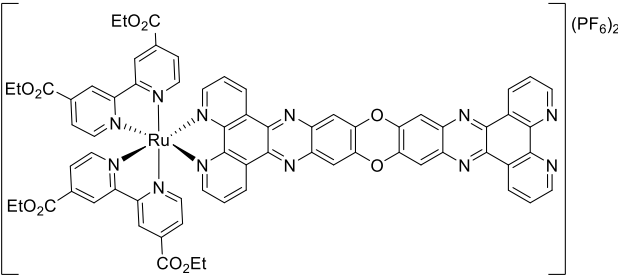
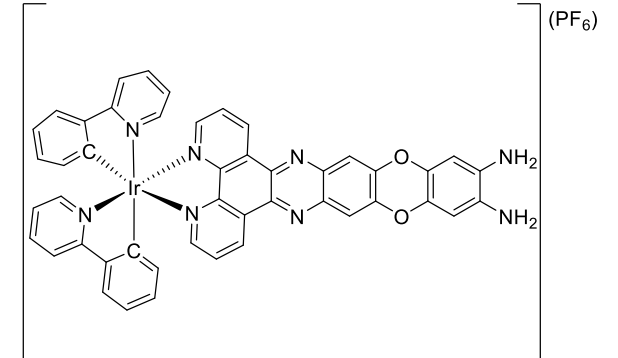
 <p>(9)</p>	<p>7,46-7,54 7,78-8,11 8,45-8,55 8,88-9,05 9,31-9,40 9,61-10,01 10,96-11,41</p>	<p>m m m m m m m</p>		<p>4 19 2 3 2 2 2</p>	<p>NH</p>
 <p>(10a)</p>	<p>1,32-1,42 3,75-3,76 4,35-4,51 5,02-5,04 7,45-7,54 7,81-8,08 8,45 8,94-9,55 11,08</p>	<p>m m m m m m s m s</p>		<p>3 5 9 1 4 20 2 6 2</p>	<p>CH₃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

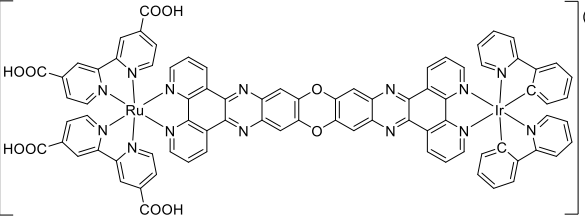
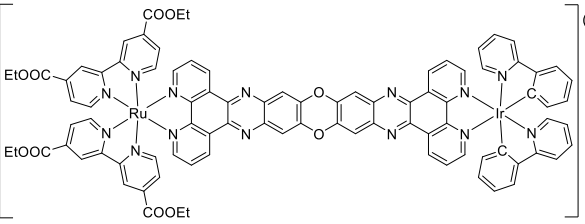
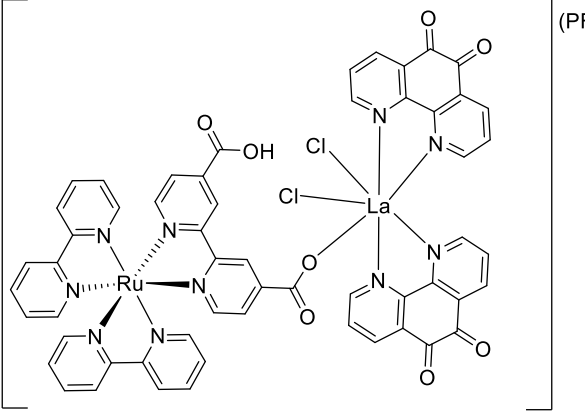
 <p>(5e)</p>	<p>7,49-7,54 7,67 7,95-8,01 8,26-8,58 9,31-9,54 10,21 10,89 11,06-11,10</p>	<p>m s m m m s s m</p>		<p>8 2 20 6 4 1 1 2</p>	<p>NH</p>
 <p>(11)</p>	<p>7,48-7,64 7,85-8,29 8,48-9,61 11,07</p>	<p>m m m s</p>		<p>10 28 10 3</p>	<p>NH</p>

 <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>	

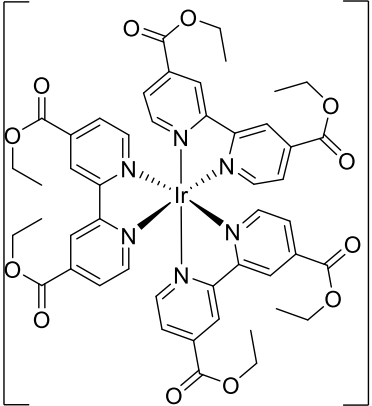
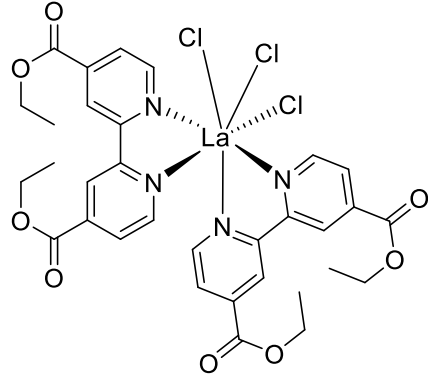
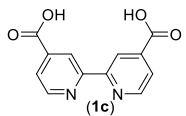
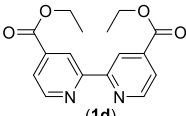
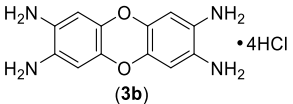
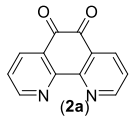
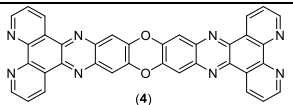
 <p>(29b)</p>	<p>1,43 4,44 7,90 8,85-8,93</p>	<p>t q dd m</p>	<p>7,12 7,16 ; 7,12 ; 1,42 ; 4,92</p>	<p>18 12 6 12</p>	<p>CH₃ CH₂</p>
 <p>(30)</p>	<p>1,37 4,41 7,94 8,61-8,69 8,76-8,83 8,89 – 8,96</p>	<p>t q dd m m m</p>	<p>7,08 7,08 1,58 ; 3,38</p>	<p>12 7 4 1 5 4</p>	<p>CH₃ CH₂</p>

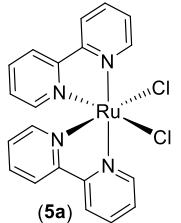
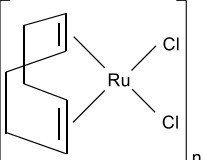
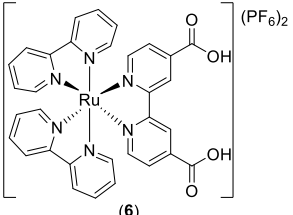
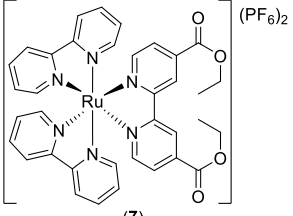
Tabela 4-A2. Atribuição de bandas (λ em cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho para os ligantes orgânicos preparados não-inéditos.

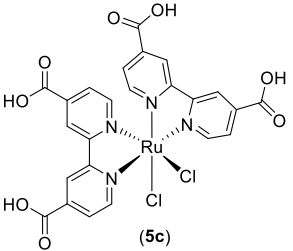
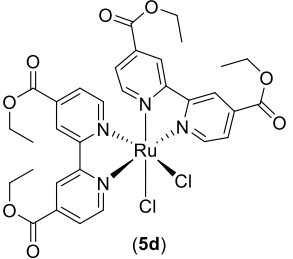
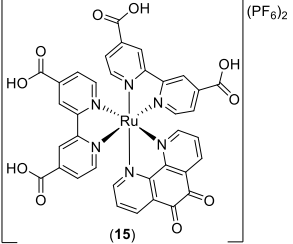
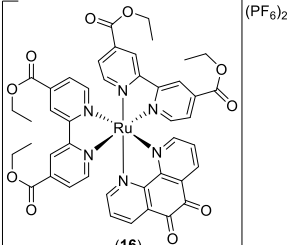
Ligante	ν (O-H)	ν (N-H)	δ (C-H) ¹	ν (C=O)	ν (C=N)	ν (C=C) ²	ν (NH ₂)	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (H) ³
 (1c)	3113			1697	1556	1453			1231	759 ^b
 (1d)				1726	1555				1254 1140	759 ^b
 (3b)		3061				1508	1553		1199 1109	812 ^a 862 ^a
 (2a)			3060	1679	1565	1457		1288		734 ^c
 (4)					1581	1465		1352	1262 1066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

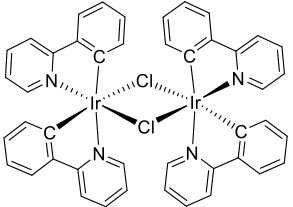
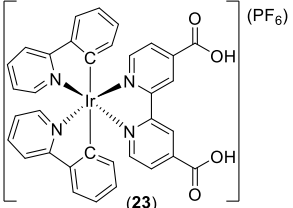
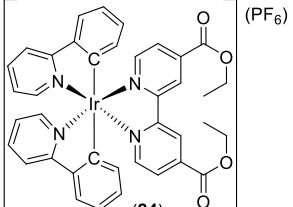
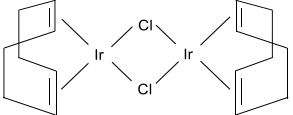
1 – C-H aromático; 2 – C=C de anel aromático; 3 – H de anel aromático.

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

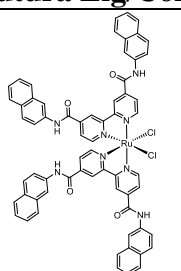
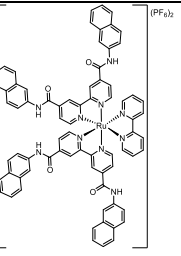
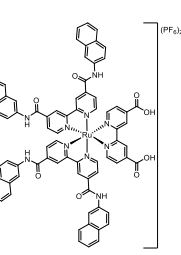
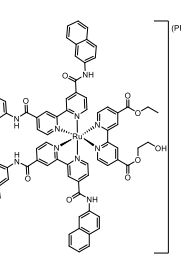
Complexo	ν (O-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=N) ¹	ν (C=C) ¹	ν (NH ₂)	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
 <p>(5c)</p>	3430	3056 ^a	1717	1608	1544			1231		770 ^h
 <p>(5d)</p>	3431		1720	1607	1464		1261			712 ^h 766 ^f
 <p>(15)</p>			1718					1235	838	765 ⁱ 680 ⁱ
 <p>(16)</p>	3317		1720		1405			1132 1256	830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

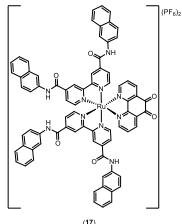
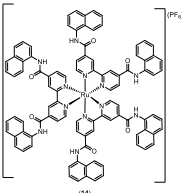
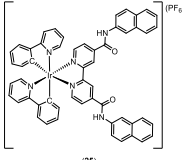
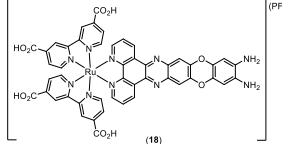
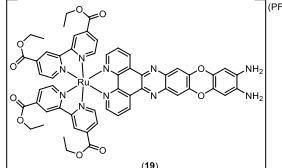
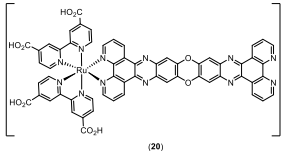
Complexo	ν (O-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=N) ¹	ν (C=C) ¹	ν (NH ₂)	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
 (22)		3035 ^a		1576	1474		1305			753 ^b
 (23)	3333		1721	1475	1411		1260		836	760 ^b
 (24)			1723	1608	1478		1314	1131 1263	838	760 ^b
		2930 ^d 2822 ^j								1423 ^m 969 ^m

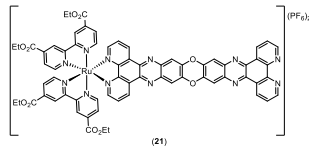
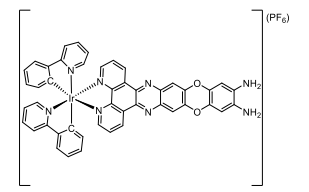
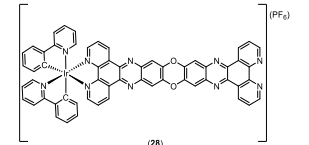
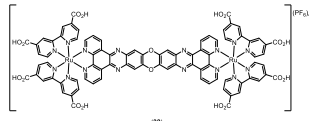
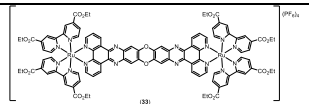
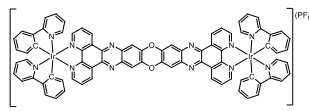
1 – (vibrações do anel aromático) a – (C-H aromático) b – (4H aromáticos adjacentes) c – (C-H de alcenos) d – (C-H de CH₂) e – (C=C de alcenos)
f – (grupo etila) h – (2H aromáticos adjacentes) i – (3H aromáticos adjacentes) j – (C-H alifático) m – (-CH=CH-)

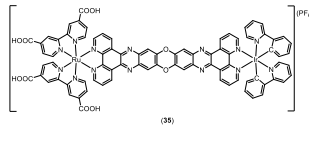
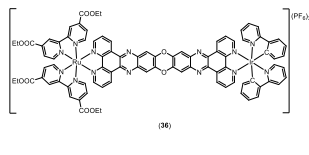
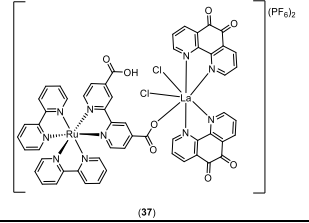
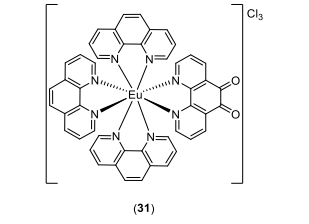
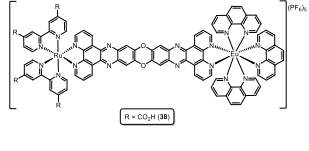
Tabela 6-A2. Atribuição de bandas (λ em cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho para os ligantes e complexos inéditos.

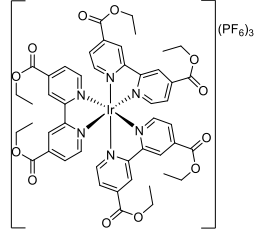
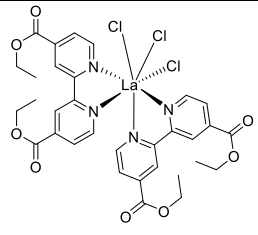
Estrutura Lig/Compl	ν (O-H)	ν (N-H)	δ (C-H)	ν (C=O)	ν (C=C) ¹	ν (C=N) ¹	ν (N-H) ¹	ν (C-N) ¹	ν (C-O)	ν (PF ₆ ⁻¹)	ν (H)
(1e)		3283		1649		1538		1358			741 ^a 690 ^b
(8) (PF ₆) ₂				1680	1602		1544	1278		838	760 ^a 730 696 670
(9) (PF ₆) ₂				1724 1668			1547	1260		838	759 ^a 710 ^g
(10) (PF ₆) ₂				1721 ^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
 (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)
 (29b)			2983	1727	1645	1557		1254	1292 1138	863	762
 (30)				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)

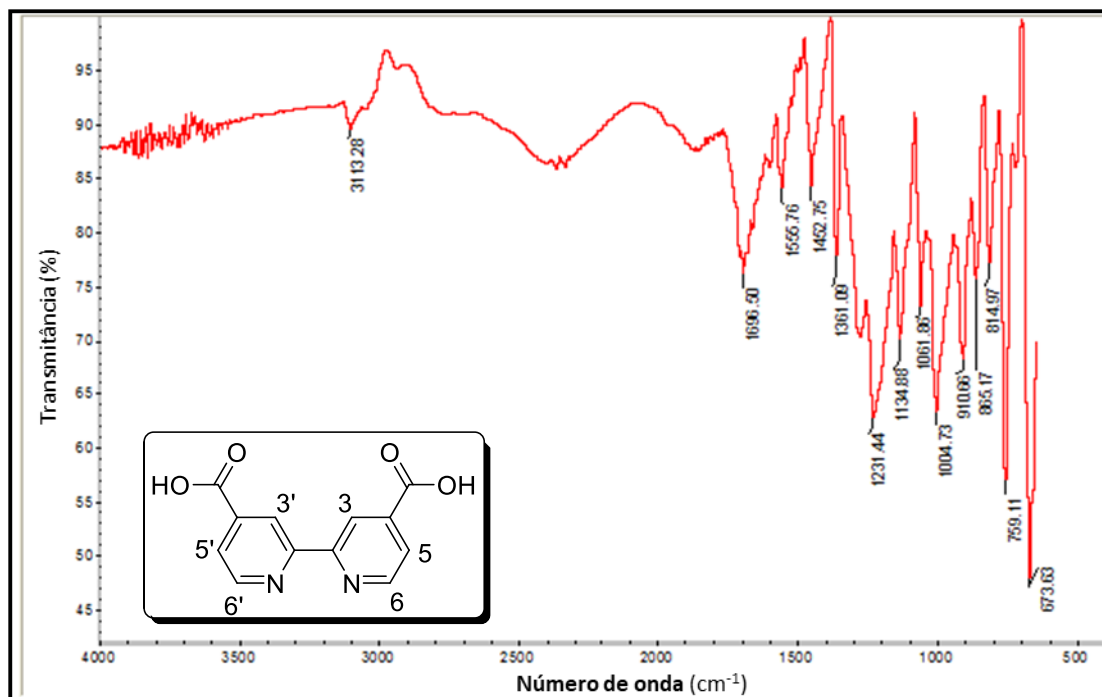


Figura 1-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do ligante **1c**.

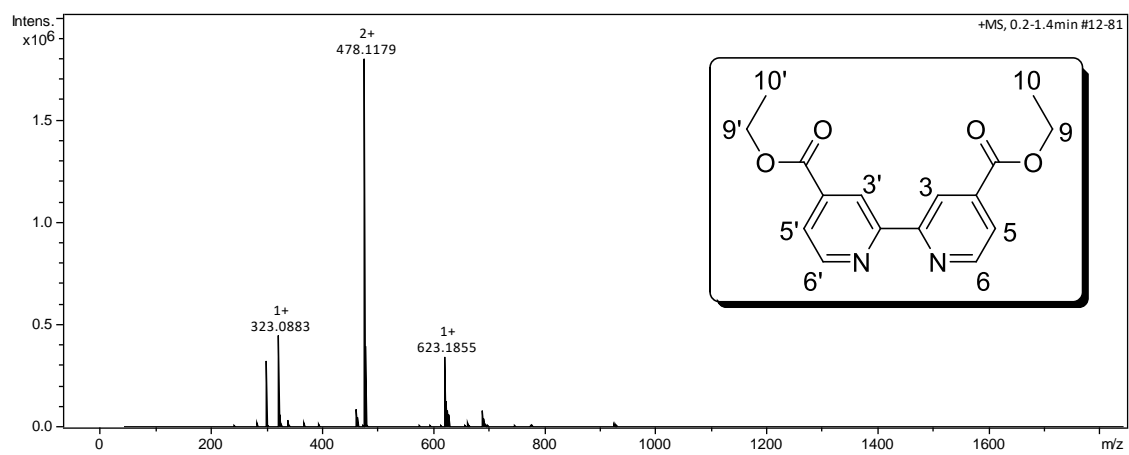


Figura 2-A3. Espectro de massas do ligante **1d**.

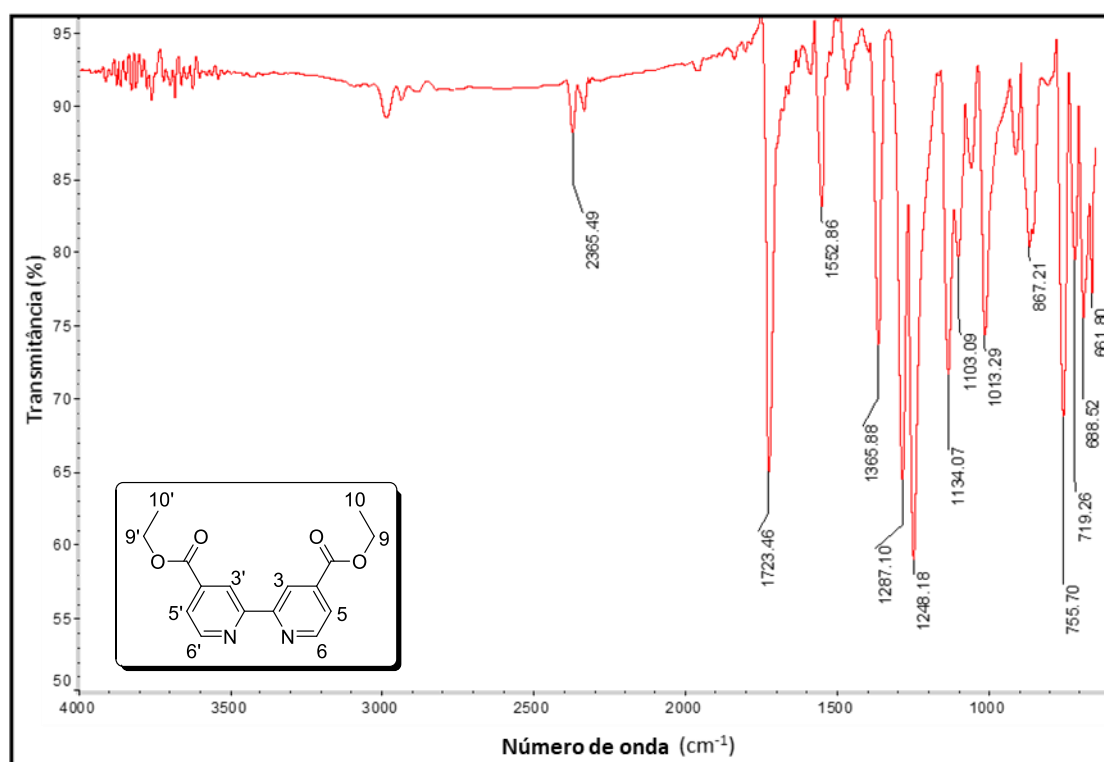


Figura 3-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do ligante **1d**.

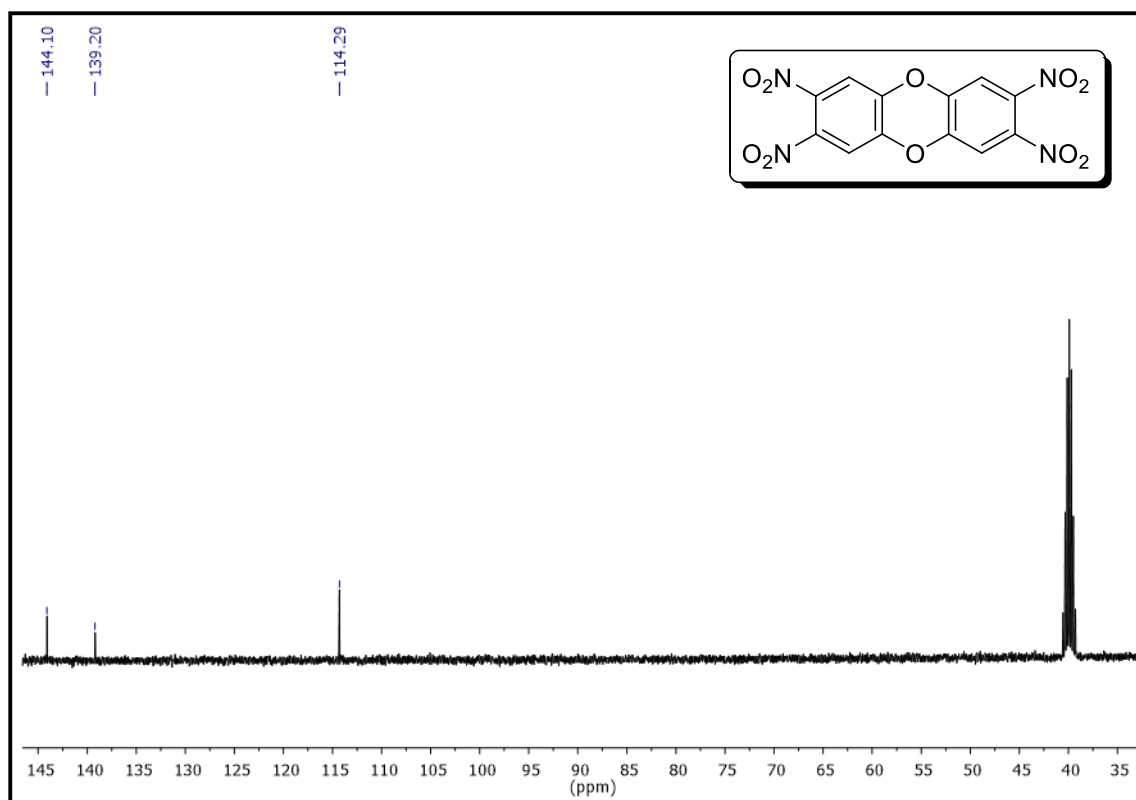


Figura 4-A3. Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante (**3a**).

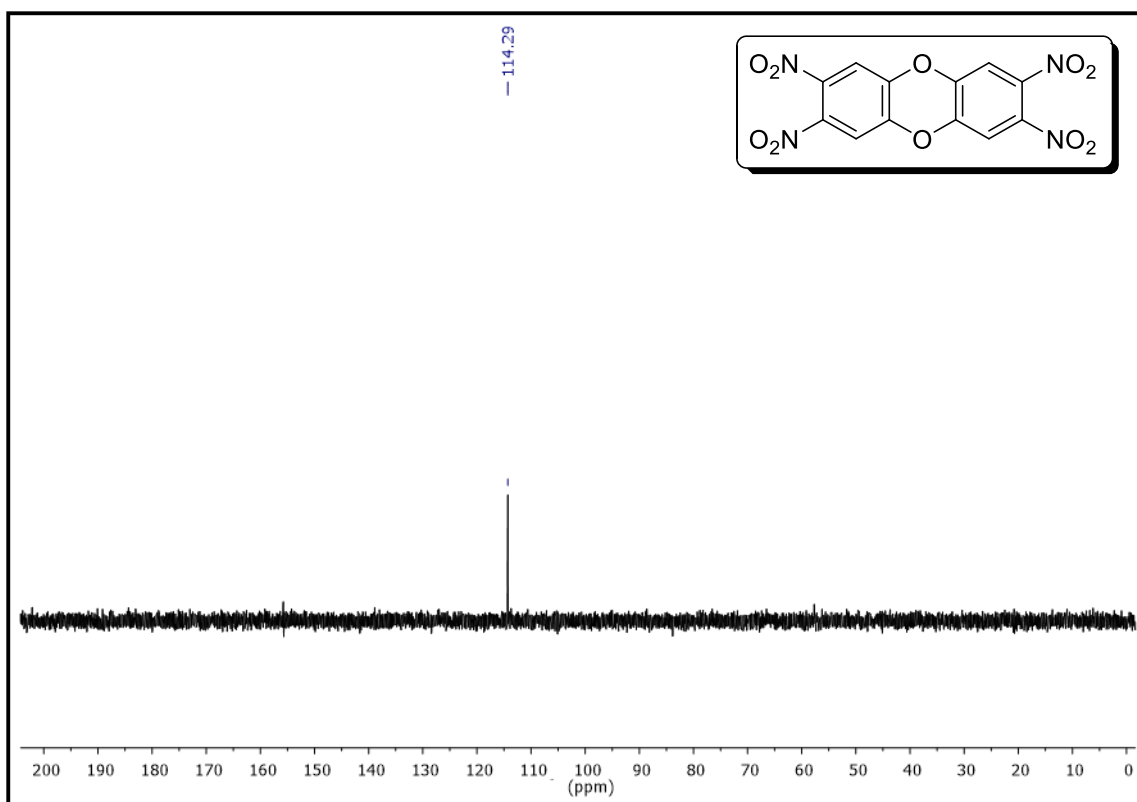


Figura 5-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante (**3a**).

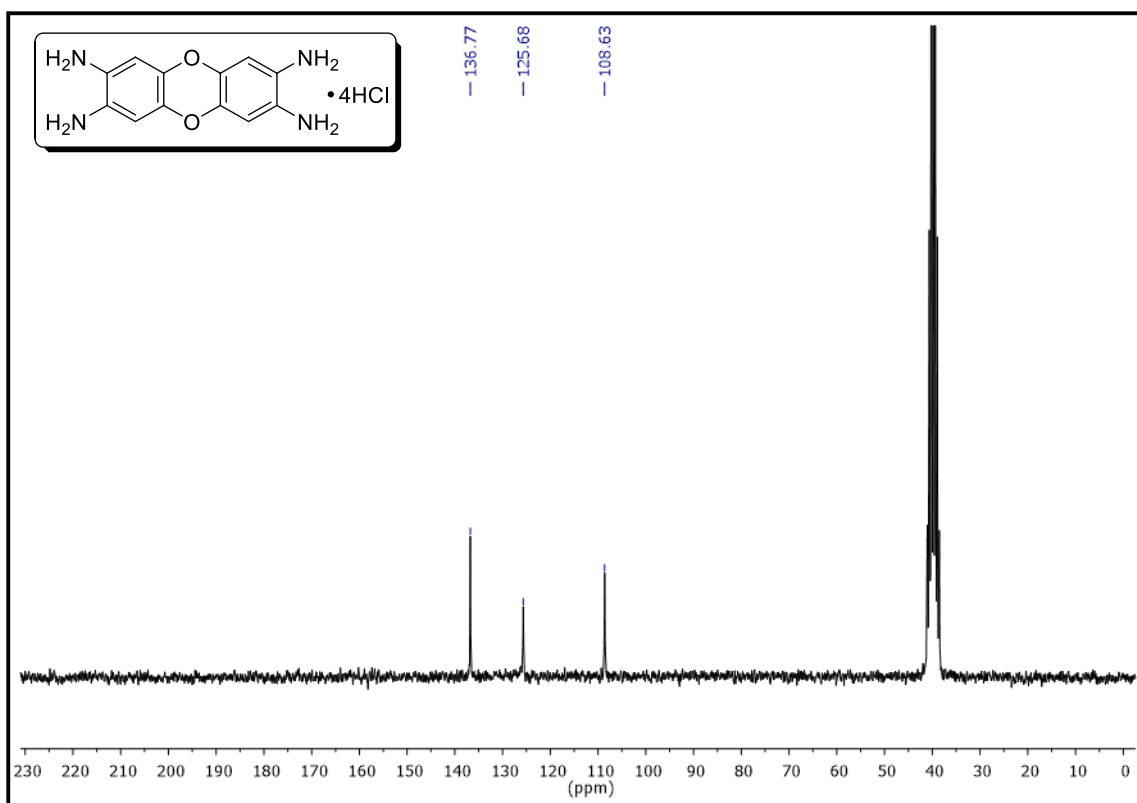


Figura 6-A3. Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante (**3b**).

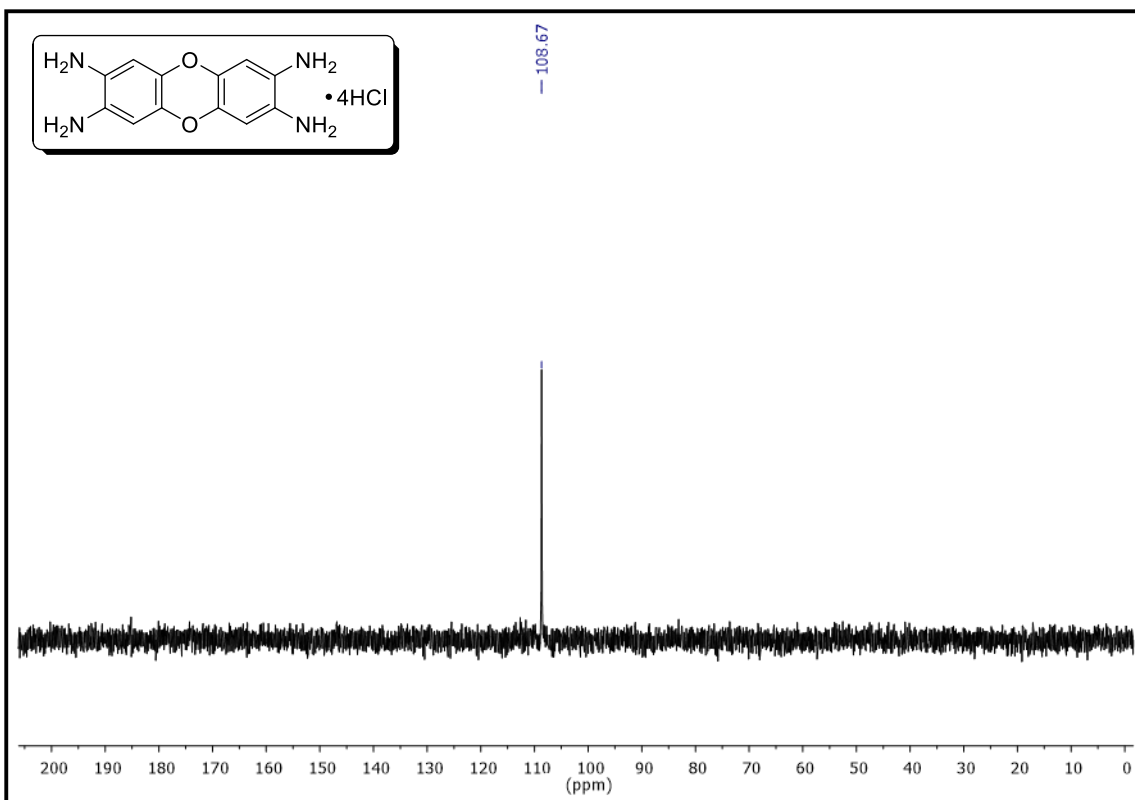


Figura 7-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, (CD₃)₂SO) do ligante (3b).

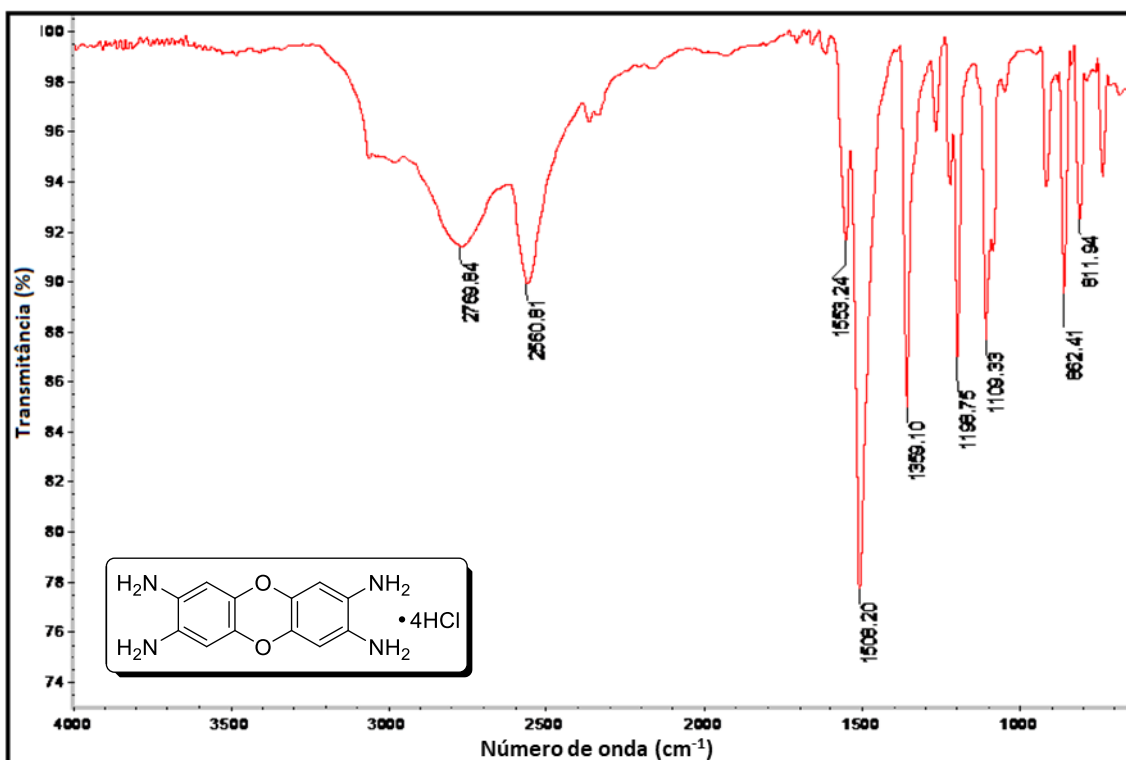


Figura 8-A3. Espectro de absorção na região do infravermelho (ATR) do ligante (3b).

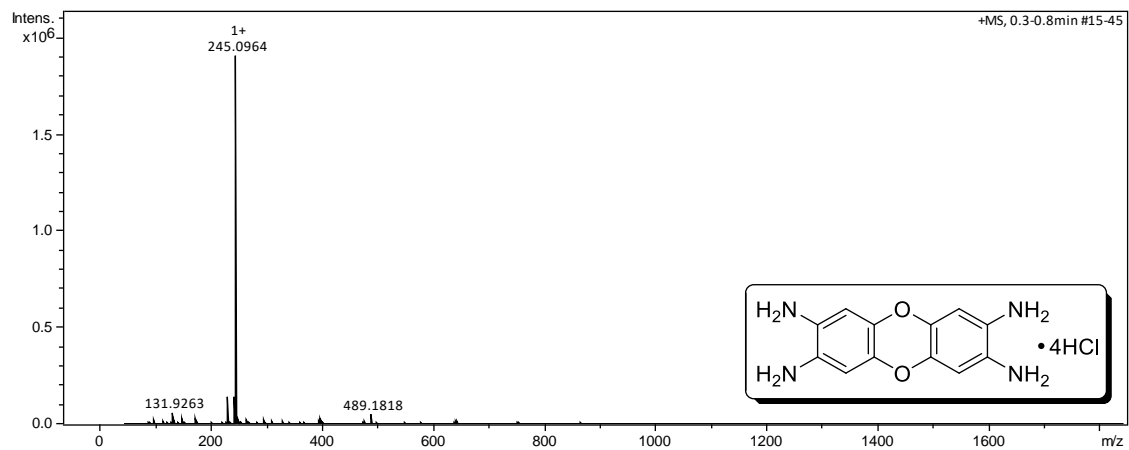


Figura 9-A3. Espectro de massas do ligante (3b).

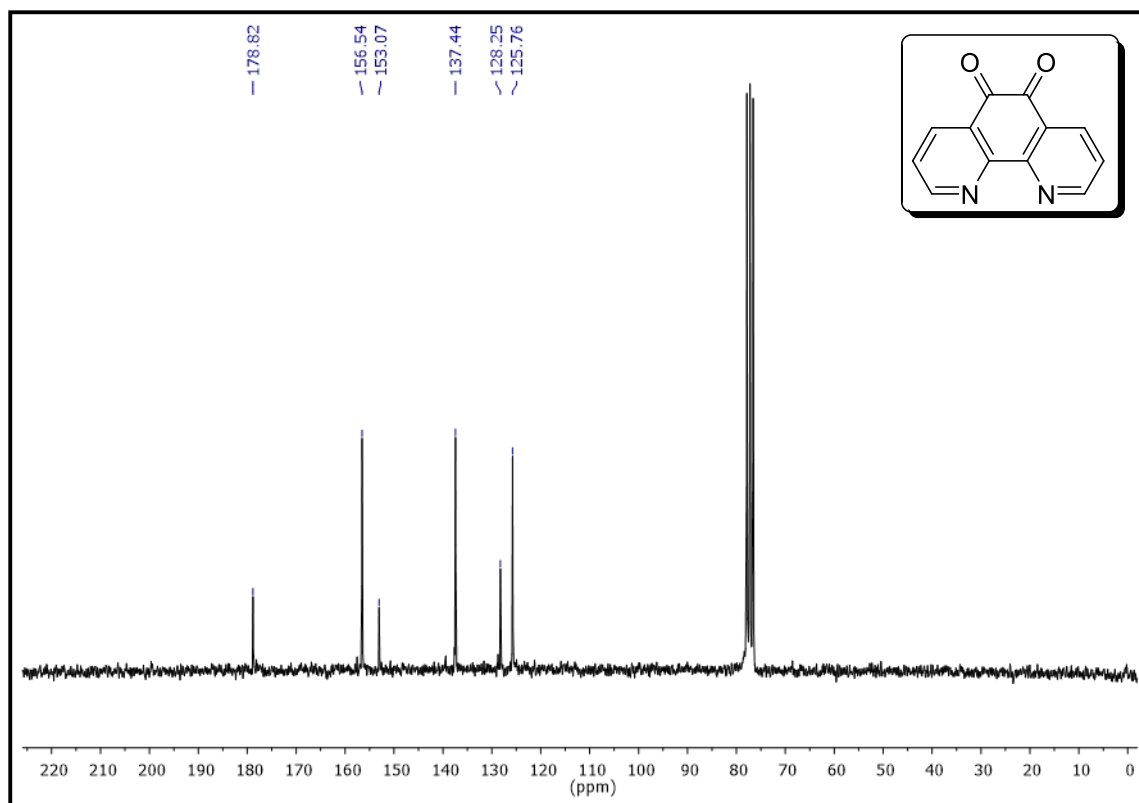


Figura 10-A3. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} (50 MHz, (CDCl₃) do ligante 2a.

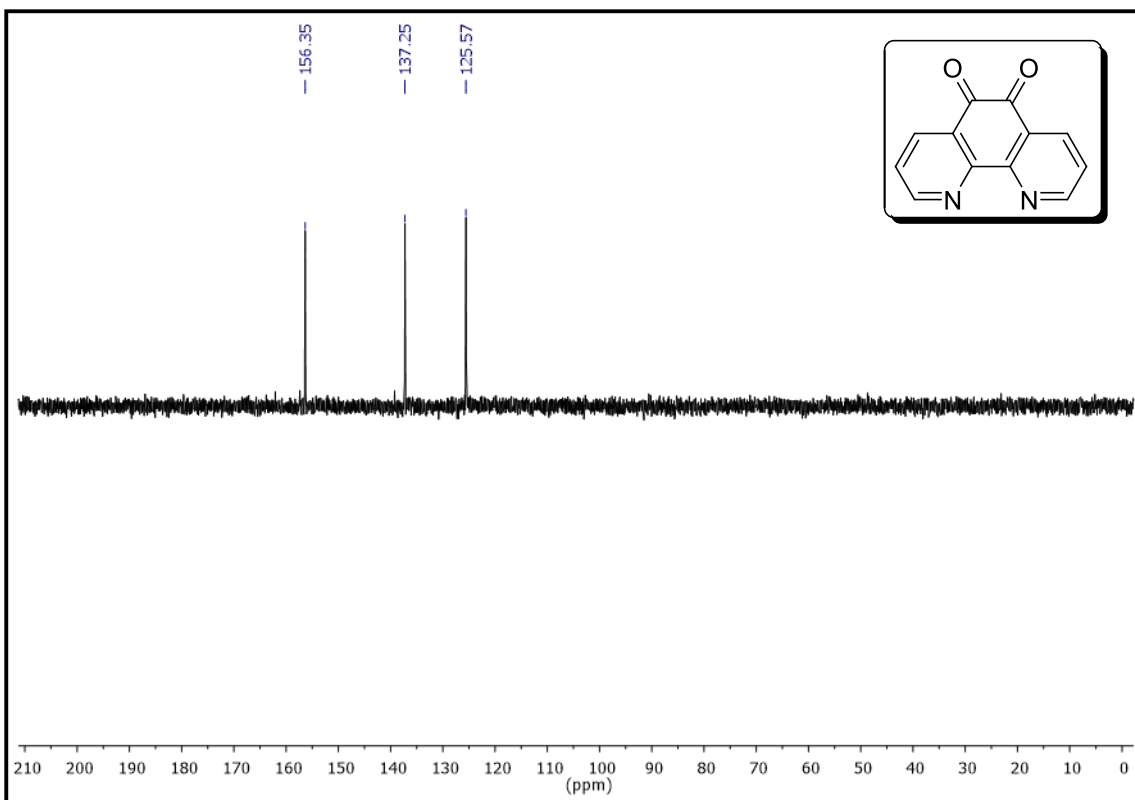


Figura 11-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, (CDCl₃)) do ligante 2a.

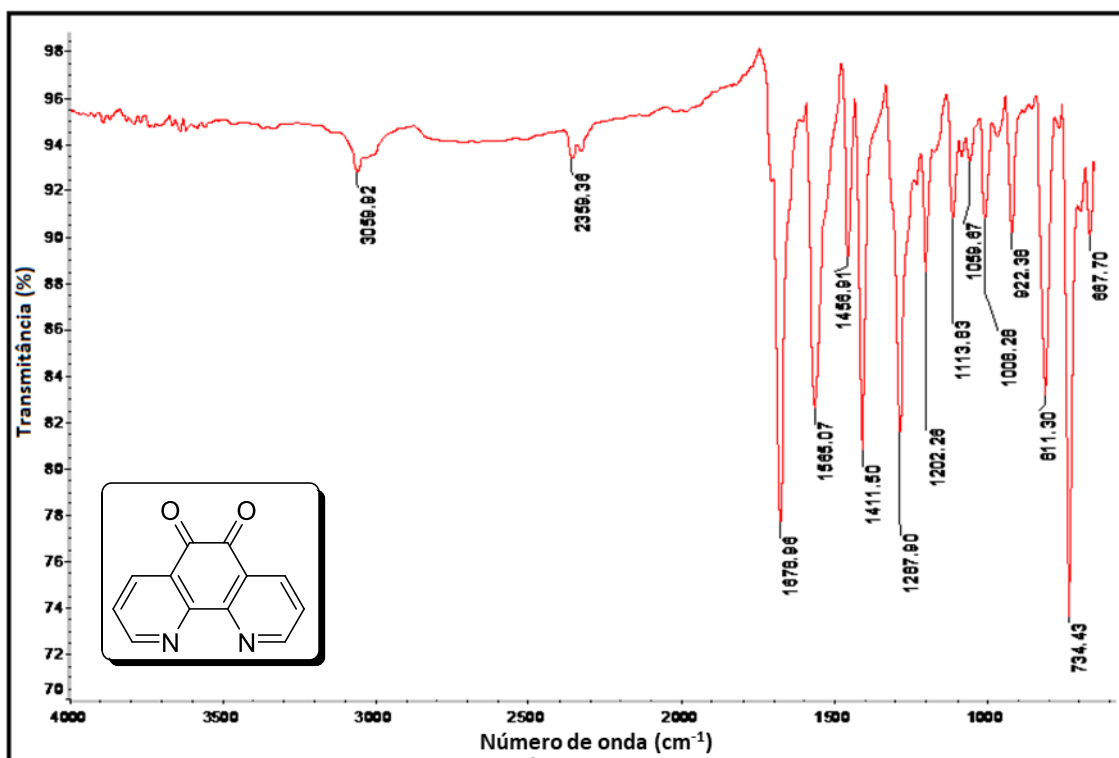


Figura 12-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do ligante 2a.

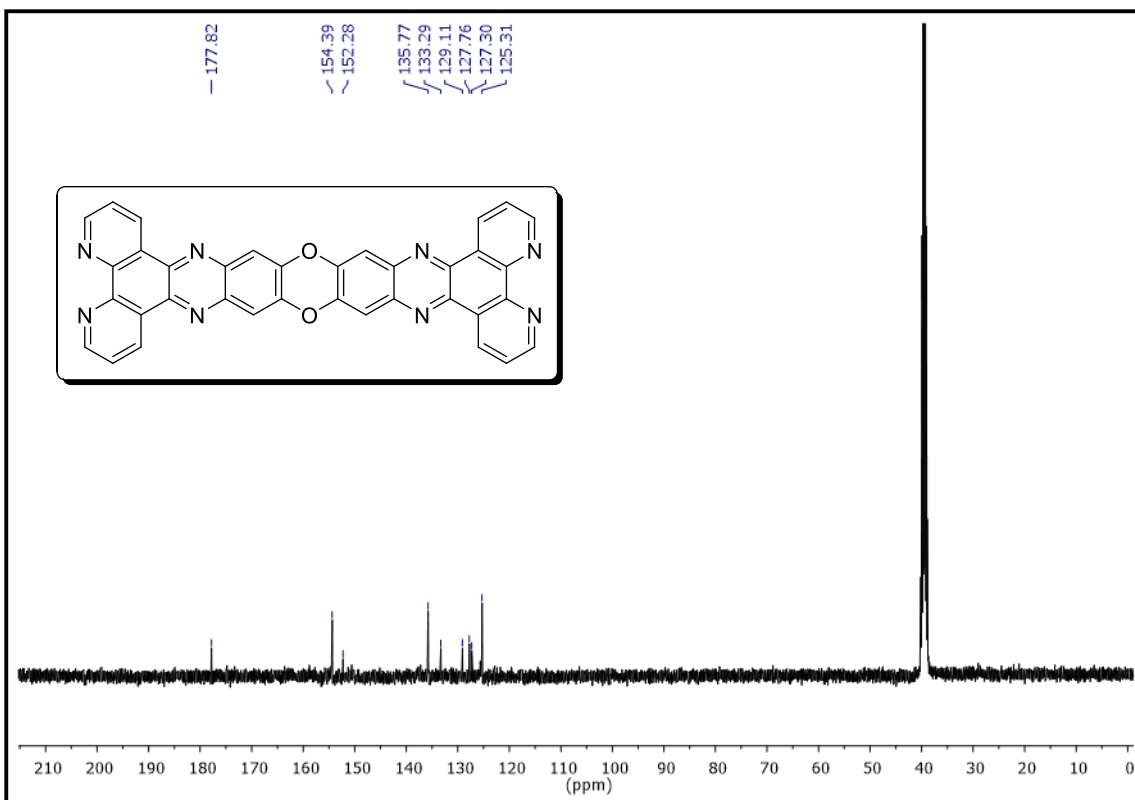


Figura 13-A3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante 4.

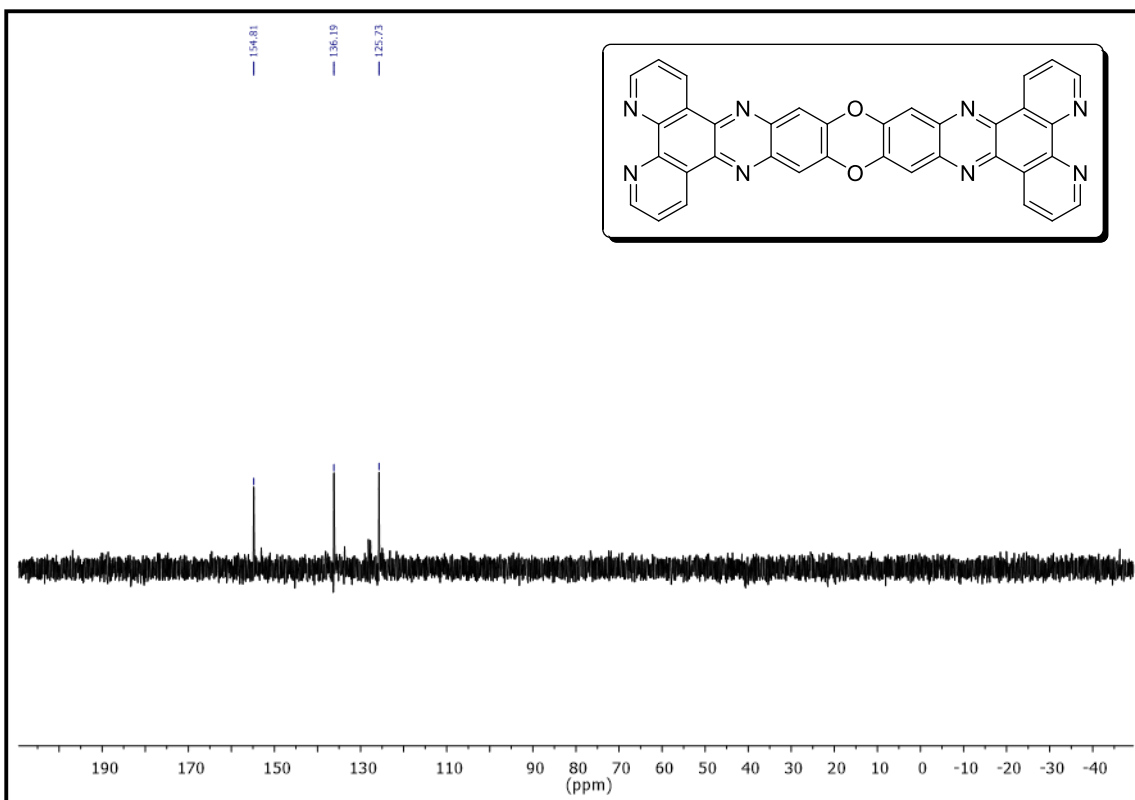


Figura 14-A3. Espectro DEPT (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do ligante 4.

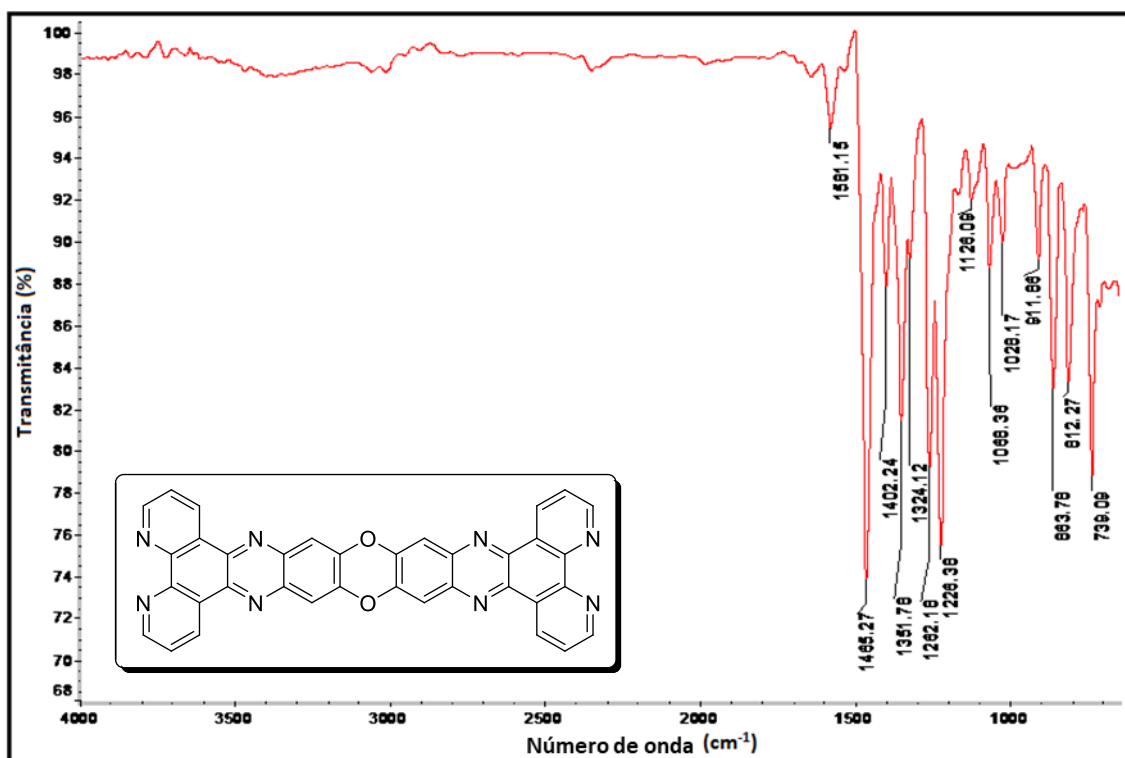


Figura 15-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do ligante 4.

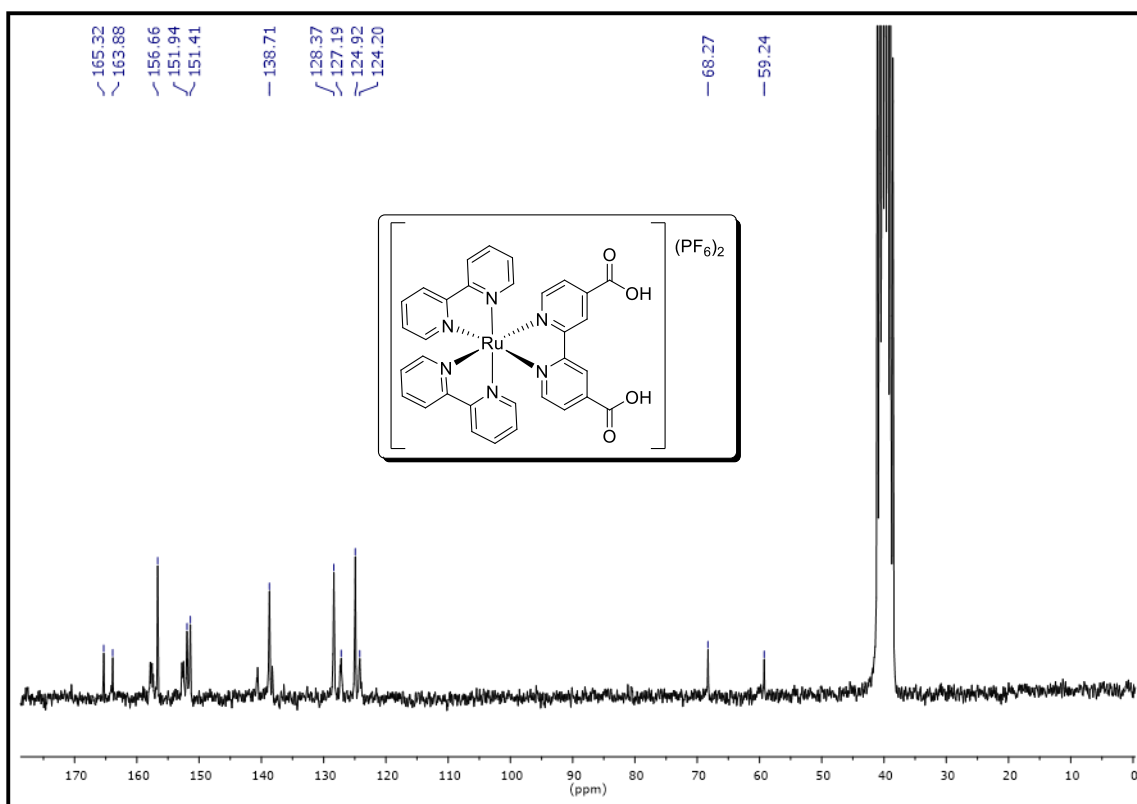


Figura 16-A3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo (6).

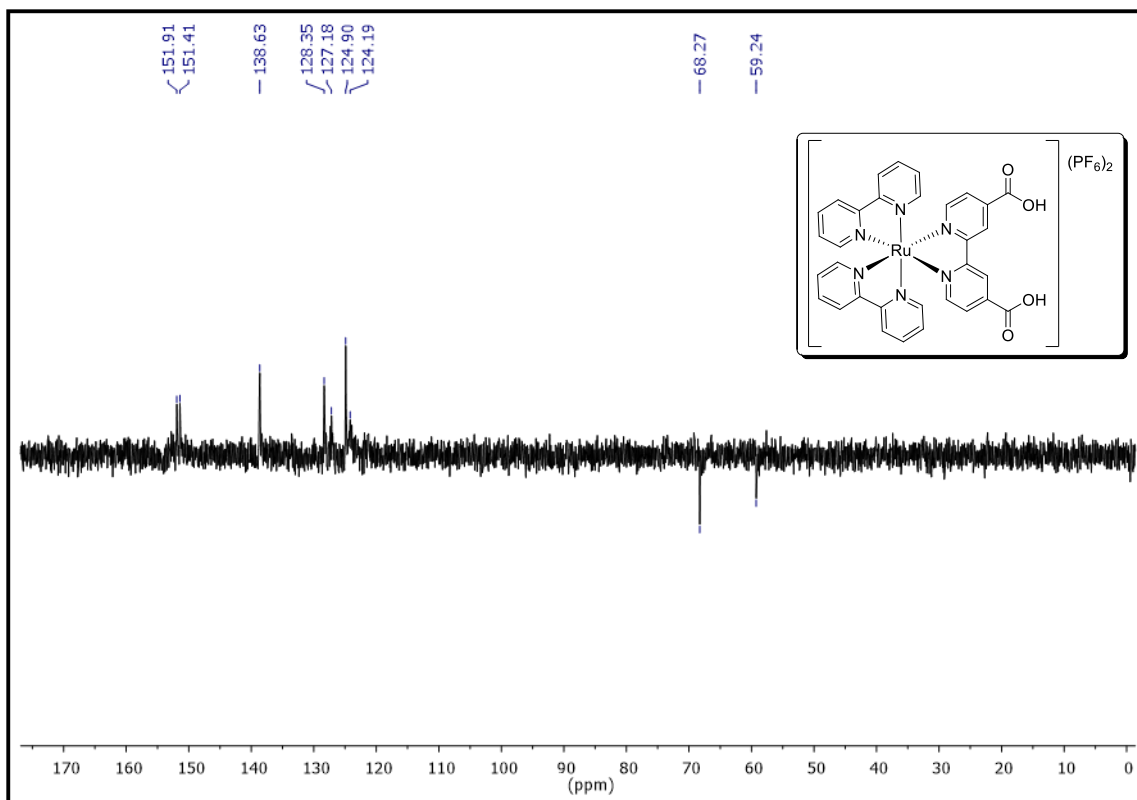


Figura 17-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) do complexo (6).

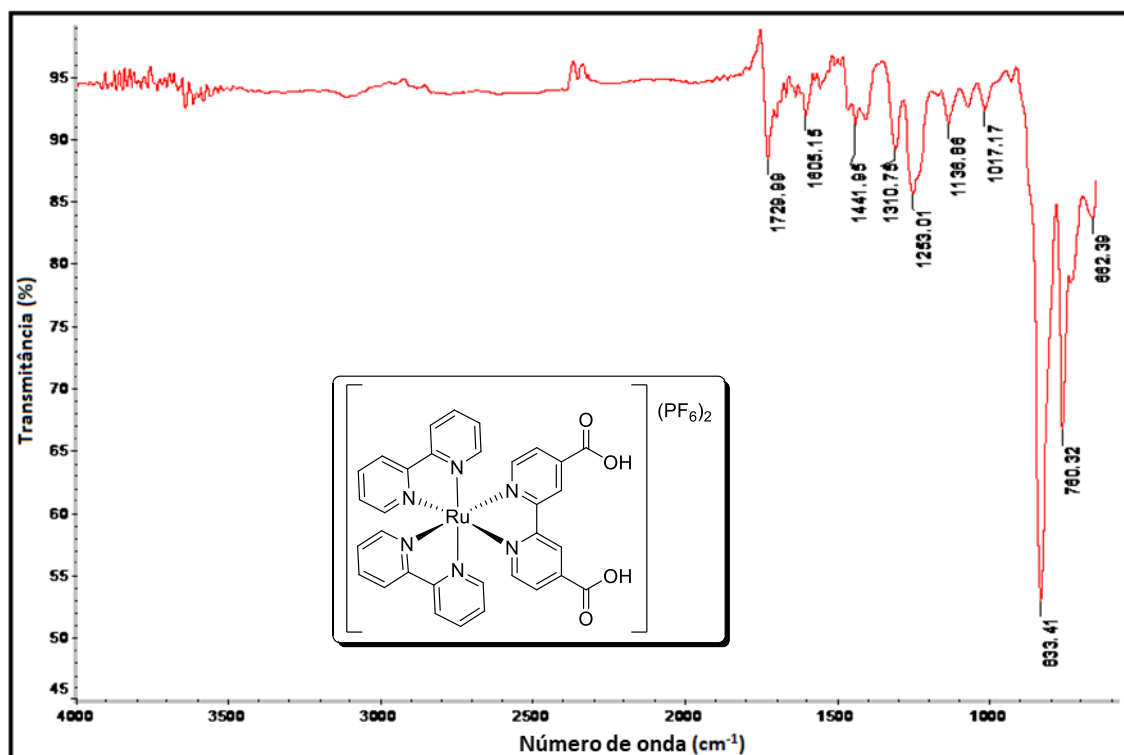


Figura 18-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (6).

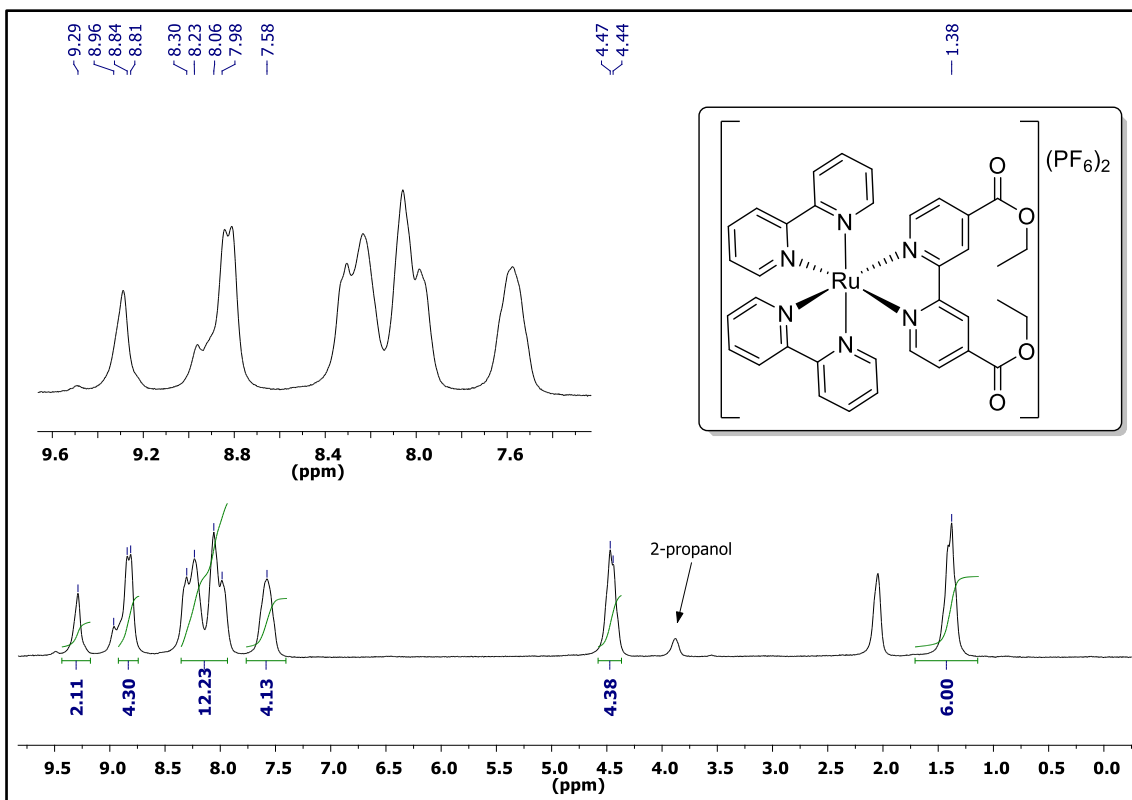


Figura 19-A3. Espectro de RMN de 1H (200 MHz, $(CD_3)_2CO$) do complexo (7).

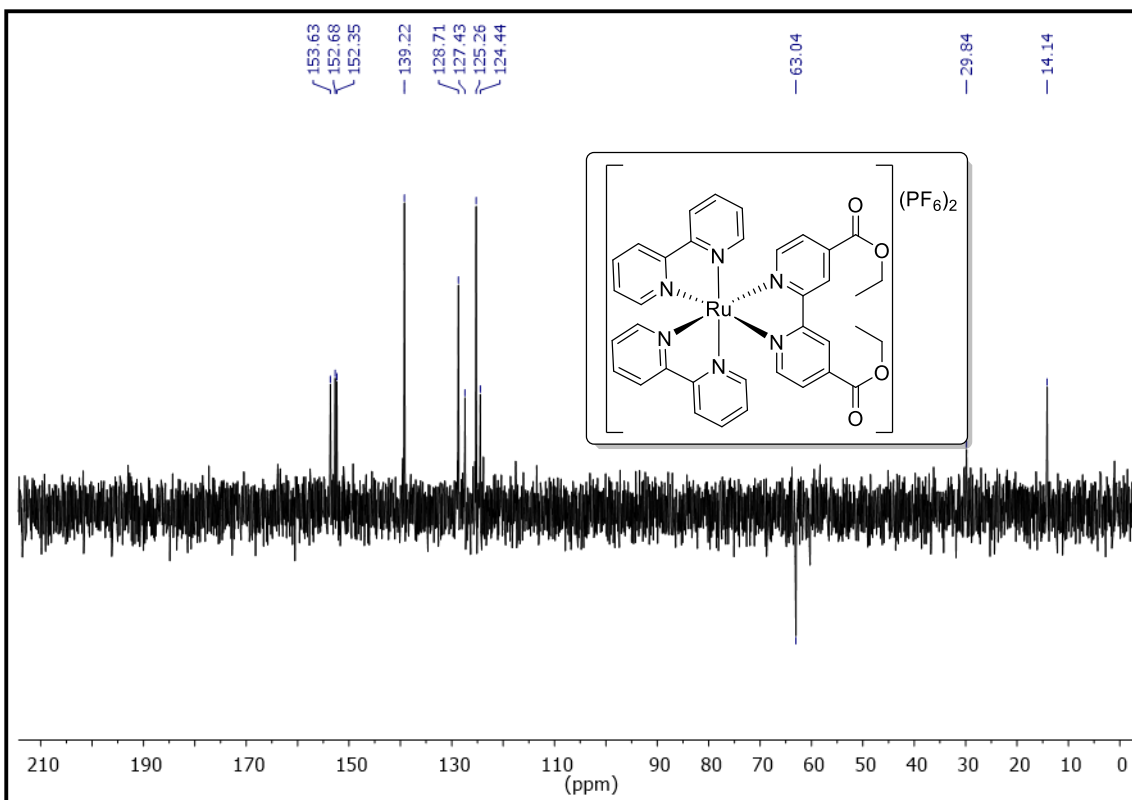


Figura 20-A3. Espectro de RMN de DEPT (50 MHz, $(CD_3)_2CO$) do complexo (7).

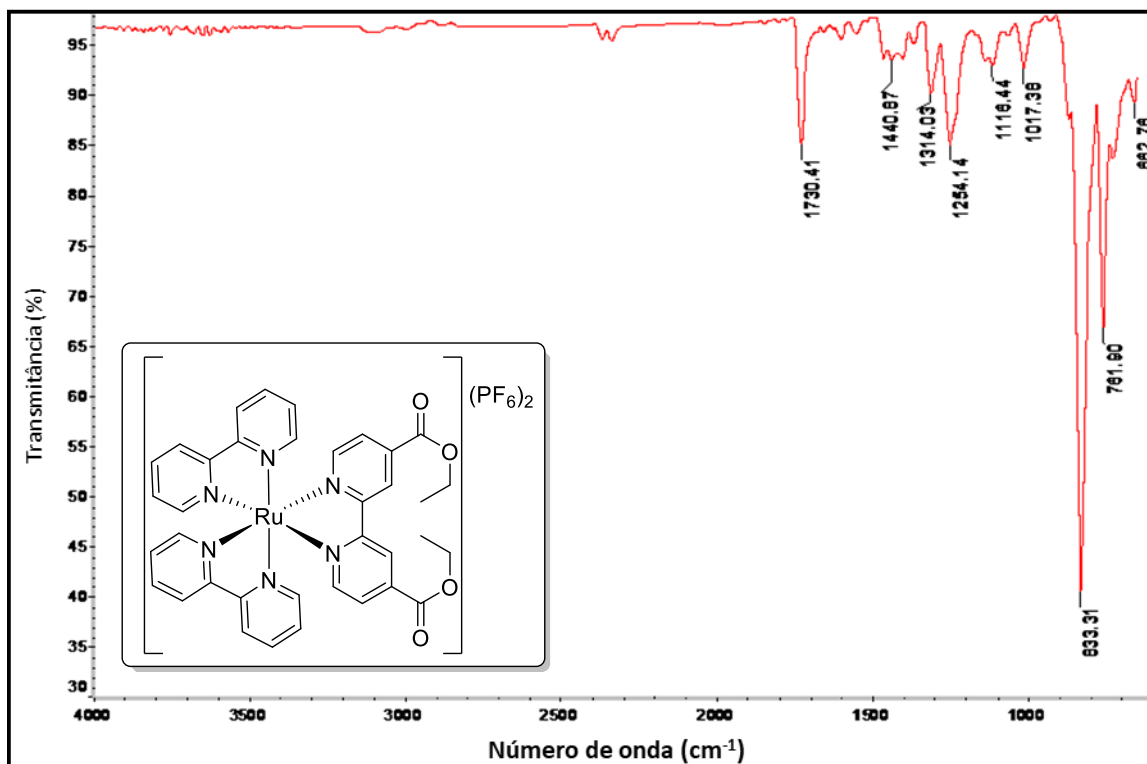


Figura 21-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (7).

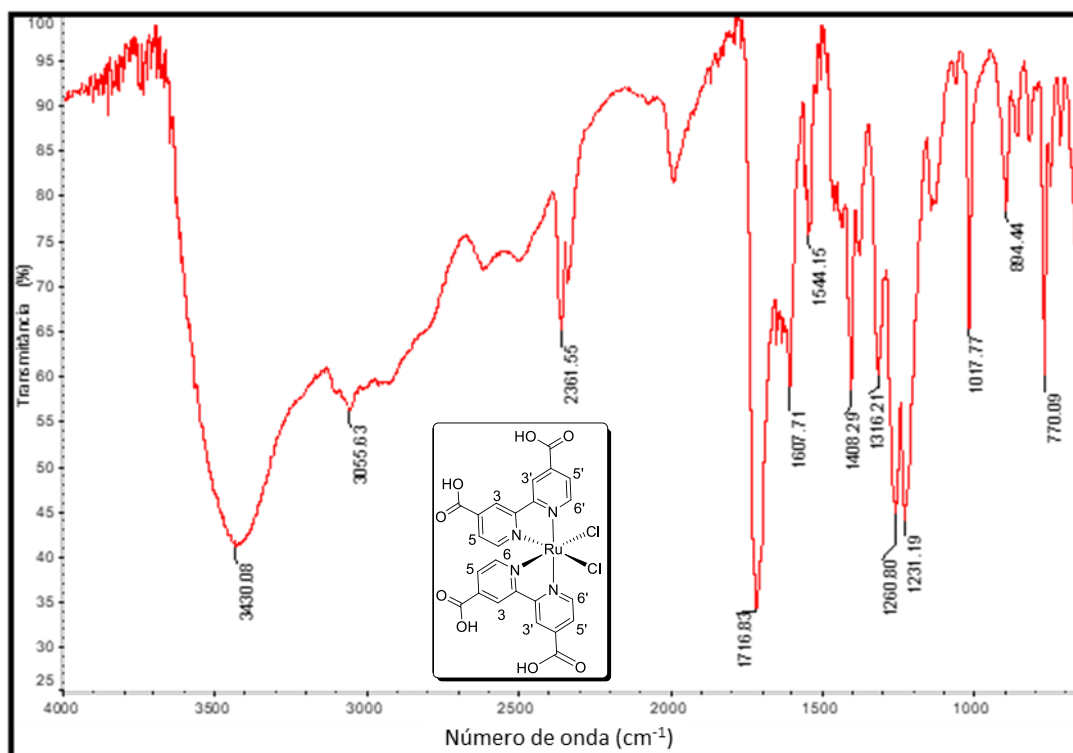


Figura 22-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) (5c).

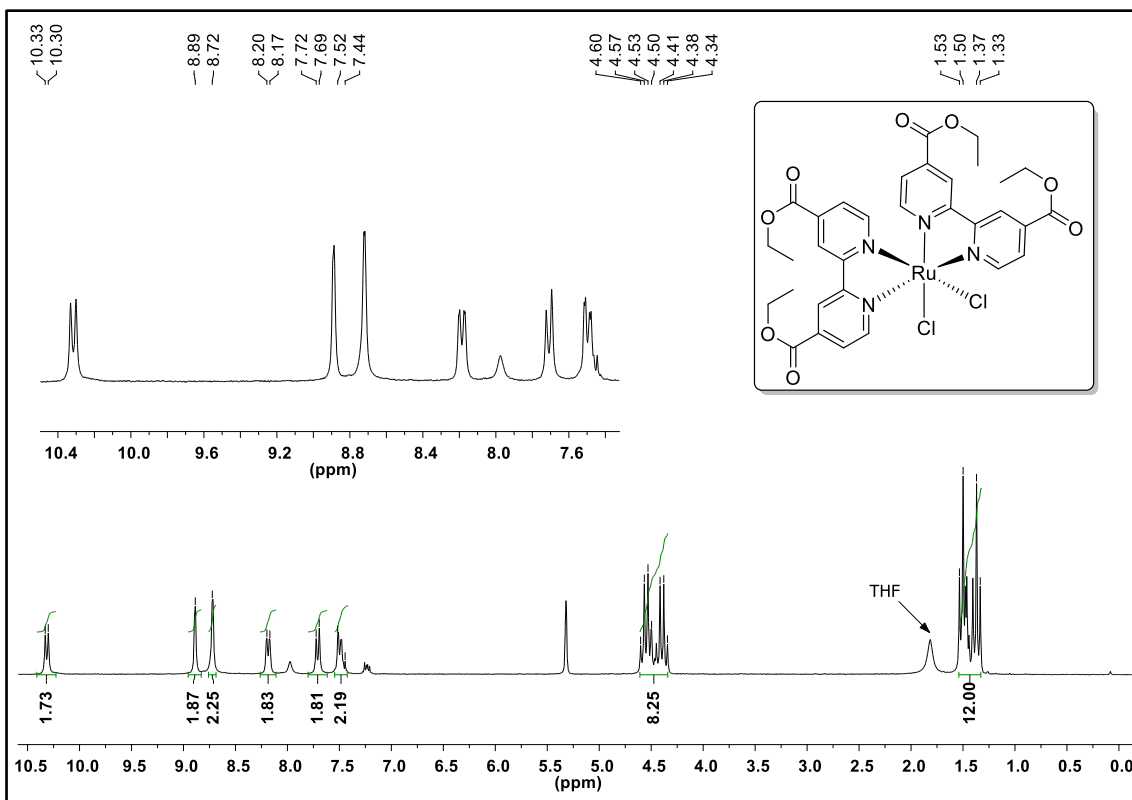


Figura 23-A3. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CD_2Cl_2) do complexo de Ru(II) (**5d**).

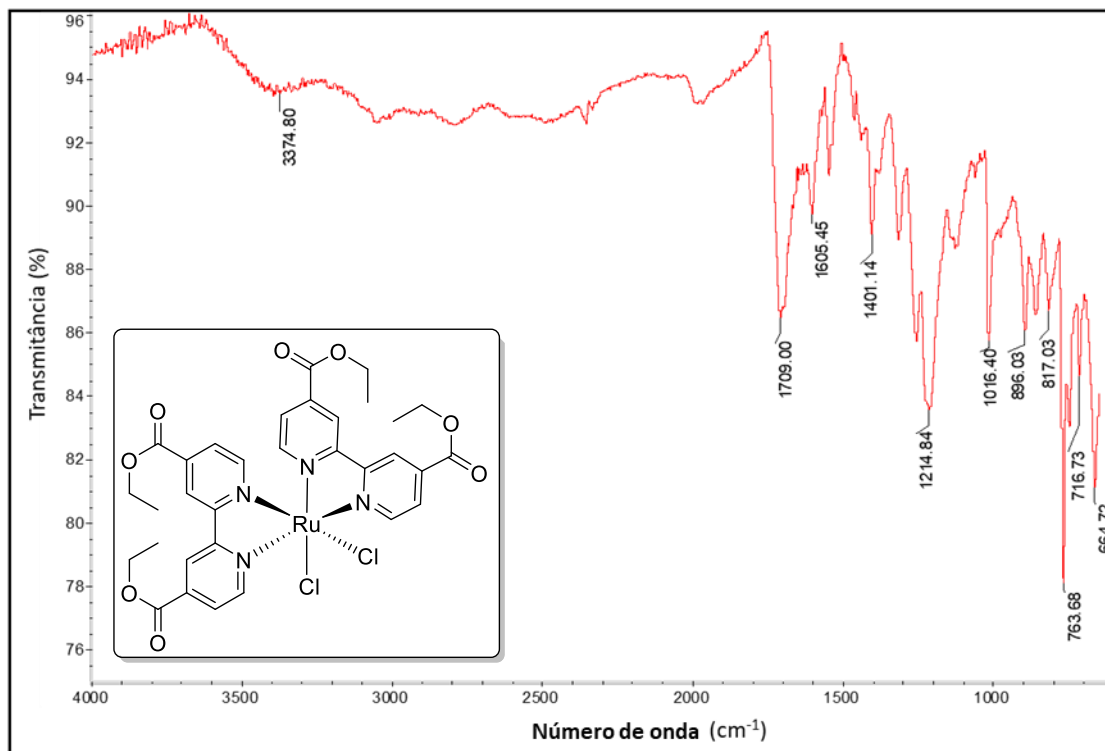


Figura 24-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) (**5d**).

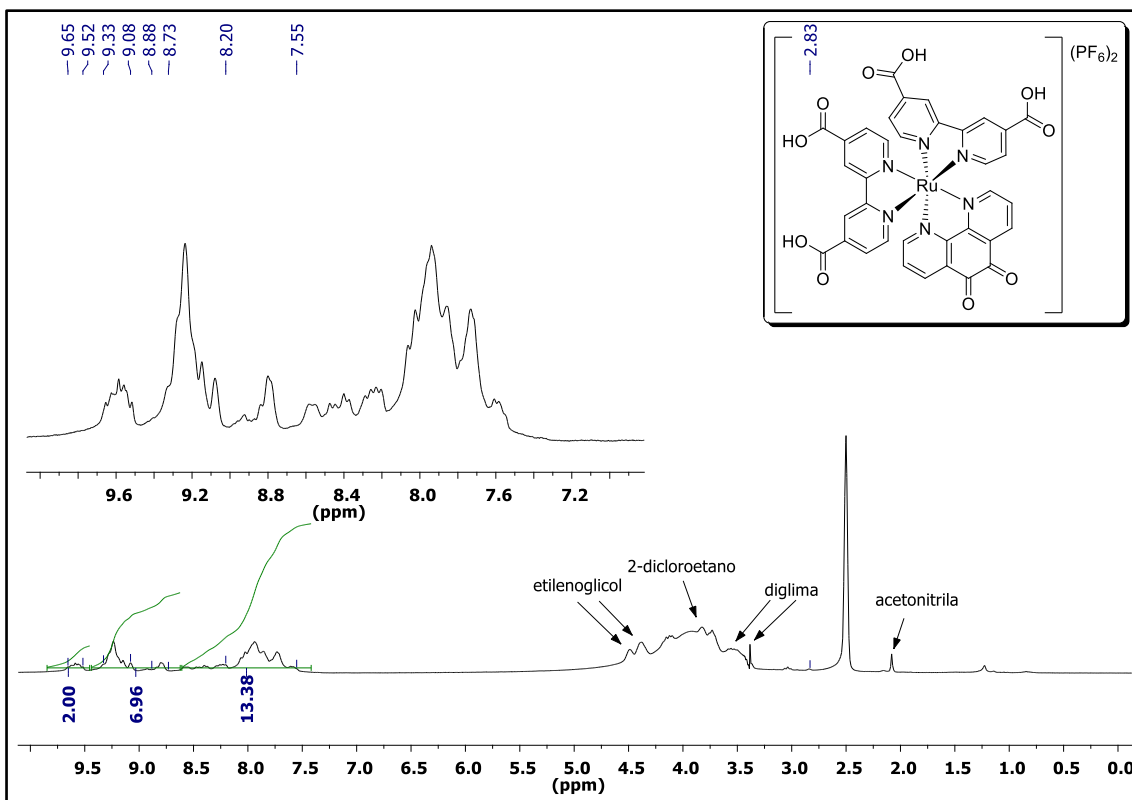


Figura 25-A3. Espectro de RMN de ¹H (200 MHz, (CD₃)₂SO) do complexo (15).

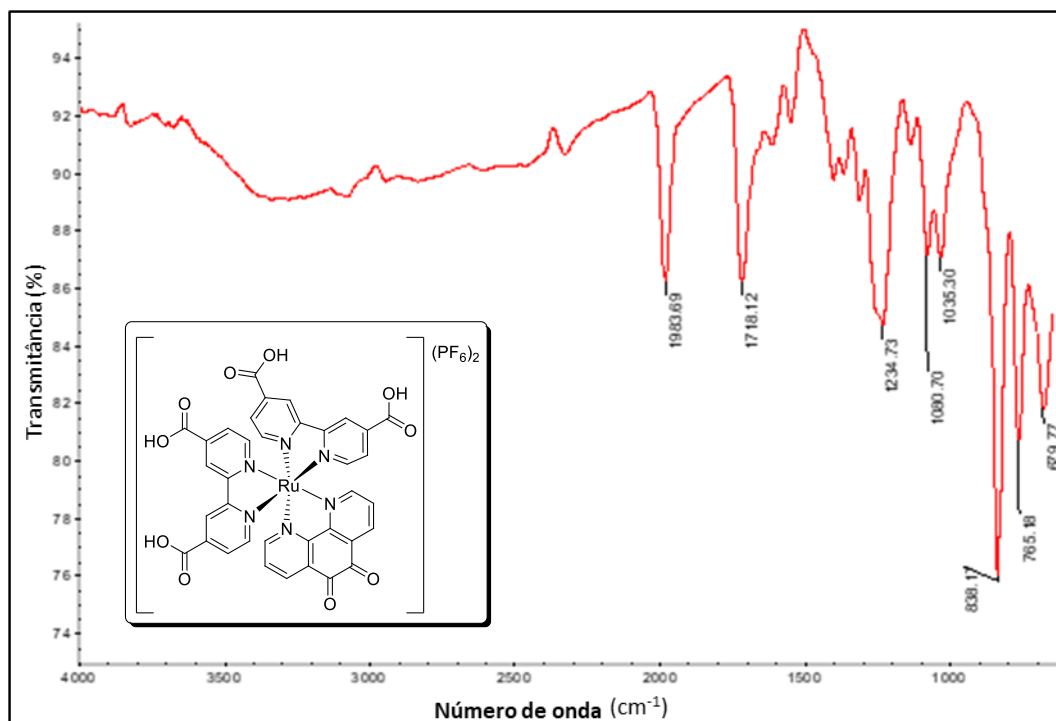


Figura 26-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (15).

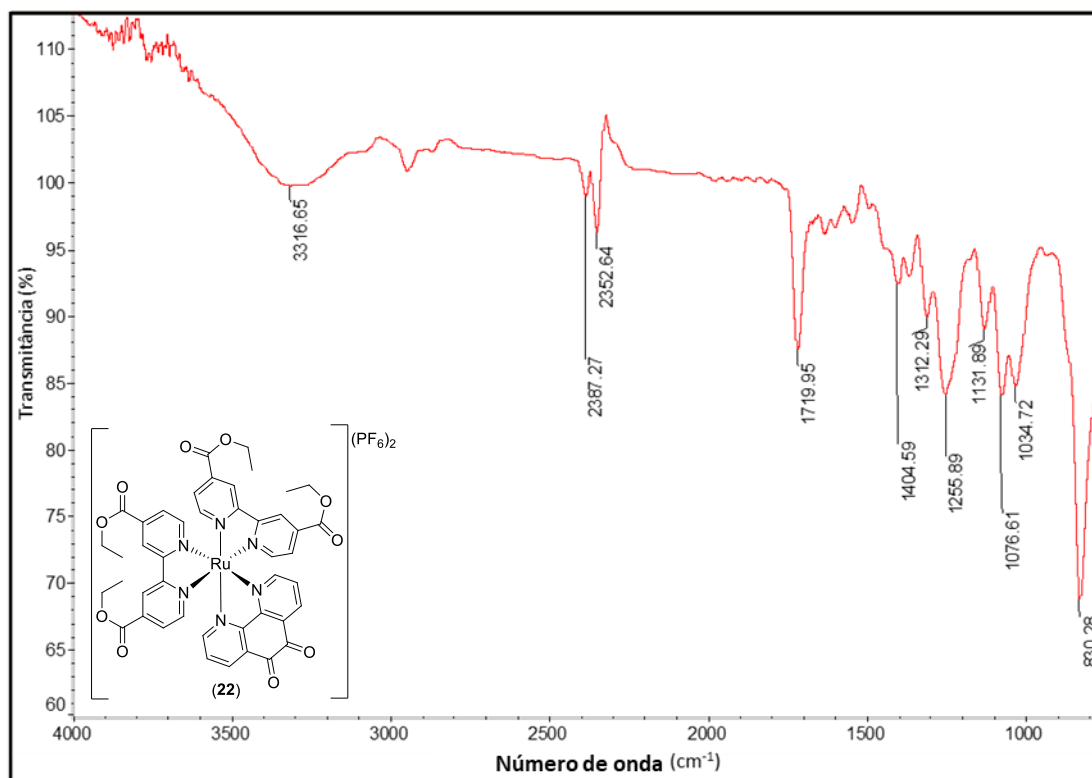


Figura 27-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (16).

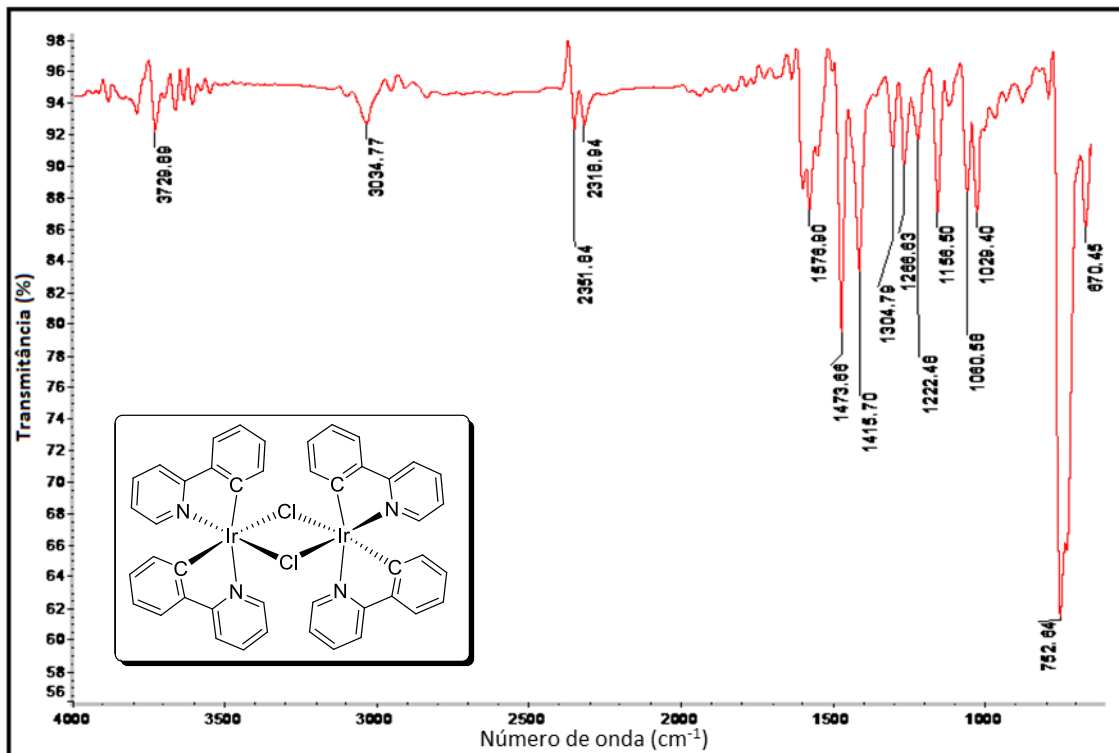


Figura 28-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo (22)

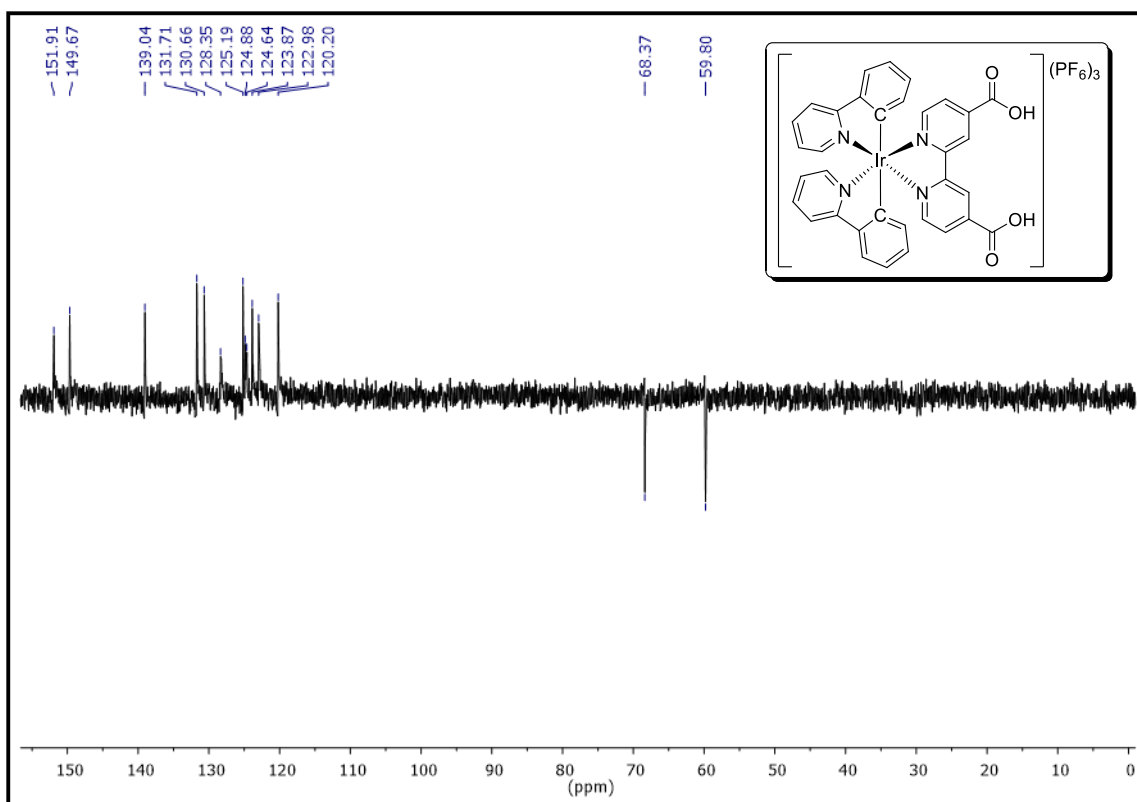


Figura 29-A3. Sub-espectro de RMN-DEPT (50 MHz, (CD₃)₂CO) do complexo de Ir(III) (23)

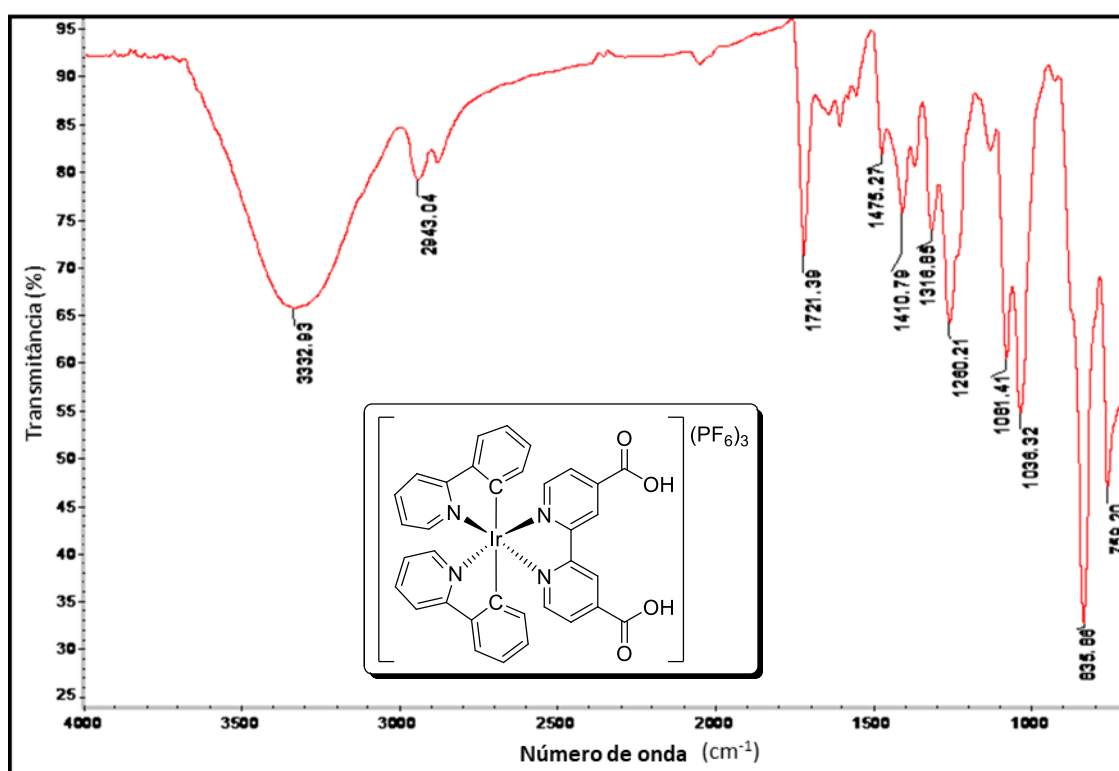


Figura 30-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) (23).

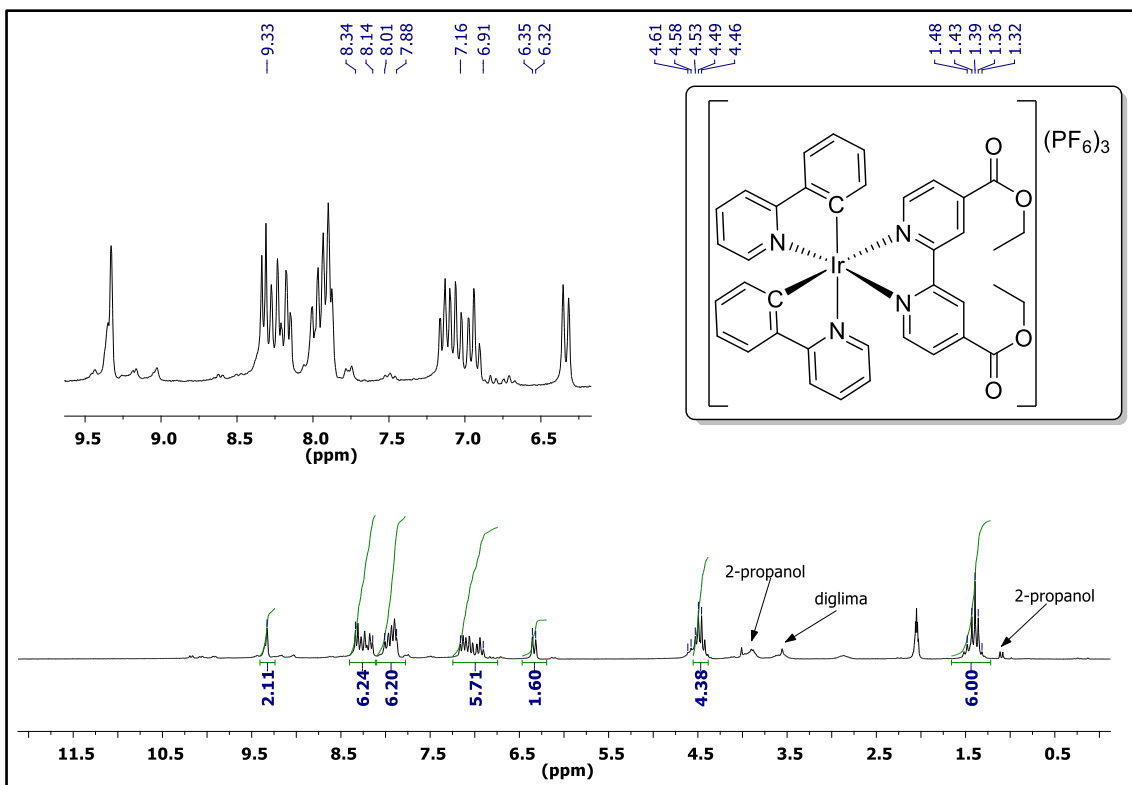


Figura 31-A3. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) do complexo de Ir(III) (24)

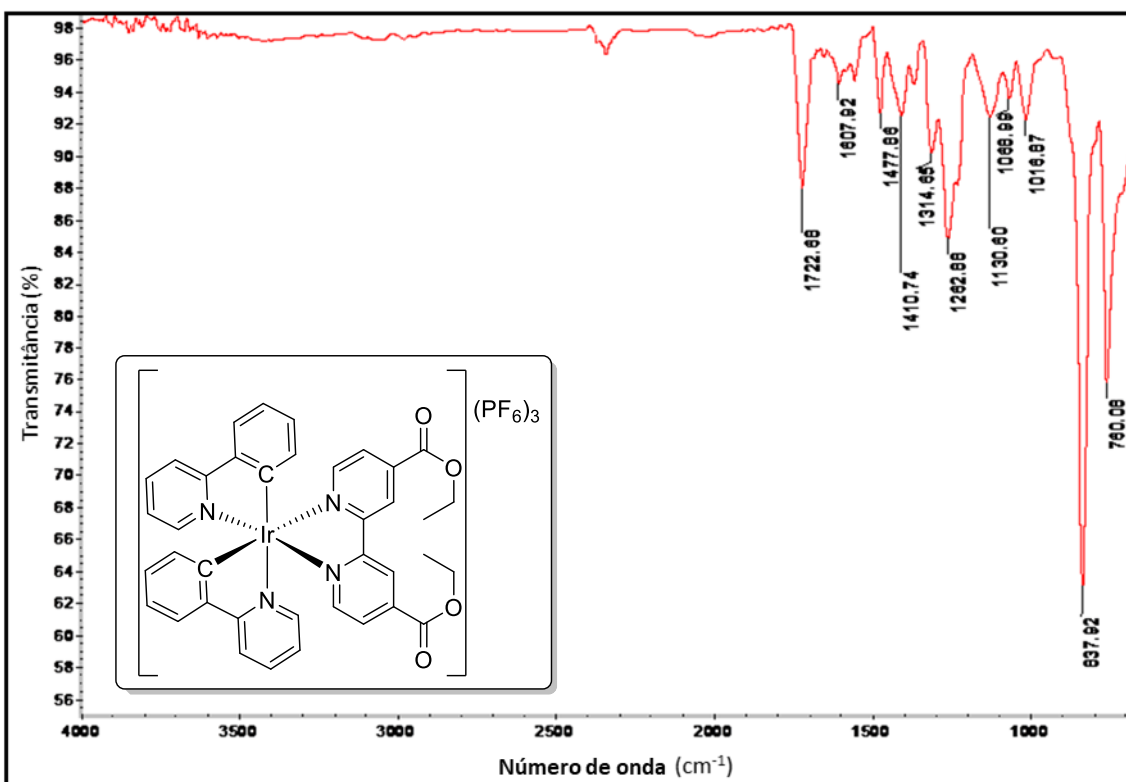


Figura 32-A3. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ir(III) (24).

vApêndice 4 (A4)

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

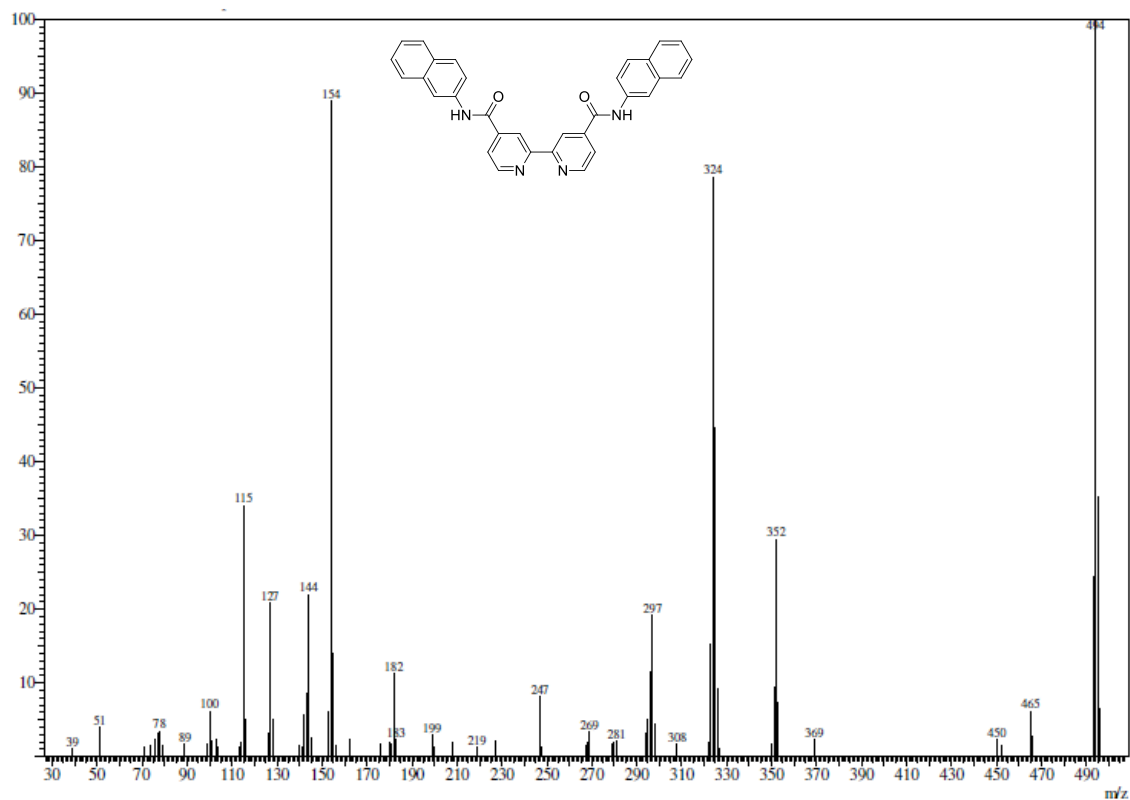


Figura 1-A4. Espectro de massas do ligante **1e**.

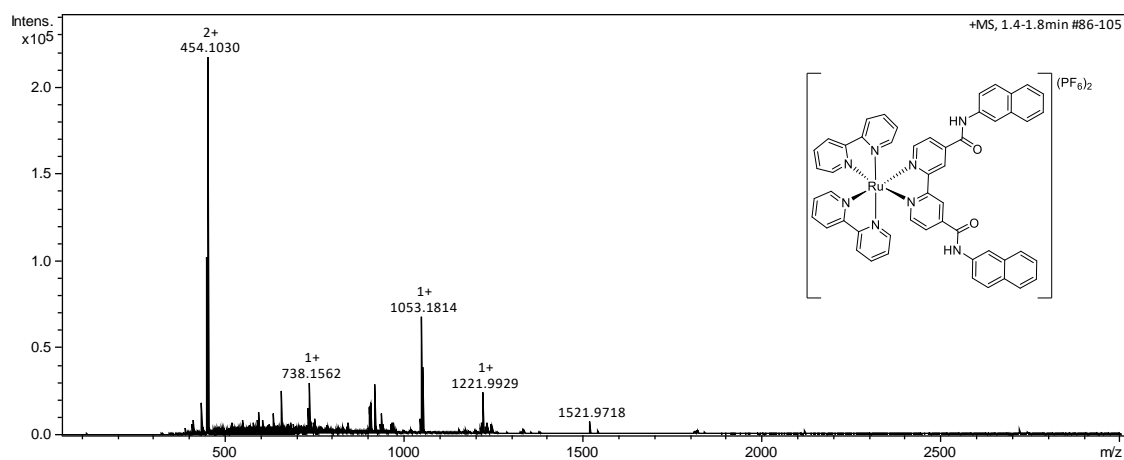


Figura 2-A4. Espectro de massas do complexo de Ru(II) **8**.

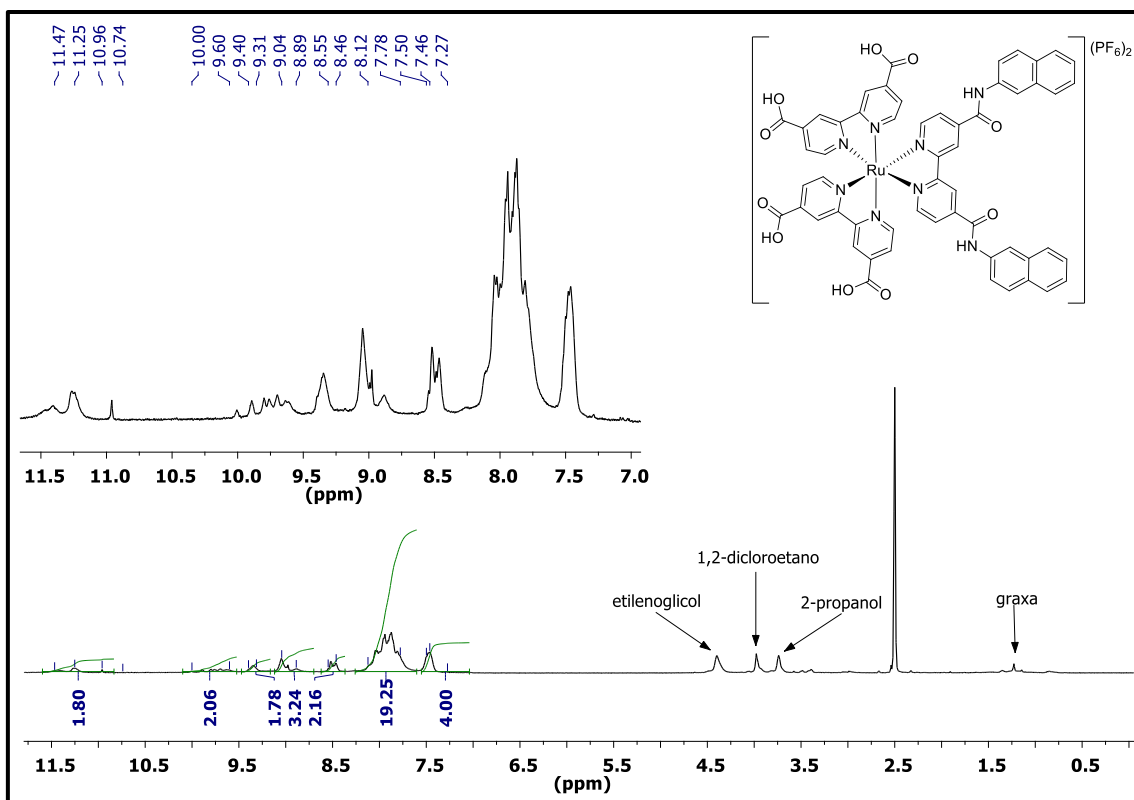


Figura 3-A4. Espectro de RMN de 1H (400 MHz, DMSO) do complexo de Ru(II) 9.

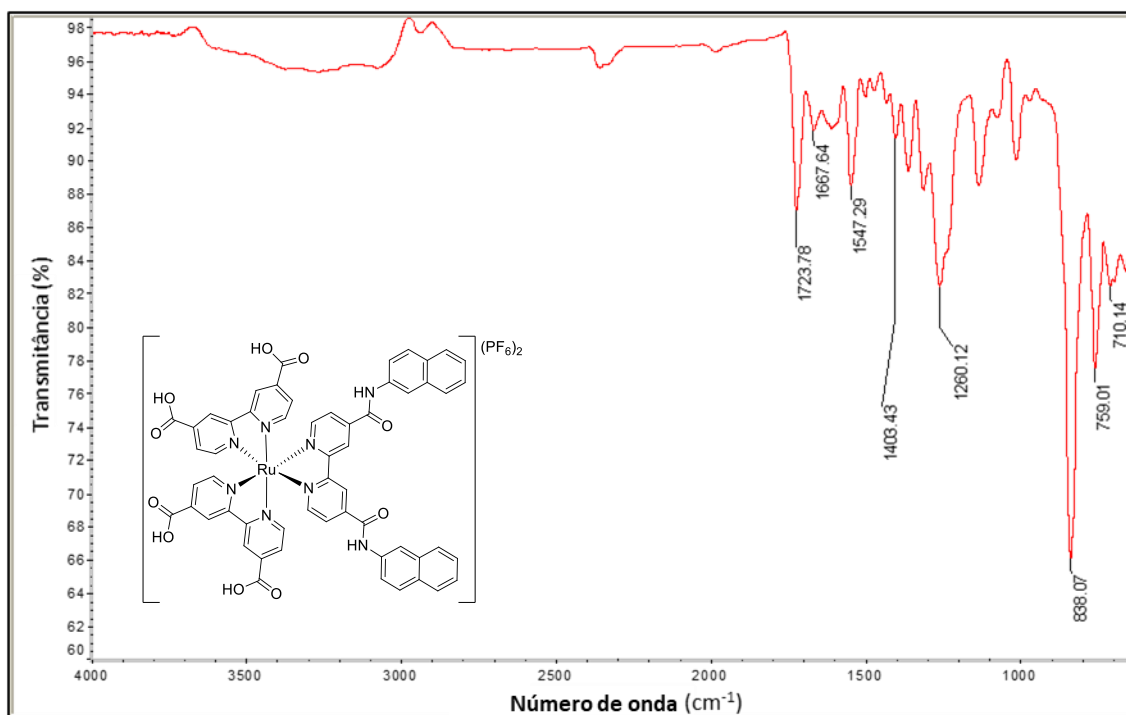


Figura 4-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) 9.

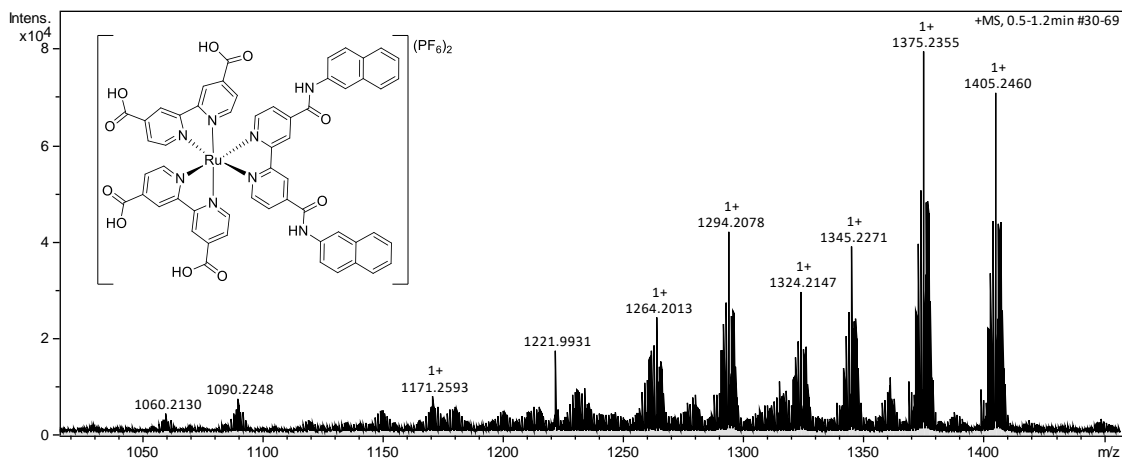


Figura 5-A4. Espectro de massas de alta resolução do complexo de Ru(II) **9**.

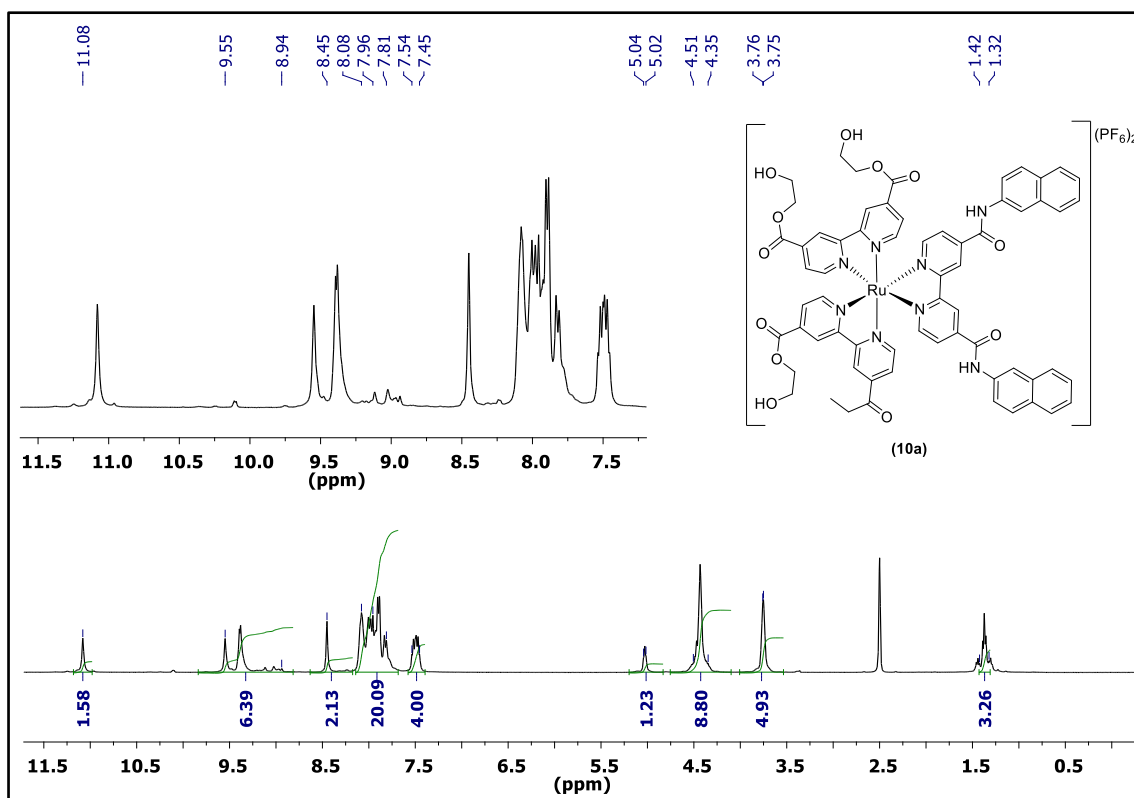


Figura 6-A4. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) do produto trans-esterificado **10a**.

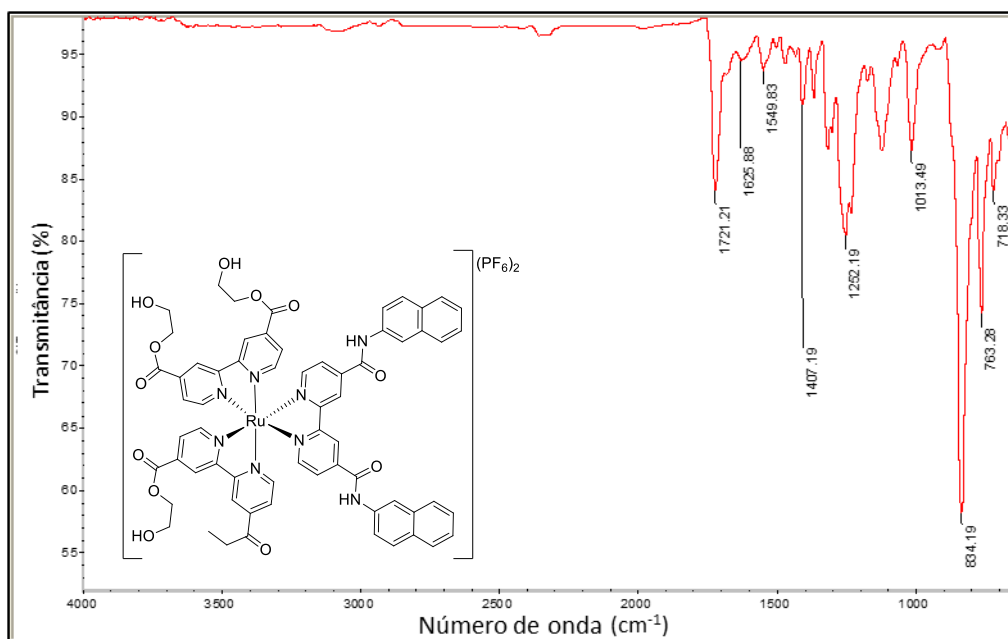


Figura 7-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) do produto trans-esterificado **10a**.

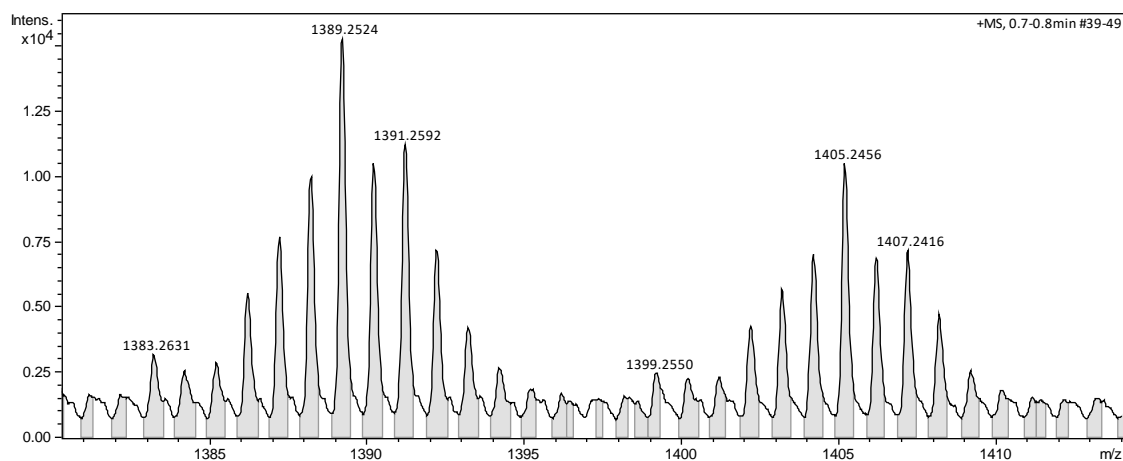


Figura 8-A4. Espectro de massas do produto trans-esterificado **10a**.

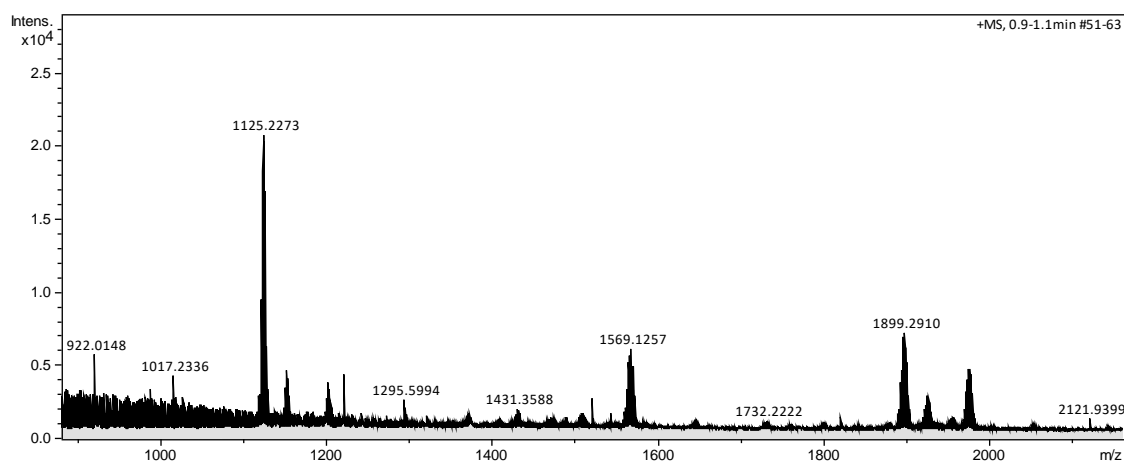


Figura 9-A4. Espectro de massas do complexo dicloreto-diamida Ru(II) **5e**.

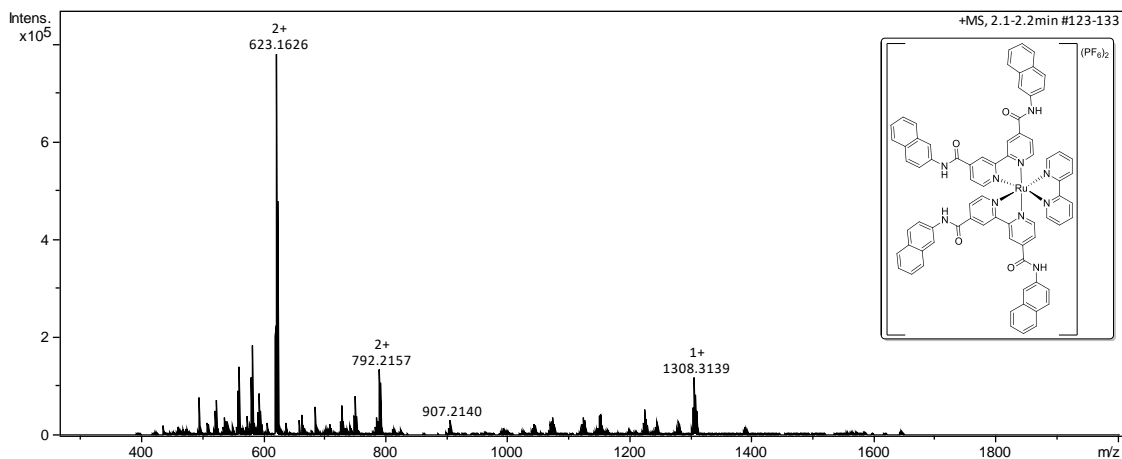


Figura 10-A4. Espectro de massas do complexo 11.

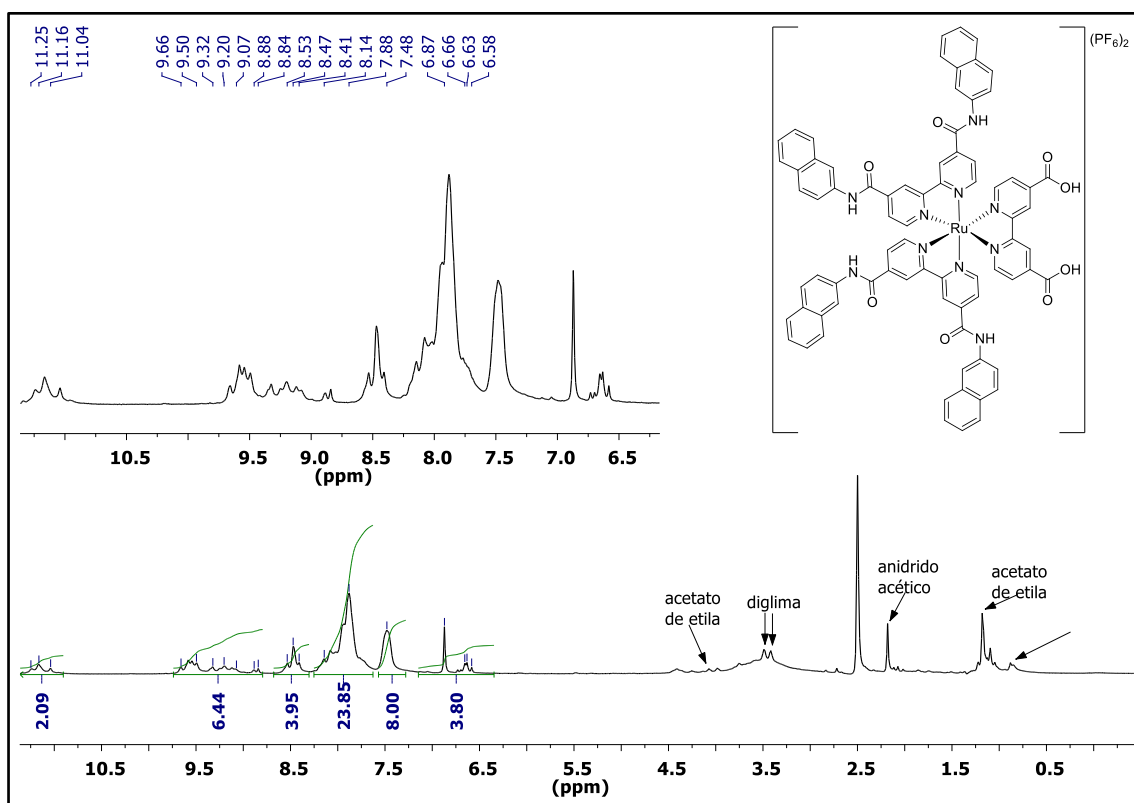


Figura 11-A4. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO) do complexo 12.

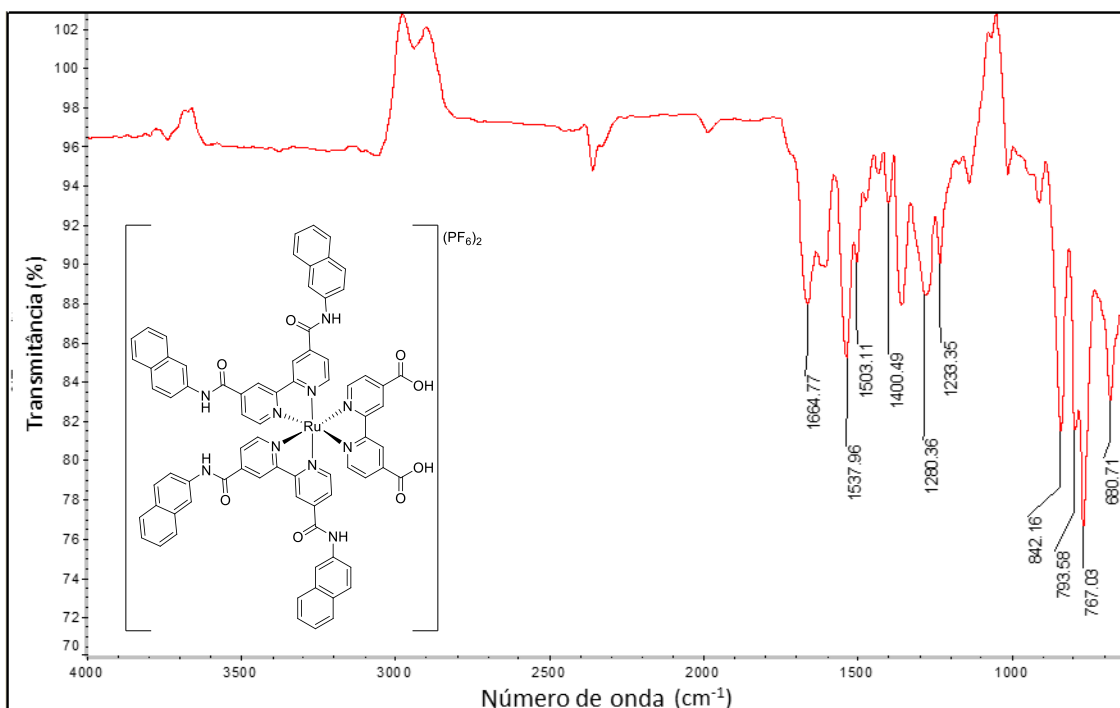


Figura 12-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) do complexo **12**.

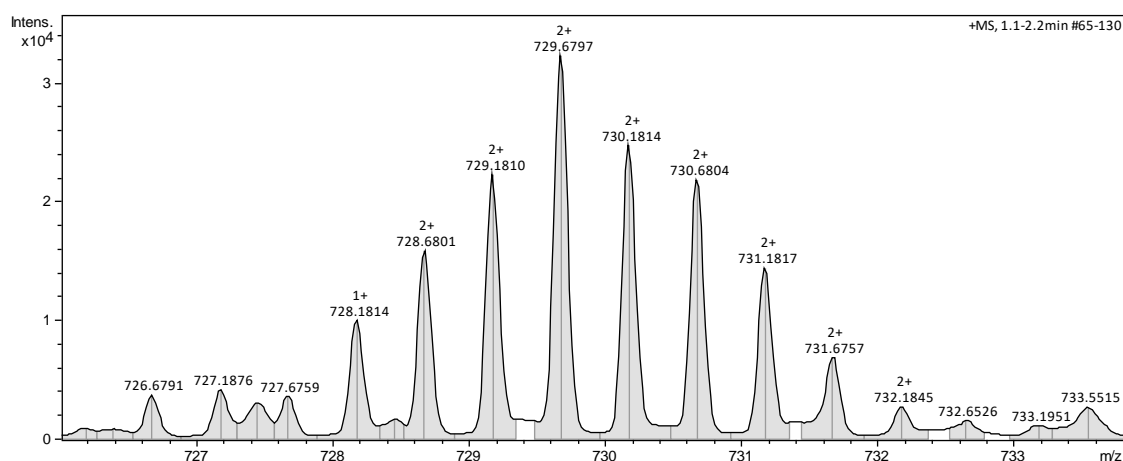


Figura 13-A4. Espectro de massas de alta resolução ESI-MS do complexo **12**.

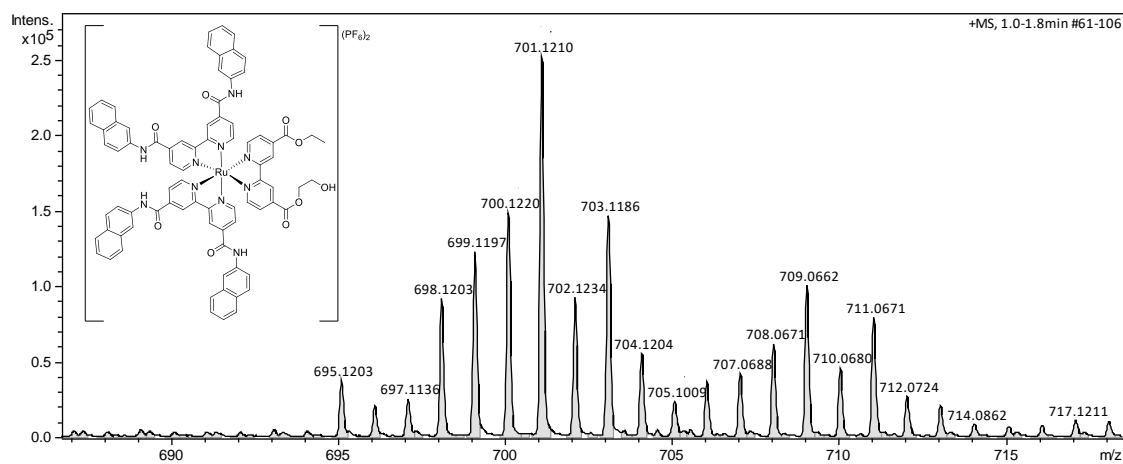


Figura 14-A4. Espectro de massas de alta resolução ESI/MS do produto **13a**.

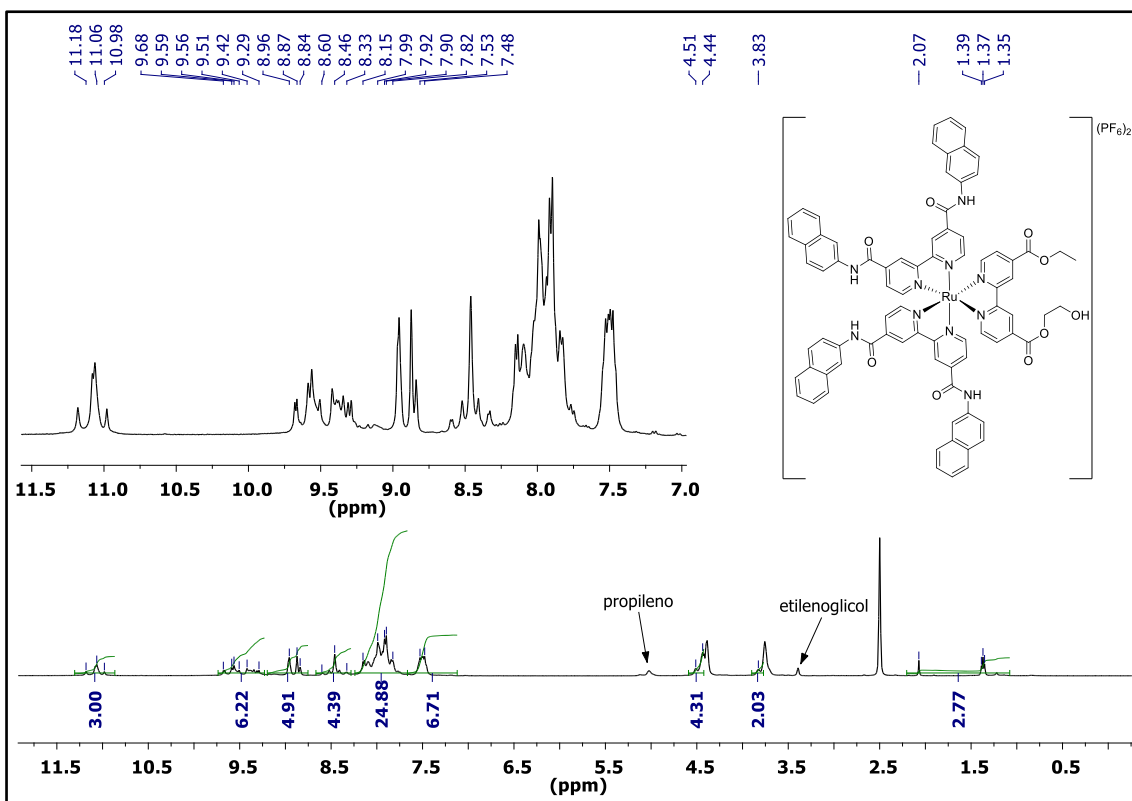


Figura 15-A4. Espectro de RMN de 1H (400 MHz, DMSO) do produto **13a**.

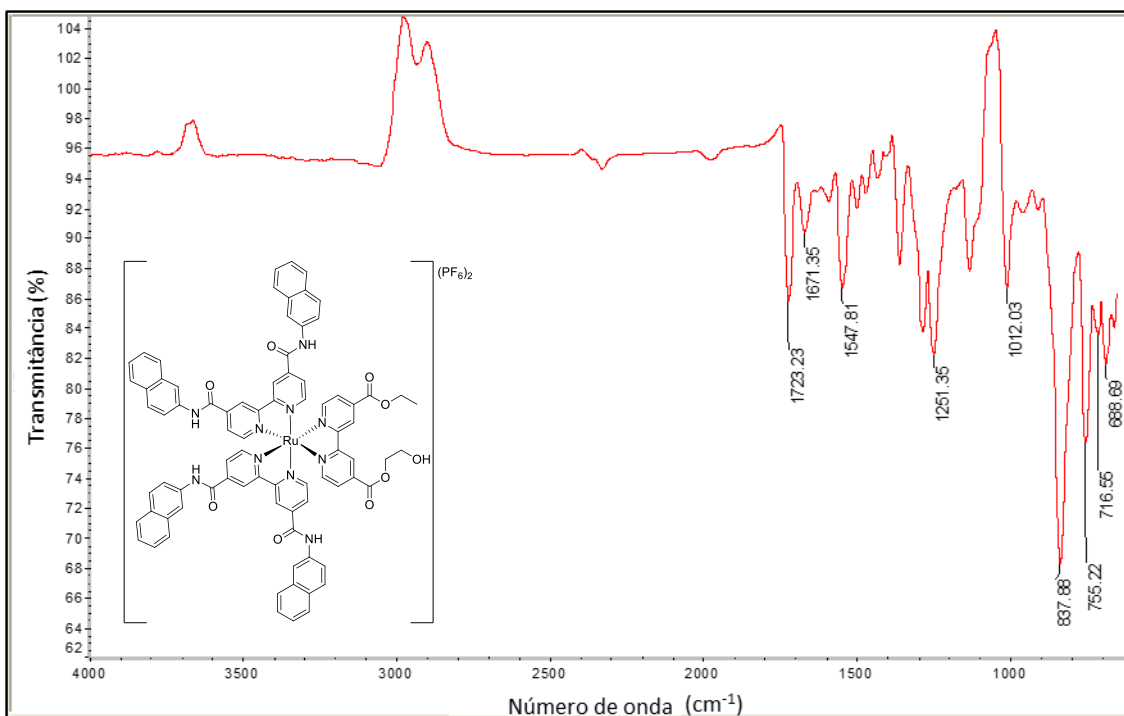


Figura 16-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) do produto **13a**.

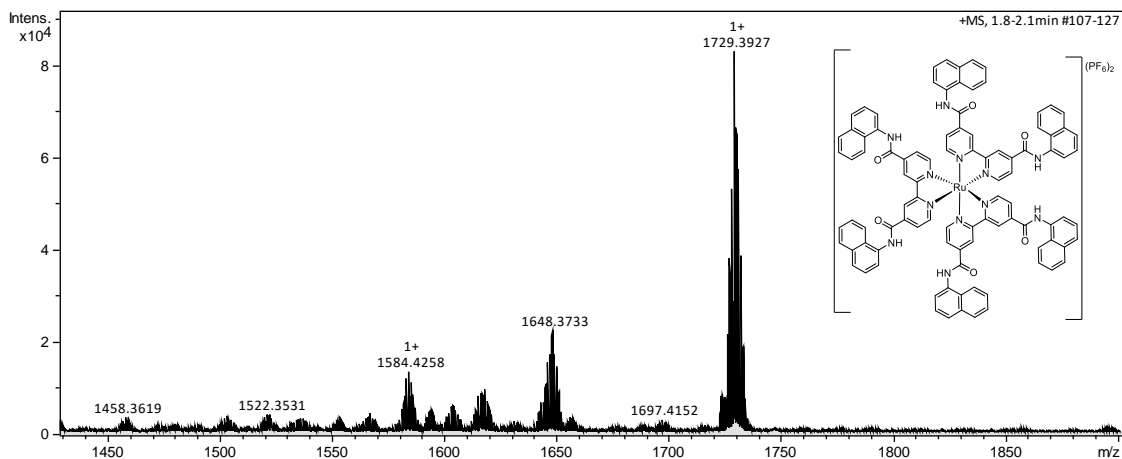


Figura 17-A4. Espectro de massas do complexo tris-amidonaftil **14**.

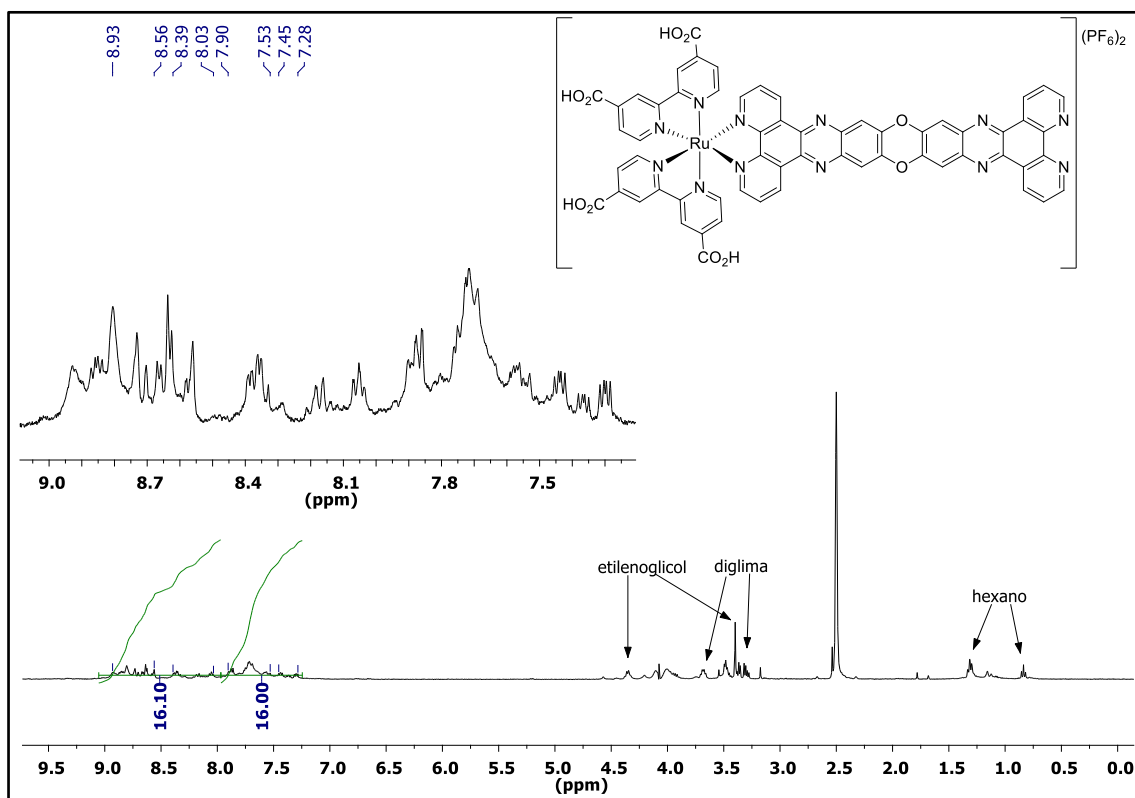


Figura 18-A4. Espectro de RMN ¹H (400 MHz, DMSO) do complexo de Ru(II) conjugado **20**.

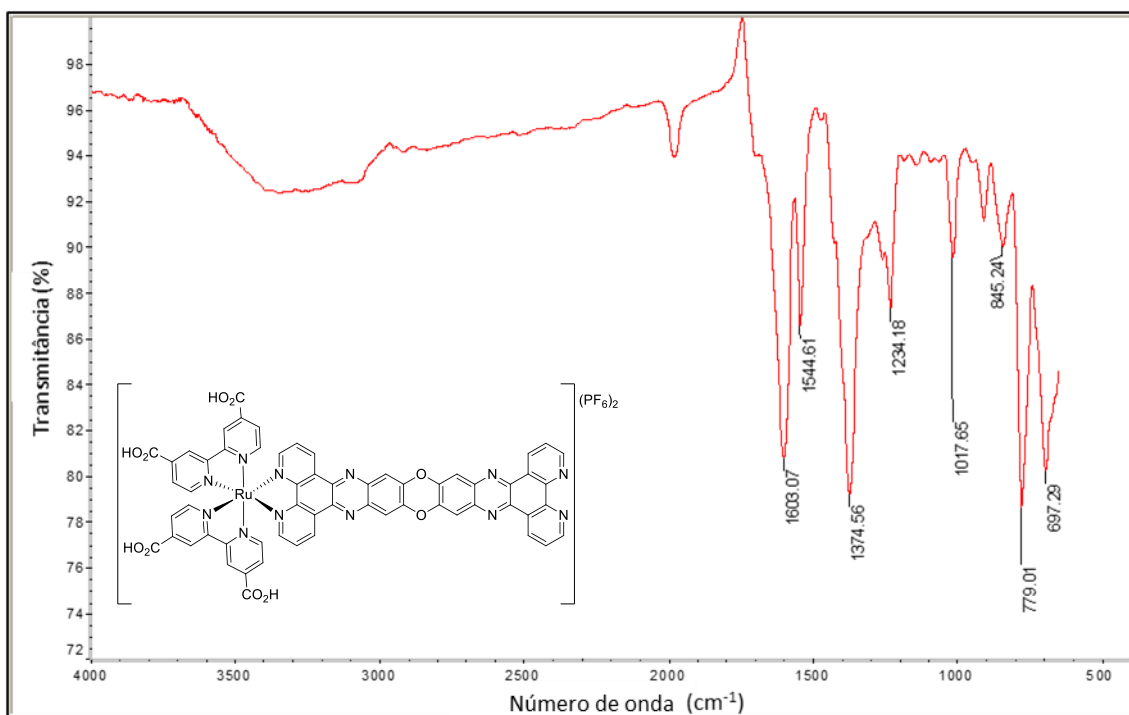


Figura 19-A4. Espectro no infravermelho (ATR) do complexo de Ru(II) conjugado **20**.

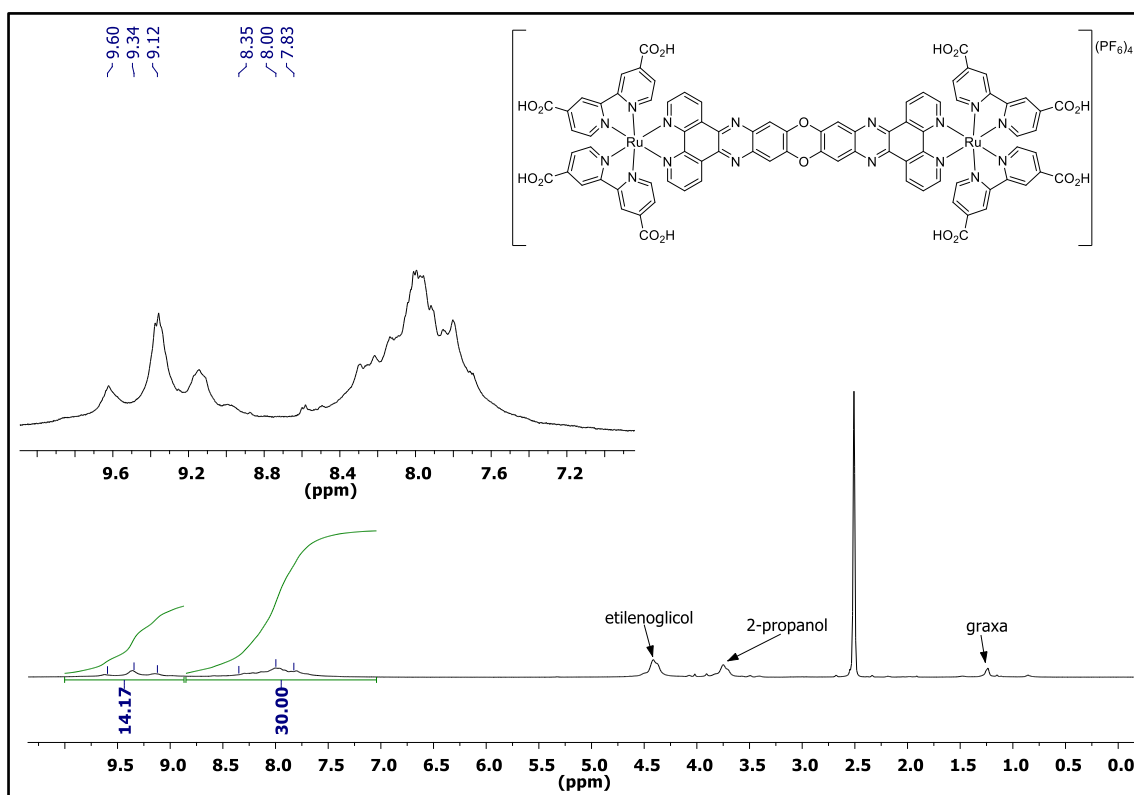


Figura 20-A4. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO) complexo bimetalico de Ru(II) **32**.

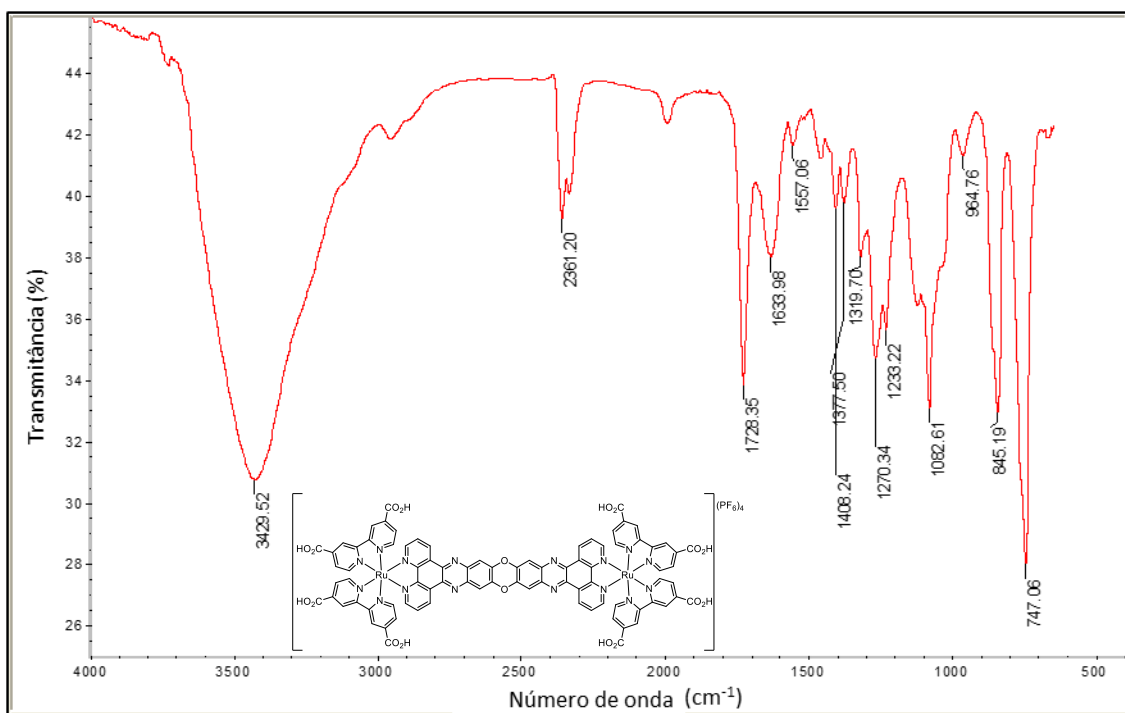


Figura 21-A4. Espectro na região do infravermelho (ATR) complexo bimetalico de Ru(II) **32**.

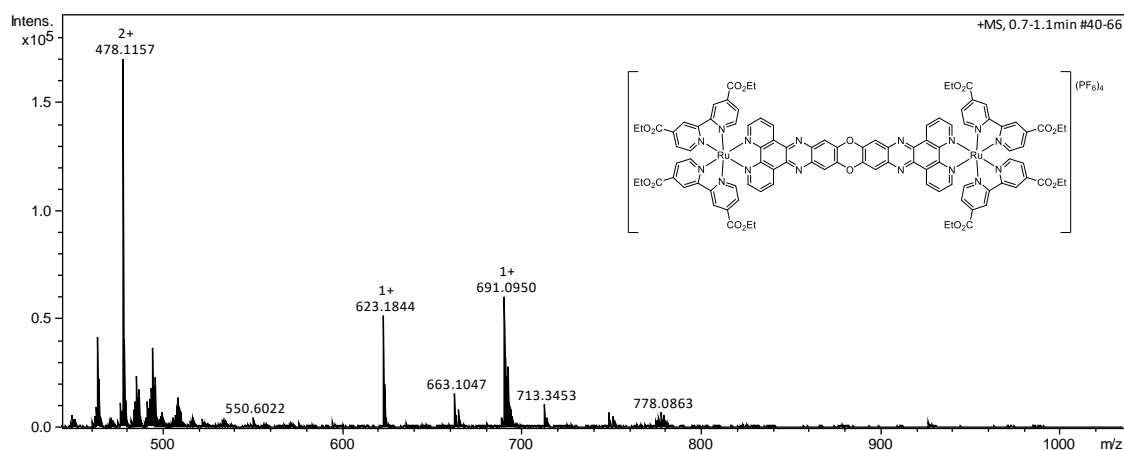


Figura 22-A4. Espectro de massas de alta resolução do complexo bimetalico de Ru(II) **33**.

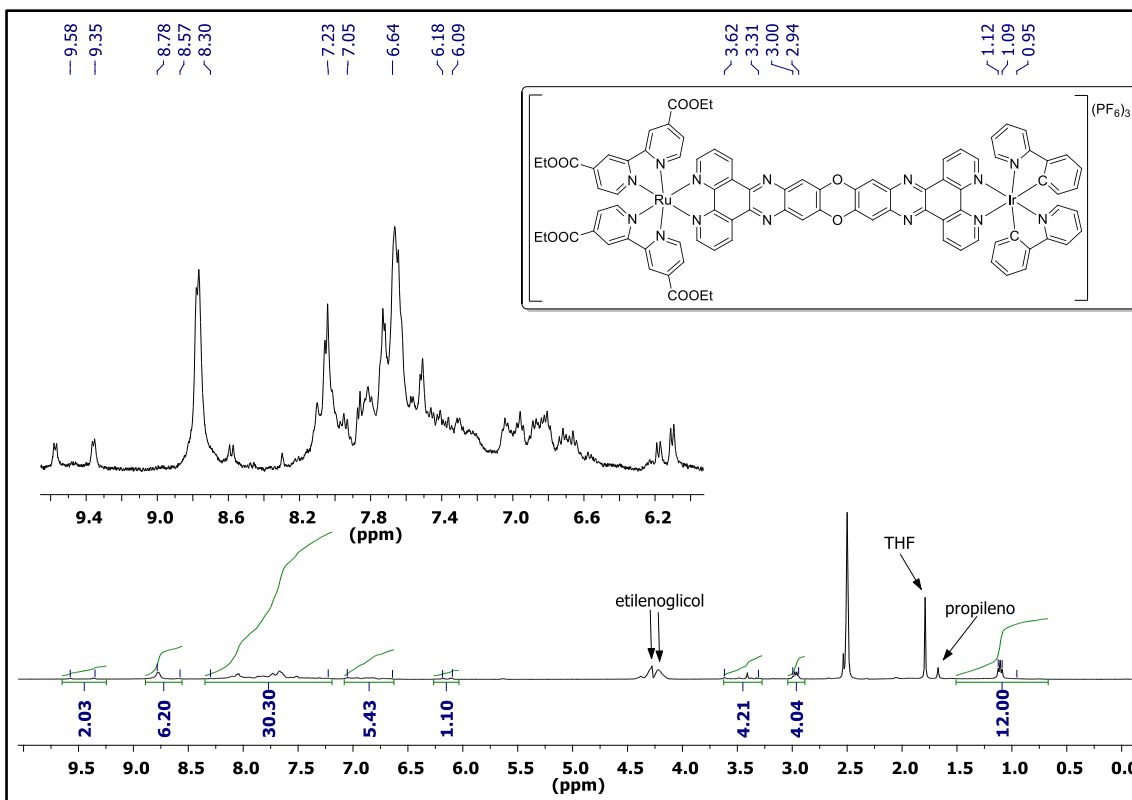


Figura 23-A4. Espectro RMN ¹H (400 MHz, DMSO) do complexo heterobimetálico Ru-Ir 36

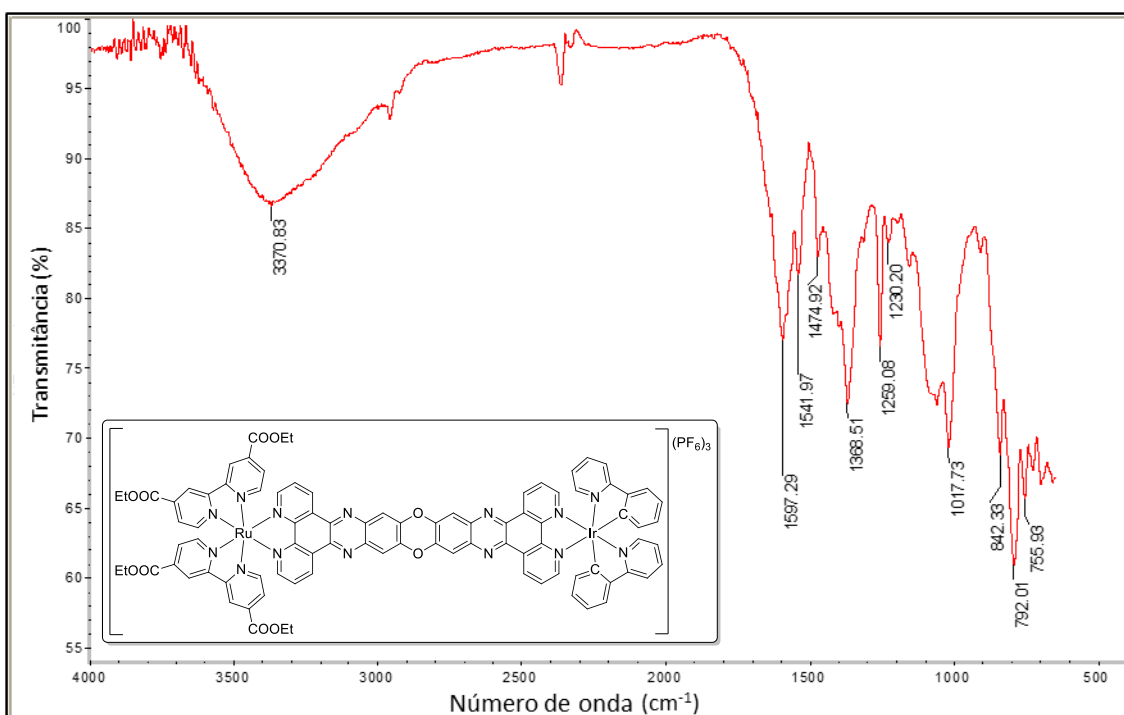
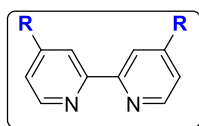


Figura 24-A4. Espectro no infravermelho (ATR) do complexo heterobimetálico Ru-Ir 36



R = H (1a)
 R = Me (1b)
 R = CO₂H (1c)
 R = CO₂Et (1d)
 R = CONH-2-Nft (1e)

